

VII ELAFOT

Viña del Mar, Chile

November 19-23, 2002



UNIVERSIDAD DE CHILE



VII ELAFOT

VII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología
November 19-23, 2002, Viña del Mar, Chile.

Funding:

HENKEL CHILE S.A.



SIGAL LTDA.



MELVYN BECERRA y Cia. Ltda.



Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

Sponsorship:

**Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas,
Universidad de Chile.**



Pontificia Universidad Católica de Chile.



Universidad de Santiago de Chile.



CONTENTS

Organizing Committee.....	iv
Program.....	v
Plenary Conferences Abstracts.....	1
Oral Presentations Abstracts.....	13
Posters Abstracts.....	39
Title Index.....	122
Author Index.....	128

ORGANIZING COMMITTEE

Dr.	Antonio Zanocco L	Universidad de Chile
Dra.	Else Lemp M.	Universidad de Chile
Dr.	Eduardo Lissi G.	Universidad de Santiago de Chile
Dra.	Elsa Abuin S.	Universidad de Santiago de Chile
Dra.	Teresa Atvaars	Universidad de Campinas
Dra.	Lelia Dixelio	Universidad de Buenos Aires
Dra.	María Victoria Encinas R.	Universidad de Santiago de Chile
Dr.	Eduardo Silva S.	P. Universidad Católica de Chile
Dr.	Patricio Sotomayor	P. Universidad Católica de Valparaíso
Dr.	Germán Günther S.	Universidad de Chile

PROGRAMA / PROGRAM

Tuesday, November 19

09:00 - 20:00	Registration
20:00 - 22:00	Reception

Wednesday, November 20

09:00 - 09:20	Welcome
---------------	---------

Chairman A. Zanocco - M. V. Encinas

09:20 - 10:00	PC1 E. Gratton
10:00 - 10:40	PC2 G. Orellana
10:40 - 11:00	OP1 I. M. Brinn
11:00 - 11:20	Coffee Break
11:20 - 12:00	PC3 O. N. Oliveira
12:00 - 12:20	OP2 V. Vargas

12:20 - 14:30	Lunch
---------------	-------

Chairman T. Atvars - L. E. Dicelio

14:30 - 15:10	PC4 R. G. Weiss
15:10 - 15:30	OP3 P. F. Aramendia
15:30 - 15:50	OP4 B. C. Barja
15:50 - 16:20	OP5 C. Bueno
16:20 - 16:40	OP6 M. A. Leiva

16:40 - 0:00	Poster Session 1
--------------	------------------

Thursday, November 21

Chairman E. Lissi - P. Aramendia

09:00 - 09:20	OP7 M. H. Gehlen
09:20 - 10:00	PC5 M. A. J. Rodgers
10:00 - 10:40	PC6 S. E. Braslavsky
10:40 - 11:00	OP8 A. M. Edwards
11:00 - 11:20	Coffee Break

11:20 - 11:40	OP9 A. F. Olea
11:40 - 12:00	OP10 N. Pizarro
12:00 - 12:20	OP11 E. N. Durantini

12:20 - 14:30	Lunch
---------------	-------

Chairman I. M. Brinn - P. Sotomayor

14:30 - 15:10	PC7 A. L. Moore
15:10 - 15:30	OP12 G. M. Bilmes
15:30 - 15:50	OP13 J. R. de la Fuente
15:50 - 16:20	OP14 C. Aliaga
16:20 - 16:40	OP15 K. A. Hötzer

16:40 - 20:00	Poster Session 2
---------------	------------------

Friday, November 22

Chairman S. Braslavski - E. Silva

09:00 - 09:20	OP16 C. M. Quintella
09:20 - 10:00	PC8 M. A. García-Garibay
10:00 - 10:40	PC9 D. R. Worrall
10:40 - 11:00	OP17 F. H. Quina

11:00 - 11:20	Coffee Break
---------------	--------------

11:20 - 11:40	OP18 M. G. Neumann
11:40 - 12:00	OP19 A. I. Novaira
12:00 - 12:20	OP20 M. A. Rodrigues



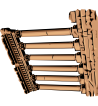
12:20 - 14:30	Lunch
---------------	-------

Chairman C. Previtali - E. Abuin

14:30 - 15:10	PC10 E. San Roman
15:10 - 15:30	OP21 R. D. Falcone
15:30 - 15:50	OP22 A. Rios-Escudero
15:50 - 16:20	OP23 A. J. Luna
16:20 - 16:40	OP24 D. O. Martire

16:40 - 20:00	Poster Session 3
---------------	------------------

TIMETABLE, ELAFOT 2002, VIÑA DEL MAR, CHILE.

	Tuesday, Nov. 19	Wednesday, Nov. 20	Thursday, Nov. 21	Friday, Nov. 22	Saturday, Nov. 23				
9:00 - 9:20	  Registration	Welcome A. Zanocho M. V. Encinas	E. Lissi P. Atamendia	S. Braslavski E. Silva	¿City tour? 				
9:20 - 10:00						E. Graton	M. H. Gehlen	M. Quintella	
10:00 -10:40						G. Orellana	M. A. J. Rodgers	M. A. Garcia-Garibay	
10:40 -11:00						I. M. Brinn	S. E. Braslavsky	D. R. Worrall	
11:00 -11:20						Coffee break	A. M. Edwards	F. H. Quina	
11:20 -11:40						O. N. Oliveira	Coffee break	Coffee break	
11:40 -12:00							V. Vargas	A. F. Olea	M. G. Neumann
12:00 -12:20							Lunch	N. Pizarro	A. I Novaira
12:20 -14:30	T. Atvars L. E. Dixelio	Lunch	E. N. Durantini	M. A. Rodrigues					
14:30 -15:10	Coffe Break and Poster Session 1	I. M. Brinn P. Sotomayor	Lunch	C. Previtali E. Abuin	Lunch				
15:10-15:30						R. G. Weiss	A. L. Moore	E. San Roman	
15:30 -15:50						P. F. Aramendia	G. M. Bilmes	R. D. Falcone	
15:50 -16:20						B. C. Barja	J. R. de la Fuente	A. Rios-Escudero	
16:20 -16:40						C. Bueno	C. Aliaga	A. J. Luna	
16:40 -20:00	M. A. Leiva	K. A. Hotzer	D. O. Martire						
20:00 -22:00	Reception	Coffe Break and Poster Session 2	Coffe Break and Poster Session 3	Dinner and nice party					

PLENARY CONFERENCE ABSTRACTS

PC1**FLUORESCENCE CORRELATION SPECTROSCOPY IN LIVING CELLS: DETECTION OF SINGLE PROTEIN MOLECULES AND OF INTERNAL PROTEIN DYNAMICS**

Enrico Gratton

Laboratory for Fluorescence Dynamics, University of Illinois at

Urbana-Champaign

Abstract

The dynamical behavior of single protein molecules in their cellular environment can provide important information on molecular processes occurring at different locations in a cell. Cross-correlation methods have the potential to discriminate between different processes both in solution and in cells, yet the examples of application of this powerful methodology are scarce. I will present some new development of the fluorescence fluctuation methodology used to quantify the concentration of molecules in different cellular compartments. I also show that fluctuation cross correlation is capable of determining internal protein dynamics. For example the binding of calcium to the Camaleon protein produces a change in the dynamics of energy transfer which can be monitored using a dual channel system. I will show some of the applications of this cross-correlation methodology to the study of processes in living cells and in model systems in vitro.

PC2

FROM MOLECULAR ENGINEERING OF LUMINESCENT INDICATOR DYES TO ENVIRONMENTAL AND PROCESS ANALYSIS WITH FIBER-OPTIC SENSORS

G. Orellana Moraleda* and M. C. Moreno Bondi†

Universidad Complutense de Madrid, * Laboratory of Applied Photochemistry, Dpmt. of Organic Chemistry and †Optical Sensors Group, Dpmt. of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, E-28040 Madrid, Spain.

Phone: +34-913 944 220; fax: +34-913 944 103; e-mail: orellana@quim.ucm.es

The sensitivity, specificity and versatility of the *optical methods* for chemical determinations have turned them into one of the most popular techniques for *environmental* and *process* analysis. However, the very same attractive features have often led (so far) to expensive instrumentation and complex procedures compared to e.g. the well-established *electrochemical* sensors. Fiber-optic chemical sensors (also known as “*optodes*”) are bound to overcome such limitations provided they use cost-effective optoelectronic systems and demonstrate to be specific, sensitive and robust enough to fulfill their monitoring tasks *in situ*.

Over the last 25 years hundreds of optical fiber sensors have been described for the analysis of chemical parameters but, surprisingly enough, hardly any of them has come to the market yet [1]. The very *different* spectroscopic *properties* of the *many* (optical) *indicator* dyes, the necessity of immobilizing them onto a *suitable* solid support, the required *chemoselectivity* and *sensitivity*, and the *tough* ambient conditions in environmental and industrial monitoring, among other factors, are responsible for such gap. Competition of improved alternative sensors, the cost of sophisticated optodes and the lack of field validation, as well as a frequent failure to recognize the end-user needs, help to understand the slow pace of transforming basic research in this area into marketable devices [2].

The design and synthesis of a *homogeneous* family of tailored luminescent indicators and the exploitation of selected sensing schemes in the authors' laboratories are trying to fill the gap. Selected examples of the molecularly engineered dyes and photochemistries will be presented with some detail at the meeting, such as those that have led to oxygen, temperature, pH, carbon dioxide, ammonia, detergents, biochemical oxygen demand (BOD), selected pesticides and humidity fiber-optic (bio)sensing using an 8-channel optoelectronic unit (Optosen®) for *in situ* environmental/industrial monitoring developed jointly with the Spanish company Grupo Interlab, S.A. (Figure) [3].

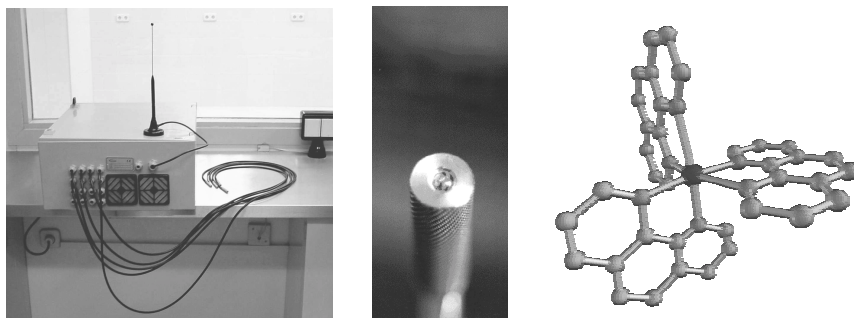


Figure. Fiberoptic chemical sensing Optosen® unit with its associated multiparametric luminescent heads for environmental and process monitoring and prototypical indicator dye for oxygen monitoring.

¹See, for instance, (i) O.S. Wolfbeis (Ed.), “*Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*”, Vol. 1 & 2, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1991; (ii) C. Cámara, M.C. Moreno and G. Orellana, “Chemical Sensing with Fiberoptic Devices”, in “*Biosensors with Fiber Optics*”, D. Wise and L. Wingard (Eds.), Humana Press, Clifton, NJ, 1991; pp. 29-84;

²F. Colin and P. Quevauviller (Eds.), “*Standards, Measurements and Testing for the Monitoring of Water Quality: The contribution of Advanced Technologies*”, Elsevier, Amsterdam, 1998.

³The Optosen® system and its associated sensor heads are currently available from Grupo Interlab, Madrid (www.interlab.es)

PC3**SURFACE-RELIEF GRATINGS ON AZOBENZENE-CONTAINING MATERIALS**

Oswaldo N. Oliveira Jr.
Instituto de Física de São Carlos, USP (Brazil)

The mechanisms responsible for the formation of surface-relief gratings (SRG) on films made from azobenzene-containing materials will be discussed. Particular emphasis will be placed on the light-driven mass transport through which photoerasable gratings may be inscribed on a variety of azopolymer films. This mass transport takes place at room temperature, considerably below the glass transition temperature of the polymers, and is attributed to the photoinduced changes in the film mechanical properties following efficient photoisomerization of the azochromophores. A theoretical model explaining the mass transport will be presented, according to which mass transport is triggered by the field-gradient force. In a discussion of recent results on the formation of SRG on layer-by-layer films, the role of photodegradation of the chromophores is highlighted on the basis of Raman microspectroscopy data.

PC4

COMPARISON OF ENERGY DEPOSITION MODES IN POLYETHYLENE FILMS BY MEV RANGE NEUTRONS, ELECTRONS, PROTONS, AND ALPHA PARTICLES AND EV RANGE PHOTONS AS MONITORED BY COVALENT ATTACHMENT OF DOPED PYRENE MOLECULESG. O. Brown,[†] N. A. Guardala,[‡] J. L. Price,[‡] R. G. Weiss[†]

[†]Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, DC 20057-1227, USA (phone: xx-202-687-6013; FAX: xx-202-687-6209; email: weissr@georgetown.edu) and [‡]Naval Surface Warfare Center, Carderock Division, 9500 MacArthur Boulevard, West Bethesda, MD 20817, USA

The selectivity and efficiency of the covalent attachment of pyrene molecules to chains of polyethylene (PE) films by various forms of ionizing radiation (neutrons, electrons, protons (H⁺), and alpha particles (He²⁺)) will be examined while varying several aspects of the reactions. The results will be compared with those from irradiations by > 300 nm (< 4.1 eV) photons.^{1,2,3} For each type of ionizing radiation, selectivity and attachment efficiency (G) increase with decreasing particle dose. The differing forms of ionizing radiation do not interact with the polymer matrices in the same manner: bombardment by 3.0, 5.0, and 7.0 MeV alpha particles and 1.0 MeV protons produces significant amounts of pyrene molecules attached at 2 positions; equivalent or higher doses of the other particles produce either more monosubstituted pyrenyl attachment or other species that are not pyrenyl in nature. Efficiency upon bombardment by <2.0> MeV neutrons or upon irradiation with > 300 nm (< 4.1 eV) photons is significantly lower than when protons, alpha particles, or electrons were employed. Selectivity is independent of PE crystallinity but efficiency decreases with increasing crystallinity when electrons or alpha particles are the radiation source. Significant crosslinking and scission of PE chains accompanies the bombardments at higher doses. The nature of the transformation of particle kinetic energy to potential energy and eventually to work as a function of depth of penetration is explored by analyzing individual pyrene-doped PE films that were bombarded in stacks. They indicate that both the selectivity and efficiency of attachment correlate in different ways with the linear transfer of energy to a film.

¹ Luo, C.; Guardala, N. A.; Price, J. L.; Chodak, I.; Zimerman, O.; Weiss, R. G. Macromolecules, **2002**, 35, 4690-4701.

² Brown, G. O.; Guardala, N. A.; Price, J. L.; Weiss, R. G. J. Phys. Chem. B **2002**, 106, 3375-3382.

³ Brown, G. O.; Zimerman, O. E.; Weiss, R. G. Polymer in press.

PC5**ULTRAFAST PHOTOTHERMAL SENSITIZATION USING TRANSITION METAL PHTHALOCYANINES**

Michael A. J. Rodgers

Department of Chemistry and Center for Photochemical Sciences, Bowling Green State University,
Bowling Green, OH 43402, USA.

Voice: 419-372-7607

Fax: 419-372-9300

rodgers@bgnet.bgsu.edu

During the last two decades, compounds of the metallotetrapyrrole (MTP) family have been investigated as possible photosensitizers for photodynamic therapy (PDT) of tumors. Examples are metalloporphyrins (MP), metallophthalocyanines (MPC) and derivatives thereof. In PDT, the photon energy is transduced into chemically reactive states that create oxidative damage in the tissue surrounding the photosensitizer. In the relatively novel photothermal therapeutic (PTT) approach to inducing tumor necrosis, the electronic excitation energy delivered to chromophoric entities through photon absorption is required to be rapidly (a few ps) converted into vibrational excitation of the ground electronic state. This subsequently loses energy to the thermal bath via the oscillators of neighboring matrix molecules. In this way mechanical motions are induced which, if severe enough (as a result of shock waves generated by multiple overlapping excitation/deactivation cycles) can lead to chemical damage in sensitive nearby target species. In our laboratory we have employed ultrafast spectrometry to examine the rapid dynamic events that follow photon absorption by MTPs where the central metal is one of the first row transition elements such as Ni(II) or Fe(II). Metallophthalocyanines of this type undergo deactivation processes that are complete within a few picoseconds because of the presence of vacancies in the metal d-orbitals. Data on the dynamics of these events are to be presented and discussed.

PC6

ELECTRON TRANSFER REACTIONS STUDIED BY LASER-INDUCED OPTO-ACOUSTICS. LEARNING ABOUT CHROMOPHORE-MEDIUM INTERACTIONS

S. E. Braslavsky

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Postfach 10 13 65, 45413 Mülheim an der Ruhr, Germany,
tel: +49 (208) 306-3681, fax: +49 (208) 306-3951, e-mail: braslavskys@mpi-muelheim.mpg.de

The ability of time-resolving enthalpy and structural volume changes (ΔV_R) in the nano- to μ s range with laser-induced optoacoustic spectroscopy (LIOAS) opens the possibility of a stepwise thermodynamic analysis of chromophore-medium interactions upon photoinduced electron transfer (ET) reactions in biological systems. For example, the photoinduced ΔV_R values in the μ s domain of quinone-depleted PSII reaction centers strongly depend on the carotenoid content indicating a fundamental role of these compounds in the ET process. Model reactions in aqueous and non-aqueous media serve to understand the molecular basis of the LIOAS results. The ET reaction between the erythrosin dianion triplet state, ${}^3\text{Er}^{2-}$, and $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ was studied in aq. solution. The enthalpy level of ${}^3\text{Er}^{2-}$ is (180 ± 10) kJ mol $^{-1}$ independent of the counterion (Li^+ , Na^+ , K^+ , or Cs^+). ΔV_R^1 for its formation is ca. 2 mL mol $^{-1}$ (the precise value depends on the counterion), attributed to intrinsic changes. The formation of the hydrated free radicals $\text{Er}^{3-} + \text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$ leads also to an expansion, ΔV_R^2 between 12 for Li^+ and 8 mL mol $^{-1}$ for Cs^+ , that linearly correlates with ΔH_R^2 . The correlation is interpreted in terms of an enthalpy-entropy compensation, due to the strong influence of the cations on the H-bond water network, documented by the correlation between ΔV_R^2 and the cations ability to organize the water structure. The entropic term for formation of the free radicals upon triplet quenching thus originates in water network rearrangements and is relatively large at room temperature [1]. An homologous series of polar solvents (nitriles) was used for the study of the ET quenching of ${}^3\text{Zn-TPP}$ by 1,4-benzoquinone. The ET reaction yielded a solvent-dependent contraction in acetonitrile, propionitrile, butyronitrile, and valeronitrile (between 12 and 29 mL mol $^{-1}$), understandable only if specific solute-solvent interactions play a role, in addition to classical electrostriction. The free energy is, however, very similar within the solvent series [2]. In solvents other than non-polar alkanes specific chromophore-solvent interactions should be taken into account to explain the time-resolved ΔV_R and ΔH_R values.

Aba Losi carried out the work with photosynthetic units. I am indebted to Professors K. Schaffner and W. Lubitz for their support of these projects.

[1] E.K.L. Yeow, L.D. Slep, A.K. Chibisov, S.E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. A* **2002**, in press.

[2] E.K.L. Yeow, S.E. Braslavsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 239-247.

PC7

ARTIFICIAL PHOTOSYNTHETIC ANTENNAS AND REACTION CENTERS

R. Palacios, E. Mariño-Ochoa, Ch. Herrero, G. Kodis, P. A. Liddell,
A. N. Macpherson, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore

Department of Chemistry and Biochemistry and Center for the Study of Early Events in
Photosynthesis, Arizona State University, 85287-1604, Tempe, AZ, USA, 1-(480)-2747,
a.moore@asu.edu

Artificial Antennas

Efficient functional mimics of photosynthetic antenna complexes have been designed, synthesized and studied spectroscopically. In recent examples, two carotenoid pigments have been linked as axial ligands to the central silicon atom of phthalocyanine derivatives increasing dramatically the tetrapyrrole absorption cross section in the center of the visible spectrum. Laser flash studies on the fs and ps time scales show that when the polyenic chain consist of 9 double bonds both the carotenoid S_1 and S_2 excited states act as energy donors, resulting in ~100 % singlet energy transfer efficiency from the carotenoids to the phthalocyanine. When the number of double bonds is extended to 10 or more the S_2 state is the sole energy donor achieving a maximum efficiency of only ~70 %. Triplet energy transfer in the opposite direction was also observed. In polar solvents, efficient electron transfer from a carotenoid to the phthalocyanine excited singlet state yields a charge-separated state that recombines directly to the ground state. This redox phenomenon is sometimes observed when carotenoid polyenes are situated in van der Waals contact with tetrapyrrol macrocycles.¹

Electron Transfer Switch

Photosynthetic reaction center mimics in which electron and energy transfer can be controlled by a switching element have been synthesized.² One of them consists of a porphyrin and C_{60} moiety attached covalently to the photochromic molecule dithienylethene (DTE). When DTE is in the open, colorless form (DTEo), the porphyrin excited state donates an electron to C_{60} to form $DTEo-P^{*+}-C_{60}^{\bullet-}$ with the quantum yield of unity. UV irradiation converts DTE into the closed, colored isomer (DTEc). In this form, the porphyrin excited state is quenched by energy transfer to DTEc in ~ 2 ps, precluding significant electron transfer to the fullerene. Visible irradiation of DTEc returns it to its colorless form. The photonic switching of the photoinduced electron transfer can be cycled many times. These types of constructs could be useful in applications of molecular-scale optoelectronics.

1- *Photochem. Photobiol.*, **76**, 116–121 (2002)

2- *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7668–7669 (2002).

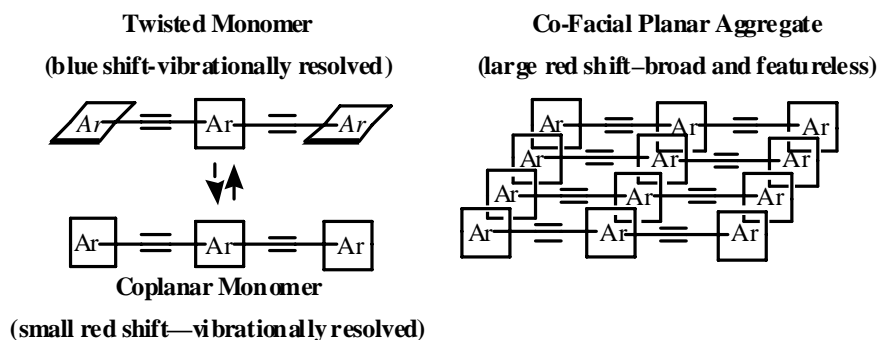
PC8

AGGREGATION AND PLANARIZATION IN ARYLENE-ETHYNYLENES.

M. Garcia-Garibay, C. Sanrame, and M. Levitus

Department of Chemistry and Biochemistry, University of California,
405 Hilgard Ave, Los Angeles, U.S.A, Fax: 310-825-0756, e-mail: mgg@chem.ucla.edu

Compounds possessing aromatic chromophores linearly conjugated by alkyne linkages (Scheme 1) are characterized by good luminescence properties, and by efficient charge and energy transfer. Due to efficient electronic communication between adjacent chromophores, arylalkynes are commonly used in the preparation of conducting polymers, energy harvesting assemblies, ultrasensitive sensors, and molecular electronics devices. One of the current challenges in the design and development of functional materials based on poly(arylalkynes) is the optimization of their emission intensities, which tend to decrease upon concentration in thin films or in bulk solids. We have recently shown that coplanarization and twisting of aryl groups may have small but significant contributions to the spectral shifts observed upon changes in temperature, phase, and micromorphology (Scheme 1).¹ We propose that conformational changes will result in small spectral shifts retaining high emission yields and vibrational structure, while aggregation effects will give rise to more shifted, excimer-like emission, with a loss of vibrational structure and shorter lifetimes that result from self-quenching. We will present several recent results in terms of this model.

Scheme 1

(1) Schmieder, K.; Levitus, M.; H., D.; Garcia-Garibay, M. A., *Photophysical Properties of Coplanar and Twisted 1,4-Bis(9-ethynylantracenyl)benzene. Rotational Equilibration in the Excited States of Diarylalkynes*, *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 1551-1556.

PC9

SINGLET OXYGEN DEACTIVATION PROCESSES IN SUPERCRITICAL FLUIDS

D. R. Worrall, A. A. Abdel-Shafi and F. Wilkinson

Department of Chemistry, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire

LE11 3TU UK. Tel. +44 (0)1509 222567 Fax. +44 (0)1509 223925

email: d.r.worrall@lboro.ac.uk

The photosensitised production and subsequent decay of singlet oxygen in supercritical fluid carbon dioxide and supercritical fluid xenon has been studied as a function of pressure and temperature. The rate of decay is shown to be a function of the fluid density, demonstrating a quenching effect by the solvent. In supercritical fluid xenon this correlation is not straightforward, and can be explained on the basis of factors other than simply changes in molar volume of the solvent. Using corrections based on the pressure dependence of the radial distribution function, activation volumes for the quenching of singlet oxygen by the solvent have been calculated as a function of temperature and pressure in both supercritical fluid xenon and carbon dioxide, which has revealed that the solvent behaves essentially as a hard-sphere fluid and there is little in the way of specific solvent-solute interactions[1,2]. The rate constant for the quenching of $O_2(^1\Delta_g)$ by CO_2 has been determined as $16 \pm 2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the supercritical region over a temperature range 50-73 °C and at pressures in the range 80 - 400 kg cm⁻² [3]. The observed rate constant for decay is also found to depend on the oxygen concentration, as a result of quenching of singlet oxygen, $O_2(a^1\Delta_g)$ by ground state oxygen. Rate constants for quenching of $O_2(a^1\Delta_g)$ by ground state oxygen, and by xenon, vary from 8.9 ± 0.3 to $13 \pm 1 \times 10^2$ and from 7 ± 1 to $4.4 \pm 0.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively, as the pressure increases from 7.8 to 44 MPa. The extrapolated lifetime of $O_2(a^1\Delta_g)$, expected in the absence of, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, in SCF-Xe, at 325 K and 8.8 MPa is $22 \pm 3 \text{ ms}$ [2]. The factors determining the lifetime of $O_2(a^1\Delta_g)$, in supercritical fluids are discussed. Semi-empirical calculations have been employed which show the large influence of the spin-orbit coupling in supercritical fluid xenon on the observed singlet oxygen lifetime, and allow calculation of the partitioning of energy between the various vibrational and translational modes of both oxygen and solvent.

References:

1. D.R. Worrall and A.A. Abdel-Shafi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002** (in press)
2. A.A. Abdel-Shafi, F. Wilkinson and D.R. Worrall, *Chem. Phys. Lett.* **2001** 343 273
3. D. R. Worrall, A.A. Abdel-Shafi and F. Wilkinson, *J. Phys Chem. A* **2001** 105 1270

PC10

FOTOFÍSICA DE COLORANTES SOPORTADOS: MÉTODOS Y MODELOS

E. San Román

INQUIMAE / DQIAyQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,
Ciudad Universitaria, Pabellón II, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

Tel. xx54-11-4576-3378/80 Ext. 118; Fax xx54-11-4576-3341, esr@qi.fcen.uba.ar

El desarrollo de fotosensibilizadores soportados sobre matrices sólidas posee especial interés por sus posibles aplicaciones en diferentes campos, tales como la fotomedicina y la química ambiental. A tal fin hemos sintetizado y estudiado en nuestro laboratorio diversos sistemas compuestos por colorantes macrocíclicos, xanténicos, etc., unidos en forma covalente o adsorbidos sobre soportes tales como celulosa, silicagel, sílice silanizada y alúmina. La caracterización fotofísica de este tipo de sistemas requiere tener en cuenta:

- a) Fenómenos derivados de las altas concentraciones locales de colorante, que tienen generalmente un efecto detrimental sobre el rendimiento de generación de estados excitados. Son relevantes en particular la agregación de las moléculas de colorante, la transferencia intermolecular de energía y el atrapamiento de la energía de excitación.
- b) La reflectancia total y difusa, a fin de evaluar el estado de agregación y la fracción de radiación incidente absorbida por el colorante. Esto es importante en sistemas – sólidos o soluciones – constituidos por partículas de diámetro comparable o mayor que la longitud de onda de irradiación.
- c) Los efectos del microentorno. La interacción entre moléculas de colorante está modulada por las interacciones con el soporte y – en suspensiones –, con el solvente. Un fotosensibilizador eficiente en fase sólida puede dejar de serlo en suspensión.
- d) La disponibilidad de estándares apropiados. No existen estándares de fluorescencia en fase sólida ni métodos que permitan cuantificar en forma absoluta y confiable los rendimientos de producción de estados excitados del colorante y de oxígeno singlete.

La evaluación de la mayoría de los fenómenos indicados es dependiente, en sistemas heterogéneos, del uso de métodos *ad hoc* y del planteo de modelos adecuados. Se presentarán modelos que tienen en cuenta estos fenómenos¹⁻³ y un método para la determinación de rendimientos cuánticos absolutos de fluorescencia en fase sólida a partir de medidas de reflectancia desarrollados en nuestro laboratorio. A partir de ellos se discutirán particularidades de los diversos sistemas estudiados.

1.- Modeling of fluorescence quantum yields of supported dyes. Aluminum carboxyphthalocyanine on cellulose; M.G. Lagorio, L.E. Dixelio, M.I. Litter, E. San Román; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1998), 419-425

2.- Photophysics on surfaces: absorption and luminescence properties of pheophorbide-a on cellulose; M.G. Lagorio, E. San Román, A. Zeug, J. Zimmermann, B. Röder; Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 1524-1529

3.- Photophysics of supported dyes: Phthalocyanine on silanized silica; A. Iriel, M.G. Lagorio, L.E. Dixelio, E. San Román; Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 224-231

ORAL PRESENTATION ABSTRACTS

OP1

A QUESTÃO DAS INFORMAÇÕES A SEREM OBTIDAS DE SONDAS FLUORESCENTES

I. M. Brinn

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C. P. 68.563, Ilha do Fundão,
21.941-970, Rio de Janeiro, R. J., Brasil, Tel.; 55-21-2562-7251, <irabrinn@iq.ufrj.br>.

Muitas vezes a suposição é feita que sondas fluorescentes são fieis relatores da situação encontrada no sistema químico antes de sua excitação eletrônica. Esta suposição nem sempre é justificada. Podemos dividir as sondas em duas categorias, a saber; as que poderiam sofrer reação química durante a existência do estado excitado e as que não têm essa possibilidade. No caso das sondas da primeira categoria, esperaria observar uma banda de fluorescência para cada espécie. De uma maneira análoga, intuitivamente esperaria observar, no perfil de decaimento, um número de “tempos de vida” (τ) igual ao número de espécies presente.

Vamos considerar o caso mais simples desta categoria, de somente duas espécies (A, B). Podemos imaginar, como o caso geral, que estabelece um equilíbrio ($A \rightleftharpoons B$) entre as duas espécies e então perguntar, que acontece ao este sistema, sob excitação eletrônica, e o efeito sobre as observações experimentais.

É possível distinguir três casos em função das constantes cinéticas, a saber;

$k_{\text{decaimento}} \gg k_{\text{reação}}$: neste caso a posição de equilíbrio estabelecida no estado fundamental é mantida no estado excitado. (Muitas vezes é esta a situação desejada e, portanto, assumida.) O perfil de decaimento seria descrito por dois valores de τ , um em baixo de cada banda do espectro de fluorescência.

$k_{\text{decaimento}} \ll k_{\text{reação}}$: neste caso o sistema atinge sua posição de equilíbrio (distinta da posição no estado fundamental) durante a permanência do estado excitado e observe um único valor de τ abaixo da toda a extensão do espectro.

$k_{\text{decaimento}} \cong k_{\text{reação}}$: neste caso o sistema não alcance uma posição de equilíbrio no estado excitado e observa-se um decaimento bi-exponencial, com os mesmos valores de τ , sob toda a extensão do espectro. Este é o caso mais complicado, porém o único que, em princípio, permite a determinação das constantes cinéticas no estado excitado.

Pretendemos ilustrar essas idéias com exemplos de sistemas químicos envolvendo a transferência de próton (ESIPT) e a formação de complexos.

OP2

PROPIEDADES FOTOFISICAS DE N-SALICILIDEN-p-X-ANILINAS EN SOLUCIÓN

Víctor Vargas C.

Laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular

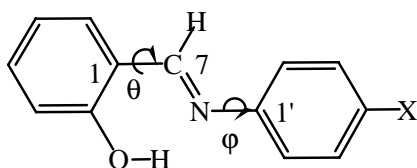
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile

Casilla 653, Santiago Chile

victor@uchile.cl

Las *N-saliciliden para-X-anilinas* son especies moleculares que se caracterizan por presentar equilibrio tautomérico del tipo *enol-imina* \leftrightarrow *ceto-amina*. En el estado electrónico fundamental, bajo condiciones estándar, el equilibrio se encuentra desplazado hacia el tautómero *enol*. Después de la excitación, ocurre la rápida transferencia protónica y la forma *ceto*, es la especie que predomina en el primer estado excitado

A partir de datos de obtenidos de fluorescencia estática y resuelta en el tiempo se lleva a cabo un estudio de la cinética de desactivación del primer estado electrónico excitado de las *N-saliciliden para-X-anilinas* en solución, que se muestran en la figura

N-salicylidene-p-X-aniline1 X= NO₂

4 X= Me

2 X= CN

5 X= OMe

3 X= H

6 X= NMe₂

El objetivo de este estudio es analizar, tanto desde punto de vista experimental como teórico, el rol que desempeña el sustituyente, **X**, dador o aceptor de electrones, en la cinética de desactivación. Los resultados obtenidos, nos permiten proponer un modelo de reacción en el primer estado electrónico excitado entre dos especies isoméricas *ceto*. La constante de velocidad para el proceso de isomerización en el primer estado electrónico excitado, de las especies 1-6, se calculan a partir de los tiempos de vida de fluorescencia medidos en solución de octanol, en función de la temperatura.

Agradecimientos:

Laboratory for Fluorescence Dynamics. University of Illinois, USA

Departamento de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Chile.

Departamento de Química, Fac. de Ciencias de la Universidad de Chile.

OP3**PHOTOISOMERIZATION REACTIONS IN NEMATIC AND IN CHIRAL NEMATIC LIQUID CRYSTALS**

M. Bossi(1), J. B. Rodríguez(2), P. F. Aramendía(1)

(1) INQUIMAE. Dto. Química Inorgánica. (2) Dto Química Orgánica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Pabellón 2. Ciudad Universitaria. C1428EHA Buenos Aires. Argentina. mariano@qi.fcen.uba.ar.

Photoisomerization reactions of azobenzene (AB), 4(N,N-dimethylamino)AB (DAB), 4'nitroDAB (NDAB), benzospiropyran (SP), phenathrospiropazine (SO), phenylfulgide (PF), and furylfulgide (FF) are studied in commercial nematic (ZLI1132) and chiral nematic phases (ZLI1132 and chiral inductor S811). The systems were studied by polarized microscopy, transmission spectroscopy, polarized absorption spectroscopy, and birefringence. The samples were oriented by surface induction. Changes in the dopant and in the mesogenic phase were monitored at different temperatures. Dopants were chosen taking into account their light stability, lifetime of the metastable isomer, geometry change between isomers, and the possibility of formation of chiral species.

OP4

FLUORESCENCE OF AMINOPHTHALIMIDE AND PRODAN IN POLY(VINYLAACETATE)(PVA) Y POLY(VINYLAACETATE) (PVAc).B. C. Barja¹, T. D. Z. Atvars², C. Chesta³, P. F. Aramendía¹¹ INQUIMAE, DQIAyQF, Facultad de Ciencias Exactas, Univ. Buenos Aires. Ciudad Universitaria, Pab. 2, 1428 Buenos Aires. Argentina, ++54-1-4576-3341, barja@qi.fcen.uba.ar.² Instituto de Química, Universidad Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brazil³ Dept. Física y Química, Univ. Nacional de Río Cuarto, 5800 Río Cuarto, Argentina

Time resolved and steady state emission of AP were measured in films of PVA and PVAc as a function of temperature. Time resolved emission spectra shift to the red with time with a monoexponential kinetics. The total fluorescence emission decays monoexponentially with similar lifetimes (τ_f) of ~20 ns. The decay curves showed that the spectral relaxation times (τ_{vmax}) are temperature independent in the wide range of 77-320 K and that the relaxation is faster in PVA (6-9ns) than in PVAc (10-18ns). This can be due to the higher mobility of the -OH group compared to the acetate moiety. From the amplitude of the spectral shift, stabilization energies (Δv_{max}) of ca. 1100 cm^{-1} in PVA (from 440 to 465 nm) and 500 cm^{-1} in PVAc (from 440 to 445 nm) were observed, in accordance with the greater solvation ability of AP* by the -OH moiety. In all cases, the monoexponential decay indicates a monomodal relaxation process of the dye in the polymers. Red-edge excitation fluorescence experiments performed on both samples as a function of temperature (77 and 300K) showed a continuous red shift of the fluorescence emission maxima with the excitation wavelength, reaching values of 500 cm^{-1} at the extreme red edge ($\lambda_{exc} = 440$ nm) for PVA. This red spectral shift was markedly lower for the PVAc systems. These results indicate that polymer relaxation is incomplete during the excited state lifetime of AP*.

OP5

PHOTOPHYSICS AND PHOTOCHEMICAL STUDY OF PYRIDOXINIC COMPOUNDS

C. Bueno, M.V. Encinas

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

Pyridoxinic compounds are of biological interest because constitute the different forms of the vitamin B₆ (pyridoxal, pyridoxal 5'-phosphate, pyridoxine, pyridoxic acid, and pyridoxamine). They act as coenzyme in a wide variety of enzymatic reactions involved in amino acid, carbohydrate, protein, lipid, and nucleic acid metabolism. These species are catalyst reactions involved in the metabolism including transamination, de-aldolation, and elimination. These compounds present different ionization states depending of the pH of the medium. From the change of the absorption spectrum the pK of the different protonated species of the ground state were determined.

In this work we studied the fluorescence characteristics of the pyridoxinic compounds as function of the pH of the medium and the solvent properties. The reactivity of these compounds towards amino acids and nucleic acid bases was also evaluated.

The different species present emission bands in the region 415-440 nm and the fluorescence quantum yields were determined at several pH. These data showed that the more emitting species is that bearing the pyridinium nitrogen protonated and the deprotonated phenolic group. The fluorescence quantum yield of this species is very dependent on the 4-substituent group. Thus, a carboxylic group has fluorescence quantum yield of 0.5, while a value of 0.02 was found for a methyl substituent.

Apparent pK values for the singlet excited state were evaluated from steady state fluorescence and fluorescence lifetimes studies. The pK values are very different from that the ground state. The phenolic group is more than 8 pH units more acid in the singlet excited state. Pyridinic nitrogen is about one pH unit more basic in the excited singlet state. Besides, of the different proteolytic species, the pyridoxinic compounds present different tautomeric structures being the equilibrium affected by the solvent properties.

Furthermore, it was studied the reactivity of the excited states towards several amino acids. Rate constants for the singlet quenching by tryptophan is diffusional controlled for all pyridoxinic compounds. A good correlation was obtained between quenching rate constants and the oxidation potential of the amino acids.

Acknowledgements. *This work was supported by FONDECYT # 3010004.*

OP6

PROPIEDADES ELECTRONICAS DE COMPUESTOS DE TIPO ESTILBENOIDE

Manuel A. Leiva, Raúl G. E. Morales y Víctor Vargas C.

Laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular, Departamento de Química y

Centro de Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile,

Casilla 653, Santiago, Chile

e-mail: maleiva@ciencias.uchile.cl

El estudio de las propiedades electrónicas de conducción fotoinducida y de resistencias moleculares en sistemas orgánicos constituidos por grupos dadores y aceptores de carga electrónica y de un sistema conjugado de tipo π , denominado canal conductor, forman parte de una nueva y emergente área de investigación conocida como Electrónica Molecular [1]

Es en este contexto, los sistemas moleculares $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}=\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, a los que llamaremos estilbenoides, se establecen como sistemas prototipos para el análisis y caracterización del rol de la unidad puente [2] frente al proceso de transferencia de carga fotoinducida, desde el grupo dador al aceptor,[3] y propiedades luminiscentes.[4]

En el presente trabajo, se realiza una determinación de los propiedades fluorescentes de las especies moleculares de tipo estilbenoide. EL estudio de la fluorescencia en estado estacionario se efectúa a través de los espectros de fluorescencia y excitación, y de propiedades como rendimiento cuántico y efectos solvatocrómico. Por otra parte se realizan estudios de fluorescencia resulta en el tiempo, determinando los tiempos de vida de estos compuestos en solución de ciclohexano, metanol y en una matriz sólida de poli-metilmacrilato de metilo.

Los resultados indican que estos compuestos incrementan significativamente el momento dipolar en el estado electrónico excitado, en más de tres veces respecto del fundamental. Por otra parte, los análisis de tiempos de vida representan decaimientos bi exponenciales, lo que eventualmente nos permitirá asociarlos a más de una especie emisora.

Bibliografía:

M.A. Reed, *Scientific Amer.* 69 (2000)

M.A. Leiva y R.G.E. Morales., *Spectroscopy. Int. J.*, , 14,259 (2000)

Hernández C. y Morales R. G. E., *J. Phys. Chem.* 97, 11649 (1993).

M.A. Leiva., Contribución parcial de tesis de doctorado

Agradecimientos:

Los autores agradecen el financiamiento del presente trabajo al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico mediante el proyecto FONDECYT Grant: 2990015 y 1990709.

M.A.L. agradece las facilidades otorgadas en el Laboratorio de Fluorescencia Dinámica (LFD), de la Universidad de Illinois Urbana-Champaign (UIUC), para realizar mediciones de tiempos de vida. El LFD se financia gracias a la División de Recursos de la Investigación de los Institutos Nacionales de Salud (PH 5 P41-RR03155) y a la UIUC.

OP7

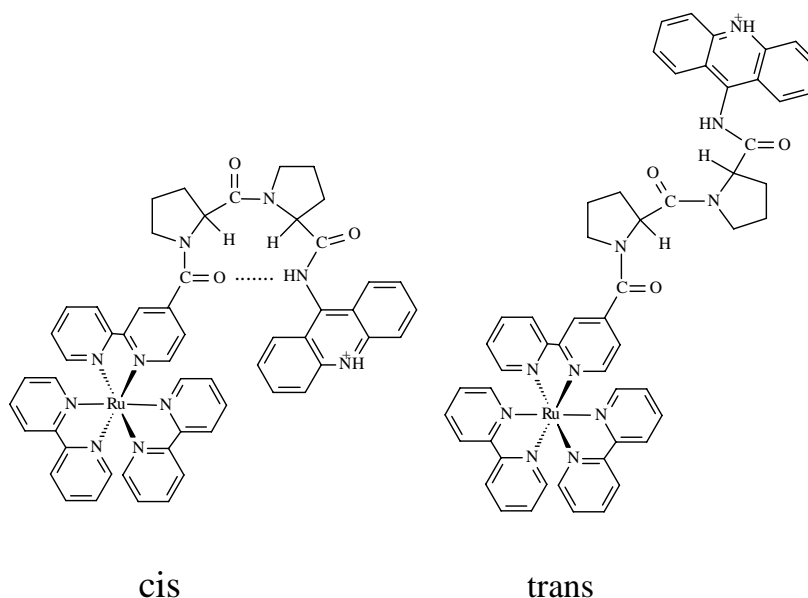
PHOTOINDUCED PROCESSES IN RUTHENIUM (II) BIPYRIDINE-ACRIDINE SPACED BY AMIDE AND PROLINE BRIDGES

Idalina M. M. de Carvalho^{a, b}, Ícaro de Sousa Moreira^b, Marcelo H. Gehlen^{*a}

^aInstituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 369, São Carlos-SP, Brazil, and ^bDepartamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 12200, Campus do Pici s/n, 60455-760 Fortaleza-CE, Brazil.

* email: marcelog@iqsc.sc.usp.br

Supramolecular compounds containing the polypyridyl Ru (II) and the organic chromophore acridine separated by an amide, proline, and diproline groups attached to one of the pyridyl ligands were prepared, and their photophysical properties, including electronic absorption and emission spectra, luminescence quantum yields, and lifetimes, were determined in different solvents. In general, the inductive effect of the carbonyl group of the amide or proline bridge causes a decrease of the energy level of the metal-to-ligand charge transfer state, with stabilization of the electronic excited-state of about 1 kcal/mol in polar solvents. The excited state dynamics of these system involves triplet-triplet energy transfer between the Ru (II) donor to the acridine acceptor. The energy transfer rate constants are in the range of $1 - 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. However, the luminescence decay with diproline bridge is biexponential and has a fast component which gives a rate constant of $(0.2 - 2.2) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, depending of the solvent used. This result has been ascribed to a presence of a *cis* conformer in which the diproline bridge is in a folded structure allowing a more close contact of the donor and acceptor species. Possible implication of the hydrogen bonding effect in the excited state dynamics of the *cis* conformer is discussed.



OP8

MUERTE CELULAR EN CELULAS TUMORALES HUMANAS POR ACCIÓN DE LUZ VISIBLE EN PRESENCIA DE FLAVINAS HIDROFÓBICAS

A. M. Edwards¹, A. Pacheco¹, S. Zuñiga¹, M. I. Becker².

Laboratorio de Química Biológica, Facultad de Química, P.Universidad Católica de Chile.

¹ Casilla 306, Correo 22, Santiago, Chile. Fono: 56-2-6864394, Fax: 56-2-6864744, e-mail: aedwards@puc.cl, ² Biosonda Biotecnología S.A.

Se reconocen dos formas de muerte en células eucarióticas diferenciadas: necrosis o apoptosis. La necrosis es una forma de muerte celular patológica o accidental que se produce como respuesta a una agresión externa. Por el contrario la apoptosis es una muerte celular genéticamente regulada, por lo que se le llama también muerte celular programada. Una célula que está destinada a morir según este mecanismo sufre un desmantelamiento de sus estructuras, sin perder nunca la integridad de la membrana plásmática, hasta dar origen a fragmentos más pequeños rodeados por membrana, llamados cuerpos apoptóticos, los que *in vivo* son fagocitados por células vecinas o macrófagos. En este proceso no hay pérdida de contenido celular por lo que se evita la inflamación y el daño tisular que caracterizan a la necrosis. Las células tumorales, también llamadas células inmortales han perdido o tienen inhibidos los mecanismos que inducen muerte celular programada, por lo que la inducción de apoptosis en este tipo de células es de gran interés para una futura aplicación en terapia.

La riboflavina (RF) es un eficiente fotosensibilizador que se encuentra presente en todas las células aeróbicas. Hemos demostrado que la irradiación directa en presencia de RF provoca citotoxicidad, y que los fotoproductos de la irradiación con luz visible de RF en presencia de Trp y de su derivado ácido indol-3-ácético (I3A) inducen apoptosis en células tumorales en cultivo [1]. Una ventaja de este sistema es que este tipo de fotoproductos puede generarse en condiciones de muy baja concentración de oxígeno molecular, como sería el caso de tejidos hipóxicos. El carácter hidrofílico de la RF hace que su incorporación en células y tejidos sea baja, lo que es una limitante para una posible aplicación en terapia. Para aumentar la hidrofobicidad del fotosensibilizador se esterificó los cuatro grupos OH de la cadena ribitol de RF, lo que no modifica el anillo isoaloxazínico que determina las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de las flavinas. En este trabajo se evalúa el efecto de las flavinas hidrofóbicas 2',3',4', 5' tetra propionil (RTP) y tetra butiril (RTB) ésteres de RF.

Se estudió el efecto de la luz visible sobre células HL-60 de leucemia humana y HeLa de carcinoma de útero humano, cuando a su medio de cultivo se agrega RTP o RTB, y también los aminoácidos fotooxidables Trp, Tyr, Met, Cys e His. En todos los casos se cuantificó las células viables 24 horas después de la irradiación.

Con el fin de obtener información a nivel ultraestructural se efectuó un estudio de microscopía electrónica de transmisión para células HL-60 tratadas en las mismas condiciones. Las células fueron fijadas 24 horas después de la irradiación. Para las células tratadas con RTP y RTB y aminoácidos se observaron modificaciones morfológicas características de células apoptóticas. El efecto fue mayor que el observado al utilizar RF en las mismas condiciones.

1.- A.M.Edwards, F. Barredo, E. Silva, A.E. De Ioannes and M.I. Becker. Apoptosis Induction in Non-irradiated Human HL-60 and Murine NSO/2 Tumoral Cells by Photoproducts of Indole-3-acetic acid and Riboflavin. *Photochemistry and Photobiology*, **70** (4): 645-649 (1999).

Agradecimientos Este trabajo ha sido financiado por el proyecto Fondecyt 1000310

OP9

**VARIATIONS IN EFFICIENCIES OF TRIPLET STATE AND EXCIPLEX FORMATION
FOLLOWING FLUORESCENCE QUENCHING OF 9,10-DICYANOANTHRACENE DUE TO
ELECTRON-TRANSFER INTERACTIONS**

A. F. Olea¹, D. R. Worrall², and F. Wilkinson²

1- Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago

2. Department of Chemistry, Loughborough University, Leicestershire, LE11 3TU, UK

The lowest excited singlet state of 9,10-dicyanoanthracene, ¹DCA*, exhibits a strong fluorescence and because of this it has been extensively used in studies of electron-transfer quenching of fluorescence by a variety of electron donors¹. Recently, we have studied the solvent effects on the photophysics of DCA, and developed a method to determine the triplet quantum yields, based on delayed fluorescence measurements². In the present work we present the results of the study of quenching of fluorescence of DCA in acetonitrile by a series of benzene derivatives. These results show that the quenching rate constants exhibit a Rehm-Weller dependence on the free energy change of the electron transfer reaction. In addition, the quenching of ¹DCA* by alkyl-substituted benzenes produces a decrease of the intensity of the prompt fluorescence and an increase of the intensity of the delayed fluorescence, a behavior similar to that found for heavy-atom-containing compounds. The delayed fluorescence of the DCA arises from the T-T annihilation process and, as shown before, it can be used as a measure of the triplet concentration. The triplet states of DCA are produced by ISC in the exciplex formed by ¹DCA* and the benzene derivatives. This effect is not observed when the quenching is carried out in less polar solvents, or when the quencher is chlorobenzene or toluene or, i.e., donors with the lowest E_{ox}. These results and the existence of the 'Rehm-Weller' plot demonstrates clearly that the quenching and the triplet formation occur through a charge-transfer mechanism. Thus, by measuring the delayed fluorescence of DCA and using a modified Wilkinson's plot, the efficiency of triplet formation in the electron transfer process has been determined as a function of ΔG_{et}. Assuming that the rate constant for ISC is independent of the exciplex energy, the values of α were also determined.

Reference List

- (1) Ghoneim, N.; Hammer, C.; Haselbach, E.; Pilloud, D.; Suppan, P.; Jacques, P. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4271-4273
- (2) Olea, A. F.; Worrall, D.; Wilkinson, F.; Williams, S. L.; Abdel-Shafi, A. A. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2002**, *4*, 1615-167.

OP10

CONTRIBUCIÓN DEL EFECTO SOLVENTE A LA DILUCIDACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE OXÍGENO MOLECULAR SINGULETE CON α -DIIMINAS CÍCLICAS Y ACÍCLICAS

N. Pizarro, G. Günther, A. L. Zanocco, E. Lemp.

Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica, Casilla 233, Santiago 1, Santiago, Chile. E-mail: npizarro@entelchile.net

A partir de los estudios del efecto del sustituyente y del análisis del efecto del solvente sobre las constantes de velocidad de reacción del Oxígeno Molecular Singulete, $O_2(^1\Delta_g)$, con α -diiminas cíclicas (2,3-dihidropirazinas) y acíclicas (1,4-diaza-1,3-butadieno), se propone un mecanismo de reacción. Se evaluaron las constantes de velocidad de desactivación total del $O_2(^1\Delta_g)$, k_T , por cada una de las diiminas en un conjunto de aproximadamente de veinte solventes. Además, se obtuvieron las constantes de velocidad de reacción química entre el $O_2(^1\Delta_g)$ y las diiminas en algunos solventes, identificando los productos principales.

El Efecto Solvente se discute en términos de Correlaciones Lineales de Energía Libre, mediante el análisis de la dependencia de k_T con los parámetros microscópicos empíricos del solvente (LSER: Linear Solvation Energy Relationships) y con los parámetros teóricos del solvente (TLSER: Theoretical Linear Solvation Energy Relationships). Este análisis permite identificar cuáles son los parámetros microscópicos del solvente que influyen en la formación del complejo de encuentro y que dan cuenta del tipo de interacción del oxígeno excitado con el enlace imino y de la naturaleza de su estabilización. Los resultados permiten proponer un mecanismo que involucra una interacción tipo peróxido del $O_2(^1\Delta_g)$ con el enlace imínico, intermediario que evoluciona hacia la formación de productos o hacia la desactivación física, dependiendo del sustituyente en el carbono imínico.

Los resultados obtenidos para los compuestos cíclicos y acíclicos permiten establecer la importancia de la pérdida de rigidez y de restricción a la rotación en los compuestos acíclicos sobre la reactividad,.

Agradecimientos: FONDECYT (proyecto 2990096). Depto. de Postgrado y Postítulo, Becas PG/037/98 y PG/51/99. Universidad de Chile.

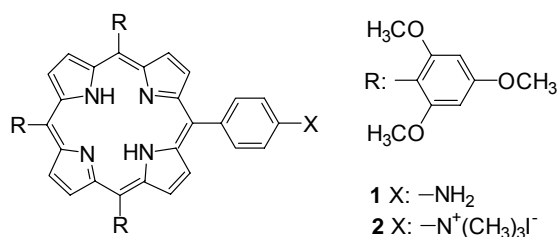
OP11

PHOTOSENSITIZING PROPERTIES OF 5-(4-SUBSTITUTED PHENYL)-10,15,20-TRIS(2,4,6-METHOXYPHENYL) PORPHYRINS IN BIOMIMETIC SYSTEMS

M. Elisa Milanesio^a, María G. Alvarez^b, Viviana Rivarola^b, Juana J. Silber^a, Edgardo N. Durantini^a

^aDepartamento de Química, ^bBiología Molecular, Universidad Nacional de Río Cuarto
Agencia postal N° 3, 5800 Río Cuarto, Argentina, e-mail edurantini@exa.unrc.edu.ar

Porphyrin derivatives have recently found specific biomedical applications, particularly in the field of detection and treatment of neoplastic tissues. In previous studies, we evaluated the photodynamic activity of methoxyphenyl porphyrin derivatives and their complex with metals as model compounds to investigate the theoretical and instrumental aspects of photodynamic therapy (PDT).^{1,2} In this work, a new cationic 5-(4-(trimethylammonium)phenyl)-10,15,20-tris(2,4,6-trimethoxy phenyl) porphyrin **2** has been synthesized. The photodynamic effect of the cationic porphyrin **2** was compared with 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-tris(2,4,6-trimethoxy phenyl) porphyrin **1**, both in homogeneous medium bearing photooxidizable substrates and *in vitro* on Hep-2 human larynx carcinoma cell line. Absorption and fluorescence spectroscopic studies in different media show that **2** is mainly not aggregated in cells. The singlet molecular oxygen, $O_2(^1\Delta_g)$, production was evaluated using 9,10-dimethylanthracene (DMA) in N,N'-dimethylformamide (DMF) yielding values of $\Phi_{\Delta} \sim 0.65$ for both porphyrin. The addition of β -carotene (Car) quenches the DMA reaction according with a $O_2(^1\Delta_g)$ -mediated photooxidation. Cationic porphyrin **2** sensitizes the decomposition of both the amino acid L-tryptophan (Trp) and guanosine 5'-monophosphate (GMP) faster than porphyrin **1**, presumably because to interaction between charged porphyrin and these biological substrate models. In biological medium, the uptake and photocytotoxic effect of porphyrin **2** into Hep-2 cells is higher than **1**. These results show that the new cationic porphyrin **2** could be a promising architecture of phototherapeutic agent with potential applications in tumor cell inactivation by PDT.



1. M. E. Milanesio, M. G. Alvarez, E. I. Yslas, C. D. Borsarelli, J. J. Silber, V. Rivarola, E. N. Durantini, Photochem. Photobiol. 74, 14, 2001.
2. M. E. Milanesio, F. S. Morán, E. I. Yslas, M. G. Alvarez, V. Rivarola, E. N. Durantini, Bioorg. Medicinal Chem., 9, 1943, 2001.

OP12**CAMBIO DE VOLUMEN Y VARIACIÓN DE ENTALPÍA PRODUCIDA EN LA DISOCIACIÓN DEL ION PEROXODIFOSFATO**J. Rosso¹, M. Mesaros³, M. González¹, D. Mártire¹, G. M. Bilmes²¹Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16 SUC.4(1900)La Plata, Argentina.²Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-CIC) Casilla de Correo 124, (1900) La Plata, Argentina.³Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-CIC) y Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 124, (1900)La Plata, Argentina. E-mail: gabrielb@ciop.unlp.edu.ar

El anión peroxodifosfato es un oxidante fuerte, capaz de actuar tanto sobre sustratos orgánicos como inorgánicos, en reacciones que involucran la participación del radical fosfato como intermediario. Por ello resulta de interés caracterizar la disociación fotoquímica de este anión en solución acuosa a pH 8, ya que en estas condiciones conduce a la generación de este tipo de radicales.

Con el objeto de obtener información sobre la variación de entalpía y el cambio de volumen asociados a esta reacción, se realizaron medidas fotoacústicas resueltas en el tiempo, induciendo la disociación del peroxodifosfato por medio de láser fotólisis ($\lambda=266$ nm, $\tau=10$ ns) y utilizando como referencia calorimétrica, dicromato de potasio.

Las señales acústicas de muestra y referencia fueron medidas en función de la temperatura (entre 20 °C y 35 °C), empleando un transductor piezoeléctrico cerámico, en experimentos con una resolución temporal de 1 μ s. Con los resultados obtenidos y considerando la dependencia del rendimiento cuántico de la reacción con la temperatura, se determinaron el cambio de volumen, estimado en $\Delta V = 12 \pm 1$ ml mol⁻¹ y la variación de entalpía, $\Delta H = 77 \pm 18$ kJ mol⁻¹, correspondientes a la reacción de fotodisociación del peroxodifosfato.

OP13

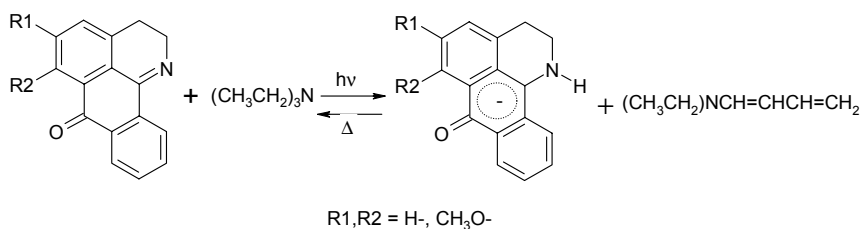
FOTORREDUCCIÓN DE OXOISOAPORFINAS, UN MECANISMO FORMAL DE TRANSFERENCIA DE HIDRURO.

V. Neira P., R. López, E. Sobarzo S., C. Jullian M., C. Saitz B., J. R. De la Fuente
 Depto. Química Orgánica y Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas,
 Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago1, Chile, Fono 56-2-6782880, Fax 56-2-6782868
 Email: jrfuente@ciq.uchile.cl

Los compuestos heterocíclicos constituyen casi la mitad de los compuestos orgánicos conocidos y algunos de ellos presentan propiedades fotofísicas y fotoquímicas poco usuales, como por ejemplo fotorreducir generando fotoproductos metaestables que revierten térmicamente al heterociclo original^{1,2}.

Los derivados de la 7H-dibenzo[de,h]quinolin-7-ona, son alcaloides conocidos como oxoisoaporfinas, las que presentan interesantes propiedades fotoquímicas que los hacen potenciales sustratos de interés tecnológico.

La 5-metoxi-, la 5,6 dimetoxi- y la 2,3-dihidro-oxoisoaporfinas fotorreducen en presencia de trialquilaminas, con rendimientos cuánticos cercanos al 10%, generando fotoproductos metaestables, que revierten a la oxoisoaporfina original en la oscuridad o cuando se admite oxígeno en el sistema. Durante la fotólisis de estos sistemas, se observan puntos isobéuticos, que denotan una conversión estequiométrica del sustrato en fotoproducto metaestable. El seguimiento de la fotorreducción por ¹H-RMN muestra la aparición de nuevas señales que se pueden atribuir a un anión metaestable semirreducido de la oxoisoaporfina y a un producto de oxidación de la amina, cuyas estructuras se reportan.



Se presentan evidencias espectroscópicas y cálculos semiempíricos PM3 y ZINDO/S que sustentan un mecanismo de fotorreducción en etapas, que involucra una transferencia de electrón fotoinducida, seguida por la transferencia de un protón y de un segundo electrón, similar al observado para las 3-fenil-quinoxalin-2-onas^{1,2}.

Bibliografía:

- 1) J. R. De la Fuente*, A. Cañete, A. Zanocco, C. Saitz, C. Jullian, J. Org. Chem., 2000, **65**, 7949.
- 2) J. R. De la Fuente*, A. Cañete, C. Saitz, C. Jullian, J. Phys Chem. A, 2002, **106**(31), 7113.

OP14

GENERATION AND REACTIVITY TOWARD OXYGEN OF STABILIZED BENZYL AND FLUORENYL RADICALS

C. Aliaga, E. Font-Sanchis, J. C. Scaiano

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Ottawa.
10 Marie Curie #326, Ontario, Canada K1N 6N5. carolina@photo.chem.uottawa.ca

Carbon-centered radicals are highly reactive species. Nevertheless, some of them show remarkable stability due to the introduction of bulky substituents. In most of the examples reported in the literature, the stability of radicals has been ascribed mainly to steric factors, rather than electronic effects.

We have recently suggested the importance of electronic effects in order to explain the low reactivity with oxygen of some lactone and nitrile-derived carbon-centered radicals (oxidation rate constants $\leq 5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).¹⁻² Moreover, the reactivity enhancement for the hydrogen abstraction from these compounds with *tert*-butoxyl radicals (especially 2-coumaranone and 9-cyanofluorene) has shown the stabilizing effect of the lactone and cyano group on the radical generated.

In this context, we now report the generation and reactivity with oxygen of radicals derived from indane, indene and fluorene structures. We chose these molecules in order to establish the importance of resonance stabilization and steric effects in the lack of reactivity of these radicals with oxygen. As part of this work, we have also examined the reactivity of these substrates towards alkoxy radicals.

The rate constants for the hydrogen abstraction of these compounds by cumyloxy and *tert*-butoxyl radicals generated thermally and photochemically, have been determined in benzene, and are in the range of $1\text{-}13 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The reactivity of the benzyl and fluorenyl radicals toward oxygen increases with decreasing radical stability; thus, oxygen trapping rate constants of $\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were observed for the most stabilized radicals. Moreover, the relationship between the oxidation rate constant and the corresponding bond dissociation energies revealed that stereoelectronic effects are more important than steric effects in explaining the low reactivity with oxygen. Finally, quenching with persistent radicals such as TEMPO was also examined.

1.- Bejan, E. V.; Font-Sanchis, E.; Scaiano, J. C. *Org. Lett.* **2001**, 3, 4059-4062.

2.- Font-Sanchis, E.; Aliaga, C.; Focsaneanu, K.-S.; Scaiano, J. C. *Chem. Commun.* **2002**, 1576-1577.

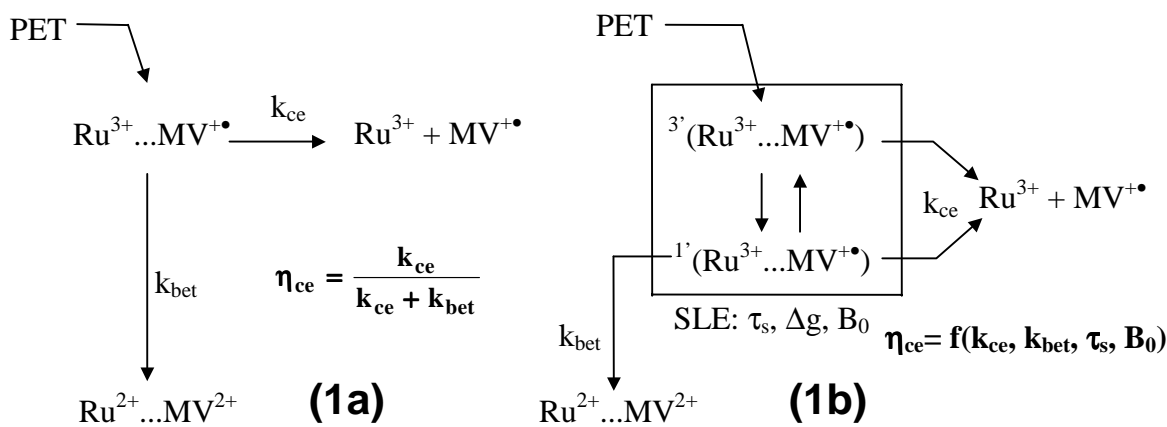
OP15

**SEPARATION OF SPIN AND REACTION KINETICS IN THE TEMPERATURE
DEPENDENCE OF PHOTO PRODUCT YIELD IN $\text{Ru}(\text{BPY})_3^{2+}$ - MV^{2+} SYSTEM**

K. A. Hötzer, T. Klumpp and U. E. Steiner

Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, Germany, e-mail: karsten_hoetzer@web.de

The photoreaction between $^3\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and methylviologen (MV^{2+}) still serves as the paradigm reaction of electron transfer quenching. Recently Clark and Hoffman [1] reported a detailed study of temperature and salt effects on forward and backward electron transfer in this system. For assessing the rate constant of geminate backward electron transfer they analyzed the efficiency η_{ce} of formation of free redox products $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ and $\text{MV}^{+\bullet}$ in terms of the spin-free reaction scheme (1a). Since a series of magnetic field dependent studies on the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{MV}^{2+}$ system reported by our group has revealed the central role of spin processes in determining η_{ce} (cf. Scheme (1b)) the work in ref. [1] prompted us to reinvestigate the temperature dependence of this reaction with the magnetic field effect on η_{ce} as an additional diagnostic tool.



In addition to the $\eta_{ce}(T)$ values, confirming the values reported in [1], our measurements afforded a most pronounced temperature dependent magnetic field effect. The η_{ce} -reducing effect of an external magnetic field is attenuated by a factor of about 2 when raising the temperature from 5 °C to 75 °C. The spin chemical analysis of the MFE based on the Stochastic Liouville Equation method affords absolute values of the kinetic parameters k_{ce} , k_{bet} and the spin relaxation time τ_s of the Ru(III) complex without any preassumption on these parameters. Our results show that the kinetic parameters derived in [1] on the basis of the spin-free model (1a) and with k_{ce} estimated by the Eigen-Debye equation are in qualitative but not quantitative agreement with the full spin-dependent evaluation according to scheme (1b).

[1] C.D. Clark and M.Z. Hoffman, J.Phys.Chem, Vol.100 No.18 (1996) 7526-7532

OP16**FLUORESCENCE SUPPRESSION PROBING OF MOLECULAR DISPERSION WITHIN LIQUID FLOWS AS A FUNCTION OF PROBE INTERMOLECULAR ORIENTATION.**Y. N. Watanabe, Â. M. V. Lima, C. M. QuintellaLaboratório de Cinética e Dinâmica Moleculares, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador, BA, Brazil, CEP: 40.170-290, FAX: 55-71-2355166, cristina@ufba.br

Dispersion is the most crucial aspect of liquid flow injection (FI) systems such as those encountered in extraction, dilution, electrophoresis, chromatography and geological reservoirs, among others. Although dispersion has been extensively monitored experimentally, its effects as a function of molecular orientation within liquid flows have not been determined, as far as the authors know.

A 1 mm diameter micro-flow detection cell¹ (MF-cell) was mapped for vertical flow. Monoethylene glycol (MEG) and rhodamine B in MEG were, respectively, the carrier and the sample. As quencher, calcium chloride (Ca(II)) was dissolved in MEG. Longitudinal profiles were acquired by laser induced total fluorescence (LIF) at up to 19 transversal positions with 55 mm spatial resolution². These profiles were combined to generate two high resolution bi-dimensional dispersion maps: one with and other without quencher.

Without quencher, dye molecules were preferentially aligned in the vertical and in the horizontal at the end and at the beginning of the sample plug, respectively. With Ca(II) addition, horizontal fluorescence decreased strongly all over the plug (~37%) whilst vertical fluorescence decreased strongly only at the end of the plug (~30%). Thus, with the quencher, polarization increased at the beginning of the plug (~20%) and remained almost constant at its end. Quenching efficiency increased at the tube borders.

The dispersion process showed higher efficiency for vertical molecules at the beginning of the sample plug, and was similar for both molecular orientations at its end. The dispersion due to glass-liquid flow interface³ was stronger at the end of the sample plug.

1.- Quintella, C.M., Watanabe, Y.N., Korn, M., Pepe, I.M., Anal. Chim. Acta, 2002, submitted.

2.- Quintella, C. M., Gonçalves, C. C., Pepe, I., Lima, A. M. V., Musse, A. P. S., 2002, J. Autom. Methods Manage. Chem., 24, 31-39.

3.- C.M. Quintella, C.C. Gonçalves, I. Pepe, A.M.V. Lima and A.P.S. Musse, J. Braz. Chem.Soc. 12 (2001) 780. Available in English, at http://jbcs.sbq.org.br/jbcs/2001/vol12_n6/14.pdf.

OP17

DYNAMICS OF GROUND AND EXCITED STATE PROTONATION EQUILIBRIA OF ANTHOCYANINS IN MICELLAR MEDIA.

Frank H. Quina^a, Paulo F. Moreira Jr.^a, Chang Yihwa^a, Marilene Alves^a, Adilson A. Freitas^a, Carolina Vautier-Giongo^a, Letícia Geistas^c, João C. Lima^b and Antonio L. Maçanita^c

^a Instituto de Química and Chemical Systems Engineering Group, Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo 05513-970, Brazil; Fax 55-11-3815-5579; quina@usp.br

^b Dept. de Química, Univ. Nova de Lisboa, Lisbon, Portugal

^c Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras, Portugal

In the present work, the effects of micelles on the dynamics of proton transfer in the ground and excited state of anthocyanins have been examined employing the 4-methyl-7-hydroxyflavylium ion (HMF) as a model compound. Anthocyanins are natural, water-soluble pigments responsible for the red/blue/purple colors of many flowers and fruits. Although they show promise as natural colorant additives in foods, this requires improvement of both their chemical and photochemical stability. Anthocyanins typically exhibit a complex, pH-dependent ground-state chemistry, that includes coupled acid-base (pK_a typically 4-5), hydration, tautomerization and isomerization equilibria. In the excited singlet state, anthocyanins are super-photoacids ($pK_a^* -0.8$), typically undergoing adiabatic deprotonation in less than 10 ps.

As a result of the enhanced photoacidity of HMF, which perturbs the ground state acid-base equilibrium in less than 1 ns, nanosecond laser flash photolysis can be used¹ for direct determination of the rate constants for ground state protonation (k_p , diffusion-controlled in all cases) and deprotonation (k_d). Although k_d is only modestly affected by cationic (hexadecyltrimethylammonium chloride, CTACl) or non-ionic (Triton X-100 or Brij 35) micelles, it decreases markedly (50-fold) at the surface of anionic sodium dodecyl sulfate (SDS) micelles and at higher SDS mole fractions in mixed SDS-Brij 35 micelles. Picosecond time-resolved fluorescence studies of the dynamics of excited state proton transfer of HMF at the surface of SDS micelles show that part of the HMF molecules incorporate into the micelle in orientations incapable of prompt transfer of the proton to water upon excitation. Those excited singlet states of HMF that do undergo prompt deprotonation in the micelle do so at a rate only slightly (three-fold) slower than in water. Two processes are operative in the back protonation of the excited base: (a) pH-independent unimolecular reprotonation in the initially-formed geminate compartmentalized pair and (b) pH-dependent bimolecular protonation via entry of an aqueous phase proton into the micelle. The present study thus provides a rather detailed picture of the dynamics of ground and excited state proton transfer processes at the surface of anionic micelles.

Financial and Fellowship Support provided by FAPESP, CNPq and CAPES-ICCTI.

Quina *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 1248-1255 and 5851-5859.

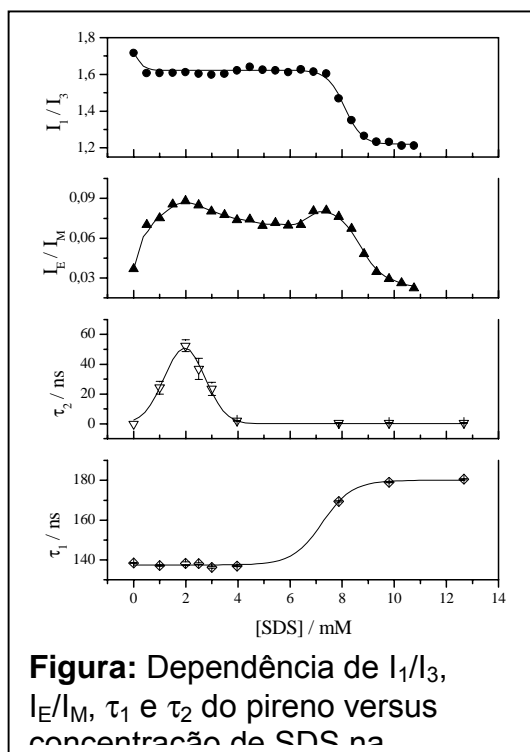
OP18

ESTUDOS FOTOFÍSICOS DA FORMAÇÃO DE PRÉ-MICELAS DE N,N,N-TRIMETILQUITOSANA E OUTROS POLIELETRÓLITOS COM SURFACTANTES

E. T. Iamazaki¹, D. de Britto¹, C. C. S. Cavalheiro,¹ S. P. Campana Filho¹, M. G. Neumann¹

¹ Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Caixa Postal 780, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil, Fax: xx55-16-273-9952, iamazaki@iqsc.sc.usp.br

No presente estudo, foram investigadas as interações entre o polímero natural e surfactantes iônicos em solução aquosa usando pireno como uma sonda para avaliar a polaridade dos diferentes microdomínios hidrofóbicos, uma vez que o uso desta sonda já está muito bem documentado em diversos estudos anteriores de sistemas polieletrólitos/surfactantes^{1,2}. Do



espectro de emissão do pireno obtemos diversas informações, dentre elas, a razão I_1/I_3 que permite avaliar a polaridade do meio na qual a sonda está localizada e a razão I_E/I_M que permite avaliar mudanças no sítio de solubilização da sonda. A partir da razão I_1/I_3 observa-se que as interações entre a N,N,N-trimetil quitosana (TMQ) e surfactantes de carga oposta conduzem à formação de agregados pré-micelares³ a concentrações menores que a *cmc*. Na mesma região da formação destas pré-micelas, a razão I_E/I_M mostra um patamar constante. A concentrações maiores de surfactante, próximas ao *cmc*, são formadas as micelas com mesmas propriedades daquelas encontradas em solução aquosa pura. Por outro lado, sistemas que contêm TMQ e CTAC não apresentam a tendência de

formação destes agregados pré-micelares.

Referências

¹ Iamazaki, E. T., Schmitt, C. C., and Neumann, M. G., *Langmuir* **2001**, *17*, 3486.

² Winnik FM, Regismund STA; *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *118*, 1.

³ Hormnirun P.; Sirivat A.; Jamieson A.M.; *Polymer* **2000**, *41*, 2127.

Agradecimentos à FAPESP

OP19**EFEECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INHIBICIÓN DE FLUORESCENCIA DE ANTRACENO POR INDOLES EN VESÍCULAS UNILAMELARES DE DMPC**

A. I. Novaira, C. M. Previtali

Universidad Nacional de Río Cuarto, Departamento de Química,
Campus Universitario, 5800 Río Cuarto, Argentina - Email: anovaira@exa.unrc.edu.ar

Se investiga la desactivación del estado electrónico excitado de antraceno por derivados indólicos en vesículas unilaminares grandes del fosfolípido dimiristoilfosfatidilcolina (DMPC) en fase gel y líquida (temperatura de transición de fase (T_f) 24 °C). Se sabe que esta reacción ocurre por transferencia de electrón del compuesto indólico al antraceno y que en algunos casos puede observarse la formación de un excíplejo polar emisivo. Esta especie emisiva ya se estudió previamente en soluciones homogéneas¹ y en presencia de otro fosfolípido.² Se encontró que su emisión es sensible a la polaridad del medio. En esta comunicación se presentan resultados en las dos fases de las vesículas de DMPC. En el caso de la inhibición por 1,2-dimetilindol también se observa la emisión característica del excíplejo. La intensidad de dicha emisión también se investigó en función de la temperatura. En las distintas experiencias se realizó el análisis del cambio de temperatura en el rango seleccionado en dos etapas: inicialmente se la elevó (o disminuyó) y posteriormente se la disminuyó (o elevó) retornando a la temperatura inicial para estudiar de este modo el fenómeno de histéresis. Se encontró que mientras que la emisión de antraceno en ausencia de inhibidores presenta una marcada histéresis, la emisión en presencia de éstos, así como la del excíplejo presentan una histéresis mucho menor. En todos los casos se observa una disminución de la emisión de la fluorescencia con el aumento de la temperatura, esto probablemente debido al incremento de los procesos de relajación no radiativos tal como es el comportamiento general en los medios homogéneos. En algunos casos se observa claramente un punto de inflexión en las curvas de intensidad vs. temperatura en las proximidades de la temperatura de transición de fase, en tanto que en otros casos este punto de inflexión está desplazado a menores temperaturas, o está ausente. Los resultados son discutidos en función de los cambios estructurales en la membrana.

¹I. Novaira, C.D. Borsarelli, J. J. Cosa and C. M. Previtali; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **115**, 43-47 (1998).

²A. I. Novaira, V. Avila, G.G. Montich and C.M. Previtali; *J.Photochem.Photobiol. B: Biol.* 60, 25 - 31 (2001).

Agradecimientos: Se agradece el financiamiento de este trabajo al Proyecto Facultad-CEPEDEQ, Eduardo Sobarzo S. agradece a Fundación Andes y a FONDECYT por el proyecto de doctorado N° 2010056.

OP20

PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF AMINO ACID AND PEPTIDE DERIVATIVES OF N, N'-bis(2-PHOSPHONOETHYL)-1, 4, 5, 8-NAPHTALENODIIMIDE SYNTHESIZED ON SILICA PARTICLES.

M. A. Rodrigues*, M. P., Bemquerer**, M. J. Politi* and M. S. Baptista*.

*Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, P.O.Box 26077-970 São Paulo, Brazil. e-mail: marodrig@iq.usp.br

**Departamento de Bioquímica e Imunologia, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, Brazil.

Silica particles functionalized with chromophore molecule, *N, N'*-bis (2-phosphonoethyl)-1, 4, 5, 8-naphtalenodiimide (DPN), and with peptides, Ac-Trp-Ala-Ala, were obtained by using phosphonate zirconium chemistry to bind DPN and F-moc peptide synthesis to bind the peptide on the these particles. Two particles were obtained, where the distance between DPN and tryptophan is changed with two alanine as spacers (Ac-Trp-Ala-Ala-DPN-silica-gel and Ac-Trp-DPN-silica-gel). The absorbance, steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy showed that DPN molecules are forming J-aggregates on both silica-gel particles (Ac-Trp-Ala-Ala-DPN-silica-gel e Ac-Trp-DPN-silica-gel). Steady-state fluorescence spectroscopy showed that the tryptophan molecules on the Ac-Trp-Ala-Ala-DPN-silica-gel particles are located preferentially in more apolar media compared with tryptophan in the Ac-Trp-DPN-silica-gel particles, probably because the Ac-Trp-Ala-Ala-DPN-silica-gel is more flexible than the Ac-trp-DPN-silica-gel moieties, and can arrange itself inside apolar cavities. The flash photolysis experiments, with laser excitation at 266 nm, showed that it is occurring the charge recombination (inter and intra-molecules) between DPN^- and Trp^+ . The DPN lifetime on the silica particles is $\cong 20 \mu\text{s}$ and on Ac-Trp-Ala-Ala-DPN-silica-gel and Trp-DPN-silica-gel is $\cong 6,5 \mu\text{s}$. When the laser excitation is at 355 nm the Trp^+ is not formed and it is observed that in the Ac-Trp-silica-gel particles only the intra-molecule electrons transfer (from DPN^- to tryptophan), occurs forming the Trp^+ , with the timelife of DPN^- being $3.5 \mu\text{s}$.

Chen, T. and Barkley, M. D. 1998. *Proteins. Biochemistry*, **37**, 9976-9982

Rodrigues, M. A.; Bemquerer, M. P.; Politi, M. J.; Brochsztain, S.; Miranda, M. T. M and Baptista, M. S. *Chemistry Letters*, 2002, 604-605

Rodrigues, M. A.; Tada, D. B.; Politi, M. J.; Brochsztain, S. and Baptista, M. S. *JNCS*, **2002**, 304, 116-125.

OP21**PHOTOPHYSICAL PROPERTY OF ACRIDINE ORANGE BASE IN NONAQUEOUS REVERSE MICELLES OF n-HEPTANE/AOT.**

R. D. Falcone, N. M. Correa, M. A. Biasutti; J. J. Silber.

Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia N°3 5800 Río Cuarto.

Email: rfalcone@exa.unrc.edu.ar

Reverse micelles are aggregates of surfactant molecules with their polar groups concentrated in the interior. Thus, water or other polar solvents such as ethylene glycol (EG), formamide (FA), glycerol (Gly), propylene glycol (PG), dimethylacetamide (DMA) and dimethylformamide (DMF), can be solubilized in the polar core. In previous work with an ionic probe, we have shown that when hydrogen bond donor (HBD) solvents are used as water substitutes, the properties of the non-aqueous reverse micelles are quite different from the ones formed with non hydrogen bond donor solvents (n-HBD).¹ In the present contribution we report the properties of acridine orange base (AOB) in non-aqueous AOT / n-heptane microemulsions, studied by absorption, fluorescence and time resolved fluorescence spectroscopy.

For AOB in aqueous reverse micelles, the partitioning implies also protonation and self-aggregation.² However, in the non-aqueous systems, only partition is observed. The absorption and emission spectra of the probe, show bathochromic shift as [AOT] is increased at $W_s = [\text{Polar solvent}] / [\text{AOT}]$ constant. From these spectral changes, the distribution constants (K_p) were calculated. By absorption spectroscopy, K_p values are greater (although similar) for HBD solvents than from the values for the n-HBD solvents. On the other hand, K_p calculated by emission spectroscopy, have similar values for every system. The fluorescence lifetimes of AOB in pure solvents and microheterogeneous system were measured varying [AOT] or W_s . In the micelles system, the values of the lifetime of the probe inside the aggregates are always lower than in the neat polar solvents. Time resolved emission spectra (TRES) were measured by single photon counting techniques for the system with DMF and EG varying [AOT] at W_s constant. The decays are somewhat faster at shorter emission wavelength. Importantly, there is evidence of a rise time at longer wavelength, which is characteristic of an excited-state process. The TRES spectra in both solvents shift to longer wavelength at longer time. The implication of these measurements on the partition process is discussed.

¹ R.D. Falcone, N.M. Correa, M.A. Biasutti, J.J. Silber. *Langmuir*, 16, 3070-3076 (2000).

² R.D. Falcone, N.M. Correa, M.A. Biasutti, J.J. Silber., *Langmuir*, 18, 2039-2047 (2002).

OP22

ESTUDIO FOTOQUÍMICO DE LA ACTIVACIÓN DE CO₂ POR COMPLEJOS Ni^{II}TETRAAZADINAFTO[14]ANULENOS

A. Ríos-Escudero[#], G. Ferraudi^{*}, M. Villagrán, y J. Costamagna

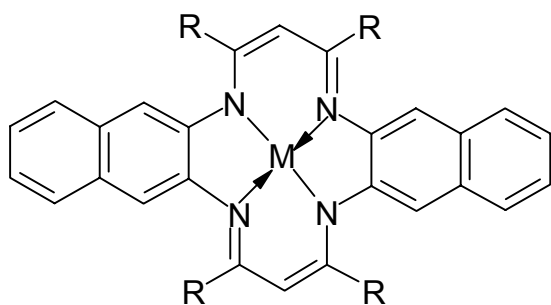
Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Departamento de Química de los Materiales, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.

^{*}University of Notre Dame, Radiation Laboratory, IN46556, USA.

[#]E-mail: arios@lauca.usach.cl

El incremento en la concentración de CO₂ en la atmósfera es un problema medioambiental global. Por lo cual, el estudio de complejos macrocíclicos de metales de transición, como posibles intermediarios en la fotoreducción de CO₂, ha sido un área de creciente interés^[1,2,3].

Un estudio termodinámico y fotoquímico de Complejos de Ni^{II}tetraazadinafto[14]anuleno (ver **Figura 1**) como transferentes electrónicos en la reducción de CO₂, además de la caracterización espectroscópica de la formación de aductos, será presentado.



M = Ni

R = CH₃, CF₃, C(CH₃)₃

Figura 1: Esquema de complejos del tipo tetraazadinafto[14]anuleno de Ni(II).

BIBLIOGRAFÍA:

- 1.- J. Costamagna, G. Ferraudi, B. Matsuhiro, M. Campos-Vallette, M. Villagrán, J. Vargas y M. J. Aguirre, *Coord. Chem. Rev.*, **196** (2000) 125.
- 2.- J. Costamagna, G. Ferraudi, M. Villagrán y E. Wolkan, *J. Chem. Soc.. Dalton Trans.*, (2000) 2631.
- 3.- M. Rudolph, S. Dautz y E. Jäger, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 10821.

Agradecimientos:

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por: FONDECYT, CONICYT (proyecto líneas complementarias N° 8010006) y Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Indiana, USA. A. Ríos-Escudero agradece a CONICYT por beca de doctorado.

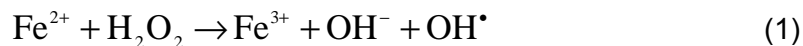
OP23

MINERALIZAÇÃO DE UMA MISTURA CONTENDO FENOL, 2,4-DICLOROFENOL E ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON

Airton J. Luna, Cláudio A. O. Nascimento, Frank H. Quina

Laboratório de Simulação e Controle de Processos, Departamento de Engenharia Química,
Universidade de São PauloSão Paulo, Brasil, FAX: +5511 3813-2380, airton@lscp.pqi.ep.usp.br

O processo Foto-Fenton é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que tem sido bastante empregado para tratamento de resíduos aquosos contendo produtos tóxicos ou de difícil degradação (Pignatello, 1992; Giménez et al., 1999). Efetivamente, o processo consiste na mineralização dos compostos orgânicos presentes com formação de CO₂ e H₂O. O fato dos intermediários formados serem, em geral, menos tóxicos que o poluente tratado tem motivado pesquisas para aplicação desta tecnologia como pré-tratamento de diversos resíduos industriais. O processo foto-Fenton pode ser representado pelas seguintes equações:



Agindo conjuntamente, as reações 1 e 2 funcionam como uma fonte de radicais hidroxila que tem sido considerado por diversos pesquisadores (Buxton et al., 1988) como a principal espécie oxidante presente no meio reacional (OH[•]/OH⁻, E^o = 2,7 V).

O objetivo deste trabalho foi empregar o processo foto-Fenton para oxidação total de um efluente sintético salino contendo Fenol, 2,4-diclorofenol e ácido 2,4-diclorofenoxiacético, além de determinar das melhores condições de operação. Esta solução foi preparada com concentrações similares as encontradas em um efluente industrial real, respectivamente 580, 1000 e 700 mg/L. As reações foram realizadas para investigação da influência dos parâmetros Fe²⁺ (1-2,5 mM) e H₂O₂ (200-740 mM), presença ou ausência de Cl⁻ e pH inicial em valores aproximados de 3 e 10. Os resultados apresentaram grande efeito das concentrações de peróxido de hidrogênio, concentração de sal e pH inicial da mistura.

O processo foto-Fenton confirma-se portanto como uma excelente alternativa para a completa degradação deste tipo de efluente, mesmo em elevadas concentrações de NaCl.

Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (•OH/•O) in Aqueous Solution" *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886, 1988.

Giménez, J.; Curcó, D.; Queral, M. A. "Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-Dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up." *Catal. today*, **54**, 229-243, 1999

Pignatello, J. J. "Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide" *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944-951, 1992.

OP24
ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DEL RADICAL SULFATO EN LA
INTERFACE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE- AGUA

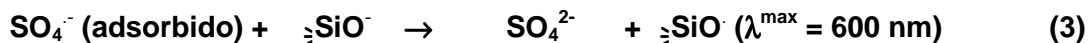
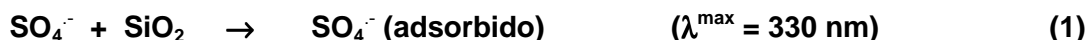
P. Caregnato, V. Mora, D. O. Mártire, M. González

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata, Argentina. FAX 0054-221-4254642. , dmartire@inifta.unlp.edu.ar, gonzalez@inifta.unlp.edu.ar

Los radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ se generaron por fotólisis de soluciones acuosas de peroxodisulfato en el intervalo de pH entre 3 – 9. En presencia de (0.00025 – 0.25 mg/ml) sílice coloidal no se detectaron los radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y se observó la absorción de dos transientes, uno con máximo de absorción a 330 nm y el otro con máximo alrededor de 600 nm.

Las absorbancias relativas y las cinéticas de los transientes con máximos a 330 y 600 nm dependen del pH. El espectro de absorción del transiente con $\lambda^{\text{max}} = 330$ nm es independiente del pH en el intervalo 3- 9, mientras que no se observó señal alrededor de 600nm por debajo de pH= 6.

Se propone el siguiente mecanismo de reacción:



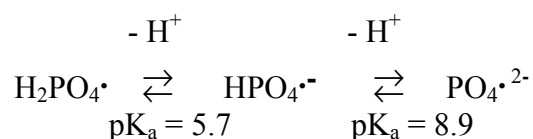
POSTER ABSTRACTS

P1
**MECANISMO GENERAL PARA LAS REACCIONES DE LOS RADICALES FOSFATOS
 CON BENCENOS MONOSUSTITUIDOS**

J. Rosso, P. Caregnato, V. Mora, M. C. González, D. O. Mártire.
 Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias
 Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata,
 Argentina. FAX 0054-221-4254642. gonzalez@inifta.unlp.edu.ar , dmartire@inifta.unlp.edu.ar

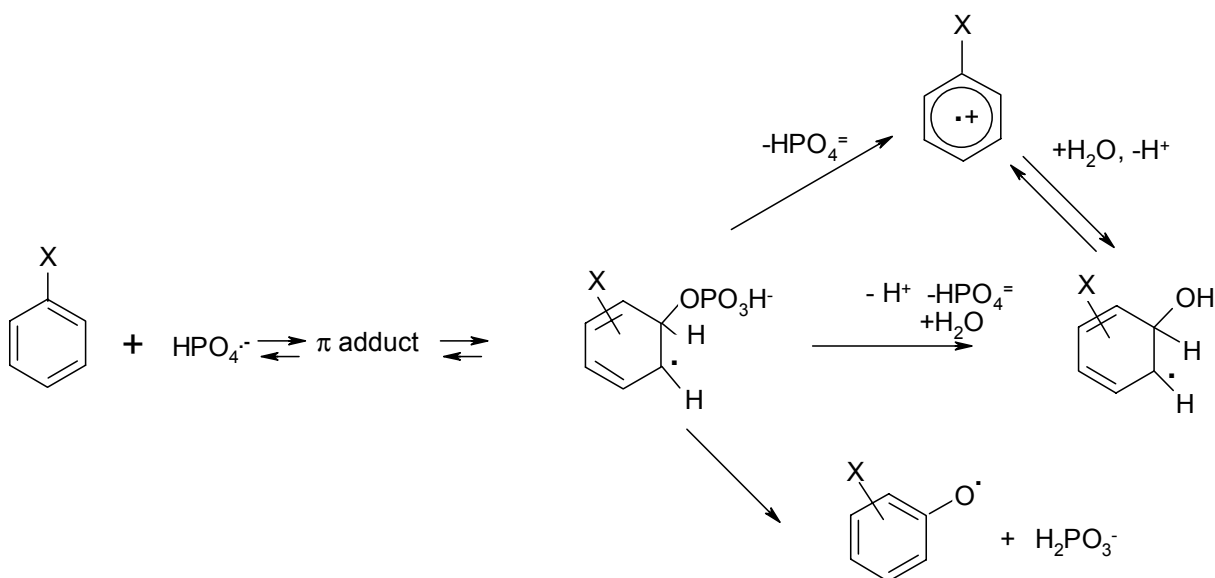
En este trabajo estudiamos la cinética y el mecanismo de reacción de los radicales fosfato con bencenos monosustituidos, XPh, con X = OH, CH₃, H, Cl, OCH₃ y COH .

Los radicales fosfato existen en tres formas ácido-base relacionadas por los siguientes equilibrios de disociación.



Para la generación de cada una de las especies H₂PO₄• , HPO₄•⁻ y PO₄•⁼ se irradiaron con luz UV, soluciones acuosas de K₄P₂O₈ a pH 4, 7 y 10 respectivamente. Las constantes bimoleculares y los intermediarios de reacción se determinaron por flash-fotólisis. Los productos de reacción se analizaron por CG-EM y/o CI.

Para cada sustrato se encontró una correlación entre el logaritmo de la constante de velocidad con H₂PO₄• , HPO₄•⁻ y PO₄•⁼ y el logaritmo de la constante de disociación de H₃PO₄, H₂PO₄⁻ y HPO₄⁼ respectivamente. En base a esta correlación y a la naturaleza de los intermediarios y productos de reacción se propuso el siguiente mecanismo general:



P2**FOTOFÍSICA DE NITROCARBAZOLES**

M. Mesaros¹, S. M. Bonesi², M. A. Ponce², R. Erra-Balsells², G. M. Bilmes³

¹Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-CIC) C.C. 124, (1900)La Plata, Argentina.

²Departamento de Química Orgánica, FCEyN, UBA, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina

³Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-CIC) y Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 124, (1900)La Plata, Argentina. E-mail: gabrielb@ciop.unlp.edu.ar

Como parte de un proyecto en el que se estudian los efectos de los sustituyentes en las propiedades fotofísicas de compuestos de la familia de los carbazoles (benzoindoles), se presentan en este trabajo resultados obtenidos en mono- nitrocarbazoles.

Para el caso particular del 3-nitrocarbazol, se realizaron por un lado medidas fotoacústicas excitando las muestras con pulsos láser ($\lambda = 355$ nm, y $\tau = 10$ ns), empleando para la detección de la señal acústica transductores piezoeléctricos cerámicos y de film con resolución temporal de 1 μ s y 150 ns respectivamente. Las señales obtenidas fueron procesadas matemáticamente utilizando técnicas de deconvolución y un modelo cinético adecuado, que permitieron estimar un tiempo de vida para el estado triplete de 500 ns y la energía almacenada en dicho estado.

Por otro lado utilizando excitación láser pulsada, se registró el espectro de luminiscencia a temperatura ambiente (25°C), correspondiente a la desactivación del estado triplete (máximo de emisión a 578 nm) de este compuesto, determinándose su rendimiento cuántico de fosforescencia (referencia: Cresyl Violeta).

La combinación de los resultados obtenidos en estos experimentos permitió determinar un valor para el rendimiento cuántico de formación del estado triplete del 3-nitrocarbazol de $\phi_T = 0,5$.

Estos resultados son consistentes con los determinados al estudiar el espectro de luminiscencia total a 77 K (matriz sólida; solvente: EPA) de los nitrocarbazoles. En general estos compuestos presentan un espectro electrónico de emisión fosforescente con estructura fina y una $\lambda_{\max}(\text{fosf})$ alrededor de los 475 nm, con valores de τ_{fosf} entre 100 ms y 1 s.

Asimismo, por medio de Láser Flash Fotólisis ($\lambda = 355$ nm, y $\tau = 10$ ns) se determinaron los valores de ϕ_T y τ_T de los nitrocarbazoles en solución a 25°C (referencia: benzofenona; aceptor de energía triplete: 1-cianonaftaleno), obteniéndose para el caso particular del 3-nitrocarbazol, resultados equivalentes a los determinados mediante la combinación de fotoacústica pulsada y fosforescencia inducida por láser.

P3

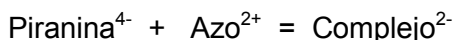
**CAMBIOS EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE PIRANINA
RESULTANTES DE SU INTERACCIÓN CON 2,2'-AZO-bis(2-AMIDINOPROPANO)**

E. Pino, A. M. Campos y E. A. Lissi

Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Casilla 40, Correo 33, Santiago,
Chile. FAX: 56-2-6812108. e-mail: elissi@lauca.usach.cl

El dicatión 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) es probablemente la fuente de radicales alquilo mas empleada en soluciones acuosas. Esto, debido a que su comportamiento es generalmente independiente de los aditivos presentes en el medio. En el presente trabajo, nosotros mostramos que el dicatión forma un complejo 1:1 con piranina, y discutimos el impacto que esto puede tener en el mecanismo de las reacciones radicalarias que ocurren en presencia de este aditivo.

El complejo formado presenta una absorción corrida hacia el rojo y una reducción en el rendimiento cuántico de fluorescencia, sin modificaciones apreciables en la forma de la banda de emisión. Estos cambios se atribuyen a una disminución en el pKa de la piranina unida al dicatión. Medidas resueltas en el tiempo muestran un componente de vida media muy corta (asociado a la piranina complejada) y un componente de vida larga cuya velocidad de decaimiento aumenta cuando aumenta la concentración del dicatión (asociada a la piranina libre). La formación del complejo fue estimada cuantitativamente a partir de los cambios observados en el espectro de absorción, encontrándose una fuerte dependencia con la fuerza iónica de la solución. En tampón fosfato (10 mM, pH 7.0) la constante de asociación para el proceso representado por



es de 730 M⁻¹.

Los resultados obtenidos referidos al consumo de piranina (en exceso de dicatión) muestran que este involucra radicales provenientes del seno de la solución, sin participación de los complejos.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por FONDECYT (Proj. 1000022).

P4**FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA DEL DIPIRIDO[3,2-a:2',3'-c]FENAZINA (DPPZ)**

G. T. Ruiz, M. P. Juliarena, E. Wolcan, R. O. Lezna, M. R. Féliz

INIFTA, Dto. Química, Fac. C. Exactas, UNLP. CC16 SUC4 – (1900) LA PLATA – ARGENTINA
54-221-425-7430 – FAX: 54-221-425-4642 – gruiz@inifta.unlp.edu.ar

El DPPZ es un ligando muy utilizado en la síntesis de complejos de Ru(II), Re(I), etc, capaces de intercalar en la doble hélice del ADN¹ y en nuestro laboratorio estamos llevando a cabo estudios de intercalación de ese tipo con complejos de renio. Sin embargo, aún hoy el comportamiento fotofísico del DPPZ es insuficientemente conocido². Como parte de nuestras investigaciones hemos realizado una investigación exhaustiva de las propiedades de este ligando.

El DPPZ presenta una intensa emisión de fluorescencia cuyo comportamiento frente al cambio de solvente y longitud de onda de excitación han sido determinados.

Por otra parte, se han analizado las especies transientes que se generan durante la fotólisis flash observándose la formación de los estados tripletes $n\pi^*$ y $\pi\pi^*$. Estos fueron caracterizados por sus espectros de absorción y sus tiempos de vida fueron determinados.

Durante los experimentos de fotólisis flash mostraron también la formación de producto en todos los solventes utilizados (acetonitrilo, diclorometano y metanol). Estos resultados fueron confirmados con experimentos de fotólisis estacionaria. De los resultados obtenidos en experimentos realizados cambiando solventes y/o introduciendo en las soluciones trietanol amina o 2-propanol se pudo inferir que la transformación observada se debe a una reacción de abstracción de hidrógeno por parte del triplete $\pi\pi^*$.

Adicionalmente se realizaron estudios de los espectros de las especies generadas en la reducción electroquímica que resultaron de importancia en la caracterización de los productos formados durante la fotólisis.

La importante reactividad fotoquímica del ligando DPPZ ha sido ignorada, hasta donde es de nuestro conocimiento, en los estudios realizados con complejos, conteniendo este ligando, y ácidos nucleicos.

1) K.E. Erkkila, D.T. Odon, J.K. Barton. Chem. Rev. 1999, 99, 2777-2795

2) H.D. Stoeffler, N.B. Thorton, S.L. Temkin, K.S. Schanze. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 7119-7128.

P5**FLUORESCENCE OF 4- AMINOPHTHALIMIDE IN SUPERCRITICAL CO₂- ETHANOL MIXTURES**

Diana E. Wezler, Roberto Fernández Prini, Pedro F. Aramendía

INQUIMAE-Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. FCEN. Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, C1428EHA Buenos Aires, Argentina, xx54 11 4576-3341, diana@qi.fcen.uba.ar

Steady-state and time-resolved fluorescence studies of 4- aminophthalimide (AP) in neat supercritical CO₂ and supercritical CO₂-ethanol mixtures at 35°C and 45 °C at different compositions are presented in this work. In neat CO₂, the maximum of emission shifts to the red upon density increase because of the increase of average number of solvent molecules interacting with the probe. In CO₂-ethanol mixtures of different ethanol density -0.025M and 0.125 M- the tendency upon CO₂ density increase is opposite. In mixtures, as CO₂ density increases, the probability of exchange of the ethanol molecules by CO₂ molecules interacting with AP, also increases. This causes a blue shift that is bigger than the red shift caused by density increase. The solvation change is attained by diffusion-controlled exchange of solvent molecules between the bulk and the solvation sphere. In all the cases studied in this work, emission spectra were time independent in the nanosecond time range. This allowed taking solvation effects into account using a Langmuir adsorption model, under equilibrium conditions. Association equilibrium constant between AP in the excited state (AP*) and CO₂ and between AP* and ethanol were obtained using this model.

P6

INHIBICIÓN DE LA FLUORESCENCIA DE PIRENO POR DERIVADOS INDÓLICOS EN SOLVENTES NO POLARES

M. S. Altamirano, M. del V. Bohórquez, C. A. Chesta y C. M. Previtali

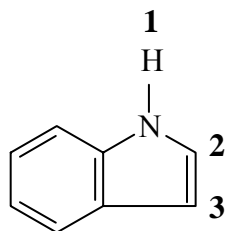
Departamento de Química – Universidad Nacional de Río Cuarto

Ruta 36 - Km 601 – 5800 Río Cuarto, ARGENTINA

Tel: 54-358-4676157 – Fax: 54-358-4676233 – e-mail: maltamirano@exa.unrc.edu.ar

La desactivación de estado singulete excitado de pireno por compuestos indólicos, se ha estudiado extensamente en solventes polares. En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos por medidas estáticas y dinámicas, de la inhibición de la fluorescencia de pireno por indol y algunos de sus derivados metilados en solventes no polares.

Indol



Se observa que, cuando se utiliza indol y 2-metilindol, los gráficos que representan τ_0 / τ en función de la concentración de indol, no muestran una dependencia lineal, sino que presentan una inesperada curvatura hacia arriba. Mientras que en los casos de 3-metilindol y 1,2-dimetilindol la dependencia es lineal.

En todos los casos estudiados, los tiempos de vida de fluorescencia se ajustan con una exponencial simple. Además, cuando se emplea 1,2-dimetilindol como inhibidor, se observa la aparición de una banda ancha, sin estructura fina, desplazada a mayores longitudes de onda, asignada anteriormente por otros autores, a la emisión fluorescente del excíplejo formado.

Los experimentos de la fotólisis de pireno e indol indican que la reacción que tiene lugar es la transferencia de hidrógeno, la misma que ocurre en solventes polares. Aparentemente sólo los derivados indólicos que contienen un átomo de hidrógeno en la posición 1 participan de esta reacción. En esta presentación se propone un posible mecanismo de la desactivación del estado excitado de pireno por indoles, tratando de explicar los inusuales resultados encontrados experimentalmente.

P7

ASE SPECTROSCOPY OF PHOTOTAUTOMERIC COMPOUNDS IN SOLVENT MIXTURESC. de C. Rodegheri^a, U. W. Tauber^a, C. E. Fellows^a and C. E. M. Carvalho^b

a- Laboratório de Espectroscopia e Laseres do Instituto de Física Universidade Federal Fluminense b- Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense – Outeiro de São João Batista S/N Centro – Niterói, RJ, Brazil CEP 24020.150, FAX: 77 21 2717 8375, email: cemc@vm.uff.br

Amplified spontaneous emission (ASE) spectroscopy offers excitation dynamic informations not revealed in stationary state spectroscopy. Solvation dynamics is a field of increasing interest that can be investigated using this technique. Phototautomeric compounds are responsible for an efficient generation of ASE, and can probe the solvents dynamic.

In this work the proton transfer 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole (HPB) system was studied in 2-propanol, acetonitrile and its mixtures.

HPB was excited with the 337.1 nm output from a home made pulsed crossed field N₂ laser with 300 kW peak power pulse and pulse duration 2 ns. The dye solutions placed in a 10 mm cell were pumped with light focused by a cylindrical (f = 10 cm) quartz lens. Laser power was measured with calibrated ITL-TF 850 power meter and a Tektronix 7104 (1GHz) oscilloscope. Spectral distributions of the dye intensities were measured with a 1 meter focal length Carl-Zeiss spectrometer.

The ASE spectra of HPB showed a shift of emission maximum with solvent change. In the polar protic 2-propanol ($\epsilon = 19$) the maximum was centered at 465 nm while in polar aprotic acetonitrile ($\epsilon = 36$) occurred a shifted to 473 nm. The study of solvent mixtures showed a preferential solvation for 2-propanol and spectral features related to the solvent change during the excited state lifetime in the cybotatic region.

Financial support: CNPq, CAPES.

P8

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y FOTOQUÍMICAS DE NUEVOS COLORANTES DE LA FAMILIA DE LAS ACRIDINODIONAS

R. Cabanzo^a, O. Aya^a, R. Erra-Balsells^b, G. M. Bilmes^c

^a Laboratorio de Espectroscopía atómico Molecular, Escuela de Física, Universidad Industrial de Santander. Carrera 27 calle 9, ciudad universitaria, Bucaramanga, Santander, Colombia.

^b Departamento de Química Orgánica, FCEyN, UBA, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina

^c Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-CIC) y Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 124, (1900) La Plata, Argentina. E-mail: gabrielb@ciop.unlp.edu.ar

Diversos compuestos de la familia de las acridinodionas han sido propuestos como una nueva clase de colorantes para su empleo como medios activos láser. La mayoría de ellos se obtienen a partir de sustituciones de diferentes grupos funcionales en las posiciones 9 y 10. Estas sustituciones generan importantes variaciones en los valores de los parámetros que describen sus propiedades fotofísicas, en particular el rendimiento cuántico de fluorescencia.

En este trabajo se ha realizado el estudio de las propiedades fotofísicas de 5 nuevos compuestos de la familia de las acridinodionas, cuya fórmula estructural general se muestra en la figura 1 y un nuevo colorante de la familia de los xantenos (figura 2). Se han caracterizado sus espectros de absorción y fluorescencia en solventes orgánicos con diferente carácter polar y prótico, y en particular en solventes polares con agregado de variables volúmenes de ácido para obtener soluciones con diferentes pH. Complementariamente, en todos los casos se ha estudiado la fotoestabilidad de dichas soluciones. Sobre esta base se discuten sus potenciales aplicaciones como medios activos láser y algunos aspectos aún no dilucidados sobre la fotoquímica de estas sustancias relacionados con la presencia simultánea o no, de grupos donores y aceptores de protones dentro de la misma molécula, ubicados en determinadas posiciones espaciales.

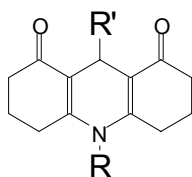


Figura 1. Estructura de las acridinodionas
(R': grupo fenil o piridínico con nitrógeno en posición α , β , γ)

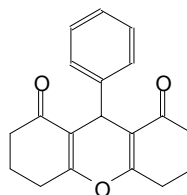


Figura 2. Estructura del Xanteno

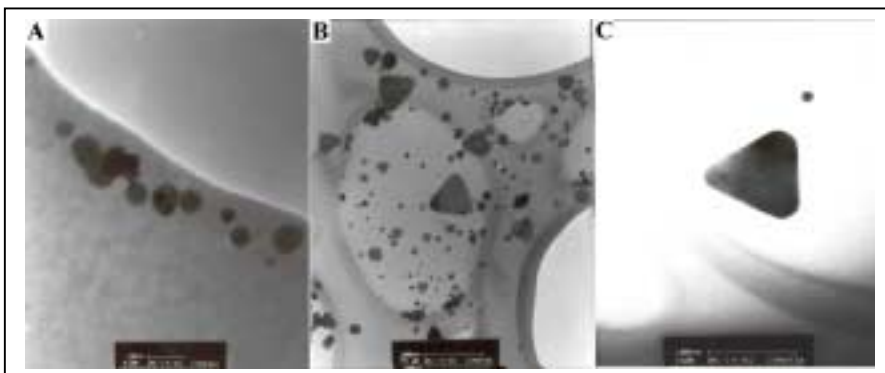
P9

THE EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES IN THE PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF CATIONIC DYES

A. Machulek Jr.¹, M. H. Gehlen¹

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Caixa Postal 780, 13560-970. São Carlos – SP, Brasil, Fax: 55-16-273-9952, amilcar@iqsc.sc.usp.br

Nanoscale metal particles have attracted significant attention because of their unusual size-dependent optical and electronic properties. Nanoparticles of silver, gold, and copper may have electronic absorption band in the visible region, due to surface plasmon excitation, that depends critically of the size and geometry of the metal colloid. The size, shape, and structure of nanoparticles define their properties, and therefore new procedures for their synthesis of nanomaterials with a well-defined morphology is a very important target. Considering that nanoparticles in solution have a tendency to form clusters during the preparation process, the control of particle-particle interaction is critical for obtaining a stable dispersion. Silver nanoparticles were synthesized in aqueous solution and inside nánion[®] membranes by AgNO₃ reduction with NaBH₄. The fluorescence properties of dyes under plasmon resonance effect (wave of charge density generated on metallic surface) produced by metallic nanoparticles is investigated. In addition, a new photoinduced method for preparation of silver nanoprisms (according to the picture)



in colloidal suspension using Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a particle-stabilizing agent, was developed. In general, dyes with high quantum yield had a quenching of fluorescence emission and a decrease of

fluorescence quantum yield. This fact is ascribed to a small distance between of fluorophore molecular dipole and silver nanoparticles. In the case of auramine, that has a low quantum yield, an increase in emission intensity and fluorescence quantum yield was observed, indicating a constructive plasmon effect.

Acknowledgment to FAPESP

P10

**FOTOQUÍMICA DEL SISTEMA $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ -AMINA EN SOLUCIÓN ACUOSA.
DIFERENTES ESTADOS EXCITADOS DEL $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ PUEDEN PARTICIPAR EN LA
FOTOREDUCCIÓN**

Claudia R. Rivarola, Sonia G. Bertolotti y Carlos M. Previtali.
Universidad Nacional de Río Cuarto, Departamento de Química,
Campus Universitario, 5800 Río Cuarto, Argentina - Email: crivarola@exa.unrc.edu.ar

La fotoquímica del complejo metálico $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ [tris-(2,2'-bipiridilo)Rutenio(II)] ha sido ampliamente estudiada en varios solventes, y una de las razones por la cual la investigamos en particular en medio acuoso, es por su aplicación como fotoiniciadores de polimerización radicalaria.¹ Cuando el complejo metálico absorbe luz UV-visible ocurre una transición electrónica a un estado luminiscente de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) con carácter de triplete. A partir de este puede poblarse otro estado por activación térmica cuya transición está centrada en el metal (MC). Es sabido que el estado excitado emisivo del complejo (MLCT) puede participar de reacciones redox frente a otra especie química, donando o aceptando un electrón, mientras que al estado MC³ se lo responsabilizan de participar mayormente de las reacciones de degradación del complejo. Las aminas aromáticas como alifáticas son compuestos donantes de electrones, por lo tanto podrían reducir al estado excitado MLCT por transferencia de electrón, con la consiguiente inhibición de la luminiscencia. Mediante las técnicas de espectrofotometría, luminiscencia estacionaria y resuelta en el tiempo y laser flash fotólisis pudimos determinar la fotoquímica de los sistemas: $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ -DMA (N,N-dimetil anilina) y $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ -TEA (trimetil amina) en medio acuoso. La DMA inhibe la luminiscencia eficientemente y por flash fotólisis observamos la generación del complejo reducido $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+1}$. Por el contrario la amina alifática TEA no inhibe la luminiscencia del estado MLCT³, pero sin embargo también observamos la generación de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+1}$. El complejo reducido $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+1}$ es producto de la reacción de transferencia de electrón entre un estado excitado del complejo metálico y la amina. Es decir que, la fotoreducción ocurre en ambos sistemas, pero las aminas DMA y TEA no reaccionan con el mismo estado excitado. Es claro que DMA interactúa con el estado MLCT. Para determinar que ocurre en el sistema $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ -TEA estudiamos el efecto de la variación de la temperatura sobre el rendimiento cuántico de formación de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+1}$ y la velocidad de reacción de transferencia de electrón. Los resultados sugieren la TEA estaría interactuando con el estado excitado MC activado térmicamente.

¹C.R. Rivarola, S.G. Bertolotti and C.M. Previtali J.Polym.Sci., A, Polym. Chem.Ed. **39**, 4265-4273 (2001).

P11**PROPIEDADES LUMINISCENTES DE TRIS(2,2'-BIPIRIDINA)RUTENIO(II) EN FILMS DE SILICATOS**

H. E. Gsponer, A. Senz

Departamento de Química, FCEFQyN, Universidad Nacional de Río Cuarto.

Ruta 36 Km 601, 5800, Río Cuarto, Argentina, TE / Fax 358-4676233 Hgsponer@exa.unrc.edu.ar

Se estudiaron diversos materiales derivados de silicatos modificados con sustituyentes orgánicos obtenidos por el procedimiento sol-gel y dopados en su preparación con tris(2,2'-bipiridina)rutenio(II). Los precursores del material polimérico son los derivados metiltrimetoxi y metiltrietoxisilano.

El film se obtuvo por centrifugación del material depositado sobre un vidrio portaobjeto limpio y previamente tratado en medio de ácido HCl, y a diferentes velocidades de centrifugación. Los films fueron secados en estufa a 70 °C por 5 horas.

Las medidas de luminiscencia se hicieron en la orientación normal de 90° pero sobre la cara opuesta a la cara enfrentada a 45° con el haz de excitación. Los corrimientos espectrales y la variación de intensidad en el máximo son dependientes de las condiciones experimentales para obtener el film.

La cinética de decaimiento de la luminiscencia del complejo sigue un modelo que ajusta con dos términos de tiempos de vida, lo cual está de acuerdo con lo observado por varios autores y que da cuenta de la heterogeneidad del film.

También se obtuvieron dos términos de Stern-Volmer en el ajuste de los gráficos de I⁰/I de medidas estacionarias para el quenching de luminiscencia del complejo de Rutenio incluido en el film por fenoles disueltos en solución acuosa.

A diferencia de los resultados obtenidos en un trabajo anterior¹ con films preparados por inmersión en la solución del sol, se observa - en el caso de los films obtenidos por centrifugación - una mayor eficiencia de quenching de luminiscencia del complejo por los fenoles disueltos en agua. Se trata de confirmar estos resultados preliminares y explicar las diferencia antes mencionada.

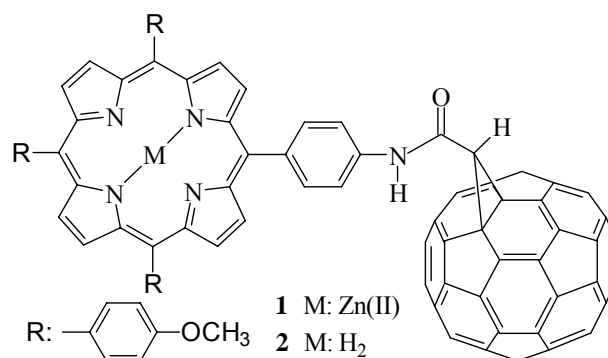
1.- S. López, A. Senz and H. E. Gsponer, J. Colloid Interface Sci. **246**, 122 (2002).

P12

SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF Zn(II)PORPHYRIN-C₆₀ DYAD WITH POTENTIAL USE IN SOLAR CELLS

M. E. Milanesio, M. Gervaldo, L. A. Otero, L. Sereno, J. J. Silber, E. N. Durantini
 Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto
 Agencia postal N° 3, 5800 Río Cuarto, Argentina, e-mail edurantini@exa.unrc.edu.ar

Zn (II)porphyrin-C₆₀ dyad **1** was synthesized by the coupling reaction between Zn(II) 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-tris(4-methoxyphenyl) porphyrin and 1,2-dihydro-1,2-methanofullerene [60]-61-carboxylic acid.¹ The electron-donor capacity of the porphyrin moiety in dyad **1** is enhanced by methoxy groups substitution on the macrocycle peripheries and complexation with Zn(II). Spectroscopic studies show only a very weak interaction between the chromophores in the grown state. The emission of the porphyrin moiety in dyad **1** is strongly quenched by the attached fullerene C₆₀ moiety. Thermodynamically, dyad **1** presents higher capacity to form photoinduced charge-separated state than the same dyad with free-base porphyrin **2**. This was confirmed by steady state photolysis in the presence of methyl viologen (MV²⁺) as electron acceptor and N,N,N',N'-tetramethyl-1,1'-naphthidine (TMN) as electron donor. Dyad **1** sensitizes tin dioxide (SnO₂) electrode and the generation of photoelectrical effect shows that a large photocurrent is generated for the dyad **1** in the region where C₆₀ is mainly responsible for the light absorption. An alternative photoelectric mechanism, other than direct electron injection from the excited porphyrin to SnO₂, could be occurring, probably involving a charge-separated state of dyad **1**.² These results indicate that dyad **1** shows interesting properties for possible application in artificial solar energy conversion devices.



1. M. E. Milanesio, M. Gervaldo, L. A. Otero, L. Sereno, J. J. Silber, E. N. Durantini, *J. Phys. Org. Chem.*, in press J-02-8, 2002.

2. F. Fungo, L. Otero, C. D. Borsarelli, E. N. Durantini, J. J. Silber, L. Sereno, *J. Phys. Chem. B*, 106, 4070, 2002.

P13

FLUORESCENCE QUENCHING OF COMPLEXES OF Eu(III) AND Tb(III) BY METAL TRANSITION CATIONS

B. C. Barja, M. Perec, P.F.Aramendía

INQUIMAE, DQIAyQF, Facultad de Ciencias Exactas, Univ. Buenos Aires.Ciudad Universitaria, Pab. 2, 1428 Buenos Aires. Argentina, ++54-1-4576-3341, barja@qi.fcen.uba.ar.

The steady state luminescence quenching of different complexes of Eu(III) and Tb(III) with Cu(II) and Co(II) were measured in aqueous solution. The emission decay of all the complexes are monoexponential. Their lifetimes (τ_0) cover the range of 0.1 - 1.5 ms (for Eu(III) aquo and $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ ^a, respectively), and 0.44 - 1.0 ms for Tb(III) aquo and $[\text{Tb}(\text{oda})_3]^{3-}$ ^b reflecting the efficiencies of the ligands to occupy the coordination sites of the metal coordination sphere to prevent the deactivation of the luminescence by the water molecules.

The charge of the complexes in solution was inferred from the difference in the decay times in D₂O compared to H₂O. From this difference, the number of water molecules in the first coordination sphere of the metal (q) can be calculated.

The quenching constants (k_Q , M⁻¹.s⁻¹) for Cu(II) obtained from the linear regression of the Stern Volmer plots show in all cases that the higher values are obtained as the charge of the lanthanide complex becomes more negative, indicating that a favorable electrostatic interaction between the complex and the metal quencher enhances the quenching process. ($k_Q = 2 \cdot 10^6$ for $[\text{Eu}(\text{crot})_3]^{3-}$ ^c and $5 \cdot 10^7$ for $[\text{Eu}(\text{oda})_3]^{3-}$). Only in the case of the $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ complex, the Stern Volmer plots were not linear, evidencing both dynamic and static quenching.

Among the transition metals studied, Cu(II) is the most efficient quencher of the luminescence of all the Eu(III) and Tb(III) complexes. The Stern Volmer constants for Co(II) are 4-5 fold lower than the corresponding values for Cu(II).

^a H₂DPA (2,6- pyridinedicarboxylic acid). ^b H₂oda (oxydiacetic acid). ^c Hcrot (crotonic acid)

P14**ESTADOS EXCITADOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS
BINUCLEARES DE Fe y Re.**

M. P. Juliarena, G. Ruiz, E. Wolcan, M. R. Féliz

INIFTA-Dto. Química-Fac. C. Exactas-UNLP- CC16 SUC4 – (1900) LA PLATA- ARGENTINA

54-221-425-7430 – FAX: 54-221-425-4642 – mpjulia@inifta.unlp.edu.ar

Se presentan los resultados obtenidos del estudio de la fotofísica y fotoquímica del complejo Ferroceno-CO₂-Re(CO)₂(fenantrolina) en solventes orgánicos.

En estudios previos¹ hemos observado la capacidad del grupo carboxilato para aislar dos cromóforos cuando estos están unidos a través de un puente -CO₂-. Por otra parte, es conocido que, en general, la presencia de ferroceno unido por otras vías conduce siempre a la desactivación no radiativa del cromóforo emisor. Sin embargo, en este caso dos estados excitados emisores han sido caracterizados a través de estudios estacionarios y resueltos en el tiempo de la emisión. Los notables efectos de la polaridad del solvente sobre la emisión indican que estamos en presencia de estados excitados de transferencia de carga.

En experimentos realizados fotolizando con un láser pulsado (354nm) se generan varias especies transientes cuya evolución es seguida por sus espectros de absorción. Realizando estos estudios en varios solventes y en mezclas de solventes es posible determinar la presencia de tres especies. Un par de ellas decaen con tiempos de vida coincidentes con los de las emisiones.

Experimentos de fotólisis estacionaria aportan información adicional que ayudaron a proponer una explicación para los resultados obtenidos basada en la presencia de dos estados excitados de transferencia de carga.

1) .E.Wolcan, G.Torchia, J.Tocho, O.E.Piro, P.Juliarena, G.Ruiz, M.R.Féliz. J.Chem.Soc.,Dalton Trans., 2002, 2194-2202.

P15

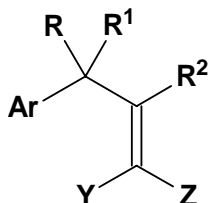
TRANSPOSICIÓN DI- π -METANO DE 1,1-DICIANO-3-ARILPROPENOS: COMPETICIÓN CON LA TRANSPOSICIÓN π -METANO Y OTROS PROCESOS FOTOQUÍMICOS.

A. B. B. Ferreira¹, F. A. Silva¹, R. M. Barros², I. J. N. Lopes², C. M. P. Cecchi³

¹ Professor, ² Estudiante de Iniciación Científica, ³ Estudiante de Pós-grad, Dep. de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil, 55-21-2682-1872

aureliof@ufrj.br

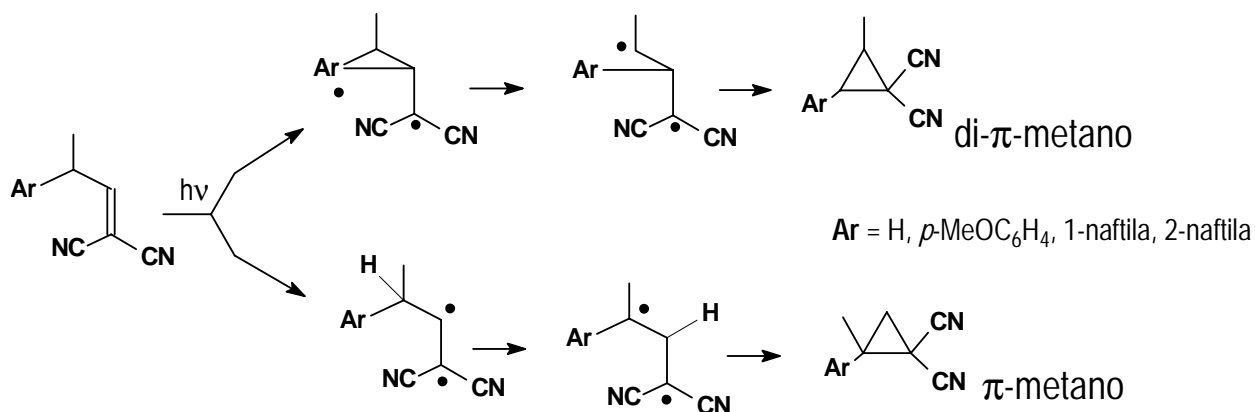
La fotoquímica de varias sustancias relacionadas a 1,1-diciano-3-fenilpropeno es discutida (1):



Ar = C₅H₅, *p*-MeC₆H₄, *p*-ClC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄, *p*-C₆H₄CN
 1-naftila, 2-naftila
 R, R¹, R² = H, Me, Et
 Y, Z = H, CN, CO₂R³

El foco de atención es la transposición di- π -metano (2) y la ocurrencia de la competición entre este y la formación de ciclopropano por migración del hidrógeno e ciclización (transposición π -metano, además de otros procesos, como isomerización *E-Z*), que ocurre en casos como los que se muestra abajo – algunos ya vistos (3) y otros inéditos.

Lo que se propone en la discusión, es que desactivación por transferencia de carga compete con la transposición d- π -m pero no afecta la eficacia de la π -m.



45

1. Ferreira, A.B.B. e Salisbury, K., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1978**, 995., **1982**, 25.
2. Zimmerman, H.E., en "*CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*", eds. Horspool, W.M. e Song P., CRC Press, New York, E.U.A., 1994, pág. 184.
3. Silva, F.A., Ferreira, A.B.B. e Neumann, M.G., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**, *10*, 375-80.

P16

FOTODEGRADACION DE 6-HIDROXIMETILPTERINA EN SOLUCIÓN ACUOSA.F. M. Cabrerizo¹, A. H. Thomas¹, R. Erra-Balsells² y A. L. Capparelli¹

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina. E-mail:

alcappa@dalton.quimica.unlp.edu.ar. Tel.: +54-221-4257430. fax: +54-221-242333.

² Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, 3o, Ciudad Universitaria, 1428-Buenos Aires. Argentina. Te: 4576-3346; Fax: 4576-3346; E-Mail: erra@quimor.qo.fcen.uba.ar

En el presente trabajo se discuten los resultados de experimentos de degradación fotoquímica sobre soluciones acuosas de 6-hidroximetilpterina. Las fotólisis fueron realizadas irradiando las soluciones con luz UV-A de 350 nm de pH 5.5 y 10.5 en las que la molécula presenta dos formas ácido-base diferentes. Las reacciones se estudiaron por espectrofotometría UV-VIS, cromatografía en capa delgada (TLC), cromatografía líquida de alta performance (HPLC) y medida electroquímica de O₂ disuelto.

El comportamiento fotoquímico de la 6-hidroximetilpterina depende fuertemente de las condiciones experimentales. En medio ácido y en ausencia de O₂ se genera un intermediario que en contacto con aire regenera al reactivo. Por otra parte en medio alcalino se detecta un compuesto con una banda ancha de absorción, con máximo en 480 nm. Bandas similares observadas en soluciones irradiadas de 6-formilpterina se han atribuido a las 6-acil-5,8-dihidropterinas^{1,2}, que en contacto con O₂ sufren deshidrogenación espontánea generando las 6-acilpterinas correspondientes.

Por otro lado, en los experimentos de fotólisis en presencia de O₂, se detectan 6-formilpterina y 6-carboxipterina como fotoproductos.

Se investigó la participación de ¹O₂ como intermediario de reacción mediante la realización de fotólisis en presencia de sequestradores selectivos (NaN₃) y de experimentos realizados en D₂O.

Los productos de fotólisis fueron analizados y aislados mediante TLC analítica y preparativa en placas de celulosa, empleando solución acuosa de CINH₄ 0.3% (p/v) como solvente de corrida.

P17**ESTUDIO FOTOQUIMICO DE DIFLUORODIOXIRANO, F₂CO₂**

K. L. Bierbrauer y G. A. Argüello

INFIQC. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria.
5000 Córdoba, Argentina. Tel/Fax: 00-54-351-4334169/4334188.

E-mail: karinab@fisquim.fcq.unc.edu.ar, gaac@fisquim.fcq.unc.edu.ar

El difluorodioxirano, F₂CO₂, es el único dioxirano conocido que puede ser aislado como sustancia pura y estabilizado térmicamente en fase gaseosa a temperatura ambiente; a diferencia de otros dioxiranos reportados, los cuales son inestables a 22°C y pueden ser aislados sólo en solución. Su estabilidad ha permitido estudiar las características espectroscópicas vibracionales y rotacionales y las características estructurales por medio de difracción electrónica.

El interés en el estudio de las reacciones de este dioxirano, reside en la posible formación de intermediarios; como los postulados en la pirólisis de CF₃O₂CF₃ y en la reacción de ³CF₂ + O₂ en presencia de alquenos. Esta última reacción también tendría importancia atmosférica al involucrar al radical CF₂ en la estratósfera.

Las reacciones conocidas de F₂CO₂, han sido llevadas a cabo en sistemas heterogéneos, utilizando halogenuros alcalinos como catalizadores. Sin embargo, nada se ha informado acerca de las reacciones fotoquímicas en fase homogénea. Este compuesto presenta absorción en el UV y parte de la región visible del espectro; de ahí que en este trabajo se presenten los primeros estudios en fase homogénea en presencia de diferentes gases presentes en la atmósfera como por ejemplo O₂, CO, NO y NO₂.

En la fotólisis de F₂CO₂ puro se ha observado la formación de CF₂O como único producto detectable en el infrarrojo. Cuando los ensayos se llevaron a cabo en presencia de O₂ y O₂/CO, también se observó CF₂O pero a una velocidad de conversión mayor. Cuando se agregaron NO o NO₂ al sistema, la reacción de descomposición es aún mayor que en presencia de O₂ y sin la necesidad de irradiación. En estos casos se observó la formación de nuevos productos además de CF₂O.

P18

**ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN FOTOQUÍMICA DE PERFLUOROMETIL OXALATO
CF₃OC(O)C(O)OCF₃.**

M. A. Burgos Paci y G. A. Argüello.

INFIQC - Departamento de Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. CP 5000. Ciudad Universitaria. Córdoba. ARGENTINA.

e-mail: mburgos@fisquim.fcq.unc.edu.ar, gaac@fisquim.fcq.unc.edu.ar

Se conoce el efecto nocivo de los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) en la capa de ozono. Como consecuencia se han propuesto reemplazantes tales como hidrofluorocarbonados (HFCs) e hidrofluoroéteres (HFEs) con propiedades similares y que por ser reactivos en la tropósfera se espera que no tengan efectos dañinos. Actualmente existe especial interés en el estudio de la degradación y de los productos generados por el efecto que puedan presentar a nivel troposférico. La degradación de CF₃OCH₃ conduce a la formación de CF₃OC(O)H en condiciones atmosféricas. Es posible a su vez que este formiato reaccione con radicales OH para formar radicales CF₃OCO que han sido también postulados como especie intermediaria formada en sistemas constituidos por radicales CF₃, O₂ y CO.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos en la descomposición fotoquímica del perfluorometil oxalato, CF₃OC(O)C(O)OCF₃ (PFMOx) sólo o en presencia de otros gases de interés atmosférico como O₂, CO y NO.

La fotólisis en estado puro conduce a la formación de CF₂O y perfluorometil carbonato, CF₃OC(O)OCF₃ (PFMC), como productos mayoritarios, que fueron encontrados ya por Aymonino et al. en la síntesis fotoquímica del PFMOx. El PFMC fue explicado de acuerdo a



En nuestro sistema, no intervienen radicales CF₃O; por lo que el mecanismo debería ser distinto.

La fotólisis en presencia de NO conduce a la formación de CF₂O y NO₂ como productos mayoritarios, encontrándose evidencia espectroscópica de nuevas especies que están siendo investigadas.

P19

FOTOQUÍMICA Y FOTOFÍSICA DEL IÓN URANILO EN PRESENCIA DE INDOLES Y SUS DERIVADOS.

M. G. Sarmiento, W. A. Massad, Gerardo A. Argüello
 INFIQC, Dpto de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas.
 Universidad Nacional de Córdoba (5000) Córdoba – Argentina. martins@fisquim.fcq.unc.edu.ar

La fotoquímica y fotofísica del ión uranilo (UO_2^{2+}) en solución ha sido extensamente estudiada en presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, en la actualidad, se ha incrementado el estudio de la interacción entre el estado excitado del ión UO_2^{2+} y compuestos de interés biológico, tales como bases del DNA, nucleótidos, nucleósidos, fosfolípidos, etc. Como una aproximación a sistemas más complejos, en el presente trabajo se estudió la interacción entre la especie excitada $^*\text{UO}_2^{2+}$ y derivados del núcleo indólico, considerando que este es el núcleo aromático presente en la molécula de triptofano.

A partir de gráficos de Stern-Volmer se estudió la interacción del $^*\text{UO}_2^{2+}$ con el indol y sus derivados monosustituídos en las posiciones 2, 3 o 5 (Q). Los datos fueron obtenidos principalmente a partir de mediciones de intensidad (I) y tiempo de vida (τ) de fluorescencia. Todas las experiencias se realizaron a temperatura ambiente y utilizando como medio H_3PO_4 1M.

Los resultados (I_0/I o τ_0/τ vs. [Q]) muestran que para ácido 2-indolcarboxílico, 3-aminoindol, 3-metilindol, 5-metilindol y ácido 5-indolcarboxílico se observa un proceso de quenching dinámico, mientras que para indol, 2-metilindol, 3-cianoindol, 5-aminoindol, 5-metoxiindol y 5-cianoindol ambas representaciones gráficas dieron pendientes diferentes. En algunos casos, los espectros de absorción de UO_2^{2+} y Q no fueron aditivos, lo que induce a pensar en la presencia de una asociación entre ambos.

A partir de medidas de tiempos de vida de fluorescencia se realizaron gráficos de $\log k_q$ vs. ΔG^0 . Los resultados obtenidos muestran que los sustratos estudiados siguen dos tendencias, las cuales están siendo analizadas en base a las teorías corrientes.

Agradecemos el apoyo económico para la realización de este trabajo a las siguientes instituciones: SECYT (UNC), ACC, ANPCYT y CONICET.

P20**PHOTO-FENTON REMEDIATION OF SILICONE-CONTAINING EFFLUENTS IN SOLAR PARABOLIC REACTORS: EFFECT OF OPERATIONAL CONDITIONS**A.C.S.C Teixeira ¹, R. Guardani ², C.A.O. Nascimento ³

Chemical Engineering Department, University of Sao Paulo

Av. Prof. Luciano Gualberto, travessa 3, 380 - Sao Paulo - Brazil - Fax: 55-11-3813-2380

e-mails: ¹ acscteix@usp.br; ² guardani@usp.br; ³ oller@usp.br

The conventional biological treatment of aqueous effluents containing aminosilicone emulsions is not efficient since the Si-O bond is resistant to enzymatic attack and thus microorganisms become encapsulated. The photo-Fenton reaction is considered a promising alternative, involving Fe^{2+} , H_2O_2 and UV-Vis radiation to produce highly reactive hydroxyl radicals (HO^*), which readily oxidize organic molecules [1]. The feasibility of this process for the degradation of aminosilicone-in-water emulsions in artificially-irradiated systems has been previously verified [2]. However, the use of solar light instead of artificial light would helpfully lower energetic costs in view of industrial application. In this work, the photo-Fenton degradation of aqueous emulsions containing silicone concentration lower than 1000 ppm was investigated. The experimental device consisted of a parabolic-through collector and a glass tube reactor. The degradation was monitored by chemical oxygen demand (COD) and light absorption spectrophotometry. The results indicate that the degradation process results in low molecular weight, water-soluble oligomers and methylsilanols, which can be readily oxidized to CO_2 and silicic acid. This results in a fast decrease of COD values. When $[\text{Fe}^{2+}]$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]$ are augmented, the decline in COD is noticeably accelerated. The COD vs. time data suggest that the solar driven Fenton oxidation is an effective treatment for silicone-in-water emulsions, with the measured degradation rates being similar to those obtained under artificial irradiation. Solar light can thus be used as a complementary or alternative light source.

1. Moraes, J.E.F.; Will, I.B.S.; Yu, J.; Teixeira, A.C.S.C.; Guardani, R. Photocatalytic degradation of phenol in water by the photo-Fenton process. Proceedings of the 3rd European Congress of Chemical Engineering (ECCE), Nuremberg, Germany, June 2001.
2. Teixeira, A.C.S.C.; Guardani, R.; Oshiro, P.N.; Nascimento, C.A.O. Degradation of silicone polymer by Fenton and photochemically enhanced Fenton reactions. Symposium on Updates in Photochemical Technologies, University of Karlsruhe, Germany, September 2001.

P21

FORMACIÓN DE ENLACES C-C EN LA FOTO-OXIDACIÓN DE AMINAS ALIFÁTICAS POR 2,3-DIHI-DRO-OXOISOAPORFINAS

J. R. De la Fuente*, V. Neira P., R. López, E. Sobarzo S., C. Jullian M., C. Saitz B.
 Depto. Química Orgánica y Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas,
 Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago1, Chile, Fono 56-2-6782880, Fax 56-2-6782868
 Email: jrfuente@ciq.uchile.cl

La formación de fotoproductos metaestables en la fotorreducción por aminas de compuestos heterocíclicos ha sido reportada para unos pocos sistemas que cumplen los requerimientos termodinámicos y cinéticos^{1,2}. En este trabajo reportamos la formación de productos semireducidos metaestables en la fotorreducción, por aminas terciarias, de 3-fenilquinoxalin-2-onas y 2,3-dihidro-oxoisoaporfinas. Estos fotoproductos que revierten térmicamente o en presencia de oxígeno al compuesto original, fueron caracterizados por espectroscopia UV-visible y ¹HNMR. Cálculos mecano-cuánticos semiempíricos, PM3 y ZINDO/S, reproducen con gran exactitud los espectros experimentales observados para los fotoproductos metaestables de ambos sistemas. Los mismos cálculos permiten estimar la cascada de energía del proceso por el cual se forman, que involucra la transferencia de electrón desde la amina al triplete excitado del heterociclo, seguido por la transferencia de protón y un segundo electrón. De los cálculos realizados se puede estimar la capacidad de almacenamiento de energía de los sistemas estudiados, que alcanza al 36% del total de energía absorbida para el sistema N-metil-3-fenilquinoxalin-2-ona/TEA.

En la fotorreducción de ambos tipos de compuestos se detecta por ¹H-NMR la formación de pequeñas cantidades de acetaldehído, sin embargo cuando la fotorreducción se realiza en presencia de 2,3-dihidro-oxoisoaporfinas, se encuentra 1,3-butadieneil-dietilamina como producto principal de oxidación de la amina. Este producto se forma con rendimientos cuánticos apreciables independientemente de la oxoisoaporfina usada. Las conformaciones de mínima energía calculadas usando el método PM3 para los fotoproductos e intermediarios ofrece una posible interpretación para la formación de la 1,3-butadieneil-dietilamina.

- 1) J. R. De la Fuente*, A. Cañete, A. Zanocco, C. Saitz, C. Jullian, J. Org. Chem., 2000, **65**, 7949-7958.
- 2) J. R. De la Fuente*, A. Cañete, C. Saitz, C. Jullian, J. Phys Chem. A, 2002, **106**(31), 7113-7120.

Agradecimientos: Se agradece el financiamiento de este trabajo al Proyecto Facultad-CEPEDEQ, Eduardo Sobarzo S. agradece a Fundación Andes y a FONDECYT por el proyecto de doctorado N° 2010056

P22

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FOTOFÍSICO Y FOTOQUÍMICO DE ARIL
NAFTOXAZINONAS EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE AMINAS**A L. Zanocco, L. Valle M., Á. F. Cañete

Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Depto de Química Orgánica y Físicoquímica, Casilla 233, Santiago 1, Chile.

En este trabajo se reporta sobre las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de una serie de naftoxazinonas sustituidas con grupos dadores de electrones en el anillo aromático. Los espectros de absorción son poco sensibles a la polaridad del solvente, mientras que los espectros de emisión muestran un significativo corrimiento hacia el rojo en solventes polares, resultado indicativo de un estado excitado más polar. Los espectros de absorción y emisión de naftoxazinona derivados en un mismo solvente muestran un pequeño recubrimiento y un significativo corrimiento Stokes, el que aumenta con la polaridad del solvente. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia, cercanos a 0,5 y los tiempos de vida de fluorescencia cercanos a los 5 ns, posibilitan el uso de estos compuestos como colorantes fluorescentes. Los compuestos estudiados generan oxígeno molecular singulete con eficiencias relativamente bajas. Las naftoxazinonas irradiadas con luz de 366 nm, generan a tiempos largos de irradiación un único fotoproducto correspondiente al oxazol derivado. La irradiación en presencia de aminas mostró un notable aumento de la fotodescomposición, que en estas condiciones, llega a ser casi 100 veces mayor. Los fotoproductos formados en presencia de amina corresponden al oxazol y la oxazolina derivados de la oxazinona precursora. Se encontró que la formación de la oxazolina procede vía un intermediario dihidro-oxazinónico que presumiblemente proviene de la fotorreducción del estado triplete del compuesto de partida. La fotodecarbonilación de este intermediario conduce a los productos de reacción. Se propone un mecanismo de reacción, compatible con los resultados observados.

Referencias

T. H. Koch, J. A. Olesen, J. de Niro, *J. Org. Chem.* 40(1), 14-19, 1975.
T. Nishio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 565, 1990.

Agradecimientos

Al Centro de Estudios para el Desarrollo de la Química (CEPEDEQ) Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.

P23**PHOTOREDUCTION OF 4-SUBSTITUTED NITRO BENZENES**E. Norambuena¹, C. Olea-Azar², A.M. Rufs³, and M.V. Encinas³

¹Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación, Casilla 147, Correo Central, Santiago, Chile, enorambu@unce.cl. ²Facultad de Ciencias Químicas y Farmaceuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile. ³Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago, Santiago, Chile.

Among high reducible compounds are nitrobenzenes. In spite of the numerous works reported on the electrochemical reduction of these compounds there are only few studies on the photochemical reduction. The later processes have the advantage to get neutral radicals whose use is widely known. In this work we studied the photochemical and electrochemical reduction reactions of several nitrobenzenes substituted in the position 4.

The photochemical reduction was studied using aliphatic amines as electron donor. The transient formed in the photolysis of these compounds were analyzed by ESR spectroscopy. These studies shown that the observed transients are highly dependent on the nature of the substituent in the position 4. Electron-donor substituted compounds gave the neutral protonated radical. The yield of these radicals is well correlated with the redox potential determined from cuasi-reversible cathodic wave corresponding to one electron. Electron-acceptor substituents showed the radical anion centered at the nitro group. These results are explained in terms of the electron transfer from the amine to the triplet excited state of the nitro compound, giving a charge transfer intermediate. The decomposition of this intermediate leads to free ion radicals and the neutral radicals produced by the proton transfer from the amine.

The photoreduction reaction by amines is only efficient with electron-donor substituted nitrobenzenes. This suggest that the photoreaction takes place from the neutral radicals. Studies of methyl methacrylate photopolymerization rate showed similar results. Only electron-donor substituted nitrocompounds in the presence of triethylamine were efficient photoinitiators.

Acknowledgements. This work was supported by DIUMCE (Dirección de Investigaciones Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación) grant # 1072002.

P24**OBTENCIÓN DIRECTA DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE COBRE AMORFO, MEDIANTE UN METODO NETAMENTE FOTOQUIMICO**M. Tejos¹, G. Buono-Core²¹Facultad de Ciencias de la U. de Valparaíso, Av. Gran Bretaña 1111, Valparaíso, Chile²Instituto de Química, U. Católica de Valparaíso, Av. Brasil 2950, Valparaíso, Chilemarisol.tejos@uv.cl

Los sulfuros de cobre han sido ampliamente estudiados por formar estructuras complejas, debido a la presencia de mezclas de átomos de cobre con diferentes estados de valencias en una misma fase. Tal característica es la responsable de interesantes propiedades físicas como una alta conductividad eléctrica. Si este material además posee dimensiones nanométricas, se genera una nueva clase de materiales con interesantes propiedades ópticas y electrónicas, las que son dominadas por el confinamiento espacial de las excitaciones, que son las que determinan el nuevo comportamiento del material.

Una de las técnicas viables para la deposición de películas utilizadas hoy en día, son los procesos fotoasistidos, en los cuales la luz puede ser utilizada como fuente localizada de energía. Continuando con el estudio relacionado con la obtención de sustratos catalíticos nanoestructurados, se han obtenido películas delgadas y amorfas de CuS, mediante un método netamente fotoquímico, de simple manejo, bajo costo, el cual se lleva cabo a temperatura ambiente¹. El método consiste en la irradiación directa con luz UV (254nm) de una película precursora uniforme y amorfa del complejo $\text{Cu}[(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CSS}]_2$, que se ha depositado previamente, mediante la técnica de spin-coating. El análisis Auger del producto de la fotólisis UV de una película del complejo antes mencionado muestra claramente la presencia de sulfuro a 150 eV como también a 906 la presencia del ion cobre, puesto que el Cu(0) aparece a 920 eV.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Javier Palomares, del Centro de Ciencias de los Materiales de Madrid, por los análisis Auger

Referencias

M. Tejos^{*}, R. Schrebler, F. R. Díaz, M.A. del Valle, Thin Solid Films 409(2002)172-177.

P25

FLUORESCENCE IN LEAVES DURING SENESCENCE CORRECTION MODELS FOR REABSORPTION PROCESSESS. Klinke and M. G. Lagorio.

INQUIMAE/ Dpto. de Química Inorgánica, Analítica y Qca. Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria. Pabellón II, 1er piso, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina. mgl@q1.fcen.uba.ar

Nowadays, there is an increasing requirement for environmental control of vegetation using fast, non-destructive methods of analysis. Optical methods based in reflectance and fluorescence determinations on leaves are good candidates to achieve this goal. Variations in fluorescence intensities appear as a consequence of stress and damage-induced changes in chlorophyll concentrations in leaves. Ratios of fluorescence intensities in leaves are preferred as monitor parameters over emission intensities themselves, because they become independent of excitation light intensity and instrumental factors.

In the present manuscript, emission was studied for leaves from *Laurus nobilis* and from *ficus benjamina* as a function of storage time after being taken out from their plants. The processes that take place in senescing leaves are analogous to those occurring when a plant is submitted to stress conditions (pollution, herbicides, etc.). In this way, the results coming from the optical information during leaves senescence may be a useful tool to correlate with plant health.

However, a precise knowledge of the information contained in these ratios is needed for their correct use in practical application. Fluorescence reabsorption in leaves is a very important process that may lead to artifacts and erroneous conclusions on analyzing fluorescence ratios. In this paper fluorescence ratios as a function of leaves senescence are presented with and without correction for luminescence reabsorption and their differences are discussed. The model used here to account for light reabsorption is that proposed by Lagorio et al.¹ for solid samples. The results are compared with another correction method developed by A. Gitelson et al.² in literature.

1. M. G. Lagorio, L. E. Dicelio, M. I. Litter and E. San Román, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (3), 1998, 419-425.
2. A. A. Gitelson, C. Buschman and H. K. Lichtenthaler, *J. Plant. Physiol.*, 152, 1998, 283-296.

P26

FOTODEPOSICION DE PELICULAS DELGADAS DE SnO₂ DOPADO CON PLATINO Y PALADIO A PARTIR DE COMPLEJOS PRECURSORES β DICETONATOS.G. E. Buono-Core¹, G. Cabello¹, H. Espinosa¹, M. Tejos² y R. H. Hill³¹ Instituto de Química, Universidad Católica de Valparaíso (Chile)² Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso (Chile)³ Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, B.C. V5A 1S6 (Canada)

En los últimos años los sensores semiconductores de SnO₂ han sido objeto de numerosas investigaciones en el desarrollo de dispositivos para ser utilizados en la detección de bajas concentraciones de especies gaseosas, con énfasis en el monitoreo de gases combustibles como hidrógeno e hidrocarburos, o la presencia de gases tóxicos como CO. Sin embargo los sensores de SnO₂ presentan una pobre selectividad. Por ejemplo, en la respuesta comparativa frente a distintos gases reductores, se requiere aumentar la selectividad de estos dispositivos, y los esfuerzos apuntan hacia la oxidación catalítica de estos gases. Los catalizadores más usados con estos propósitos son metales nobles como Paladio y Platino.

En años recientes hemos desarrollado un novedoso método fotoquímico en la deposición de variados metales y óxidos metálicos.

En el presente trabajo hemos diseñado complejos β-dicetonatos de Sn, Pd y Pt como complejos precursores para la deposición fotoquímica de películas delgadas de SnO₂ dopado con Paladio y Platino.

La fotoreactividad de estos complejos permite la fotoextrusión de los ligandos dejando los productos inorgánicos sobre la superficie de un sustrato en estado de película delgada (thin films). La morfología y microestructura de los depósitos obtenidos han sido caracterizados por análisis SEM y AFM, y su composición mediante XPS y XRD.

La propuesta de este trabajo se basa en la aplicación de una metodología fotoquímica como una alternativa en el diseño de óxidos metálicos de Sn y su potencial uso como sensor en la detección de gases.

Agradecimientos: a FONDECYT (Proyecto 1010390); G. Cabello agradece al Programa MECESUP por beca de doctorado.

P27

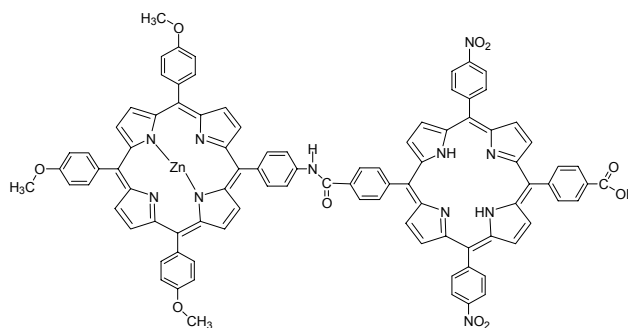
PHOTOSENSITIZATION OF THIN SnO₂ NANOCRYSTALLINE SEMICONDUCTOR FILM ELECTRODES WITH ELECTRON DONOR-ACCEPTOR METALLODIPORPHYRIN DYAD

M. Gervaldo, M.E. Milanesio, L. Otero, E.N. Durantini, J.J. Silber, and L.E. Sereno

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Río Cuarto
 Agencia Postal 3, (5800) Río Cuarto, ARGENTINA, FAX +54 358 4676233, lotero@exa.unrc.edu.ar

One approach to mimic the photosynthetic energy conversion system in nature is the use of complex synthetic molecular arrays containing chromophores, electron donors and electron acceptors linked by covalent and non covalent bonds. The energy stored in these systems as a photoinduced intramolecular charge separation state can be converted in electric work through an external circuit in a suitable photoelectrochemical cell. In this work an electron donor-acceptor porphyrin dyad (**ZnP-P**) was synthesized by linking an electron acceptor porphyrin; 5,15-bis(4-carboxyphenyl)-10,20-bis(4-nitrophenyl) porphyrin (**P**), and an electron donor porphyrin; Zn(II) 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-tris(4-methoxyphenyl) porphyrin (**ZnP**) by amide bond. On the other hand, **ZnP-P** dyad bears a remnant carboxylic acid group on the **P** moiety. This group was conveniently located in the electron-withdrawing porphyrin moiety to benefit the orientation of the **ZnP-P** dyad on the basic semiconductor oxide electrode, in order to produce efficient charge injection and to keep the photooxidized porphyrin moiety away from the photoinjected electrons.

ZnP-P/SnO₂ nanocrystalline semiconductor film electrodes show higher spectral sensitized photocurrent quantum yield compared to the electrodes sensitized with both **ZnP** and **P** monomers. Fluorescence analysis of dyad and the **P** moiety adsorbed on both SnO₂ and SiO₂ shows that the charge injection yield (Φ_{inj}) from the excited dye to the SnO₂ semiconductor in both dyes are similar. Thus photocurrent enhancement is interpreted in terms of intramolecular electron transfer and preferential spatial orientation of the dyad on the tin oxide surface that preclude back electron transfer.



Dyad Zn P-P

P28**INTERACTION OF EXCITED STATES OF PHENOXAZIN-3-ONE DYES WITH AMINO ACIDS AND NUCLEIC ACID BASES.**L. Villegas¹, S. Bertolotti², C.M. Previtali², M.V. Encinas¹¹ Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Chile. ² Departamento de Facultad Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina.

Resazurin is a phenoxazin-3-one dye widely used for the study of biological systems. In many of these uses the resazurin is reduced to resorufin, changing its color from blue to pink. This process is due to the deoxygenation of the N-oxide. Previous photophysical studies of these dyes showed that they are in their anionic form at pH above 7.5 and the photodeoxygenation of the N-oxide in the presence of amines occurs efficiently from the triplet state.

In this work we have investigated the interaction of the excited states of these dyes with several compounds of biological interest such as amino acids, nucleic acid bases.

Resazurin and resorufin singlet excited states are quenched by amino acids and nucleotides. The deactivation by tryptophan and nucleotides occurs by both static and dynamic quenching. With these compounds the ground state complex was formed and the association constants were evaluated from the absorption spectra changes. Amino acids of higher ionization potential lead exclusively to dynamic quenching, with quenching rate constants lower than the diffusion control.

Laser flash photolysis experiments of dyes in aqueous solution at pH > 7.5 allowed to characterize the triplet of the anionic form of dyes, which is quenched by protons leading to a species with very low absorption in the region 300-360 and 640-750. The triplet state of the anionic form is quenched by amino acids of low ionization potential, the quenching by tryptophan is diffusion controlled and decreases 100 times for tyrosine. In both cases was formed the radical anion of dyes.

The photodeoxygenation of the N-oxide resazurin in the presence of quenchers was studied. Amino acids with –SH group lead to the deoxygenation of the dye, even in dark. Deoxygenation in the presence of Trp and guanosine is much lower and occurs only catalyzed by light.

Acknowledgements. This work was supported by FONDECYT # 1000747.

P29**SENSITISED PHOTOOXIDATION OF TYRONINE HORMONES**

Sandra Miskoski¹, Arnaldo T. Soltermann¹, Patricia G. Molina¹, Germán Günther², Antonio L. Zanocco² and Norman García¹. *e-mail*: ngarcia@exa.unrc.edu.ar

1- Dto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. 5800 Río Cuarto. Argentina.

2- Dto. de Química Física y Orgánica. Fac. de Química y Cs. Farmacéuticas. Universidad de Chile. Casilla 233, Santiago, Chile.

The dye-sensitized photooxidation of gland hormones of tyronine family and structurally related compounds (Tyronine, 3,5-diiodotyronine, 3,3',5-triiodotyronine and 3,3',5,5'-tetraiodotyronine or Tyroxine) was studied. The reaction mechanism includes a complex picture of competitive interactions that include the triplet excited state of the dye (Rose Bengal), singlet molecular oxygen ($O_2(^1\Delta_g)$)-mediated and superoxide ion-mediated reactions. Rate constants for interaction with the excited triplet dye, attributed to an electron transfer process, are in the order of 10^8 - 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ depending on the dye and the particular substrate.

The photosensitization employing Perinaphthenone follows a pure Type II ($O_2(^1\Delta_g)$)-mediated mechanism. The presence of the phenolic group in Tyrosine, Tyronine and iodinated derivatives dominates the kinetic of photooxidation of these compounds. Solvent polarity, pH effects, and the increase of the overall $O_2(^1\Delta_g)$ quenching rate constants (in the order of 10^7 - 10^8 $M^{-1}s^{-1}$) with the increase of the half wave oxidation potential of the substrates with is compatible a mechanism involving a polar encounter complex, possibly mediated by a charge-transfer interaction. The reactive rates constants, k_t , and the k_r/k_t values -the latter in the range of 0.7 to 0.06 - behave in an opposite fashion than the overall rate constants, with regard to solvent polarity and oxidation potentials. This apparent inconsistency was interpreted on the basis of an internal heavy atom effect, favouring the intersystem crossing deactivation route within the encounter complex with the concomitant reduction of effective photooxidation.

P30**DESACTIVACION DE LA FLUORESCENCIA INTRINSECA DE LA ALBUMINA DE SUERO DE BOVINO POR IONES ALQUILPIRIDINIO**

E. Abuin, E. Lissi y X. Díaz

Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología. Casilla 40-Correo 33. Santiago-Chile. Teléfono: 56-2-6812575. Fax: 56-2-6812108. E-mail: eabuin@lauca.usach.cl

Iones alquilpiridinio desactivan eficientemente la fluorescencia proveniente de los residuos de triptofano (Trp) de la albumina de suero de bovino (ASB), así como también de los Trp incorporados en un dipéptido formado por alanina y triptofano (Ala-Trp). La constante de Stern-Volmer (K_{SV}) para la desactivación de la fluorescencia del dipéptido tiene un valor de 730 M^{-1} en solución acuosa, independientemente de la longitud de la cadena alquílica del desactivante (octil, dodecil, hexadecil). Por el contrario, la desactivación de la fluorescencia de la ASB es fuertemente dependiente del largo de la cadena alquílica del desactivante. Iones octilpiridinio presentan un comportamiento normal con valores de K_{SV} de 310 M^{-1} y 280 M^{-1} en solución acuosa y en presencia de urea 8M, respectivamente. Estos valores son independientes de la concentración de proteína. Los iones dodecilpiridinio y hexadecilpiridinio son desactivantes más eficientes. Los gráficos de Stern-Volmer presentan curvatura ascendente, la eficiencia de la desactivación disminuye cuando aumenta la concentración de la proteína y es considerablemente reducida en presencia de urea (en menor grado también en presencia de sales). Estos resultados son explicados en términos de una desactivación estática de la fluorescencia de los Trp por parte de los iones alquilpiridinio adsorbidos sobre la proteína. A partir de la dependencia de la eficiencia de desactivación con la concentración de ASB se obtiene la constante de asociación proteína/alquilpiridinio. Los valores obtenidos indican que la asociación está dominada por efectos hidrofóbicos siendo menor la importancia de interacciones electrostáticas.

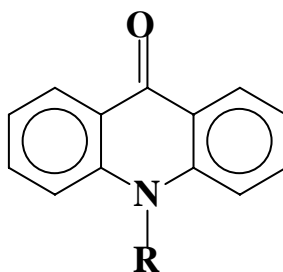
Agradecimientos Los autores agradecen a Dicyt (USACH) y a Fondecyt (Proyecto #1010148) el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo.

P31

THE COMPLEX BETWEEN 9-(n-DECANYL)-ACRIDONE AND BOVINE SERUM ALBUMIN. 2. WHAT DO FLUORESCENCE PROBES PROBE?

C. N. Lunardi^a, A. C. Tedesco^{a,*}, T. L. Kurth^b and J. M. Brinn^{c,*}

- a) Departamento de Química, FFCLRP-USP, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, S. P., Brasil. <cnl98@yahoo.com>, <tedesco@ffclrp.usp.br>
 b) Department of Chemistry, Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Evanston, Ill., 60208, USA. <t-kurth@mercury.chem.northwestern.edu>
 c) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C. P. 68.563, Ilha do Fundão, 21.941-970, Rio de Janeiro, R.J., Brasil <irabrinn@iq.ufrj.br>



9-(n-decanyl)-acridone (R = n-C₁₀H₂₁)

Factor analysis indicates that the fluorescence spectrum of 9-(n-decanyl)-acridone (NDA), when bound to Bovine Serum Albumin (BSA), can be described quite adequately as the sum of two spectra, attributed to a “free” and a “bound” species. Kinetic evidence indicates that the system does not retain the same equilibrium distribution, between “bound” and “free” NDA, that was present before electronic excitation. The system does not attain a position of equilibrium during the duration of the excited singlet state. This permits the determination of the excited state rate constants for binding ($4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and unbinding ($3.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) of the probe on BSA, as well as the decay constants for the bound ($1.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) and free ($6.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) forms of NDA. The kinetic equilibrium constant thus calculated ($1.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$) compares quite well to the previously reported ($1.56 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$) that was calculated from a Scatchard plot, which assumes that the fluorescence intensities reflect an equilibrium position. If the small difference between the spectroscopic and kinetic equilibrium constants is real, it indicates that there is less binding in the first excited singlet state than the ground state of the probe, which would indicate that Lewis acid sites on the protein are responsible for the binding.

P32**IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE FOTOOXIDACIÓN DEL β -CAROTENO**M. A. Nazareno,¹ G. Günther,² A. Zanocco²

¹Instituto de Ciencias Químicas, FAA, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Av. Belgrano (S) 1912, Santiago del Estero, Argentina. Tel 54-385-4509583. FAX: 54-385-4509585 Email: sotesir@arnet.com.ar

²Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile. Santiago, Chile.

Los carotenoides, una familia de pigmentos ampliamente distribuidos en la naturaleza, presentan una larga cadena de dobles enlaces conjugados por lo que son altamente reactivos hacia agentes oxidantes y, por consiguiente, pueden ser rápidamente degradados. Entre las interacciones de los carotenoides con especies reactivas de oxígeno, la desactivación del oxígeno singulete ha sido extensamente estudiada y documentada. Los carotenoides pueden desactivarlo a través de un eficiente proceso físico de transferencia de energía o bien atraparlo a través de un proceso químico en el cual se generan productos de oxidación. Si bien, esto es conocido desde hace varias décadas se han encontrado en la literatura importantes discrepancias y controversias ya que los productos formados durante dicha reacción química no han sido identificados apropiadamente ni el mecanismo de su formación debidamente establecido.

Entre los carotenoides, el β -caroteno presenta elementales funciones fisiológicas y nutricionales y cumple un rol en el tratamiento de una enfermedad de la piel inducida por luz (erythropoetic protoporphyria). El objetivo de este trabajo fue estudiar la reacción de fotooxidación del β -caroteno y caracterizar los productos generados en este proceso. Esta identificación es importante por la potencial actividad fisiológica de estos productos formados durante la acción de los carotenoides como antioxidantes y también como factor clave para elucidar los mecanismos relacionados con la actividad antioxidante de este grupo de pigmentos.

La reacción de oxidación del β -caroteno fotosensibilizada con rosa de bengala fue analizada por HPLC-DAD, espectrofotometría UV-Vis, y HPLC-MS. Los productos mayoritarios fueron aislados por HPLC de fase reversa para su identificación por Resonancia Magnética Nuclear.

La fotooxidación exhaustiva del β -caroteno produjo una serie de aductos con la incorporación de 1, 2, 4 y 6 átomos de oxígeno manteniendo la estructura de 40 átomos de carbono mientras que los cambios espectrales indican que el cromóforo sufrió acortamientos progresivos en el número de sus dobles enlaces conjugados. En las condiciones experimentales, no se observó la formación de apocarotenales. Estos aldehidos formado por fragmentaciones en la estructura C40 son los productos comúnmente observados por autooxidación (interacción con oxígeno en su estado triplete basal) o en oxidaciones mediadas por radicales peroxilo.

P33**PHOTODYNAMIC EFFECTS OF 5-ALA AND ITS DERIVATIVES ON B-16 CELL LINE**F. C. B. Vena¹, R. F. Turchiello¹, J. Blais², A. C. Tedesco¹¹ Depart. de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, Brazil,² LPBC, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

Photodynamic Therapy (PDT) is an investigative treatment modality for malignant tumours based on the photoinduced destruction of the tumour after application of a photosensitizer compounds, following by the illumination with the appropriated visible-light in the presence of molecular oxygen leading to a tissue oxidation process. The use of 5-aminolevulinic acid (5-ALA) as a precursor for Protoporphyrin IX (PpIX) production for PDT became in the last years a promise therapy for different kinds of skin cancer. 5-ALA is a prodrug that can be converted by the heme biosynthetic pathway into PpIX, an effective photosensitizer. However, studies with topically applied 5-ALA have revealed that it shows a poor ability to diffuse through the skin structure because of its low lipophilicity. As consequence, high doses of 5-ALA should be administered in order to reach clinically relevant levels of PpIX. A possible solution to this problem is the use of 5-ALA derivatives. More lipophilic 5-ALA prodrugs are expected to have better diffusing properties and pass the stratum corneum barrier more easily than 5-ALA. In the present work, 5-ALA esters derivatives h-ALA (hexylester) and o-ALA (octylester) were synthesized at the carboxylic acid site and the potential induction of PpIX production *in vitro* cellular system (B-16) was compared with the effectiveness of 5-ALA. From the dose dependency results of PpIX production, the maximum level of PpIX induced after four hours of incubation in B-16 cells by 5-ALA, h-ALA and o-ALA was reached at the optimal concentration: 0.3, 0.075 and 0.1 mM, respectively. The results indicated that comparable PpIX fluorescence intensity was achieved by using remarkable lower doses of the derivatives, 3 to 4 folds less concentrated when compared with 5-ALA. Similar results of PpIX production in B-16 cells were obtained with 5-ALA, h-ALA and o-ALA, at the respective optimal concentration, based in the total amount of protein quantification. Furthermore, phototoxicity induced by 5-ALA and its esters were evaluated by MTT assay. The irradiation of B-16 cell line using a 636nm light isolated from a Nd-YAG/OPO laser setup showed reduced cell viability with increasing light doses: 3, 5, 10 and 15 J/cm². The cellular viability for the derivatives showed the same behavior detected by 5-ALA, but with much lower drug concentration. In conclusion, our study suggest that h-ALA and o-ALA improved intracellular PpIX formation when compared with 5-ALA in B16 cells with a reduced ALA esters concentration what should enable diagnosis and treatment of skin cancer with lower doses expanding the clinical applications with reduced effective cost. Supported by FAPESP.

P34

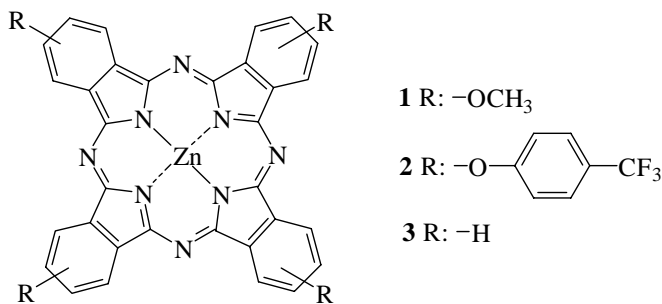
Zn(II) PHTHALOCYANINE DERIVATIVES AS POTENTIAL PHOTOTHERAPEUTIC AGENTS

Andrea V. Casagrande¹, Claudio D. Borsarelli², Edgardo N. Durantini¹

¹Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Agencia Postal N° 3, 5800 Río Cuarto, Argentina, e-mail edurantini@exa.unrc.edu.ar

²Instituto de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Santiago del Estero, Argentina.

One of the more recent and promising application of phthalocyanines in medicine is in the detection and cure of tumor by photodynamic therapy (PDT).¹ In the present work, Zn(II) phthalocyanines **1** and **2**, containing either four methoxy or trifluoromethylbenzoxy substituents, have been synthesized by a two-step procedure starting from 4-nitrophthalonitrile. These compounds are essentially nonaggregated in several organic solvents as demonstrated by the absorption and fluorescence spectroscopy. The photophysical and photochemical properties of phthalocyanines **1** and **2** were evaluated and compared with Zn(II) phthalocyanine **3** in tetrahydrofuran. The singlet molecular oxygen, $O_2(^1\Delta_g)$, productions for **1** and **2** are close to that of **3**. The photodynamic activity was analyzed using 9,10-dimethylantracene (DMA) as actinometer. The amino acid L-tryptophan (Trp) and the guanosine 5'-monophosphate (GMP) was used as biological substrate to analyze the $O_2(^1\Delta_g)$ -mediated photooxidation. The observed rate constants for Trp photooxidation (k_{obs}^{Trp}) were proportional to the sensitizer $O_2(^1\Delta_g)$ production. A value of $\sim 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ was found for the second order rate constant of Trp (k_r^{Trp}) in this system. Under anaerobic medium, these phthalocyanines decompose in the order **2**>**1**>**3**. The photodynamic effect of these phthalocyanine derivatives mainly differs in the photobleaching rate, which can be an advantage in PDT treatments.



1. A. Weitemeyer, H. Kliesch, U. Michelsen, A. Hirth and D. Wöhrle, in *Photodynamic Tumor Therapy, 2nd and 3rd Generation Photosensitizers*, Chapter 2.6: *Unsymmetrically Substituted Porphyrazines*, ed. J. G. Moser, Harwood Academic Publishers, Amsterdam, 1998.

P35

SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE UN NUEVO N-ALQUILFTALOCIANINATO DE ZINC (II) HIDROSOLUBLE COMO POTENCIAL FOTOSENSIBILIZADOR PARA PDTC. A. Strassert^{1,2}; M. E. Rodríguez^{1,2}; L. E. Dixelio²; J. Awruch¹¹Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UBA. Junín 956. 1113 Buenos Aires. jawruch@ffyb.uba.ar.²INQUIMAE. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA. Pabellón II – Ciudad Universitaria. 1428 Buenos Aires. led@qi.fcen.uba.ar. Argentina.

En este trabajo presentamos una nueva ftalocianina N-alkil sustituida: 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(3-aminopropiloxi)ftalocianinato zinc (II), así como sus propiedades fotofísicas en solución acuosa, constituyendo un fotosensibilizador relevante para terapia fotodinámica (1,2).

Los estudios realizados en solución acuosa a concentraciones en el rango de 10^{-4} M a 10^{-6} M mostraron que el colorante se encuentra fuertemente agregado. La agregación se manifiesta también en el bajo rendimiento cuántico de fluorescencia ($\phi_F = 0,015$) que presenta a las concentraciones mencionadas, que corresponde a un 5% del ϕ_F del monómero de ftalocianinas de zinc en solución (3).

Se presentan los espectros de monómero y dímero calculados por deconvolución de los espectros de absorbancia, mediante un método de regresión no lineal.

Referencias:

- 1-Fernández, D.A., Dixelio, L.E., Awruch, J. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32, 519-522.
- 2-Rodríguez, M.E., Strassert, C.A., Dixelio, L.E., Awruch, J. *J. Heterocyclic Chem.*, 2001, 38, 387-389.
- 3-Fernández, D.A., Awruch, J., Dixelio, L.E. *Photochem. Photobiol.*, 1996, 63, 784-792.

Agradecimientos:

Sra. J.A. Valdez, por su asistencia en cromatografía.
 CONICET (PIP 98/665). UBACyT (TB-032). ANPCyT (PICT 06-03613, BID 802/ OC-AR).
 Argentina.

P36

COMPARACION DE LA EFICIENCIA FOTOQUIMICA DE DOS SENSIBILIZADORES ENDOGENOS PRESENTES EN EL LENTE OCULAR UTILIZANDO EL AMINOACIDO TRIPTOFANO COMO EL BLANCO DE LOS FOTOPROCESOS

G. Saavedra, V. Tartakowsky, P. Pizarro y E. Silva

Facultad de Química, P.U.C., Laboratorio de Química Biológica, Casilla 306 Correo 22, Santiago, Chile. Fono 56-2-686-4395, Fax 56-2-686-4744, e-mail esilva@puc.cl

Soluciones de ascorbato solo y en la presencia de (i) CuSO_4 , (ii) lisina y (iii) CuSO_4 /lisina fueron incubadas durante 19 días a temperatura ambiente. Durante ese tiempo se les estudió a cada una de las soluciones el decrecimiento de la absorbancia del ascorbato a los 266 nm y la aparición de cromóforos en la región UVA con propiedades fluorescentes ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$). La descomposición del ascorbato fue mayor en aquellas soluciones que contenían cobre independientemente de la presencia o ausencia de lisina. El incremento de la emisión fluorescente fue significativamente mayor en aquellas soluciones que contenían lisina. En la presencia del metal de transición la descomposición del ascorbato fue más eficiente, pero la emisión fluorescente de los productos fue menor. El incremento de la emisión de fluoróforos en la presencia de lisina es un indicador de la generación de productos finales de glicación avanzados (AGEs) durante la incubación. Los AGEs obtenidos después de la incubación del ascorbato en la presencia de lisina, con o sin CuSO_4 , fueron empleados como sensibilizadores ($\lambda = 367 \text{ nm}$) para estudiar su eficiencia en la fotooxidación sensibilizada del triptófano (Trp). El rendimiento cuántico para la fotoconversión del Trp fue mayor cuando los AGEs utilizados como fotosensibilizadores fueron obtenidos incubando ascorbato y lisina en comparación con aquel obtenido al incubar ascorbato, lisina y CuSO_4 . Este resultado está indicando que la descomposición del ascorbato en presencia de Cu es más eficiente pero que los productos de descomposición obtenidos son diferentes y por lo tanto poseen distintas capacidades glicantes de los grupos amino de la lisina. Cuando soluciones de riboflavina, preparadas en el momento o previamente incubadas durante 19 días, fueron utilizadas como sensibilizadores, se obtuvieron rendimientos cuánticos para la oxidación del triptófano significativamente más grandes que aquellos obtenidos utilizando los AGEs. Estos experimentos fueron realizados irradiando a los 367 y a los 450 nm. La solución de riboflavina incubada experimentó una fotodecoloración durante este proceso y perdió su banda de absorción en la región de los 450 nm con la concomitante pérdida de su capacidad sensibilizante. Sin embargo, presenta propiedades de sensibilizador aunque algo disminuidas, cuando es expuesta a luz de 367 nm, ya que en la región UVA conserva sus propiedades de absorción. Este resultado explica los diferentes rendimientos cuánticos obtenidos para la descomposición del triptófano cuando se utiliza riboflavina como sensibilizador y los experimentos son efectuados con luz de 367 y 450 nm. Utilizando la información conocida respecto al espectro de emisión solar, los valores de los rendimientos cuánticos y las propiedades de absorción de los sensibilizadores utilizados, fue posible estimar el número posible de moles de triptófano descompuesto por mm^2 de superficie de lente iluminado por el sol. La luz incidente sobre el lente fue calculada considerando las propiedades de filtro lumínico que poseen la cornea y el humor acuoso. Se concluye que los AGEs poseen una capacidad fotooxidante mayor debido a que pueden captar un porcentaje más alto de la energía incidente, lo que compensa sus bajos rendimientos cuánticos como sensibilizador.

Agradecimientos: Este trabajo fue financiado por FONDECYT proyecto N° 1010722

P37**FOTODEGRADACION DE 6-HIDROXIMETILPTERINA EN SOLUCIÓN ACUOSA.**F. M. Cabrerizo¹, A. H. Thomas¹, R. Erra-Balsells² y A. L. Capparelli¹

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina. E-mail:

alcappa@dalton.quimica.unlp.edu.ar. Tel.: +54-221-4257430. fax: +54-221-242333.

² Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, 3o, Ciudad Universitaria, 1428-Buenos Aires. Argentina. Te: 4576-3346; Fax: 4576-3346; E-Mail: erra@quimor.qo.fcen.uba.ar

En el presente trabajo se discuten los resultados de experimentos de degradación fotoquímica sobre soluciones acuosas de 6-hidroximetilpterina. Las fotólisis fueron realizadas irradiando las soluciones con luz UV-A de 350 nm de pH 5.5 y 10.5 en las que la molécula presenta dos formas ácido-base diferentes. Las reacciones se estudiaron por espectrofotometría UV-VIS, cromatografía en capa delgada (TLC), cromatografía líquida de alta performance (HPLC) y medida electroquímica de O₂ disuelto.

El comportamiento fotoquímico de la 6-hidroximetilpterina depende fuertemente de las condiciones experimentales. En medio ácido y en ausencia de O₂ se genera un intermediario que en contacto con aire regenera al reactivo. Por otra parte en medio alcalino se detecta un compuesto con una banda ancha de absorción, con máximo en 480 nm. Bandas similares observadas en soluciones irradiadas de 6-formilpterina se han atribuido a las 6-acil-5,8-dihidropterinas^{1,2}, que en contacto con O₂ sufren deshidrogenación espontánea generando las 6-acilpterinas correspondientes.

Por otro lado, en los experimentos de fotólisis en presencia de O₂, se detectan 6-formilpterina y 6-carboxipterina como fotoproductos.

Se investigó la participación de ¹O₂ como intermediario de reacción mediante la realización de fotólisis en presencia de sequestradores selectivos (NaN₃) y de experimentos realizados en D₂O.

Los productos de fotólisis fueron analizados y aislados mediante TLC analítica y preparativa en placas de celulosa, empleando solución acuosa de CINH₄ 0.3% (p/v) como solvente de corrida.

P38
DETECCIÓN DE MODIFICACIONES FOTOQUÍMICAS Y QUÍMICAS EN CRISTALINOS HUMANOS

M.S. Hidalgo^{1,2}, E. Silva¹, A. De Ioannes² y M. I. Becker²

¹Facultad de Química, P.U.C., Laboratorio de Química Biológica, Casilla 306 Correo 22, Santiago, Chile. Fono 56-2-686-4395, Fax 56-2-686-4744, e-mail esilva@puc.cl

²Biosonda S.A. Casilla 357-11, Santiago, Chile. Fono 56-2-209-6770, Fax 56-2-274-5462, e-mail biosonda@biosonda.cl

El cristalino humano, componente esencial en la visión, es un órgano carente de vasos y nervios. Se encuentra constituido por tres familias de proteínas, las α - β -y γ -cristalinas, que le proporcionan la refractancia y transparencia necesaria. Expuesto permanentemente a la radiación solar, el lente sufre modificaciones a medida que envejece, como la presencia de proteínas insolubles y entrecruzadas, y la aparición de coloración y de emisión fluorescente. La ocurrencia de transformaciones fotoquímicas en el lente, requiere de la presencia de sensibilizadores endógenos, como la riboflavina (RF), capaces de absorber radiación en la región del visible o del UVA. En este estudio se evaluará, mediante anticuerpos monoclonales la presencia de productos de origen fotoquímico sensibilizados por RF que involucran al aminoácido triptófano (Trp) y de productos de modificación química iniciados en procesos de glicación avanzados (AGEs), en lentes humanos normales y afectados con catarata. Para esto se ha iniciado la obtención y caracterización de antígenos representativos de dichas modificaciones. La formación fotoinducida entre la RF, en su estado excitado y los Trp en proteínas transportadoras, como albúmina de suero de bovino (BSA) y hemocianina *Concholepas Concholepas* (CCH) se realiza irradiando con luz policromática en presencia del sensibilizador, en PBS 0.1M pH 7.2, durante 60 min, utilizando una atmósfera de oxígeno molecular al 5%, permitiendo la reoxidación de la RF semirreducida fotoquímicamente. Las proteínas irradiadas presentaron una disminución en la banda de absorción desde 300 a 580 nm, lo cual establece la unión fotoquímica entre la RF y las proteínas. Los fotoproductos que se forman por las uniones intramoleculares durante la irradiación son analizados por electroforesis en geles de poliacrilamida, observando la aparición de bandas de mayor peso molecular. Para la generación de AGEs se glicaron las proteínas transportadoras, con los azúcares generados por la oxidación del ácido ascórbico. Las proteínas glicadas presentaron un incremento de la fluorescencia a los 420 nm en comparación con proteínas sin ácido ascórbico, lo que indica una formación de AGEs. Utilizando como antígenos estas proteínas modificadas se desarrollan anticuerpos monoclonales en ratones hembras de la cepa Balb/c, determinando la presencia de anticuerpos anti-aducto Trp-RF y anti-AGEs mediante un ensayo de ELISA. La utilización de placas de poliestireno activadas con anhídrido maleico, nos ha permitido ligar covalentemente a través del grupo alfa amino del aminoácido triptófano, el aducto generado fotoquímicamente entre este aminoácido y la riboflavina y de esa forma se pudo detectar la presencia de anticuerpos que reconocen a este tipo de compuestos. Para identificar anticuerpos capaces de reconocer AGEs, se fija a la placa activada con anhídrido maleico, el aminoácido Lys y luego se incuba en presencia de ácido ascórbico, el cual al descomponerse genera azúcares que posteriormente reaccionan con el aminoácido y dan origen a los AGEs.

Agradecimientos: Este trabajo fue financiado por FONDECYT proyecto N° 1010722

P39

INCORPORACION Y LOCALIZACIÓN SUBCELULAR DE FOTOSENSIBILIZADORES FLAVINICOS HIDROFOBICOS EN CELULAS TUMORALES HL-60 Y HeLa.

A. Pacheco,¹ M. I. Becker,² A.M. Edwards¹

¹Laboratorio de Química Biológica, Facultad de Química, P. Universidad Católica de Chile. Casilla 306 Correo 22, Santiago, Chile. Fono 56-2-686-4395, Fax 56-2-6864744, e-mail ahpachec@puc.cl

²Biosonda Biotecnología S.A.

La terapia fotodinámica es un tratamiento promisorio para una serie de enfermedades oncológicas, cardiovasculares, dermatológicas y oftálmicas. Esta basada en el uso de fotosensibilizadores los cuales se acumulan o retienen preferencialmente en el tejido tumoral, irradiando posteriormente el tumor con luz visible para activar el fotosensibilizador y generar especies citotóxicas como especies reactivas de oxígeno que llevan a la destrucción irreversible del tejido, de manera que solo la masa neoplásica irradiada es dañada. Un factor que aumenta la eficiencia de un fotosensibilizador es su incorporación a los tejidos. La Riboflavina (RF), vitamina del complejo B₂, es un sensibilizador fotoquímico muy eficiente y los fotoproductos generados en las reacciones fotosensibilizadas por la RF son altamente citotóxicos, pero desde el punto de vista bioquímico, los blancos subcelulares y mecanismos para la inducción de la citotoxicidad no han sido identificados. Por ser una vitamina hidrosoluble, la RF presenta una baja incorporación en las células y tejidos, por lo que se decidió esterificar los cuatro grupos OH de la cadena ribitil. Se obtuvieron los ésteres 2',3',4',5'tetrabutirato de RF (RTB) y el 2',3',4',5' tetrapropionato de RF (RTP), los cuales conservaron las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de la RF, aumentando así su carácter hidrofóbico y con ello la incorporación a los tejidos celulares [1]. La localización subcelular del fotosensibilizador es un factor importante para dilucidar el mecanismo por el cual ocurre la muerte celular y las vías moleculares que estarían involucradas. En este estudio se evaluó la incorporación de los ésteres de RF (RTB y RTP) en células tumorales de la líneas HL-60 (leucemia humana) y HeLa (carcinoma de útero) a diferentes tiempos de incubación. Para el tiempo óptimo de incorporación se realizó un estudio de la distribución subcelular de los fotosensibilizadores. Se utilizaron los fotosensibilizadores marcados con ¹⁴C y se realizó un fraccionamiento subcelular utilizando digitonina siguiendo el método de Broffman *et al.* [2].

- 1.- Edwards, A.M., Bueno, C. Saldaño, A., Silva, E., Kassab, K., Polo, L.y Jori, G. (1999b). J. Photochem. Photobiol. 70, 645-649.
- 2.- Bronfman, M. Loyola, G. Koenig, C. S. (1998). Anal. Biochem. 255, 252-256.

Agradecimientos Este trabajo ha sido financiado por el proyecto Fondecyt 1000310

P40

INTERACCION ENTRE LA RIBOFLAVINA TRIPLETE Y LAS PROTEINAS CRISTALINAS DEL LENTE OCULARE. Silva¹, G. Viteri¹ y J. De La Fuente²¹Facultad de Química, P.U.C., Laboratorio de Química Biológica, Casilla 306 Correo 22, Santiago, Chile. Fono 56-2-686-4395, Fax 56-2-686-4744, e-mail esilva@puc.cl²Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, U. de Chile, Depto. de Orgánica y Físico Química, Casilla 233, Santiago, Chile. Fono 56-2-678-2877, Fax 56-2-678-2809, e-mail jrfuente@ciq.uchile.cl

El cristalino ocular es un tejido directamente relacionado con el sentido de la visión y por lo tanto esta permanentemente expuesto a la acción de la luz. Esta constituido esencialmente por las proteínas α -, β - y γ -cristalinas, las cuales poseen una baja tasa de recambio y su tiempo de vida puede ser de décadas. Debido a esta situación las proteínas cristalinas están expuestas a sufrir modificaciones durante el envejecimiento de este tejido y una situación extrema se produce en los pacientes con catarata. La acción de la luz ha sido mencionada como una de las responsables de las alteraciones que se producen en este tejido. La riboflavina es uno de los pocos componentes del cristalino que puede absorber radiación en la región del visible y que posee características de sensibilizador fotoquímico. En este trabajo se estudió la interacción entre la riboflavina triplete y las proteínas cristalinas del lente ocular. Mediante técnicas resueltas en el tiempo fue posible la determinación de las constantes de apagamiento de la riboflavina triplete por efecto de cada una de las proteínas cristalinas. La fracción β_L se caracteriza por una mayor eficiencia en el apagamiento seguida por β_H y las α -cristalinas. Al trazar el espectro de absorción de los transientes fue posible observar la riboflavina triplete con una banda de absorción a los 650 nm y la presencia de otra zona de absorción entre los 500 y los 600 nm que corresponde a la flavina radical semireducida. La flavina triplete posee un tiempo de vida corto de 42 μ s y su forma semirreducida radicalaria un tiempo de vida mayor de 320 μ s. Las diferentes fracciones proteicas fueron irradiadas con luz visible en presencia de riboflavina en buffer fosfato 0,05 M, pH 7,0, burbujeando con oxígeno molecular al 5%, con el objeto de simular la concentración de oxígeno molecular presente en el lente. Mediante los valores de la segunda derivada a los 289 nm de los espectros de absorción de las soluciones irradiadas fue posible cuantificar la descomposición de los residuos de Trp presentes en las proteínas. Del análisis cinético de la descomposición de los residuos de Trp de acuerdo al modelo de Ray-Koshland fue posible determinar el porcentaje de los Trp mas fotooxidables y expuestos al solvente en cada una de las fracciones proteicas. Se encontró que existe una relación directa entre las constantes de apagamiento de la riboflavina triplete por cada una de las fracciones y las velocidades de descomposición de los residuos de Trp, considerando el grado de exposición al solvente que poseen estos residuos en el interior de la macromolécula. Mediante electroforesis en geles de poliacrilamida en presencia de SDS se pudo cuantificar la velocidad con la cual desaparecían las fracciones de menor peso molecular de las cristalinas como consecuencia de los procesos de agregación inducidos fotoquímicamente. Se pudo observar que existe también una relación directa entre las constantes de apagamiento de la riboflavina triplete por cada una de las fracciones proteicas estudiadas y la velocidad de agregación de las fracciones de menor peso molecular. Estos resultados ponen de manifiesto que la interacción entre los residuos de Trp presentes en las proteínas del cristalino, juega un papel importante en el apagamiento de la riboflavina triplete así como en los procesos de agregación proteica que se producen en estas condiciones.

Agradecimientos: Este trabajo fue financiado por FONDECYT proyecto N° 1010722

P41

SINGLET OXYGEN GENERATION AND FLUORESCENT PROPERTIES OF NEW 9,10 ANTHRAQUINONES.

L. R. Comini², S. C. Núñez Montoya², M. Sarmiento¹, Gustavo A. Argüello¹ and J. L. Cabrera.²
 Departamento de Físico-Química¹ and Departamento de Farmacia². Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nac. de Córdoba. Ciudad Universitaria (5000). Córdoba. Argentina.
 E-mail: gaac@fisquim.fcq.unc.edu.ar

The 9,10 Anthraquinone (AQ) derivatives belong to an important class of biologically active and commercially valuable compounds¹. They have been extensively studied in connection with their near UV-Vis absorbing characteristics and potential photosensitizing properties².

One of the basic mechanisms of photosensitization involves the generation of singlet oxygen generally via energy transfer from a long-lived triplet state of AQs derivatives³⁻⁴.

We present here the study of some new AQs isolated from *Heterophyllaea pustulata* Hook (Rubiaceae), a plant species that grows up in the north-western part of Argentina, Perú and Bolivia. This plant species causes severe skin lesions as well as temporary blindness to cattle when exposed to direct sunlight.

Three out of the nine AQs isolated have not been described nor studied before and for the other six, only their structures have been reported.

We have applied the direct measurement of singlet oxygen luminiscence at 1270 nm in order to determine the relative quantum yields of its production using CHCl₃ as solvent and phenalen-1-one as the reference compound. The results are shown in the following Table:

IUPAC Name	Common name	$\Phi(\text{rel})$
3-hydroxy-1-methoxy anthraquinone-2-aldehyde	Danmacanthal	0.23
1,3-dihydroxy-2-methyl anthraquinone	Rubiadin	0.21
1,6-dihydroxy-2-methyl anthraquinone	Soranjidiol	0.31
3-hydroxy-2-hydroxymethyl-1-methoxy anthraquinone	Danmacanthol	0.56
3-hydroxy-2-methyl-1-methoxy anthraquinone	Rubiadin-1-methyl eter	0.00
1,6-dihydroxy-7-methoxy-2-methyl anthraquinone		0.42
6-hydroxy-2-methyl-1-methoxy anthraquinone	Soranjidiol-1-methyl ether	0.11
2-hydroxy-7-methyl-3-methoxy anthraquinone		0.14
5,5-bis (1,6-dihydroxy-2-methyl anthraquinone)		0.00

In addition, the fluorescent properties of the nine AQs are studied and will be informed.

1- Gollnick, K. and Held. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 70:135-145, 1993.

2- Gutiérrez, I., Bertolotti, S.G., Biasutti, M.A., Soltermann, A.T., and García, N.A. *Can. J. Chem.* 75:423-428, 1997.

3- Foote, C.S. *Photochemistry and Photobiology* 54(5):659, 1991.

P42

PRODUCCIÓN DE OXÍGENO SINGLETE POR DERIVADOS PTERÍNICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.

A. H. Thomas¹, C. Lorente¹, C. Martínez², A. M. Braun², E. Oliveros² y A. L. Capparelli¹

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina. E-mail: alcappa@dalton.quimica.unlp.edu.ar. Tel.: +54-221-4257430. fax: +54-221-242333.

² Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe, Germany. E-mail: Esther.Oliveros@ciw.uni-karlsruhe.de. Tel.: +49-721-6082557; fax: +49-721-6086240.

Las pterinas, familia de compuestos heterocíclicos ampliamente distribuidos en la naturaleza, participan en diversos procesos fotobiológicos y son capaces de actuar como fotosensibilizadores. El oxígeno singlete $^1\text{O}_2$ es una especie muy reactiva y está involucrado en diversos procesos de daño en sistemas biológicos desencadenados por la luz (efectos fotodinámicos).

Se estudió la capacidad de seis compuestos de la familia de las pterinas (pterina, 6-carboxipterina, 6-formilpterina, ácido fólico, biopterina y neopterina) para generar oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$). El estudio fue realizado en medio acuoso y bajo irradiación continua de luz UV-A (367 nm). Los rendimientos cuánticos de producción de $^1\text{O}_2$ (Φ_Δ) se determinaron midiendo la luminiscencia del $^1\text{O}_2$ en el infrarojo cercano (1270 nm). Bajo nuestras condiciones experimentales, todos los compuestos estudiados, excepto el ácido fólico, son relativamente buenos generadores de $^1\text{O}_2$, con valores de Φ_Δ de hasta 0,47. Los resultados obtenidos muestran que la naturaleza del sustituyente en la posición 6, tanto como el pH, afectan considerablemente la capacidad de estos compuestos de generar $^1\text{O}_2$. En soluciones fuertemente alcalinas (pH>12) se observan valores de Φ_Δ sensiblemente menores que en soluciones menos alcalinas, neutras o ligeramente ácidas (pH= 4 – 11).

Asimismo se estudió el quenching de $^1\text{O}_2$ por estos compuestos. Todos los derivados estudiados son eficientes desactivadores del $^1\text{O}_2$. La constante de quenching total (quenching físico más químico) (k_t) del ácido fólico ($3,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es un orden de magnitud mayor que las correspondientes a los demás compuestos investigados (de $1,4 \times 10^6$ a $2,9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

P43

REACTIVIDAD DE NARINGINA, NARINGENINA Y SUS CHALCONAS FRENTE A OXIGENO SINGULETE $O_2(^1\Delta_g)$ EN SOLUCIONES ETANÓLICAS

M. A. Montenegro, M. Ozán, M. A. Nazareno y C. D. Borsarelli

Instituto de Ciencias Químicas. Facultad de Agronomía y Agroindustrias. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Av. Belgrano (S) 1912 (4200) Santiago del Estero, Argentina. TE: 0054-385-4509583. Fax: 0054-385-4509585.

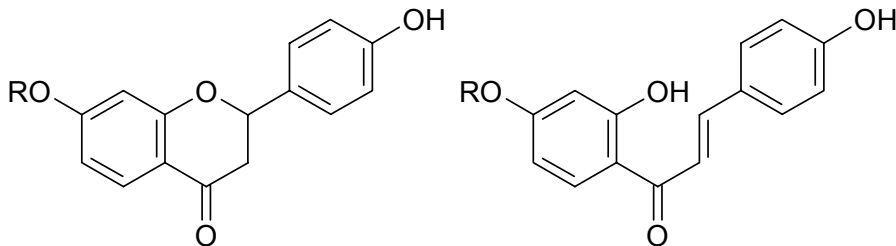
E-mail:mariana@unse.edu.ar

Los flavonoides son un grupo de compuestos polifenólicos ampliamente distribuidos en el reino vegetal, que han despertado interés debido a sus potenciales efectos benéficos sobre la salud humana, por poseer actividad antiviral, antialérgica, antiinflamatoria, antitumoral y antioxidante.

La Naringina (1) es una flavanona que se encuentra en la cáscara de cítricos como el pomelo, y es responsable de su característico sabor amargo. Este compuesto es usado como saborizante y estabilizador en bebidas, alimentos y fármacos por su reactividad ante especies reactivas de oxígeno y especies radicalarias.

En soluciones básicas, tanto 1 como su aglicona Naringenina (2) se transforman en sus isómeros estructurales abiertos denominados chalconas.

En este trabajo realizamos el estudio comparativo de la reactividad frente a $O_2(^1\Delta_g)$ de las formas flavanona y chalcona de 1 y 2 en soluciones etanólicas en condiciones neutra y básica, mediante la determinación de las constantes de velocidad de desactivación química (k_r) y física (k_q) de $O_2(^1\Delta_g)$ por estos flavonoides utilizando detección resuelta en el tiempo de la luminiscencia de $O_2(^1\Delta_g)$ y técnicas espectroscópicas UV-VIS.



Flavanona

1

Naringina: R = β -D-ramnosil-(1-2)-D-Glucosa

2

Naringenina: R = H

Chalcona

Los resultados son discutidos en función de la estructura de los isómeros de estos flavonoides. Se analizan las estructuras posibles de los productos de foto-oxidación.

P44**CINETICA DE LA FOTOOXIDACION SENSIBILIZADA, MEDIADA POR OXIGENO SINGLETE DE DERIVADOS DE TRIPTOFANO EN LIPOSOMAS**

A. Posadaz, M. A. Biasutti, N. M. Correa y N. A. García

Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia N°3
5800 Río Cuarto. Argentina.

TE/FAX: 00 54 358 4676233- Email: aposadaz@exa.unrc.edu.ar

Se investigó la desactivación de Oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), por derivados de Triptofano (TRP-Der) en liposomas de DOPC (LUVS). El $^1\text{O}_2$ fue generado por fotoirradiación en presencia de dos tipos de sensibilizadores: Rosa de Bengala, (RB) hidrosoluble e Hipericina (Hyp) liposoluble. Con el objetivo de estudiar la dependencia en la velocidad de desactivación de $^1\text{O}_2$ con el sitio de generación de este, se escogieron diferentes sistemas en los cuales se varió la ubicación del sensibilizador y de los sustratos. RB particiona en presencia de liposomas con una K_{ass} de 24.4 M^{-1} . Sobre la base de este resultado, se escogieron dos condiciones experimentales de trabajo: (1) DOPC 0,01 mgr/ml, situación en la cual el 80 % de RB se encuentra en la fase acuosa y (2) DOPC 1 mgr/ml, para la cual RB se haya asociado a los liposomas en un 96 %. Se asumió que en las condiciones experimentales de trabajo (1mgr/ml de DOPC) todo la Hyp adicionada se ubica en el interior de la bicapa lipídica. Los TrpDer escogidos fueron: Triptofano metilester (TrpME), que no presenta asociación con los liposomas y permanece en la fase acuosa en todas las condiciones de trabajo; y Triptofano OctilEster (TrpOE) que se incorpora notablemente dentro de los liposomas. El $^1\text{O}_2$ es generado por RB e Hyp en sitios específicos. El valor de la constante de velocidad global de interacción $^1\text{O}_2$ -TrpDer (kt) obtenido para TrpME en presencia de RB, es similar al obtenido en D_2O cuando la concentración del liposoma es de 0,01 mgr/ml, mientras que resulta menor cuando la concentración de liposoma asciende a 1mgr/ml. Estos resultados están acordes con el sitio de generación de $^1\text{O}_2$ en la fase acuosa y en la superficie de la bicapa, respectivamente. Para TrpOE y en dependencia con la localización del sensibilizador y del sustrato, se observa que el valor de kt obtenido para concentraciones de liposoma de 1mgr/ml, resulta mayor que en D_2O . Una situación más compleja aparece cuando la concentración de liposoma es de 0,01 mgr/ml, indicando diferentes grados de accesibilidad del $^1\text{O}_2$ (generado en la fase acuosa) al TrpOE. Ambos TrpDer, en condiciones en las cuales el sensibilizador esta asociado completamente a los liposomas, muestran el mismo comportamiento cinético.

P45

MECANISMO DE INTERACCIÓN DE DROGAS ANTIMALÁRICAS CON OXÍGENO MOLECULAR SINGULETE. ACCIÓN FOTOSENSIBILIZADORA

C. Valencia, E. Lemp y A. L. Zanocco

Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica, Casilla 233, Santiago 1. Chile. E-mail: azanocco@ciq.uchile.cl.

La malaria está clasificada como una de las más devastadoras enfermedades parasitarias a escala mundial. Sin embargo, los agentes antimaláricos utilizados y en especial, los análogos sintéticos de la quinina, producen efectos secundarios adversos, en tejidos que están expuestos a la acción directa de la luz, como ojos y piel, lo que es atribuido a la acción fotosensibilizadora de la droga.

En este trabajo, evaluamos el rendimiento cuántico en la generación del oxígeno molecular singulete, 1O_2 , (ϕ_Δ) de quinolina y algunos derivados estructurales, por detección de la emisión en IR del 1O_2 , a 1270nm, utilizando diferentes actinómetros. Nosotros encontramos que la Quinina es un eficiente generador de 1O_2 , con valores de ϕ_Δ que oscilan entre 0.33 en benceno y 0.43 en etanol. Cloroquina y quinacrina son débiles sensibilizadores, para los que se observa un valor mayor de ϕ_Δ en etanol (0.120 y 0.142 respectivamente). Por otro lado, primaquina es un mal sensibilizador, cuyo ϕ_Δ en etanol es de 0.003. Adicionalmente, los valores de ϕ_Δ presentan un pequeño efecto del solvente en drogas como quinina, cloroquina y quinacrina, donde la capacidad fotosensibilizadora se favorece en presencia de solventes próticos.

El mecanismo de interacción de algunos agentes antimaláricos, derivados de quinolina y el 1O_2 , se estima a través del estudio del efecto del solvente sobre las constantes de velocidad de reacción, utilizando relaciones lineales de energía, LSER. Los resultados de este análisis, permiten distinguir dos tipos de interacción. El primero, se da para drogas como quinina, cloroquina y quinacrina, donde se observan constantes de desactivación del orden de 1×10^8 . El análisis LSER para estos tres compuestos indican que la interacción 1O_2 – sustrato, es compatible con las formación de un complejo de encuentro en el que se desarrolla una significativa separación de cargas, como es típico de las aminas terciarias, grupo funcional presente en sus estructuras. En este mismo grupo, se incluye la amodiaquina, pero su interacción con el 1O_2 presenta constantes de desactivación del orden de 1×10^7 , además, a través del estudio LSER, se evidencia la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular. Por otra parte, el análisis LSER refleja que las interacciones de quinolina, 6-metoxiquinolina, 8-aminoquinolina y primaquina, con el 1O_2 , son afectadas de manera similar por el solvente y podrían corresponder a una interacción parcialmente concertada sobre el sistema quinolínico. Para estos últimos compuestos, los valores de kT son marcadamente diferentes y esto se debe tanto a la naturaleza, como a la posición de los sustituyentes.

Agradecimientos. Los autores agradecemos el financiamiento a FONDECYT (1011027) y a la Fac. de Ciencias Químicas y Farm.-U. de Chile. C Valencia agradece al DAAD por la beca de estudios de doctorado, a la U. Nal. de Colombia por la licencia de estudios y al Depto. de Posgrado y Postítulo-U. de Chile, por el financiamiento parcial de tesis.

P46

**PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DE ESTADOS TRIPLETES A
OXIGENO MOLECULAR EN SOLUCION ACUOSA ESTUDIADOS CON FOTOACUSTICA
RESUELTA EN EL TIEMPO**

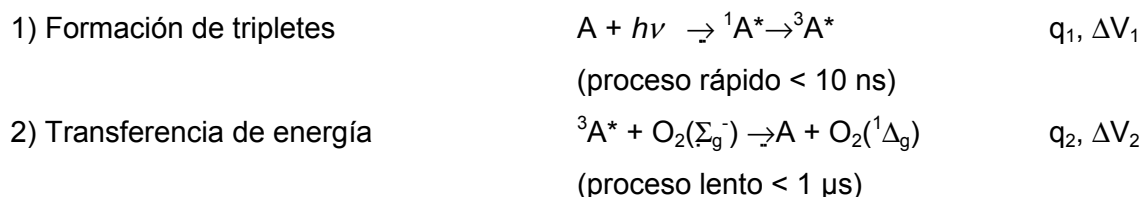
G.V. Porcal,¹ S.G. Bertolotti¹ y C.D. Borsarelli²

¹Departamento de Química. Fac. de Ciencias, Exactas, Físicoquímicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Campus Universitario. 5800 – Río Cuarto. Argentina

²Instituto de Ciencias Químicas, Fac. de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero. Av. Belgrano (S) 1912. 4200-Santiago del Estero. Argentina. E-mail:cborsa@unse.edu.ar

Es bien conocido que el oxígeno molecular, $O_2(\Sigma_g^-)$ es un eficiente “quencher” de estados excitados. En particular, su interacción con estados tripletes puede producir especies reactivas de oxígeno tales como oxígeno singulete molecular $O_2(^1\Delta_g)$ y radical superóxido $O^{\bullet-}$ dependiendo si el proceso de “quenching” es por transferencia de energía o de electrones, respectivamente.

La técnica de fotoacústica resuelta en el tiempo permite la determinación simultánea de los calores liberados, q_i , y de los cambios de volúmenes, ΔV , producidos en la solución inmediatamente después de la excitación luminosa. En este trabajo, se presenta un estudio fotoacústico de la reacción entre $O_2(\Sigma_g^-)$ con los estados tripletes excitados del complejo metálico rutenio(II) trisbipirida, $Ru(bpy)_3^{2+}$ y del colorante aloxacínico lumicromo, Lc, en solución acuosa, según las siguientes ecuaciones:



Los resultados experimentales demuestran que la formación de $O_2(^1\Delta_g)$ no involucra un ΔV significativo. Sin embargo, el balance de energía involucrando los calores liberados q_1 y q_2 permite el cálculo del rendimiento cuántico de formación de $O_2(^1\Delta_g)$, Φ_Δ de 0.43 para $Ru(bpy)_3^{2+}$ y de 0.46 para Lc.

P47

REACTIVIDAD DE DIALQUILFURANOS CON $O_2 (^1\Delta_g)$ EN VESÍCULAS DE DODAC. DEPENDENCIA CON EL SITIO DE GENERACIÓN DEL $O_2 (^1\Delta_g)$ Y EFECTO DE LA TEMPERATURA.

M. X. Meléndrez, A. L. Zanocco, E. Lemp

Laboratorio de Cinética y Fotoquímica, Facultad de Ciencias Química y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Olivos 1007, Santiago, Chile, 6782868, mxmelendrez@vtr.net

Las modificaciones inducidas por la luz en membranas biológicas, son de interés tanto para fotoquímicos y fotobiólogos por su implicancia en diversos fotoprocesos, que pueden producir inactivación o muerte celular. Se ha establecido que el comportamiento del oxígeno excitado en fase homogénea, no es directamente extrapolable a los sistemas de interés biológico, ya que éstos, al ser de naturaleza heterogénea disponen una amplia diversidad de zonas de distinta polaridad en las cuales se pueden localizar moléculas capaces de generar especies activas del oxígeno que generan daño celular. En estos sistemas o en modelos simples de ellos, el oxígeno molecular singulete muestra cinéticas complejas, la velocidad con que reacciona dependerá del lugar donde se genera, de su concentración local en los alrededores de la molécula de interés y de la constante de velocidad de reacción bimolecular en el entorno donde se localiza el blanco. Debido a estos factores, la interpretación de los resultados obtenidos desde medidas resueltas en el tiempo en sistemas microheterogéneos, pueden ser ambiguos o imprecisos, por lo que resulta apropiado diseñar compuestos que reaccionen químicamente y en forma eficiente con $O_2 (^1\Delta_g)$. Idealmente, la estructura del sustrato debería permitir predecir su localización en sistemas biológicos. En este trabajo se utilizan dos derivados del furano con sustituyentes alquílicos de distinto largo de cadena en las posiciones 2 y 5 del anillo furánico: N, N, N -trimetil- (5-metil)-2-furilmetilenamonio (MFMA) y N, N, N - trimetil- (5-dodecil)-2- furiltetrametilenamonio (DFTA). Para ellos, se evaluó la constante de velocidad experimental a distintas temperaturas, en fase homogénea y en solución de vesículas de DODAC por medidas de HPLC y se midió la constante de velocidad de reacción química entre 1O_2 y DFTA a distintas temperaturas por métodos resueltos en el tiempo. Los valores obtenidos para las constantes de velocidad experimental para la reacción entre 1O_2 y MFMA en solución acuosa, fueron similares a los obtenidos en soluciones de vesículas cuando se empleó utilizando azul de metileno (MB) como sensibilizador, lo que indicaría que MFMA se localiza en la pseudofase acuosa externa o cercano a la interfase vesicular, por lo que MFMA podría ser utilizado como sensor del $O_2 (^1\Delta_g)$ en la pseudofase acuosa de sistemas microheterogéneos. No se observaron grandes diferencias entre las constantes de velocidad total aparente entre DFTA y $O_2 (^1\Delta_g)$ en presencia de vesículas cuando se utilizó MB o perinaftenona (PN) como sensibilizadores. Este resultado indicaría que en este sistema, la partición del $O_2 (^1\Delta_g)$ podría ser independiente del sitio donde se genera.

Se agradece Proyecto Facultad-CEPEDEQ 2002

P48

GENERACIÓN DE OXIGENO SINGULETE EN FASE GASEOSA: EFECTO SOBRE GLÓBULOS ROJOS HUMANOS

David Guzmán C.¹, Guillermina Tapia D.¹ y Eduardo Lissi G.²

¹Instituto de Química, Universidad Católica de Valparaíso, Av. Brasil 2950, Valparaíso, Chile, gtapia@ucv.cl

²Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile. FAX: 56-2-6812108.

Los glóbulos rojos interactúan permanentemente con las especies circulantes por el torrente sanguíneo (1), entre otras, algunas drogas generadoras de especies reactivas de oxígeno (ROS) induciendo un envejecimiento prematuro y patologías (2). Para evaluar el efecto de los ROS, se recurre normalmente a reacciones fotosensibilizadas o por termólisis, en ambos casos se incorporan moléculas ajenas al sistema en estudio con efectos impredecibles sobre la estructura tridimensional de las proteínas. En este trabajo se evalúa el efecto del oxígeno singulete ($^1\text{O}_2$) generado en fase gaseosa por irradiación

de rosa de bengala inmovilizada en un vidrio con sílica a 1 mm sobre la solución en estudio, con una lámpara de tungsteno de 500 W, interponiendo un filtro de corte de 550nm y manteniendo el sistema a 4 °C, conectado a un criostato. Se determinó la concentración de oxígeno singulete utilizando antraceno-metanol a varias concentraciones en medio tampón Krebs-HEPES Ph 7,4 en metanol al 20%, monitoreando en el tiempo la degradación del antraceno por espectroscopia de fluorescencia (exc: 367nm; emi: 410nm). El efecto del oxígeno singulete sobre las membranas de los glóbulos rojos humanos se evaluó en tres condiciones: a) glóbulos rojos intactos en condiciones isotónicas; b) fantasmas de glóbulos rojos libres de hemoglobina en tampón Krebs-HEPES pH 7,4 y c) proteínas de membrana disueltas en tampón Krebs-Hepes pH 7,4 CHAPS 2%. En cada caso se someten a la acción del oxígeno singulete en presencia y ausencia de azida de sodio (apagador del $^1\text{O}_2$). Se evaluó el daño de las proteínas de membrana en cada caso mediante electroforesis en geles de poliacrilamida al 7% en condiciones denaturantes (SDS-PAGE) después de 1 y 2 horas de ser sometidos al $^1\text{O}_2$ en las condiciones antes descritas. Se observó daño selectivo de algunas proteínas de membrana, destacándose la pérdida de espectrina y una proteína de aproximadamente 78 kD.

Referencias.

1. H Resma, C. Pekcetin and G. Guner "Erythrocyte membrane and cytoskeletal protein glycation and oxidation in short term diabetic rabbits". Clin. Exp. Med. 1: 187-193 (2001).
2. M. Flint Beal "Oxidatively modified proteins in aging and disease" Free Radical in Biology and Medicine 32 (9) 797-803 (2002).

P49

FLUJO DE COLESTEROL DESDE VESICULAS UNILAMELARES GIGANTES HACIA PARTICULAS DE HDL. UN ESTUDIO UTILIZANDO MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA CON EXCITACIÓN DE DOS-FOTONES

S. Sanchez¹, M. A. Tricerri², E. Gratton¹

¹ Laboratory for Fluorescence Dynamics. University of Illinois at Urbana-Champaign. 1110 W.Green, Urbana, USA, fax: 217-2447187, sasanche@mail.physics.uiuc.edu, egratton22@yahoo.com. ² Instituto de Investigaciones Químicas de la Plata, 60 esquina 120, La Plata, Buenos Aires, Argentina, fax: 221-4258988, aletricerri@yahoo.com

El primer paso en el proceso llamado Transporte Reverso de Colesterol, es el traspaso del colesterol desde las membranas celulares hacia una fracción de pequeñas partículas de lipoproteínas de alta densidad (HDL) formadas mayoritariamente por apolipoproteína A-1 (apo A-1) y un bajo contenido de lípidos. El mecanismo involucrado en el flujo de colesterol desde las membranas celulares hacia estas pequeñas partículas de HDL no está aun suficientemente claro. Recientemente se ha propuesto que la apo A-1 ya sea libre o formando parte de partículas, es responsable del flujo de colesterol desde las células mediante un proceso llamado microsolvubilización. En este proceso las zonas hidrofóbicas de la apo A-1 interaccionarían directamente con las membranas celulares extrayendo colesterol y lípidos simultáneamente.

La heterogeneidad de las partículas de HDL así como también la complejidad de las membranas in vivo, hace necesario el uso de sistemas modelos para la comprensión de los procesos básicos involucrados. Un excelente modelo de las partículas de HDL son las partículas reconstituidas (rHDL). Estas partículas contienen 2 moléculas de apo A-1 y diferentes cantidades de lípidos que determinan el tamaño de la partícula así como también la conformación de la proteína en la partícula final (1). Como sistema modelo de membranas se utilizaron vesículas unilamelares gigantes de diferente composición: POPC (20% colesterol) y POPC/esfingomielina/colesterol conocidas como mezclas "rafts".

En este estudio hemos utilizado la microscopia de fluorescencia de dos-fotones y la sonda fluorescente de membrana Laurdan (2,3), para visualizar la salida de colesterol desde vesículas unilamelares gigantes mediada por partículas rHDL de diámetros 78 Å y 96 Å.

Las partículas más pequeñas, muestran una mayor capacidad para extraer colesterol que las más grandes de 96Å, desde vesículas de POPC que contienen un 20% de colesterol. Cuando las partículas de 78 Å interactúan con vesículas que presentan coexistencia de dominios líquidos y sólidos (mezclas rafts), la extracción de colesterol junto con POPC es preferencialmente desde las zonas mas liquidas.

1- The Journal of Biological Chemistry, 1990. **265**: p. 22123-22129.

2- Journal of Lipid Research, 2002. **43**: p. 187-197.

3- Biophysical Journal, 2002. **82**: p. 2232-2243.

P50

LOCALIZATION AND PHOTOCHEMISTRY OF CRYSTAL VIOLET IN REVERSED MICELLES

Oliveira, C. S.¹; Baptista, M. S.¹; Indig, G. L.²

¹Departamento de Bioquímica, IQ-USP, C.P. 26077, 05599-970 São Paulo, Brasil,
www.usp.br.

²School of Pharmacy, University of Wisconsin, Madison, WI 53706-1515, USA

We have employed a combination of spectroscopic techniques to characterize the spatial distribution of CV in reversed micelles, and to explore how the photochemistry of this dye is affected by the properties of the micellar microenvironments. The micellar systems used in this investigation, AOT/isooctane/water (AOT) and CTAB/CHCl₃-dodecane/water (CTAB), provided structures displaying negatively (AOT) and positively (CTAB) charged interfaces. In low W_o regimes ion-pairs are formed in AOT but not in CTAB. This inference is supported by studies involving the spectroscopic behavior of CV in low dielectric constant solvents. Upon increasing W_o the fluorescence of CV decreased in both systems, suggesting that upon increasing the size of the aqueous pool the dye migrates from the interface to a less viscous region, which was shown to be the aqueous pore and the organic phase interface in AOT and CTAB reversed micelles, respectively. These migrations were confirmed using H¹ and C¹³ NMR. The comparison of the photobleaching efficiency of CV in AOT as a function of W_o has indicated that the photoreactivity increases upon decreasing W_o . This is in keeping with the higher viscosity experienced by the dye at interfacial regions. Laser flash photolysis and NIR emission data have indicated the formation of triplets, singlet oxygen and dye radicals as the reaction intermediates. The triplet reacts with oxygen with diffusion controlled rate constant ($K_q > 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$). This rate is at least one order of magnitude higher than that measured for other common triplet suppressors in reversed micelles. The intensity of singlet oxygen emission at 1270nm and the CV photolysis rate were shown to depend on the absorption of one and two photons, respectively. The biphotonic process was related with the sequential absorption by the ground and triplet states that ends with the dye photooxidation. The photoproducts have been identified with UV-VIS and chromatographic techniques. In the air equilibrated samples, there is only the formation of Michler's ketone (MK). In argon purged samples, there is the formation of both leuco-CV and MK. A mechanism of photodegradation of CV in reversed micelles has been proposed.

Supported by FAPESP and CNPq

P51

LONG CIRCULATING LIPOSOMES (LCL) AS DRUG CARRIERS FOR CHLORIN E6 (Ce6) AND ZINC PHTHALOCYANINE (ZnPC)

S. M. T. Nunes, F. L. Primo, A. C. Tedesco

Laboratório de Fotoquímica, Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, Brazil, (16) 633 8151, simaramn@usp.br , tedesco@ffclrp.usp.br

Most of photosensitizers (PS) exhibiting a good affinity for neoplastic tissues are drugs associated with lipid-based delivery vehicles as liposomes. However, a major drawback of colloidal vehicles is their rapid uptake by the reticuloendothelial system (RES). Recently, liposomes coated with polyethylene glycol (PEG) have been developed and used to reduce the uptake of the drugs by the RES, enhancing the delivery and biodistribution of drugs to non-RES target sites. The photophysical properties of ZnPC and Ce₆ in homogeneous media and incorporated in stealth liposomes (LLC) (DPPC:CH:PEG; DSPC:CH:PEG (15:4:0.001); CH = cholesterol), have been studied by time resolved fluorescence and laser flash photolysis techniques. The fluorescence lifetimes of the drugs were measured by single photon counting technique using a H₂ excitation lamp working at 40 KHz in frequency. Triplet state was studied by using a laser flash photolysis apparatus (ND-YAG laser, Continuum SURELITE I-10) emitting 10-ns pulses (355 nm), which allows the simultaneous analysis of the transient absorption spectrum ($\lambda = 310-750$ nm) and the kinetic decays (triplet lifetime). The fluorescence decay curves were best fitted as biexponential kinetics behaviour after incorporation of the drugs in LCL medium. Upon incorporation of the drugs in the liposomes it was observed an increased in the singlet lifetime for Ce₆ and a decreased for ZnPC when compared with these drugs in homogeneous solution. Photosensitized effects in biological systems are believed to involve mainly the first excited triplet (T₁) state of the sensitizer. In the presence of oxygen, the triplet state reacts with them leading to a reactive oxygen species as singlet oxygen that is the key agent in cellular damage in PDT. Transient absorption spectra for the drugs obtained from this technique show the presence of single species, which decay monoexponentially. An increase in triplet lifetimes was detected as a consequence of the incorporation of the drugs in LCL. In this way, the results obtained clearly indicate that the incorporation of the drugs in the lipid bilayer of LCL increase the triplet lifetime, which can possibility a higher photo-efficiency in the production of singlet oxygen in biological systems, maximizing their photodynamic action. All these studies are employed in order to maximize the photophysical properties of the drugs and in this way, their photodynamic action.

Financial Support: FAPESP

P52**STRUCTURAL CHANGES IN DODAC UNILAMELLAR LIPOSOMES BY ADDITION OF SUCROSE ESTERS MONITORED BY USING FLUORESCENT TECHNIQUES**

E. Lemp, A. L. Zanocco, G. Günther

Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica, Casilla 233, Santiago 1, Chile

The effect of incorporation of the nonionic surfactant sucrose palmitate in dioctadecyldimethylammonium chloride (DODAC) large unilamellar vesicles was studied by using several spectroscopic techniques. Significant changes in the bilayer of liposome were detected prior mixed micelles formation. Turbidity experiments show an important growth in size of vesicle. This behaviour is not usually observed in large unilamellar vesicles. Size increase is accompanied by several alterations of the lipidic core. Dependence of Laurdan and pyrene fluorescence incorporated to liposomes on sucrose palmitate addition is compatible with modifications of polarity and fluidity of its surroundings, probably due to a decrease in the bilayer water content, whereas diphenylhexatriene anisotropy changes indicate that deeper microenvironments are not affected. In addition, changes in the quenching constant of pyrene by oxygen are indicative of an increase in oxygen solubility when sucrose ester is incorporated to liposome. All bilayer structural modifications could arise from the presence of the voluminous sucrose head of surfactant on liposome surface.

Agradecimientos: DID I-12-2/2001 de la Universidad de Chile

P53**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF IMAZAQUIN IN AQUEOUS TiO₂ SUSPENSION**K. Takashima and J. C. García

Universidade Estadual De Londrina-Uel, Cce, Departamento De Química, P.O. Box 6001, Londrina - Paraná, Brasil, Tel: 55-43-371-4366; Fax: 55-43-371-4286, Keiko@Uel.Br

The advanced oxidative processes have attracted considerable attention of the researchers in the last two decades, due to the complete mineralization of a wide range of organic substrates, and the perspective of application in environmental remediation. The behavior of imazaquin, a pre or post-emergent herbicide used in soybean tillage systems, was investigated with the aim to monitor its decomposition in aqueous TiO₂ suspension under UV radiation source in function of time, and verify the mineralization in NH₄⁺ and NO₃⁻ ions. Parameters such as amount of TiO₂, herbicide and H₂O₂ concentrations, pH and radiation source were investigated. All the TiO₂ dispersions containing imazaquin were sonicated and subsequently submitted to the Hg lamp without bulb or solar radiation under magnetic stirring. Aliquots were collected in function of time, centrifuged, and filtered. The degraded imazaquin and produced NO₃⁻ concentrations were determined by HPLC. The NH₄⁺ concentration was determined spectrophotometrically at 694nm. The photocatalytic degradation follows a pseudo-1st order kinetics, regardless of the temperature control. The variation of TiO₂ amount from 50 to 600mg showed that the rate constant increases up to 400 mg in suspension containing 50,0µM imazaquin, however the best mineralization took place with 100mg. The variation of imazaquin from 5,0 to 100,0µM presented a decrease of rate constant with the increase of imazaquin concentration. The addition of 1,0x10⁻⁴ and 1,0x10⁻³M of H₂O₂ over TiO₂ suspensions, increased significantly the rate constants, meanwhile in higher concentrations it was observed an opposite effect. Through the pH effect, it was possible to know that the faster degradation and the best mineralization rate took place at pH 3. The rate constants did not vary of significant way, when the radiation source power was changed from 125 to 250W. The photocatalytic degradation and mineralization of imazaquin were more efficient with the solar radiation in comparison to the artificial UV source.

CAPES, UEL

P54**EFFECT OF BENZENE DERIVATIVES BEARING ELECTRON-RELEASING AND/OR ELECTRON-WITHDRAWING GROUPS ON THE FLUORESCENCE OF CdS-Q CLUSTERS**

M. Hamity , R. H. Lema and C. A. Suchetti

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas

Universidad Nacional de Río Cuarto.

5800 Río Cuarto (Córdoba) ARGENTINA

FAX: 0358-4676233

E-mail: mhamity@exa.unrc.edu.ar

The study of luminescence of colloidal semiconductor Q clusters has proved to be important in order to reveal the charge transfer processes which result in the characteristic catalytic properties of these clusters. We present in this poster a study of the effect of benzene derivatives bearing electron-releasing and/or electron withdrawing groups on the fluorescence intensity and lifetimes of three different fluorescence bands of colloidal CdS-Q, with maximum emission wavelength at 460 nm (broad band), 481 nm (excitonic band) or 559 nm (trapped band), generated by photoexcitation of clusters prepared under different experimental conditions.

Benzene derivatives bearing electron-withdrawing groups produce static quenching of the luminescence from the several clusters, while in the case of benzene derivatives with electron-releasing substituents the quenching effect, at least in part, is dynamic.

The several surface traps in the semiconductor clusters give origin to luminescence bands with different efficiency and lifetime and are also surface sites which can have different affinity for the quencher. We have mentioned in previous works that the excitonic band originates in the radiative recombination of electrons in the conduction band, after some interval of time residing in shallow surface traps, which are in thermal equilibrium with the conduction band. Broad band and trapped band originate, in turn, in the direct radiative recombination of electrons in deep surface traps, which are not in thermal equilibrium with the conduction band. We consider in this poster the validity of models which describe quenching of luminescence from different sites, as we believe to occur on the surface of the several clusters that we have obtained.

P55

UN ESTÁNDAR DE FLUORESCENCIA EN FASE SÓLIDA: RODAMINA 101 ADSORBIDA SOBRE MATRICES INERTES

A. Irié, M. G. Lagorio, L. E. Dicelio and E. San Román

INQUIMAE / DQIAyQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón II, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

Tel. xx54-11-4576-3378/80 Ext. 108; Fax xx54-11-4576-3341, airiel@qi.fcen.uba.ar

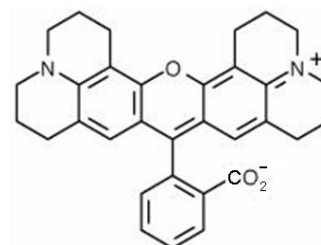
Para la determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia, Φ_F , en sistemas compuestos por colorantes soportados sobre sólidos es necesaria una referencia adecuada. La Rodamina 101 presenta en solución $\Phi_F = 1$ y posee baja tendencia a la agregación. Sobre la base de estos y otros argumentos, este colorante ha sido utilizado como referencia de fluorescencia en fase sólida^{1,2}. Sin embargo, no es posible asegurar que su comportamiento sea idéntico que en solución. Asimismo es de interés verificar el efecto de la matriz sobre la fotofísica del colorante, ya que la referencia a utilizar debe estar preferentemente adsorbida en el mismo soporte que la muestra.

En el presente trabajo se estudia la fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo de la Rodamina 101 (sal interna) adsorbida sobre celulosa microcristalina y sobre sílice silinizada – 4×10^{-8} a 4×10^{-6} mol/g –, aplicando modelos desarrollados en nuestro laboratorio para cuantificar los efectos de la agregación y la reabsorción de la radiación emitida² y para evaluar rendimientos cuánticos absolutos de fluorescencia en fase sólida³.

Usando sílice como soporte se observa, a partir de los espectros de reflectancia, que existe una clara tendencia a la agregación del colorante, mientras que los decaimientos de fluorescencia son monoexponenciales y el tiempo de vida es constante en todo el intervalo de concentraciones. Sobre celulosa, el espectro no se modifica con la concentración pero el decaimiento de fluorescencia, que es monoexponencial en muestras diluidas y tiene un tiempo de vida similar al anterior, se vuelve complejo a mayores concentraciones. A pesar de tratarse de soportes igualmente inertes, los mecanismos de extinción de la fluorescencia con la concentración de colorante son diferentes: agregación en el caso de la sílice y transferencia de energía (tipo Förster) en el de la celulosa.

En ambos casos se observa que los máximos de fluorescencia se desplazan a mayores longitudes de onda a medida que aumenta la concentración, lo cual indica que los procesos de reabsorción y reemisión de radiación son importantes.

Por último, a bajas concentraciones se observa que la intensidad de fluorescencia es lineal con la fracción de luz absorbida y la pendiente es del mismo orden para ambos soportes. La linealidad se conserva hasta una fracción de luz absorbida de alrededor del 20 %, intervalo en el cual el colorante puede ser utilizado como estándar de fluorescencia en fase sólida.



1. L. F. Vieira Ferreira, M. Rosário Freixo, A. R. García, F. Wilkinson, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 15 (1992)

2. M.G. Lagorio, L.E. Dicelio, M.I. Litter, E. San Román, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 419 (1998)

3. M. Mirenda, M.G. Lagorio, E. San Román, trabajo presentado a este Congreso

P56

NEW APPLICATIONS OF PC-FRET: TOWARDS AN ENVIRONMENT SENSITIVE FLUOROGENIC DYE WITH MODULATED FLUORESCENCE

Carla Spagnuolo, Luciana Giordano and Elizabeth Jares-Erijman

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA

Fax:+5411-4576-3346; eli@qo.fcen.uba.ar

The work describes the development of a new synthetic fluorescent probe, 5,6-carboxy- 4',5'-bis(1,3,2-dithioarsolan-2-yl) fluorescein-(1,2-ethanedithiol) bound covalently to a dithienylethene photochromic FRET acceptor. This fluorescent probe can be attached to recombinant proteins containing four cysteine residues at the i , $i + 1$, $i + 4$, and $i + 5$ positions of an α -helix. The specific binding of the fluorescent probe to this 4 Cys motif enables fluorescent labeling inside cells by its extracellular administration. The high sensitivity of the fluorophore to its environment enables monitoring of the conformational changes of the proteins in live cells as changes in its fluorescence intensity. Modulation of its fluorescence by pc-FRET¹⁻² enables the subtraction of autofluorescence noise. The reference form for noise subtraction can be obtained by irradiation at 366 nm. The UV irradiation is used to convert the dithienylethene to its closed "FRET acceptor" form and consequently enable the quenching of the emission of the dye.

References

1. A Photochromic Aceptor as a Light-Driven Switch in Fluorescence Resonance Energy Transfer. Loling Song, Elizabeth A. Jares-Erijman, and Thomas M. Jovin, (2002) *J. Photochem. Photobiol. A. Chemistry*. 150, 177-185.
2. Diheteroarylethenes as thermally stable photo-switchable acceptors in Photochromic Fluorescence Resonance Energy Transfer (pcFRET) Luciana Giordano, Thomas M. Jovin, Masahiro Irie, and Elizabeth A. Jares-Erijman; (2002) *J. Am. Chem. Soc.*, 124(25), 7481-7489.

P57

**PARAMETROS FOTOFISICOS Y VARIABILIDAD DE ÁCIDO GIROFORICO EN
Umbilicaria krempehuberi (LIQUEN) EN RELACIÓN CON LA ALTURA Y LOS NIVELES
DE RADIACIÓN UV.**

G. Saldaña, W. Quilhot, E. Fernández, M. E. Hidalgo
Universidad de Valparaíso, Gran Bretaña 1111, Valparaíso, Chile.
Fono 32-508067, FAX 32-508062, correo electrónico: maria.hidalgo@uv.cl

Acido girofórico, metabolito liquénico que se forma a partir de ácidos policetónicos, es un tridépsido que contiene un grupo carbonilo e hidroxilo en posición orto. Se estudiaron algunos parámetros fotofísicos tanto en estado sólido como en solventes, comprobándose que presenta absorción en la región UV y emisión en la región visible del espectro, a semejanza de otros compuestos liquénicos con similares características estructurales (Hidalgo y col., 1992). Recientemente se ha formulado un modelo biológico para evaluar cambios en los niveles de radiación UV, utilizando líquenes como biomonitores (Quilhot y col., 1998). El fundamento de este modelo radica en la estabilidad química y fotoquímica de los metabolitos. Se estudió las tasas de acumulación de ácido girofórico en talos individuales de *Umbilicaria krempehuberi*, recolectados en transectas altitudinales en el altiplano chileno, a fin de conocer si existe una relación entre la concentración del metabolito y los niveles de radiación UV del hábitat. La cuantificación del metabolito se realizó mediante Cromatografía en capa fina de alta resolución (HPTLC). Los valores de radiación UV se calcularon según Cabrera y col. (1995).

Las mayores tasas de acumulación de ácido girofórico se registraron en los especímenes recolectados a mayor altura, donde existen los mayores niveles de radiación UV.

Los resultados sugieren que la síntesis y acumulación de este metabolito constituye una respuesta adaptativa a las condiciones de irradiación del hábitat.

- 1.- Hidalgo M.E., Fernández E., Quilhot W. & Lissi E. (1992) J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 67:245 - 254.
- 2.- Quilhot W., Fernández E., Rubio C., Goddard M. & Hidalgo M.E. (1998) Lichen secondary products and their importance in environmental studies. In: Lichenology in Latin America: history, current knowledge and application. (M.P. Marcelli & M.R.D. Seward. Eds.) CETBS Sao Paulo pp. 71-79.
- 3.- Cabrera S., Bozzo S & Fuenzalida H. (1995) J. Photochem. Photobiol. B: 28:137-142.

P58

A HUMIDITY SENSITIVE FLUORESCENCE DEVICE. FLUORESCIN IN A POLY(ETHYLENE OXIDE) MATRIX.

L. F. O. Furtado^a, A. M. Rocco^{a,*}, R. P. Pereira^a, C. E. M. Carvalho^b, R. G. Weiss^c and I. M. Brinn^{a,*}

- a) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C. P. 68.563, Ilha do Fundão, 21.941-970, Rio de Janeiro, R. J., Brasil <lfurtado@domain.com.br>, <amrocco@iq.ufrj.br>, <rpacheco@iq.ufrj.br>, <irabrinn@iq.ufrj.br>
 b) Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, S/N, Centro, Niterói, R.J., 24.020-150, Brasil, <cemc@vm.uff.br>
 c) Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, D. C. 20057-1227, USA <weissr@georgetown.edu>

Films of poly(ethylene oxide) (PEO) with final concentrations of fluorescein (FLU) which varied between 10^{-6} – 10^{-2} M were exposed to the atmosphere for various time periods and the fluorescence spectra taken. Factor analysis was able to describe adequately all of the experimental spectra as a sum of three calculated spectra, with maxima at 467 nm, 517 nm and 534 nm, which were associated with the molecular, mono-anionic and di-anionic species, respectively. The kinetics of the process were accompanied by monitoring the fluorescence intensities at 380, 470, 530 and 570 nm as a function of time of exposure to the atmosphere. The four time profiles were then treated by global analysis and the best results were obtained when a bi-exponential fit was used.

[FLU]	10^{-6} M	10^{-5} M	10^{-4} M
τ_1 (s)	154	4326	2700
τ_2 (s)	4605	8927	5479

These kinetic results are consistent with two consecutive processes, tentatively attributed to an initial hydration of the dye, followed by a slower water saturation of the film.

Initial determinations of fluorescence decay profiles indicated a single mono-exponential decay ($\tau \cong 3.5$ ns), consistent with equilibrium being obtained in the S_1 state, in marked contrast with published results in aqueous solution, where a bi-exponential decay is observed. This suggests slower proton exchange constants in aqueous solution than in the film!!

This chemical system can be considered to be the initial step in the search for a prototype of a fluorescence humidity sensor.

P59

**PHASE STRUCTURE IN BLENDS OF POLY(n-BUTYLMETHACRYLATE-CO-STYRENE)
WITH POLYSTYRENE STUDIED BY FLUORESCENCE LIFETIME DISTRIBUTION
ANALYSIS AND EPIFLUORESCENCE MICROSCOPY**

M. L. de Andrade, T. D. Z. Atvars

Dept Físico-Química, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, Unicamp
Cidade Universitária Zeferino Vaz, Campinas, Brasil, FAX 5519-37883023, mla@iqm.unicamp.br

The phase behavior in blends of poly(n-butylmethacrylate-co-styrene) (nBMAS) labeled with anthryl groups and polystyrene (PS) was investigated by non-radiative energy transfer (NRET) using time correlated single-photon counting (TCSPC) measurements. The data were analyzed by the exponential series method (ESM) described in detail by Liu and Ware [1]. The morphology of these blends were studied using epifluorescence microscopy (EFM) technique. In the PS-rich compositions the ESM was found to be more sensitive to small changes of compatibility than differential scanning calorimetry, showing broadness and bimodality in lifetime distribution of phenylic excimer emission ($\lambda_{em}=340$ nm). However for the nBMAS-rich compositions (PS<80 wt%), a partial miscibility was observed and sub-micron discrete phase domains appears resulting from a secondary phase separation beyond detection limit of optical microscopy. The lifetime distribution of the excimeric phenyl ring for the symmetric composition blend, where the average lifetimes for normal emission ($\langle\tau\rangle=21.8$ ns) and annihilation singlet-singlet ($\langle\tau\rangle=3.2$ ns), has similar amplitudes in opposite to others compositions for which broader lifetime distribution were obtained. Blends with 20/80 nBMAS/PS exhibited a co-continuous morphology while a bicontinuous morphology was generated as increased the nBMAS content. The decay rates and the lifetime distribution were strongly dependent on the morphology. We could establish that the nucleation-growth (NG) was clearly the mechanism by which the primary morphology was generated in nBMAS-rich blends while spinodal mechanism was responsible by the phase separation in PS-rich blends. Moreover, fluorescence emission indicates that intermolecular interactions by pairs of phenyl rings increases with the amount of PS and excimer emission became predominant for samples richer in PS.

1.- Liu, Y. S. and Ware, W. R. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5980 (1993)

Acknowledgements: FAPESP and CNPq/IMMP for financial supports. M.L.A. and T.D.Z.A. thank CNPq by fellowships.

P60

INFLUENCE OF NEGATIVELY CHARGED INTERFACES ON THE GROUND AND EXCITED STATES PROPERTIES OF METHYLENE BLUE

D. Severino*, H. C. Junqueira, M. Gugliotti, D. S. Gabrielli and M. S. Baptista

Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Brazil

Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo, SP, Brazil, CEP 05508-000. Phone: (552111) 3091-

3815, ext. 222, Fax: (552111) 3815-5579. e-mail: diseverino@yahoo.com.br

Ground and excited state properties of methylene blue were studied in negatively charged vesicles, normal and reverse micelles and sodium chloride solutions. Their dimerization constants were calculated based in the absorption spectra because monomer and dimer species had separated transition bands ($\lambda_D \sim 600$ nm, $\lambda_M = 664$ nm in water). In reverse micelles the values of K_D , corrected for the aqueous pseudo-phase volume fraction, increased from 5.2×10^2 to 2.1×10^3 M⁻¹ with the increase in W_o from 0.5 to 5.0.

The increase in K_D is compatible with the dye migration to the aqueous core of the reverse micelles, approaching the value of K_D in water ($K_D = 3.8 \times 10^3$ M⁻¹) at high W_o and the value of K_D in SDS micelles at low W_o ($K_D = 5.2 \times 10^2$ M⁻¹). The properties of the triplet and singlet MB states were studied by steady state and flash photolysis experiments. The competition between electron transfer (Dye-Dye*) and energy transfer (Dye-O₂) reactions was accessed as a function of the dimer/monomer ratio. The lower yield of electron transfer observed in AOT micelles and intact vesicles compared with SDS micelles and frozen vesicles at similar ratios of monomer/dimer, is related with the different types of aggregates induced by each interface.

References

- 1- Junqueira, H. C., D. Severino, L. G. Dias, M. Gugliotti and M. S. Baptista (2002) Modulation of the methylene blue photochemical properties based on the adsorption at aqueous micelle interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**(11), 2320-2328.
- 2- Carroll, M. K., M. A. Unger, A. M. Leach, M. J. Morris, C. M. Ingersoll and F. V. Bright (1999) Interactions between methylene blue and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution studied by molecular spectroscopy. *Appl. Spect.* **53**(7), 780-784.
- 3- Herz, A. H. (1977) Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides. *Adv. Coll. Interfac. Sci.* **8**(4), 237-298.

P61

EFECTO TÉRMICO Y DEL MEDIO EN LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y FOTOQUÍMICAS DE UN POLÍMERO DE LA 4-VINILPIRIDINA CON GRUPOS COLGANTES –RE(CO)₃(2,2'-BIPYRIDINA)

Ezequiel Wolcan, Matías Zapiola y Mario R. Féliz

INIFTA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata, Argentina,

Tel: 0054 221 425 7430/425 7291 Fax: 0054 221 425 4642. E-mail: ewolcan@inifta.unlp.edu.ar

En las últimas tres décadas se han realizado numerosos estudios en complejos tricarbónfilos de Re(I) coordinado a azinas mono o bidentadas. De entre los estados excitados accesibles de estos complejos, los estados de transferencia de carga de metal a ligando (MLCT) y los estados intraligandos (IL) son generalmente los responsables de la emisión observada a temperatura ambiente. Se ha utilizado un diseño racional en la síntesis de los ligandos azínicos para modificar las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de estos complejos de modo de que pudieran ser utilizados en áreas tales como (i) estudios de transferencia de electrones, (ii) conversión de energía solar y en potenciales aplicaciones técnicas en catálisis. Otra forma de abordar las investigaciones consistió en pegar el complejo metálico que contiene el cromóforo a un esqueleto polimérico de naturaleza orgánica.

En esta comunicación se presentan la síntesis del polímero $\{[(vpy)_2-vpyRe(CO)_3,2,2'-bipiridina]CF_3SO_3\}_{200}$ (vpy = 4-vinilpiridina) y del monómero $CF_3SO_3[pyRe(CO)_3,2,2'-bipiridina]$ (py= piridina). Se investigó el efecto de la temperatura y del solvente en las propiedades fotofísicas del polímero y del monómero en solución mediante experimentos de fotólisis de flash a 337, 351 y 355 nm. Los resultados experimentales muestran que los estados excitados MLCT en el polímero experimentan una desactivación más eficiente que en el monómero. Al mismo tiempo se estudió el quenching reductivo de los estados excitados MLCT del polímero y el monómero en DMF utilizando trietanolamina (TEOA) como reductor de sacrificio. Los resultados de la fotólisis sugieren que en el polímero de Re(I) ha ocurrido una inserción de radicales centrados en el Carbono sobre los CO coordinados al Re(I).

P62

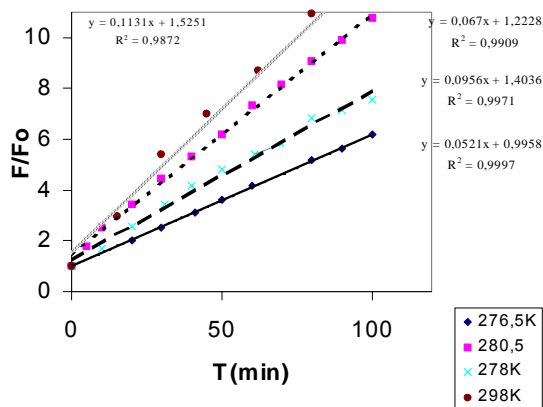
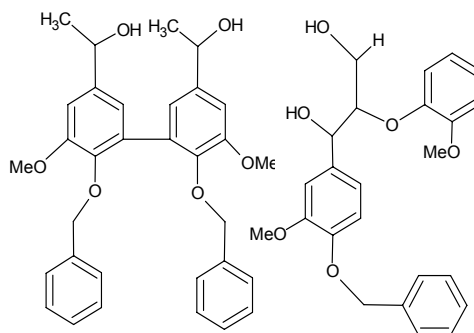
PHOTBLEACHING OF CELLULOSIC PULPS: FLUORESCENCE KINETICS OF β -O-4 AND BIPHENYL LIGNIN MODEL COMPOUNDS

R. Ruggiero^{1a}, C. M. Felício² and L. Damigo¹

1-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais-Brasil.

2-Universidade Luterana do Brasil, Itumbiara, Goiás-Brasil. reinaldo@ufu.br.

The residual lignin that remains in the pulp after photobleaching has chromophores groups that increase the photo and thermo yellowing in pulps and paper. Due to the high complexity of natural lignin macromolecule, the identification of these chromophore groups has been difficult. The role of groups like: β -O-4 (syringilic and guaiacilic types) and biphenyl, has been studied and the correlation between the structure and photochemistry has suggested important parameters to be elucidated. The abundance of β -O-4 groups in natural lignins, and the high fluorescence intensity shown by this reduced species, and also by reduced biphenyl, make these structures peculiar. To reinforce this, the recent elucidation of a novel type of linkage present in softwood lignins, the dibenzodioxocins (DBDO), has in its structure both above-mentioned moieties,



in a relatively high quantity. We studied the photodegradation kinetics of the lignin model compounds (see structures), measuring the intensity of fluorescence emission in methanolic solution. The system was excited by monochromatic light (280 nm) and the emission intensity measured at 360nm directly in the spectrofluorimeter cavity. Our results, for both models, showed an increase in fluorescence intensity of the products when the time of photolysis increases. The figure below shows that this increase is less rapidly when the temperature decreases, resulting of a more rigid medium.

Oxidized similar species at very low concentration (10^{-7} M) causes quickly quencher of fluorescence emission ($K_{SV} = 4,8 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}$). Liquid chromatogram of products obtained after 0, 30 and 70 minutes of photolysis showed a large and intense increasing product band around $RT=5$ minutes, and a decreasing starter compound peak around $RT=3,5$ minutes. The activation energy estimated for β -O-4 model compound shows a in a linear correlation with $18,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ is of the same order of magnitude as for example of intramolecular hydrogen abstraction reaction in cyclic ketones. Our results suggests some type of photoproduct condensation.

Acknowledgements: CAPES, CNPq, and FAPEMIG (CEX-2526/97)

P63

FLUORESCENCE PROBING OF HYDROPHOBIC DOMAINS IN IONENE POLYELECTROLYTES.

Celize M. Tcacenco, Maria Fernanda B. Munhóz and Frank H. Quina
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077
São Paulo 05513-970, Brazil; Fax: 55-11-3815-5579; celize@iq.usp.br

As part of our interest in the relationship between chemical structure and conformation of micelle-mimetic polyelectrolytes in aqueous medium, we have examined several approaches for detecting and characterizing the properties of hydrophobic domains in such polyelectrolytes. In the present work, we report results on the use of 1,8-aminonaphthalene sulfonate (ANS) as a fluorescent probe for detecting the presence of hydrophobic domains in a series of polyelectrolytes of the ionene type. The choice of ANS was based on the fact that it is highly fluorescent in non-polar media, but nearly non-fluorescent in polar protic media such as water, a fact that has prompted its use in a number of other studies of micellar and macromolecular systems.

The polyelectrolytes investigated in the present work include two simple linear ionenes (the [3,10]-ionene and the [3,22]-ionene), two zwitterionic ionenes (with propanesulfonate groups attached to each cationic center) and a series of cationic ionenes with side-chain ramifications ([3,10]- with dodecyl side-chains; [3,22]- with n-propyl-, n-benzyl-, n-dodecyl- or mixed n-propyl/n-dodecyl side-chains) at each cationic center.

ANS is practically non-fluorescent in aqueous solutions of the [3,10]-ionene and of the zwitterionic analog of the [3,12]-ionene, indicating the absence of hydrophobic microdomains in these two polymers, consistent with other evidence which points to an open or rod-like conformation in water. In contrast, ANS is highly fluorescent in aqueous solutions of the [3,22]-ionene and of its zwitterionic analog and side-chain derivatives, all of which appear, on the basis of independent evidence, to prefer globular or micelle-like conformations. Likewise, ANS is also fluorescent in aqueous solutions of the [3,10]-ionene ramified with dodecyl side-chains. Addition of acetonitrile to aqueous solutions of ANS leads to an increase in its fluorescence, due to the decrease in the polarity and structure of the mixed aqueous/organic medium. On the other hand, addition of acetonitrile to solutions of the globular polyelectrolytes leads to a progressive decrease in the fluorescence of ANS, indicating that acetonitrile reduces the extent and/or hydrophobicity of the micelle-like domains of these polymers, resulting in greater exposure of ANS to the external medium.

Financial and Fellowship Support provided by FAPESP and CNPq.

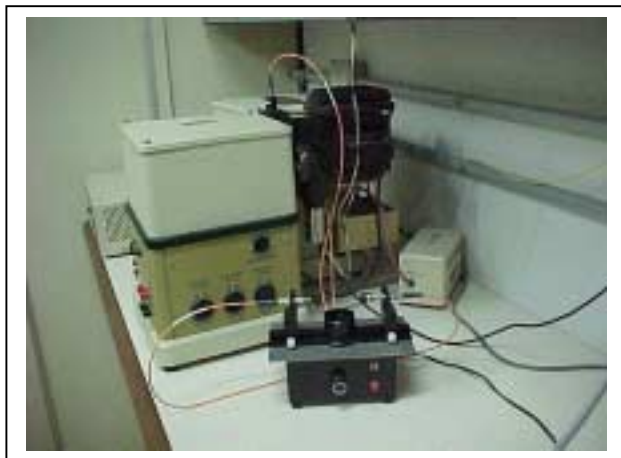
P64

STATIC FLUORESCENCE QUENCHING USING DIFFERENT MONOMERS, IN ORDER TO DEVELOP A PHOTOCHEMICAL SENSOR

G. C. Ferreira¹, M. H. Gehlen¹

Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Caixa Postal 780, 13560-970. São Carlos – SP, Brasil, Fax: 55-16-273-9952, giovana@iqsc.sc.usp.br

A sensor is a device capable of indicating the concentration of species or physical parameters continuously. A fiber optic sensor consists on a light source; fiber optic; device that directs the light; filter; detection light and system amplification. Static fluorescence quenching process of a dye by vinyl monomers was studied in different systems in order to design a photochemical sensor. The dye 9-amide acridine methacrylate was used as a probe. The monomers used as quenchers were acrylonitrile (ACLN), allyl alcohol (ALLYL), methacrylic acid (METHA), and tert-butyl acrylate (BUTYL). A membrane was synthesized with the probe. The hydrated membrane placed in an acrylic surface system was studied firstly. In a second step, it was measured the static fluorescence quenching of the membrane deposited on the surface of a tapered optical fiber, excited by the evanescent field in the photochemical sensor performed, and



quenched by vinyl monomers added to an aqueous solution. A Stern-Volmer curve can be used as a Calibration Curve for the optical sensor. The picture shows the equipment, which is used for the fluorescence measures in the fiber optic. The fluorescence quenching by ACLN is three times less efficient in the fiber system ($K_{SV}=5.4 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$) than the quenching in the bulk membrane placed in an acrylic surface ($K_{SV}=1.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$). This result indicates a different

ACLN behavior in both systems. In addition, it was observed that the static fluorescence quenching does not occur in the photochemical sensor for using the monomers quenching METHA and BUTYL.

Acknowledgement to CNPq

P65

SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE UN NUEVO N-ALQUILFTALOCIANINATO DE ZINC (II) HIDROSOLUBLE COMO POTENCIAL FOTOSENSIBILIZADOR PARA PDTC. A. Strasser^{1,2}; M. E. Rodríguez^{1,2}; L. E. Dixelio²; J. Awruch¹¹Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UBA. Junín 956. 1113 Buenos Aires. jawruch@ffybu.uba.ar.²INQUIMAE. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA. Pabellón II – Ciudad Universitaria. 1428 Buenos Aires. led@qi.fcen.uba.ar. Argentina.

En este trabajo presentamos una nueva ftalocianina N-alkil sustituida: 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(3-aminopropiloxi)ftalocianinato zinc (II), así como sus propiedades fotofísicas en solución acuosa, constituyendo un fotosensibilizador relevante para terapia fotodinámica (1,2).

Los estudios realizados en solución acuosa a concentraciones en el rango de 10^{-4} M a 10^{-6} M mostraron que el colorante se encuentra fuertemente agregado. La agregación se manifiesta también en el bajo rendimiento cuántico de fluorescencia ($\phi_F = 0,015$) que presenta a las concentraciones mencionadas, que corresponde a un 5% del ϕ_F del monómero de ftalocianinas de zinc en solución (3).

Se presentan los espectros de monómero y dímero calculados por deconvolución de los espectros de absorbancia, mediante un método de regresión no lineal.

Referencias:

- 1-Fernández, D.A., Dixelio, L.E., Awruch, J. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, **32**, 519-522.
- 2-Rodríguez, M.E., Strasser, C.A., Dixelio, L.E., Awruch, J. *J. Heterocyclic Chem.*, 2001, **38**, 387-389.
- 3-Fernández, D.A., Awruch, J., Dixelio, L.E. *Photochem. Photobiol.*, 1996, **63**, 784-792.

Agradecimientos:

Sra. J.A. Valdez, por su asistencia en cromatografía.
 CONICET (PIP 98/665). UBACyT (TB-032). ANPCyT (PICT 06-03613, BID 802/ OC-AR).
 Argentina.

P66

ESTUDIO FOTOFISICO DE LAS TRANSFORMACIONES CONFORMACIONALES EN POLIELECTROLITOS ANIONICOSB. Acevedo¹, P. Sotomayor¹, A. F. Olea¹, y F. Martínez²

1- Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago

2- Departamento de Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile

Los polielectrolitos en solución acuosa adoptan una conformación de varilla donde la macromolécula está totalmente extendida debido a la repulsión electrostática entre las cargas existentes en las unidades repetitivas. En los polímeros modificados hidrofobicamente, PMH, existe, además de la interacción repulsiva, una fuerza contrapuesta que se origina en la interacción entre los grupos hidrófobos que cuelgan de la cadena principal. Así, la conformación del polímero en solución acuosa es el resultado de un balance entre las repulsiones electrostáticas y las atracciones hidrofóbicas. La disminución del número de cargas, por neutralización o cambio de pH, induce un cambio conformacional que lleva a la macromolécula desde una forma extendida a una forma más compacta. Esta última proporciona un medio hidrofóbico donde es posible solubilizar moléculas orgánicas¹. Se ha demostrado también que PMH con un mayor carácter hidrofóbico en la cadena lateral forman microagregados en un rango de pH más amplio. El proceso es altamente cooperativo y recientemente se ha presentado un modelo teórico que explica la cinética de la transición².

En este trabajo se describe el estudio fotofísico de las transiciones conformacionales de los PMH obtenidos de la esterificación de copolímeros de anhídrido maléico con estireno, con una serie de alcoholes alifáticos de largo de cadena variable. Mediciones de la fluorescencia del pireno, en estado estacionario y resueltas en el tiempo, así como otras técnicas fisicoquímicas clásicas como potenciometría y viscosimetría, muestran la existencia de dos microdominios diferentes en todo el rango de pH. Los copolímeros con cadena lateral alquílica de ocho carbonos o mayor no presentan transición conformacional.

Referencias

- (1) Olea, A. F.; Barraza, R. G.; Acevedo, B.; Martínez, F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1049-1053
- (2) Olea, A. F.; Rosenbluth, H.; Thomas, J. K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8077-8083.

P67

POLIMERIZAÇÃO FOTOINICIADA DE MONÔMEROS CARREGADOS EM PRESENÇA DE CORANTES

Hosana M. Maciel e Miguel G. Neumann

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 780;13560-970
São Carlos, SP, Brasil, e-mail: hosana@iqsc.sc.usp.br

A formação de *clusters* tem sido alvo de estudo usado na compreensão da reatividade de vários compostos em solução. Estas estruturas foram usadas na descrição da polimerização de estirenosulfonato de sódio (ESS) por safranina [J. Phys. Chem. B, 105(15), 2939, **2001**]. No presente trabalho, foi feita a caracterização desses *clusters* usando pireno como sonda fluorescente em diferentes meios. Os resultados indicaram que os *clusters* de ESS possuem sítios hidrofóbicos similares aos encontrados em solventes orgânicos. A presença desses sítios propiciam o encapsulamento dos corantes, evidenciados pelas mudanças dos espectros de absorção e emissão, e pelo aumento dos tempos de vida de singlete desses compostos.

A reação de transferência de elétrons entre o corante e o monômero ocorre dentro dos *clusters*, sendo permitida quando o par doador/aceptor de elétrons possuem geometria coplanar. A espécie doadora mostra ser o ESS, pois apresenta potenciais de oxidação ($E^\circ(D^+/:D) = +1,57$ V vs ENH) maior do que o dos corantes estudados, tanto no estado singlete excitado ($E^\circ(D^+/:D)$ entre -1,57 e -0,69 V vs ENH) quanto triplete ($E^\circ(D^+/:D)$ entre -1,09 e -0,30 V vs ENH). Os corantes excitados confinados nos *clusters* são protegidos das moléculas de oxigênio. Isto explica as altas

TABELA 1: Polimerização de ESS (0,5 M) por diferentes corantes. Irradiação durante 3 horas na presença de oxigênio. $\lambda_{exc.} \geq 500$ nm.

Corante	$\lambda_{m\acute{a}x.}$ (nm)	Classificação	ϕ_{ISC}	% Conv.
Rodamina B	545	xantênico	0,05	0
Eosina Y	516	xantênico	0,40	55
safranina	520	fenazínico	0,50	97

porcentagens de conversão (% conv.) na presença desse supressor de estados tripletes (TABELA 1). As porcentagens de conversão aumentam com o aumento do rendimento

quântico de conversão intersistema (ϕ_{ISC}). Esta dependência corrobora com a participação dos corantes nos estados tripletes no processo de geração de radicais livres. A formação dos *clusters* também foi avaliada para outros monômeros vinílicos carregados. Com base nos estudos das reações individuais foi possível propor um mecanismo global para a fotoiniciação da polimerização

CAPES

P68**BIMOLECULAR PHOTOINITIATORS OF VINYL POLYMERIZATION. SOLVENT EFFECT**

A. Valdebenito, and M.V. Encinas,

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

Most of the bimolecular photoinitiators used in the polymerization of vinyl monomers employ as radical source the photoinduced electron transfer between the photoinitiator and an amine. Since primary processes in these reactions are strongly dependent on the solvent, a high solvent dependence can be expected in the photoinitiation efficiency.

In this work we study the polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) photoinitiated by 4-(2-hydroxy-3-trimethylaminopropoxy) thioxanthone in the presence of hydroxy substituted amines. These studies were carried out in aqueous solution and in acetonitrile as solvent. Polymerization rates were measured dilatometrically in the presence of different amine concentrations. The effect of the solvent and of pH on the propagation and termination rates were also analyzed.

Studies in aqueous medium showed that the polymerization rate increases with the triethanolamine concentration reaching a constant value at 50 mM amine, higher amine concentrations decrease the rate. In organic media this behavior was different, the rate increases until reach a constant value with only a slow decrease at higher amine concentrations.

Steady state and time resolved fluorescence, and laser flash photolysis studies were carried out under the polymerization conditions. These data indicate that the polymerization occurs by the radicals formed in the interaction of the amine with the excited carbonyl. In aqueous medium, the radicals come from the interaction of the excited triplet with the amine, the deactivation of the singlet state lead to the inhibition of the polymerization. In acetonitrile as solvent, the radicals come from both excited states. These results show that the nature of the solvent play an important role on the polymerization of HEMA, being the photoinitiation mechanism in aqueous medium different than that in organic media.

Acknowledgements. This work was supported by FONDECYT # 1000747

P69

THE PHOTOINITIATED POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS USING PYRONINE Y AND AROMATIC AMINES

M. G. Neumann, C. C. Schmitt, J. P. Cerminaro

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780,
13560-970 São Carlos SP, Brazil. neumann@iqsc.sc.usp.br

The polymerization of MMA using the dye Pyronine Y and aromatic amines as co-initiators as photoinitiator system was studied to ascertain the possibility of using these dyes as photoinitiators in acid media. Due to the xanthydrol structure of the dye in basic solutions, the absorption properties of the dye are shifted to the uv-region, hindering the use of aliphatic amines as co-initiators. Several of the elemental steps involved in the global polymerization were studied individually in order to deduce the mechanism leading to the effective initiation of polymerization.

It was found that the polymerization efficiencies (determined gravimetrically), are a function of the electron-donating properties of the substituents on the aniline, and can be correlated with the Hammett's constant (Fig.1). On the other side, the fluorescence quenching rates of the dye by the same amines are within the diffusion limit and show no such dependence. Therefore, it can be concluded that the overall polymerization reaction rate-determining step involves an excited state different from the singlet.

A dependence of the monomer conversion, as well as of the rate constants, with co-initiator concentration shows a maximum in the 0.4-0.6 M range (Fig.2). This suggests an inhibition process by the amines at a stage previous to the actual free radical initiation, possibility the quenching of the singlet state by the amine. The study of the induction times indicates that the inhibition by eventual impurities or residual oxygen happens at a stage involving the propagation of the free radical chain rather than the quenching of the triplet state of the dye.

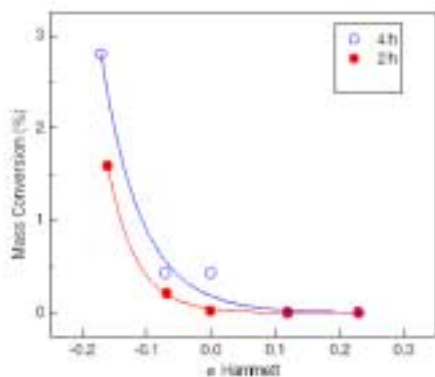


Fig. 1. Photopolymerization conversion of MMA as a function of Hammett's σ .

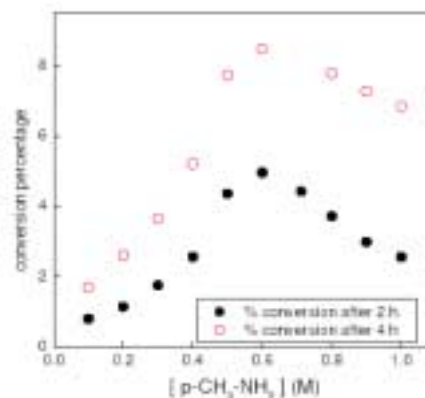


Fig. 2. Monomer conversion of MMA as a function of its concentration.

Acknowledgments. FAPESP (Brazil) and CNPq (Brazil)

P70

CATIONIC PHOTOPOLYMERIZATION OF THF SENSITIZED BY PERYLENE

M. G. Neumann, # Maira R. Rodrigues[†]

#Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, 13560-970 São Carlos SP, Brazil. <neumann@iqsc.sc.usp.br>

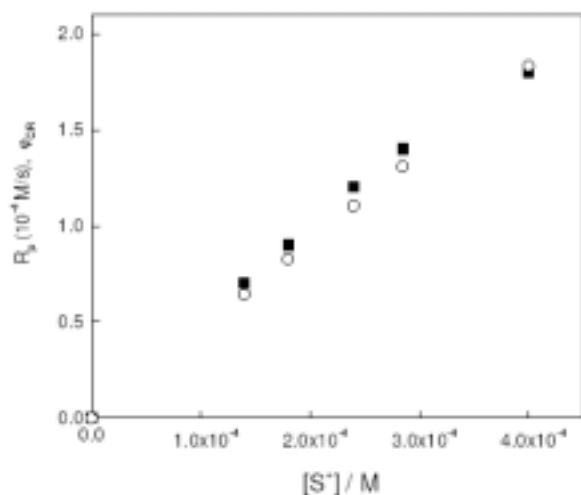
†Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi 2991, Urbanova, 12244-000 São José dos Campos SP, Brazil.

The photopolymerization of THF was studied in the presence of a triphenylsulphonium salt and perylene. The mechanism leading to the effective initiation of polymerization was deduced from data and experiments of the elemental steps involved in the global process. Ground state studies indicate the formation of a ground state complex between Perylene and the sulphonium salt used as co-initiator. Fluorescence quenching studies show both static and dynamic components confirming the existence of the ground state complex. The exciplex, or the excited ground-state complex, promotes an electron transfer between the species leading to the perylene cation radical which will react with the monomer initiating the polymerization. The sensitization mechanism by Perylene differs from those by thioxanthenes and phenothiazine in the sense that the reactions proceed from the singlet state and not from the triplet. These results allow to propose a mechanism for the initiating process from which the following expression can be deduced

$$\Phi_{CR} = \beta x \frac{{}^1K_{SV} [S^+]}{1 + {}^1K_{SV} [S^+] + r}$$

where Φ_{CR} is the yield of active cation radicals, ${}^1K_{SV}$ is the Stern-Volmer constant for the quenching of the excited singlet of Pery by S^+ and β is the fraction of cation radicals that effectively lead to polymerization. The factor r accounts for the formed exciplexes that effectively lead to the initiation.

As seen in the Figure, the calculated apparent yield of cation radicals (\circ) follows the same general trend than the measured polymerization rates (\blacksquare).



Acknowledgments FAPESP (Brazil)

P71

ESTUDIO MECANÍSTICO Y DE LASER FLASH FOTÓLISIS DE UN SISTEMA DE TRES COMPONENTES COMO FOTOINICIADOR DE POLIMERIZACIÓN VINÍLICA CON LUZ VISIBLE.

M. L. Gómez, V. Avila, H. A. Montejano, C. M. Previtali
 Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto
 Campus Universitario, Río Cuarto, Argentina - hmontejano@exa.unrc.edu.ar

Se investigó la fotopolimerización de acrilamida en agua usando como sistema iniciador al colorante sintético safranina T (SH^+) + trietanolamina (TEOHA).

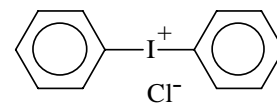
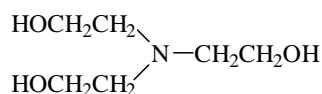
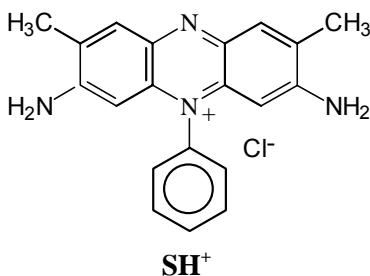
Se comprobó que el agregado de la sal cloruro de difeniliodonio (CDFI) produce un importante aumento de la velocidad de polimerización.

En ausencia de la sal, a alta concentración de TEOHA, se produce un efecto de inhibición que es suprimido mediante el agregado de CDFI, aún en baja concentración.

Por otra parte, la velocidad de foto-blanqueo del colorante en presencia de la amina es disminuída sensiblemente en presencia de CDFI. Este efecto protector es mayor que el ejercido por el monómero.

Los experimentos de laser flash fotólisis muestran que la presencia de CDFI produce un aumento tanto en el rendimiento cuántico de tripletes del colorante como en el rendimiento cuántico de radicales (producidos en el proceso de desactivación del triplete de SH^+ por TEOHA). Por otra parte, el tiempo de vida de la forma semireducida del colorante disminuye en presencia de CDFI, sugiriendo una vía adicional de generación de radicales activos.

En esta presentación se propone una explicación a los resultados obtenidos.



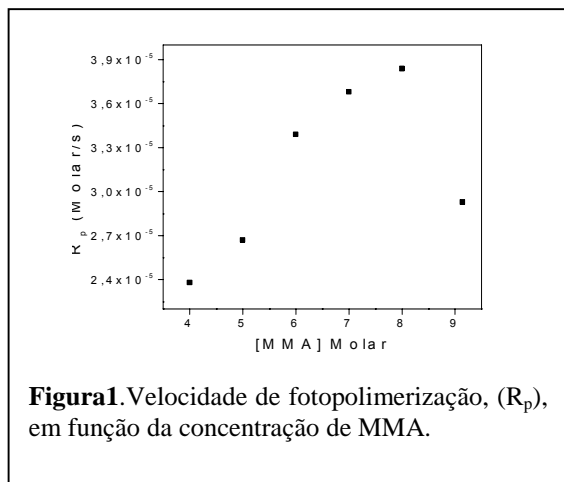
P72

FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO METACRILATO DE METILA INICIADA POR $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

I. C. Rigoli, C. C. S. Cavalheiro, M. G. Neumann.

Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Caixa Postal 780, 13560-970 São Carlos - SP, Brazil, Fax: xx55-16-273-9952, irigoli@iqsc.sc.usp.br

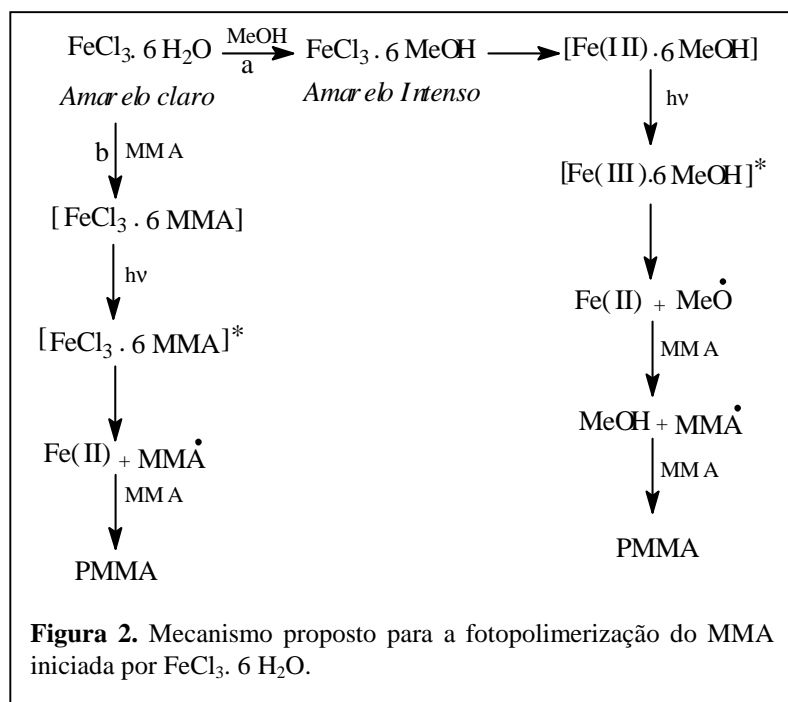
A cinética de fotopolimerização para o metacrilato de metila iniciada por $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ foi acompanhada por dilatometria. Para as irradiações utilizou-se um filtro de banda com um máximo



de absorção em 370 nm. As velocidades de fotopolimerização, (R_p), foram determinadas utilizando concentração fixa do iniciador ($2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$) e concentrações variáveis de MMA (4,0 – 8,0 M) em metanol e para uma concentração limite de MMA, (9,1 M), na ausência de metanol (Figura 1).

Íons livres de Fe^{+3} absorvem fracamente na região UV, porém o espectro de absorção de espécies complexadas em meio orgânico mostra um deslocamento de banda para a região do visível

atribuído à formação de um complexo entre o Fe(III) e o meio orgânico (metanol e/ou MMA) no



estado fundamental. Após absorção de luz, tem-se o complexo no estado excitado e, em seguida, a transferência de elétrons do ligante orgânico para o íon metálico Fe^{+3} gerando as espécies reativas (radicais), que iniciam o processo de polimerização (Figura 2).

FAPESP

P73**PHOTOPHYSICAL STUDIES OF SDS MICELLES IN POLYMERIC SOLUTIONS**A. P. Romani¹, M. H. Gehlen²

Universidade de São Paulo, ¹Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, CEP 14040-901, Ribeirão Preto – SP, Brasil, Fax: 55-16-6338151, paularom@usp.br

²Instituto de Química de São Carlos, Caixa Postal 780, 13560-970. São Carlos – SP, Brasil.

The studies of the interaction of water-soluble polymers with surfactants have been the subject of extensive research because of their biological and industrial applications. In the present work, fluorescence techniques were used to investigate the interaction of sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant with mixtures of polymeric solution composed by polyvinylpyrrolidone (PVP, 55000 g/mol) and polyethyleneglycol (PEG, 8000 g/mol).

The fluorescence quenching experiments were made using pyrene as a probe and N-dodecylpyridinium chloride as a quencher. Steady state fluorescence measurements showed that there is an increase in the quenching efficiency in compositions richer in PEG. The relative intensity of the I_I/I_{III} bands of pyrene also enhanced in the presence of PEG indicating that is a more polar environment.

The rate constants of the quenching of pyrene and the average aggregation numbers of SDS were obtained in different compositions of polymeric mixtures by time-resolved fluorescence quenching measurements. The results showed that the intramolecular quenching rate constant value is in the range of $(2,8 - 3,9) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ while the exit rate constant of the quencher decreased in more polar medium and is in the range of $(4 - 22) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. The average aggregation numbers determined did not change with the composition of the polymeric mixture and the values obtained is around of 16.

The rotational relaxation time, τ_r , of the dye Nile blue was measured in these systems by time-resolved anisotropy. The τ_r values decreased in the solutions with the increase of PEG percentage in the composition due the local viscosity reduction in the presence of this polymer.

The aggregates of (PVP-PEG) / SDS were also investigate by viscosity and small angle X-ray scattering measurements and the results were correlated with the photophysical data.

Financial Support: FAPESP / CAPES

P74**EFFECTO DEL CONTENIDO DE COLESTEROL EN LA FASE LIPIDICA Y SU INFLUENCIA EN LA ACTIVIDAD DE Na,K-ATPasa REINCORPORADA EN VESICULAS**

F. J. Cuevas, C. P. Sotomayor

Instituto de Química, Universidad Católica de Valparaíso
Av. Brasil 2950, Valparaíso, Chile, francisco.cuevas.c@mail.ucv.cl.

Es sabido que colesterol modula la actividad de una serie de enzimas de membrana incluyendo Na,K-ATPasa. Con el propósito de estudiar el efecto del colesterol en las propiedades fisicoquímicas de la matriz lipídica y su correlación con la actividad enzimática, hemos utilizado una serie de sondas fluorescentes que sensan distintas regiones de la lamela y responden a diferentes procesos físicos. Los resultados de medidas de fluorescencia estacionaria de Laurdan y resuelta en el tiempo de derivados de DPH indican que la modificación del contenido de colesterol de la membrana produce cambios en la hidratación con variaciones abruptas a la concentración nativa del mismo. Ello nos ha llevado a postular que la hidratación de la interfase lípido-proteína modula la actividad ATPásica de esta enzima, (Sotomayor *et al.* 2000). Esta variación en la hidratación se debería a que al modificar el contenido de colesterol de las membranas se producirían cambios abruptos el orden estructural de la fase lipídica de acuerdo con la teoría de súper red postulada por Virtanen *et al.* (1988). Sin embargo, no existen referencias acerca del comportamiento de la proteína reconstituida en vesículas unilamelares al modificar su contenido de colesterol. Es por esto que en este trabajo se propuso solubilizar y reconstituir la Na,KATPasa de riñón de cerdo en vesículas de lecitina con diferentes contenidos de colesterol, en un intervalo de concentraciones donde se predice la formación de dos de estas estructuras de súper red, a 25 mol % y a 33,3 mol % respectivamente. Las medidas de fluorescencia de diferentes sondas derivadas de DPH indican que a la concentración de formación de una estructura de súper red existe una abrupta salida de agua del cuerpo de la lamela, en especial en las cercanías de las cabezas polares de los lípidos. Entre dos estructuras de súper red habría una estabilización de los dominios ordenados versus los desordenados lo que mantendría estable la cantidad de agua del corazón hidrofóbico de la membrana. Estas variaciones de la hidratación de la fase lipídica de la lamela afectaría la actividad ATPásica de la proteína.

1.- Sotomayor, C. P, Aguilar, L. F, Cuevas, F. J, Helms, M. K, and Jameson D. M., *Biochemistry* **39**, 10928-10935 (2000)

2.-Virtanen, J. A., Somerharju, P. J. and Kinnunen, P. K. J., *J. Mol. Electron.* **4**, 233-236. (1988).

F.J.C. agradece a Programa MECESUP por beca de Doctorado años 2000, 2001 y a CONICYT por Beca de Apoyo a Tesis Doctoral.

P75

PROPIEDADES FOTOCITOTÓXICAS DE 2,3,9,10,16,17,23,24-OCTAKIS(DECILOXI)-FTALOCIANINATO ZINC (II) INCORPORADO EN LIPOSOMAS DE DMPC

F. Morán¹, A. Bonancea¹, M. Monetti¹, M. E. Rodríguez^{2,3}, D. A. Fernández³,
C. A. Strassert^{2,3}, L.E. Dicelio³, J. Awruch², V. Rivarola¹

¹Departamento de Biología Molecular. Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta 8 Km 601. 5800. Río Cuarto. Argentina. E-mail: vrivarola@exa.unrc.edu.ar

²Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. U.B.A. Junín 956. 1113. Buenos Aires. Argentina. E-mail: jawruch@ffyb.uba.ar

³INQUIMAE. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. U.B.A. Ciudad Universitaria. Pabellón II. 1428. Buenos Aires. Argentina. E-mail: led@qi.fcen.uba.ar

La terapia fotodinámica (PDT) es un tratamiento que utiliza luz y un fotosensibilizador cuya irradiación produce especies reactivas del oxígeno, capaces de inducir destrucción de células malignas (1,2).

Se estudió la fotocitotoxicidad de un nuevo fotosensibilizador hidrofóbico 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(deciloxi)ftalocianinato zinc (II) incorporado en liposomas de L- α -dimiristoil-fosfatidilcolina (DMPC) (3), empleando células cultivadas de laringo-carcinoma humano (Hep-2).

El fotosensibilizador no mostró toxicidad en la oscuridad a una concentración de 1×10^{-7} M.

En el tratamiento con 1×10^{-7} M del fotosensibilizador, la irradiación con luz durante 15 minutos con una intensidad en el medio de cultivo de 18 mW/cm^2 , mostró que la viabilidad celular resultaba en un 53% con respecto a las placas controles sin el sensibilizador. La luz no causó muerte celular cuando placas no tratadas fueron irradiadas demostrando que el efecto se debía a la combinación del fotosensibilizador y la luz.

Un análisis morfológico de células tratadas a las 24 hs después de la irradiación mostró que la muerte celular se producía por necrosis y apoptosis.

Referencias:

1-Dahle J, Steen H.B, Moan J. *Photochem. Photobiol.* 1999, 70, 363-367.

2-Dellinger M. *Photochem. Photobiol.* 1996, 64, 182-187.

3-Rodriguez M.E, Fernández D.A, Strassert C.A, Dicelio L.E., Awruch J. 9th Brazilian Meeting on Organic Synthesis. Curitiba, Brasil. 20-24 Agosto 2001, pag. 158.

Agradecimientos: Sra. Juana Alcira Valdez por su asistencia en cromatografía; Conicet (PIP 98/665); UBACyT (TB-032); ANPCyT (PICT 06-03613, BID 802/OC-AR).

P76**INVESTIGATION OF THE MOBILITY OF MOLECULES PRESENT IN A MIXTURE OF AQUEOUS CELLULOSE DERIVATIVES AND SDS MICELLES**Alessandro T. Touso, Cristina A. Silvério, Laura T. Okano

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto,

Universidade de São Paulo (FFCLRP-USP)

Av. dos Bandeirantes - 3900, Ribeirão Preto, BRAZIL, ZIP: 14040-901

FAX: 55-16-633-8151, LTOkano@ffclrp.usp.br

In the last few years, there has been an increase in the characterization studies of biomaterials such as cellulose and its aqueous soluble derivatives and their combination with surfactants.¹The reason for such studies is the role of these materials as stabilizers, or dispersant agents or thickeners of many pharmaceutical, food, cosmetics and others industrial formulations. For the ethyl (hydroxyethyl) cellulose and SDS complex, studies have shown that the system behaves as the accepted model for the polymer-surfactant complexation, which involves a cooperative adsorption of surfactant monomers to the polymer, forming mixed micelles or clusters along the polymer backbone.²

The main objective of the present work is to investigate dynamics of some molecules at a biopolymer (such as carboxymethyl cellulose and 2-hydroxyethyl cellulose hydrophobically modified) – SDS surface. The project was done employing two different techniques: time resolved fluorescence quenching measurements and triplet-triplet absorption measurements by laser flash photolysis. The pyrene lifetime quenching measurements were employed in a pseudophase model³, which supported the evaluation of the effective electrostatic work (β) for the complete transfer of copper (II) ions from the aqueous phase to the surfactant. The obtained results showed that the cellulose derivatives decrease β when compared to a free pure SDS micelle. The selectivity coefficient for binding of the copper (II) at the micellar surface was also determined and it is lower than the PEG-SDS aggregates.

The second approach was done using xanthone, a polarity probe. Direct relocation measurements were made to determine dynamics in these systems.

1.- Zhang, L. M. *Carbohydr. Polym.* **2001**, *45*, 1

2.- Hoff, E.; Nystrom, B.; Lindman, B. *Langmuir* **2001**, *17*, 28.

3- Alonso, E. O.; Quina, F. H. *Langmuir* **1995**, *11*, 2459

P77**PETROLEUM ASPHALTENES PHOTODEGRADATION STUDY IN ARABIAN AND COLOMBIAN OILS BY EPR AND FLUORESCENCE SPECTROSCOPY**

C. L. B. Guedes, E. Di Mauro, O. R. Nascimento, A. Campos, L. F. Mazzochim, G. M. Bragagnolo
Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Química, Caixa Postal 6001, CEP
86051-990, Londrina – PR, Brasil, FAX: 55-43-371-4286, E-mail: carmen@uel.br

The samples of petroleum were prepared in the form of thin films on water. Plates of Petri of internal diameter $8,90 \pm 0,05$ cm, with covers of glass "Pyrex"; they were used as irradiation containers. Films of petroleum were prepared with 5 ml of the oil on 20 ml of distilled water, resulting films with 0,8 mm of thickness. The films of petroleum on water were irradiated by exposition the sunshine in days of clear sky in the period from 9 to 15 hours, between the months of June and September. The samples were stocked to the shelter of the light in refrigerator, among the irradiations, until that the total number of hours was accumulated. For each irradiated sample it was prepared another one no irradiated (white) in the same way, except that the covers of glass "Pyrex" were painted of black to eliminate the irradiation.

It was investigated by electron paramagnetic resonance (EPR) in the band X (9 GHz), the chemical nature and the interaction of free radicals in the asphaltenes of petroleum typically Arabic and Colombian in natural conditions of fotodegradation. The spectra of EPR presented a single sign for organic free radicals. Starting from this line was determined the spectroscopic factor (g_0) that characterizes the chemical species and the line width ΔH (peak to peak separations of the EPR derivative peaks) that signals the interactions between the spins and its chemical neighborhood. The g_0 factor did not show variations during the weathering of the oils. The g_0 value obtained for the Arabian oil was 2.0030 ± 0.0001 and for the Colombian oil was 2.0027 ± 0.0001 . The irradiation in the sun caused a significative decrease in ΔH for both the oils. The variation of ΔH from 5.2 ± 0.1 to 4.6 ± 0.1 for the Arabian petroleum and from 5.3 ± 0.1 to 4.4 ± 0.1 for the Colombian petroleum during 100 hours of irradiation signalize modification in the molecular structure, indicating reduction of the fraction asphaltenic of the studied oils.

It was also detected through the fluorecence spectroscopy that photochemical processes in tropical conditions promotes the degradation of the fraction of petroleum that contains aromatic, transforming and removing poliaromatic hydrocarbons (PAHs). Arabian petroleum suffers reduction of 35% of the fluorecence and Colombian petroleum 50% when submitted the photochemical weathering by a period of 40 hours. This fluorecence decrease happens usually due to photo-oxidative processes and through the photo-dimerization of some PAHs, originating less fluorescent products.

P78**DESACTIVACION DEL ESTADO SINGULETE DEL PIRENO POR IONES METALICOS EN PRESENCIA DE POLIMEROS MODIFICADOS HIDROFOBICAMENTE**A. F. Olea, I. Fuentes, A. Vidal, M. Poblete, V. Dougnac, P. Sagredo

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago

La conformación adoptada en solución acuosa por polímeros modificados hidrofobicamente, PMH, es el resultado de un balance entre las repulsiones electrostáticas de los grupos cargados y de las interacciones entre los grupos hidrófobos que cuelgan de la cadena principal y el solvente. La forma compacta proporciona un medio hidrofóbico donde es posible solubilizar moléculas orgánicas¹.

En este trabajo se describe el estudio del efecto de la estructura de los copolímeros que forman estos agregados poliméricos sobre el mecanismo de desactivación de la fluorescencia del pireno por iones metálicos. Los PMH utilizados fueron una serie de monoesteres obtenidos de la esterificación de copolímeros de anhídrido maléico con estireno, con una serie de alcoholes alifáticos de largo de cadena variable. Ha sido mostrado previamente que polímeros con cadenas laterales de menos de 6 átomos de carbono forman agregados a bajos valores de pH, mientras que aquellos de cadena mas larga forman agregados en todo el rango de pH². Los resultados muestran que el proceso de desactivación está en el límite del control difusional para Cu⁺² y Ni⁺², y que las constantes de velocidad para el proceso de desactivación por Co⁺² dependen de la hidrofobicidad de la cadena polimérica. Las constantes de velocidad fueron obtenidas de mediciones de fluorescencia resuelta en el tiempo y ajustando los decaimientos a una función biexponencial. El mecanismo de desactivación es dinámico para Co⁺², parcialmente estático para Ni⁺² y estático para Cu⁺².

Referencias

- Olea, A. F.; Barraza, R. G.; Acevedo, B.; Martinez, F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1049-1053
Olea, A. F.; Acevedo, B.; Martinez, F. *J.Phys.Chem.B* **1999**, *103*, 9306-9313

P79**TIME RESOLVED FLUORESCENCE ANISOTROPY OF DYES ATTACHED TO
Poly(METHACRYLIC ACID)****H. P. M. de Oliveira¹, M. H. Gehlen¹**¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Caixa Postal 780, 13560-970.São Carlos – SP, Brasil, Fax: 55-16-273-9952, hueder@iqsc.sc.usp.br

Solutions of atactic poly(methacrylic acid), PMAA, with molecular weights in the range of $(1.6 - 3.4) \times 10^5$ g/mol, and labeled with the fluorescent dyes acridine or Nile blue were studied by photophysical and zeta potential measurements as a function of solvent viscosity and polarity, pH, and concentration of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). The conformational behavior of the PMAA chain segments around the fluorescent probe was reported by the change in the rotational diffusion of the dyes. The viscous and polar solvent ethylene glycol swells the polymer chain compared with the more contracted conformation of PMAA in 50 % water/ethylene glycol. The gradual change in the rotational relaxation time of the dye linked to PMAA in aqueous solution with an increase of pH or by the addition of SDS, indicates a progressive expansion of polymer chain to a more open and ionized form. The zeta potential of the polymer-surfactant aggregates in water changes from -15 to -28 mV upon addition of SDS, and the micellar aggregation number near the polymer saturation concentration (psc = 27.5 mM of SDS for 5g/L of PMAA) is 75 ± 11 .

Acknowledgments to FAPESP

P80

RENDIMIENTO CUÁNTICO DE FLUORESCENCIA ABSOLUTO DE VIOLETA DE CRESILO ADSORBIDO SOBRE CELULOSA

M. Miranda, M. G. Lagorio y E. San Román

INQUIMAE / DQIAyQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón II, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

Tel. xx54-11-4576-3378/80 Ext. 108; Fax xx54-11-4576-3341, martinm@qi.fcen.uba.ar

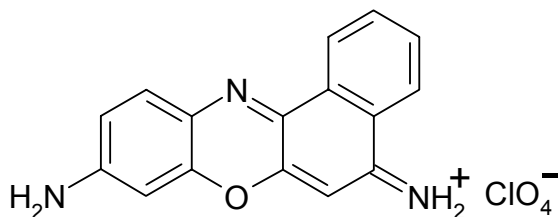
A diferencia de lo que ocurre en los sistemas transparentes, la determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia en sistemas reflectantes presenta como inconvenientes: 1) la inexistencia de estándares apropiados¹ y 2) la dificultad de determinar espectros de reflectancia – necesarios para calcular la fracción de radiación absorbida – en sistemas altamente fluorescentes. Teniendo en cuenta estas limitaciones, hemos desarrollado un método de determinación absoluto a partir de mediciones de reflectancia y de espectros de fluorescencia relativos, mediante el cual es posible superar ambos problemas en forma simultánea. El método permite, además, determinar la reflectancia real de la muestra.

Los métodos usuales de determinación de espectros de reflectancia en sistemas fluorescentes requieren el empleo de un monocromador a la salida de la esfera integradora o de un filtro que impide la llegada de la radiación emitida al fotodetector. El enfoque utilizado en el presente caso consiste, en cambio, en registrar los espectros de reflectancia de la muestra con y sin la interposición de un filtro que limita parcialmente la fluorescencia, calculando entonces la reflectancia total, R_t , y el rendimiento cuántico absoluto, Φ_{abs} , mediante las ecuaciones:

$$R_t(\lambda_0) = \frac{R_{t,obs}^f(\lambda_0) \cdot I^{nf} - R_{t,obs}^{nf}(\lambda_0) \cdot I^f}{I^{nf} - I^f} \quad \Phi_{abs}(\lambda_0) = \frac{R_{t,obs}^f(\lambda_0) - R_{t,obs}^{nf}(\lambda_0)}{I^f [1 - R_{t,obs}^{nf}(\lambda_0)] - I^{nf} [1 - R_{t,obs}^f(\lambda_0)]}$$

donde λ_0 es la longitud de onda de excitación, $R_{t,obs}$ es la reflectancia total observada (afectada por la emisión), I son integrales que dependen de la sensibilidad del fotodetector y los subíndices f y nf se refieren a las valores con y sin filtro respectivamente.

Se prepararon muestras de Violeta de Cresilo adsorbido sobre celulosa microcristalina en el intervalo de concentraciones $4,5 \times 10^{-9} - 3,8 \times 10^{-6}$ mol.g⁻¹, registrando la reflectancia sin filtro y con interposición de un filtro Schott BG3. El rendimiento cuántico de fluorescencia absoluto obtenido luego de realizar correcciones por reabsorción y reemisión de la fluorescencia² es igual a 0.6 ± 0.5 . Este valor puede compararse con el registrado para el mismo colorante en solución etanólica (0.54). El método empleado permite inferir que, como ocurre con otros colorantes estudiados en nuestro laboratorio, la dinámica del estado singlete no se altera sustancialmente por adsorción sobre un soporte inerte.



1. A. Iriel, M.G. Lagorio, L.E. Dicelio, E. San Román, trabajo presentado a este Congreso
2. M.G. Lagorio, L.E. Dicelio, M.I. Litter, E. San Román; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1998), 419

P81

SINGLET MOLECULAR OXYGEN GENERATION AND QUENCHING BY ANTIGLAUCOMA OPHTHALMIC DRUGS. THE CASES OF TIMOLOL AND PINDOLOL

Susana Criado^a, Daniel Mártire^b, Patricia Allegretti^c, Jorge Furlong^c, Sonia G. Bertolotti^a, Eduardo La Falce^d and Norman A. García^a. *e-mail*: scriado@exa.unrc.edu.ar

(a) Dto. de Qca. y Fca. Univ. Nac. de Río Cuarto. (5800) Río Cuarto. Argentina.

(b) Inst. de Investig. Fco-Qcas., Teór. y Aplic. (INIFTA), Fac. de Cs. Exactas, Nac. de La Plata. CC 16 Suc 4. (1900) La Plata. Argentina.

(c) Laboratorio LADECOR, División Química Orgánica, Departamento de Química, Fac. de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 1900 La Plata. Argentina

(d) Centro Médico Privado de la Visión. Mitre 727. (5800) Río Cuarto. Argentina.

The dye sensitised photooxidation of the pharmaceutical topic antiglaucoma drugs Timolol and Pindolol, which act as β -adrenergic receptor antagonists, were studied in pH 6 water, by means of static and time-resolved spectroscopic methods and polarographic determinations.

A $O_2(^1\Delta_g)$ -mediated photooxidation for Timolol and Pindolol takes place with quantum efficiencies of 0.035 and 0.16, respectively. These values advise about possible day-light-mediated photodamaging of the drugs, in the presence of sensitizing agents.

Pindolol behaves kinetically as a typical indole derivative, for which the intermediacy of a polar complex is proposed. Solvent effect on the kinetics of photooxidation suggests that the same mechanism could operate for the case of Timolol.

Upon direct ultraviolet-light irradiation Timolol and Pindolol generate $O_2(^1\Delta_g)$, with quantum yields of 0.027 and 0.11 respectively. The former comprises three desirable properties for an external-use ocular drug: a reduced efficiency of $O_2(^1\Delta_g)$ photooxidation, a relatively high power as $O_2(^1\Delta_g)$ physical deactivator and a relatively low propensity to $O_2(^1\Delta_g)$ generation upon direct light irradiation.

TITLE INDEX

PLENARY CONFERENCE ABSTRACTS	1
FLUORESCENCE CORRELATION SPECTROSCOPY IN LIVING CELLS: DETECTION OF SINGLE PROTEIN MOLECULES AND OF INTERNAL PROTEIN DYNAMICS	3
FROM MOLECULAR ENGINEERING OF LUMINESCENT INDICATOR DYES TO ENVIRONMENTAL AND PROCESS ANALYSIS WITH FIBER-OPTIC SENSORS	4
SURFACE-RELIEF GRATINGS ON AZOBENZENE-CONTAINING MATERIALS	5
COMPARISON OF ENERGY DEPOSITION MODES IN POLYETHYLENE FILMS BY MEV RANGE NEUTRONS, ELECTRONS, PROTONS, AND ALPHA PARTICLES AND EV RANGE PHOTONS AS MONITORED BY COVALENT ATTACHMENT OF DOPED PYRENE MOLECULES	6
ULTRAFAST PHOTOTHERMAL SENSITIZATION USING TRANSITION METAL PHTHALOCYANINES	7
ELECTRON TRANSFER REACTIONS STUDIED BY LASER-INDUCED OPTO-ACOUSTICS. LEARNING ABOUT CHROMOPHORE-MEDIUM INTERACTIONS	8
ARTIFICIAL PHOTOSYNTHETIC ANTENAS AND REACTION CENTERS	9
AGGREGATION AND PLANARIZATION IN ARYLENE-ETHYNYLENES	10
SINGLET OXYGEN DEACTIVATION PROCESSES IN SUPERCRITICAL FLUIDS	11
FOTOFÍSICA DE COLORANTES SOPORTADOS: MÉTODOS Y MODELOS.....	12
 ORAL PRESENTATION ABSTRACTS	 13
A QUESTÃO DAS INFORMAÇÕES A SEREM OBTIDAS DE SONDAS FLUORESCENTES.....	15
PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE N-SALICILIDEN- <i>p</i> -X-ANILINAS EN SOLUCIÓN.....	16
PHOTOISOMERIZATION REACTIONS IN NEMATIC AND IN CHIRAL NEMATIC LIQUID CRYSTALS.....	17
FLUORESCENCE OF AMINOPHTHALIMIDE AND PRODAN IN POLY(VINYLACETATE)(PVA) Y POLY(VINYLACETATE) (PVAc).....	18
PHOTOPHYSICS AND PHOTOCHEMICAL STUDY OF PYRIDOXINIC COMPOUNDS.....	19
PROPIEDADES ELECTRONICAS DE COMPUESTOS DE TIPO ESTILBENOIDE.....	20
PHOTOINDUCED PROCESSES IN RUTHENIUM (II) BIPYRIDINE-ACRIDINE SPACED BY AMIDE AND PROLINE BRIDGES	21
MUERTE CELULAR EN CELULAS TUMORALES HUMANAS POR ACCIÓN DE LUZ VISIBLE EN PRESENCIA DE FLAVINAS HIDROFÓBICAS.....	22
VARIATIONS IN EFFICIENCIES OF TRIPLET STATE AND EXCIPLEX FORMATION FOLLOWING FLUORESCENCE QUENCHING OF 9,10-DICYANOANTHRACENE DUE TO ELECTRON-TRANSFER INTERACTIONS	23
CONTRIBUCIÓN DEL EFECTO SOLVENTE A LA DILUCIDACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE OXÍGENO MOLECULAR SINGULETE CON α -DIIMINAS CÍCLICAS Y ACÍCLICAS.....	24
INDEX VII ELAFOT	

PHOTOSENSITIZING PROPERTIES OF 5-(4-SUBSTITUTED PHENYL)-10,15,20-TRIS(2,4,6-METHOXYPHENYL) PORPHYRINS IN BIOMIMETIC SYSTEMS	25
CAMBIO DE VOLUMEN Y VARIACIÓN DE ENTALPÍA PRODUCIDA EN LA DISOCIACIÓN DEL ION PEROXODIFOSFATO.....	26
FOTORREDUCCIÓN DE OXOISOAPORFINAS , UN MECANISMO FORMAL DE TRANSFERENCIA DE HIDRURO.....	27
GENERATION AND REACTIVITY TOWARD OXYGEN OF STABILIZED BENZYL AND FLUORENYL RADICALS	28
SEPARATION OF SPIN AND REACTION KINETICS IN THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF PHOTO PRODUCT YIELD IN $\text{Ru}(\text{BPY})_3^{2+} - \text{MV}^{2+}$ SYSTEM.....	29
FLUORESCENCE SUPPRESSION PROBING OF MOLECULAR DISPERSION WITHIN LIQUID FLOWS AS A FUNCTION OF PROBE INTERMOLECULAR ORIENTATION.....	30
DYNAMICS OF GROUND AND EXCITED STATE PROTONATION EQUILIBRIA OF ANTHOCYANINS IN MICELLAR MEDIA	31
ESTUDOS FOTOFÍSICOS DA FORMAÇÃO DE PRÉ-MICELAS DE N,N,N-TRIMETILQUITOSANA E OUTROS POLIELETRÓLITOS COM SURFACTANTES	32
EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INHIBICIÓN DE FLUORESCENCIA DE ANTRACENO POR INDOLES EN VESÍCULAS UNILAMELARES DE DMPC.....	33
PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF AMINO ACID AND PEPTIDE DERIVATIVES OF N, N'-bis(2-PHOSPHONOETHYL)-1, 4, 5, 8-NAPHTALENODIIMIDE SYNTHESIZED ON SILICA PARTICLES.....	34
PHOTOPHYSICAL PROPERTY OF ACRIDINE ORANGE BASE IN NONAQUEOUS REVERSE MICELLES OF n-HEPTANE/AOT.....	35
ESTUDIO FOTOQUÍMICO DE LA ACTIVACIÓN DE CO_2 POR COMPLEJOS Ni^{II} TETRAAZADINAFTO[14]ANULENOS.....	36
MINERALIZAÇÃO DE UMA MISTURA CONTENDO FENOL, 2,4-DICLOROFENOL E ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON	37
ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DEL RADICAL SULFATO EN LA INTERFACE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE- AGUA.....	38
POSTER ABSTRACTS.....	39
MECANISMO GENERAL PARA LAS REACCIONES DE LOS RADICALES FOSFATOS CON BENCENOS MONOSUSTITUIDOS	41
FOTOFÍSICA DE NITROCARBAZOLES.....	42
CAMBIOS EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE PIRANINA RESULTANTES DE SU INTERACCIÓN CON 2,2'-AZO-bis(2-AMIDINOPROPANO).....	43
FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA DEL DIPIRIDO[3,2-a:2',3'-c]FENAZINA (DPPZ).....	44

FLUORESCENCE OF 4- AMINOPHTHALIMIDE IN SUPERCRITICAL CO ₂ - ETHANOL MIXTURES	45
INHIBICIÓN DE LA FLUORESCENCIA DE PIRENO POR DERIVADOS INDÓLICOS EN SOLVENTES NO POLARES	46
ASE SPECTROSCOPY OF PHOTOTAUTOMERIC COMPOUNDS IN SOLVENT MIXTURES	47
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y FOTOQUÍMICAS DE NUEVOS COLORANTES DE LA FAMILIA DE LAS ACRIDINODIONAS.....	48
THE EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES IN THE PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF CATIONIC DYES.....	49
FOTOQUÍMICA DEL SISTEMA Ru(bpy) ₃ ⁺² -AMINA EN SOLUCIÓN ACUOSA. DIFERENTES ESTADOS EXCITADOS DEL Ru(bpy) ₃ ⁺² PUEDEN PARTICIPAR EN LA FOTOREDUCCION	50
PROPIEDADES LUMINISCENTES DE TRIS(2,2'-BIPIRINA)RUTENIO(II) EN FILMS DE SILICATOS.....	51
SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF Zn(II)PORPHYRIN-C ₆₀ DYAD WITH POTENTIAL USE IN SOLAR CELLS.....	52
FLUORESCENCE QUENCHING OF COMPLEXES OF Eu(III) AND Tb(III) BY METAL TRANSITION CATIONS.....	53
ESTADOS EXCITADOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS BINUCLEARES DE Fe y Re.	54
TRANSPOSICIÓN DI- -METANO DE 1,1-DICIANO-3-ARILPROPENOS: COMPETICIÓN CON LA TRANSPOSICIÓN -METANO Y OTROS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS.	55
FOTODEGRADACION DE 6-HIDROXIMETILPTERINA EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	56
ESTUDIO FOTOQUIMICO DE DIFLUORODIOXIRANO, F ₂ CO ₂	57
ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN FOTOQUÍMICA DE PERFLUOROMETIL OXALATO CF ₃ OC(O)C(O)OCF ₃	58
FOTOQUÍMICA Y FOTOFÍSICA DEL ION URANILO EN PRESENCIA DE INDOLES Y SUS DERIVADOS.	59
PHOTO-FENTON REMEDIATION OF SILICONE-CONTAINING EFFLUENTS IN SOLAR PARABOLIC REACTORS: EFFECT OF OPERATIONAL CONDITIONS	60
FORMACIÓN DE ENLACES C-C EN LA FOTO-OXIDACIÓN DE AMINAS ALIFÁTICAS POR 2,3-DIHIDRO-OXOISOAPORFINAS	61
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FOTOFÍSICO Y FOTOQUÍMICO DE ARIL NAFTOXAZINONAS EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE AMINAS.....	62
PHOTOREDUCTION OF 4-SUBSTITUTED NITRO BENZENES	63
OBTENCIÓN DIRECTA DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE COBRE AMORFO, MEDIANTE UN METODO NETAMENTE FOTOQUIMICO.....	64
FLUORESCENCE IN LEAVES DURING SENESCENCECORRECTION MODELS FOR REAABSORPTION PROCESSES	65

FOTODEPOSICION DE PELICULAS DELGADAS DE SnO ₂ DOPADO CON PLATINO Y PALADIO A PARTIR DE COMPLEJOS PRECURSORES β DICETONATOS.	66
PHOTOSENSITIZATION OF THIN SnO ₂ NANOCRYSTALLINE SEMICONDUCTOR FILM ELECTRODES WITH ELECTRON DONOR-ACCEPTOR METALLODIPORPHYRIN DYAD	67
INTERACTION OF EXCITED STATES OF PHENOXAZIN-3-ONE DYES WITH AMINO ACIDS AND NUCLEIC ACID BASES.	68
SENSITISED PHOTOOXIDATION OF TYRONINE HORMONES.....	69
DESACTIVACION DE LA FLUORESCENCIA INTRINSECA DE LA ALBUMINA DE SUERO DE BOVINO POR IONES ALQUILPIRIDINIO	70
THE COMPLEX BETWEEN 9-(n-DECANYL)-ACRIDONE AND BOVINE SERUM ALBUMIN. 2. WHAT DO FLUORESCENCE PROBES PROBE?.....	71
IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE FOTOOXIDACIÓN DEL β-CAROTENO	72
PHOTODYNAMIC EFFECTS OF 5-ALA AND ITS DERIVATIVES ON B-16 CELL LINE.....	73
Zn(II) PHTHALOCYANINE DERIVATIVES AS POTENTIAL PHOTOTHERAPEUTIC AGENTS	74
SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE UN NUEVO N-ALQUILFTALOCIANINATO DE ZINC (II) HIDROSOLUBLE COMO POTENCIAL FOTOSENSIBILIZADOR PARA PDT	75
COMPARACION DE LA EFICIENCIA FOTOQUIMICA DE DOS SENSIBILIZADORES ENDOGENOS PRESENTES EN EL LENTE OCULAR UTILIZANDO EL AMINOACIDO TRIPTOFANO COMO EL BLANCO DE LOS FOTOPROCESOS	76
FOTODEGRADACION DE 6-HIDROXIMETILPTERINA EN SOLUCIÓN ACUOSA.	77
DETECCIÓN DE MODIFICACIONES FOTOQUÍMICAS Y QUÍMICAS EN CRISTALINOS HUMANOS.....	78
INCORPORACION Y LOCALIZACIÓN SUBCELULAR DE FOTOSENSIBILIZADORES FLAVINICOS HIDROFOBICOS EN CELULAS TUMORALES HL-60 Y HeLa.....	79
INTERACCION ENTRE LA RIBOFLAVINA TRIPLETE Y LAS PROTEINAS CRISTALINAS DEL LENTE OCULAR.....	80
SINGLET OXYGEN GENERATION AND FLUORESCENT PROPERTIES OF NEW 9,10 ANTHRAQUINONES.	81
PRODUCCIÓN DE OXÍGENO SINGLETE POR DERIVADOS PTERÍNICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.	82
REACTIVIDAD DE NARINGINA, NARINGENINA Y SUS CHALCONAS FRENTE A OXIGENO SINGULETE O ₂ (¹ g) EN SOLUCIONES ETANÓLICAS	83
CINETICA DE LA FOTOOXIDACION SENSIBILIZADA, MEDIADA POR OXIGENO SINGLETE DE DERIVADOS DE TRIPTOFANO EN LIPOSOMAS	84
MECANISMO DE INTERACCIÓN DE DROGAS ANTIMALÁRICAS CON OXÍGENO MOLECULAR SINGULETE. ACCIÓN FOTOSENSIBILIZADORA	85

PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DE ESTADOS TRIPLETES A OXIGENOMOLECULAR EN SOLUCION ACUOSA ESTUDIADOS CON FOTOACUSTICA RESUELTA EN EL TIEMPO	86
REACTIVIDAD DE DIALQUILFURANOS CON $O_2(^1\Delta_g)$ EN VESÍCULAS DE DODAC. DEPENDENCIA CON EL SITIO DE GENERACIÓN DEL $O_2(^1\Delta_g)$ Y EFECTO DE LA TEMPERATURA.	87
GENERACIÓN DE OXIGENO SINGULETE EN FASE GASEOSA: EFECTO SOBRE GLÓBULOS ROJOS HUMANOS.....	88
FLUJO DE COLESTEROL DESDE VESICULAS UNILAMELARES GIGANTES HACIA PARTICULAS DE HDL. UN ESTUDIO UTILIZANDO MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA CON EXCITACIÓN DE DOS-FOTONES.....	89
LOCALIZATION AND PHOTOCHEMISTRY OF CRYSTAL VIOLET IN REVERSED MICELLES.....	90
LONG CIRCULATING LIPOSOMES (LCL) AS DRUG CARRIERS FOR CHLORIN E6 (Ce6) AND ZINC PHTHALOCYANINE (ZnPC)	91
STRUCTURAL CHANGES IN DODAC UNILAMELLAR LIPOSOMES BY ADDITION OF SUCROSE ESTERS MONITORED BY USING FLUORESCENT TECHNIQUES.....	92
PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF IMAZAQUIN IN AQUEOUS TiO_2 SUSPENSION	93
EFFECT OF BENZENE DERIVATIVES BEARING ELECTRON-RELEASING AND/OR ELECTRON-WITHDRAWING GROUPS ON THE FLUORESCENCE OF CdS-Q CLUSTERS	94
UN ESTÁNDAR DE FLUORESCENCIA EN FASE SÓLIDA: RODAMINA 101 ADSORBIDA SOBRE MATRICES INERTES.....	95
NEW APPLICATIONS OF PC-FRET: TOWARDS AN ENVIRONMENT SENSITIVE FLUOROGENIC DYE WITH MODULATED FLUORESCENCE.....	96
PARAMETROS FOTOFISICOS Y VARIABILIDAD DE ÁCIDO GIROFORICO EN <i>Umbilbaria krempelhuberi</i> (LIQUEN) EN RELACIÓN CON LA ALTURA Y LOS NIVELES DE RADIACIÓN UV.	97
A HUMIDITY SENSITIVE FLUORESCENCE DEVICE. FLUORESCEIN IN A POLY(ETHYLENE OXIDE) MATRIX.....	98
PHASE STRUCTURE IN BLENDS OF POLY(n-BUTYLMETHACRYLATE-CO-STYRENE) WITH POLYSTYRENE STUDIED BY FLUORESCENCE LIFETIME DISTRIBUTION ANALYSIS AND EPIFLUORESCENCE MICROSCOPY	99
INFLUENCE OF NEGATIVELY CHARGED INTERFACES ON THE GROUND AND EXCITED STATES PROPERTIES OF METHYLENE BLUE.....	100
EFECTO TÉRMICO Y DEL MEDIO EN LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y FOTOQUÍMICAS DE UN POLÍMERO DE LA 4-VINILPIRIDINA CON GRUPOS COLGANTES – RE(CO) ₃ (2,2'-BIPIRIDINA)	101
PHOTBLEACHING OF CELLULOSIC PULPS: FLUORESCENCE KINETICS OF β -O-4 AND BIPHENYL LIGNIN MODEL COMPOUNDS.....	102

FLUORESCENCE PROBING OF HYDROPHOBIC DOMAINS IN IONENE POLYELECTROLYTES	103
STATIC FLUORESCENCE QUENCHING USING DIFFERENT MONOMERS, IN ORDER TO DEVELOP A PHOTOCHEMICAL SENSOR	104
SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE UN NUEVO N-ALQUILFTALOCIANINATO DE ZINC (II) HIDROSOLUBLE COMO POTENCIAL FOTOSENSIBILIZADOR PARA PDT	105
ESTUDIO FOTOFÍSICO DE LAS TRANSFORMACIONES CONFORMACIONALES EN POLIELECTROLITOS ANIONICOS	106
POLIMERIZAÇÃO FOTOINICIADA DE MONÔMEROS CARREGADOS EM PRESENÇA DE CORANTES	107
BIMOLECULAR PHOTOINITIATORS OF VINYL POLYMERIZATION. SOLVENT EFFECT	108
THE PHOTOINITIATED POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS USING PYRONINE Y AND AROMATIC AMINES	109
CATIONIC PHOTOPOLYMERIZATION OF THF SENSITIZED BY PERYLENE.....	110
ESTUDIO MECANÍSTICO Y DE LASER FLASH FOTÓLISIS DE UN SISTEMA DE TRES COMPONENTES COMO FOTOINICIADOR DE POLIMERIZACIÓN VINÍLICA CON LUZ VISIBLE.	111
FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO METACRILATO DE METILA INICIADA POR $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$	112
PHOTOPHYSICAL STUDIES OF SDS MICELLES IN POLYMERIC SOLUTIONS	113
EFFECTO DEL CONTENIDO DE COLESTEROL EN LA FASE LIPIDICA Y SU INFLUENCIA EN LA ACTIVIDAD DE Na,K-ATPasa REINCORPORADA EN VESICULAS.	114
PROPIEDADES FOTOCITOTÓXICAS DE 2,3,9,10,16,17,23,24-OCTAKIS(DECIOXI)-FTALOCIANINATO ZINC (II) INCORPORADO EN LIPOSOMAS DE DMPC.....	115
INVESTIGATION OF THE MOBILITY OF MOLECULES PRESENT IN A MIXTURE OF AQUEOUS CELLULOSE DERIVATIVES AND SDS MICELLES	116
PETROLEUM ASPHALTENES PHOTODEGRADATION STUDY IN ARABIAN AND COLOMBIAN OILS BY EPR AND FLUORESCENCE SPECTROSCOPY	117
DEACTIVACION DEL ESTADO SINGULETE DEL PIRENO POR IONES METALICOS EN PRESENCIA DE POLIMEROS MODIFICADOS HIDROFOBICAMENTE	118
TIME RESOLVED FLUORESCENCE ANISOTROPY OF DYES ATTACHED TO Poly(METHACRYLIC ACID)	119
RENDIMIENTO CUÁNTICO DE FLUORESCENCIA ABSOLUTO DE VIOLETA DE CRESILO ADSORBIDO SOBRE CELULOSA.....	120
SINGLET MOLECULAR OXYGEN GENERATION AND QUENCHING BY ANTIGLAUCOMA OPHTHALMIC DRUGS. THE CASES OF TIMOLOL AND PINDOLOL	121

AUTHOR INDEX

-
- A**
- Abdel-Shafi, A. A. 11
 Abuin, E. 70
 Acevedo, B. 106
 Aliaga, C. 28
 Allegretti, P. 121
 Altamirano, M. S. 46
 Alvarez, M. G. 25
 Alves, M. 31
 Aramendía, P. F. 17, 18, 45, 53
 Argüello, G. A. 57, 58, 59, 81
 Atvars, T. D. Z. 18, 99
 Avila, V. 111
 Awruch, J. 75, 105, 115
 Aya, O. 48
-
- B**
- Baptista, M. S. 34, 90, 100
 Barja, B. C. 18, 53
 Barros, R. M. 55
 Becker, M. I. 22, 78, 79
 Bemquerer, M. P. 34
 Bertolotti, S. G. 50, 68, 86, 121
 Biasutti, M. A. 35, 84
 Bierbrauer, K. L. 57
 Bilmes, G. M. 26, 42, 48
 Blais, J. 73
 Bohórquez, M. del V. 46
 Bonancea, A. 115
 Bonesi, S. M. 42
 Borsarelli, C. D. 74, 83, 86
 Bossi, M. 17
 Bragagnolo, G. M. 117
 Braslavsky, S. E. 8
 Braun, A. M. 82
 Brinn, I. M. 15, 71, 98
 Brown, G. O. 6
 Bueno, C. 19
 Buono-Core, G. E. 64, 66
 Burgos Paci, M. A. 58
-
- C**
- Cabanzo, R. 48
 Cabello, G. 66
 Cabrera, J. L. 81
 Cabrerizo, F. M. 56, 77
 Campana Filho, S. P. 32
 Campos, A. 117
 Campos, A. M. 43
 Cañete, A. 62
 Capparelli, A. L. 56, 77, 82
 Caregnato, P. 38, 41
 Carvalho, C. E. M. 47, 98
 Carvalho, I. M. M. 21
 Casagrande, A. V. 74
 Cavalheiro, C. C. S. 32, 112
 Cecchi, C. M. P. 55
 Cerminaro, J. P. 109
 Chesta, C. A. 18, 46
 Comini, L. R. 81
 Correa, N. M. 35, 84
 Costamagna, J. 36
 Criado, S. 121
 Cuevas, F. J. 114
-
- D**
- Damigo, L. 102
 de Andrade, M. L. 99
 de Britto, D. 32
 De Ioannes, A. 78
 De la Fuente, J. R. 27, 61, 80
 de Oliveira, H. P. M. 119
 Di Mauro, E. 117
 Díaz, X. 70
 Dicelio, L. E. 75, 95, 105, 115
 Dougnac, V. 118
 Durantini, E. N. 25, 52, 67, 74
-
- E**
- Edwards, A. M. 22, 79
 Encinas, M. V. 19, 63, 68, 108
 Erra-Balsells, R. 42, 48, 56, 77

Espinosa, H. 66

F

Falcone, R. D. 35
 Felício, C. M. 102
 Féliz, M. R. 44, 54, 101
 Fellows, C. E. 47
 Fernández Prini, R. 45
 Fernández, D. A. 115
 Fernández, E. 97
 Ferraudi, G. 36
 Ferreira, A. B. B. 55
 Ferreira, G. C. 104
 Font-Sanchis, E. 28
 Freitas, A. A. 31
 Fuentes, I. 118
 Furlong, J. 121
 Furtado, L. F. O. 98

G

Gabrielli, D. S. 100
 García, J. C. 93
 García, N. A. 69, 84, 121
 Garcia-Garibay, M. 10
 Gehlen, M. H. 21, 49, 104, 113, 119
 Geistas, L. 31
 Gervaldo, M. 52, 67
 Giordano, L. 96
 Gómez, M. L. 111
 González, M. 26
 González, M. C. 38, 41
 Gratton, E. 3, 89
 Gsponer, H. E. 51
 Guardala, N. A. 6
 Guardani, R. 60
 Guedes, C. L. B. 117
 Gugliotti, M. 100
 Günther, G. 24, 69, 72, 92
 Gust, D. 9
 Guzmán, D. 88

H

Hamity, M. 94
 Herrero, Ch. 9

Hidalgo, M. E. 97
 Hidalgo, M. S. 78
 Hill, R. H. 66
 Hötzer, K. A. 29

I

Iamazaki, E. T. 32
 Indig, G. L. 90
 Iriel, A. 95

J

Jares-Erijman, L. 96
 Juliarena, M. P. 44, 54
 Jullian, C. 27
 Junqueira, H. C. 100

K

Klinke, S. 65
 Klumpp, T. 29
 Kodis, G. 9
 Kurth, T. L. 71

L

La Falce, E. 121
 Lagorio, M. G. 65, 95, 120
 Leiva, M. A. 20
 Lema, R. H. 94
 Lemp, E. 85, 87, 92
 Levitus, M. 10
 Lezna, R. O. 44
 Liddell, P. A. 9
 Lima, A. M. V. 30
 Lima, J. C. 31
 Lissi, E. 88
 Lissi, E. A. 43, 70
 Lopes, I. J. N. 55
 López, R. 27, 61
 Lorente, C. 82
 Luna, A. J. 37
 Lunardi, C. N. 71

M

Maçanita, A. L.	31
Machulek Jr, A.	49
Maciel, H. M.	107
Macpherson, A. N.	9
Mariño-Ochoa, E.	9
Martínez, C.	82
Martínez, F.	106
Mártire, D. O.	26, 38, 41, 121
Massad, W. A.	59
Mazochim, L. F.	117
Meléndrez, M. X.	87
Mesaros, M.	26, 42
Milanesio, M. E.	25, 52, 67
Mirenda, M.	120
Miskoski, S.	69
Molina, P. G.	69
Monetti, M.	115
Montejano, H. A.	111
Montenegro, M. A.	83
Moore, A. L.	9
Moore, T. A.	9
Mora, V.	38, 41
Morales, R. G. E.	20
Morán, F.	115
Moreira Jr., P. F.	31
Moreno Bondi, M. C.	4
Munhóz, M. F. B.	103

N

Nascimento, C. A. O.	37, 60
Nazareno, M. A.	72, 83
Neira, V.	27, 61
Neumann, M. G.	32, 107, 109, 110, 112
Norambuena, E.	63
Novaira, A. I.	33
Nunes, S. M. T.	91
Núñez Montoya, S. C.	81

O

Okano, L. T.	116
Olea, A. F.	23, 106, 118
Olea-Azar, C.	63
Oliveira Jr., O. N.	5

Oliveira, C. S.	90
Oliveros, E.	82
Orellana Moraleda, G.	4
Otero, L. A.	52, 67
Ozán, M.	83

P

Pacheco, A.	22, 79
Palacios, R.	9
Perec, M.	53
Pereira, R. P.	98
Pino, E.	43
Pizarro, N.	24
Pizarro, P.	76
Poblete, M.	118
Politi, M. J.	34
Ponce, M. A.	42
Porcal, G. V.	86
Posadaz, A.	84
Previtali, C. M.	33, 46, 50, 68, 111
Price, J. L.	6
Primo, F. L.	91

Q

Quilhot, W.	97
Quina, F. H.	31, 37, 103
Quintella, C. M.	30

R

Rigoli, I. C.	112
Ríos-Escudero, A.	36
Rivarola, C. R.	50
Rivarola, V.	25, 115
Rocco, A. M.	98
Rodegheri, C. de C.	47
Rodgers, M. A. J.	7
Rodrigues, M. A.	34
Rodríguez, M. R.	110
Rodríguez, J. B.	17
Rodríguez, M. E.	75, 105, 115
Romani, A. P.	113
Rosso, J.	26, 41
Rufs, A. M.	63
Ruggiero, R.	102

Ruiz, G. T..... 44, 54

S

Saavedra, G..... 76
 Sagredo, P..... 118
 Saitz, C. 27, 61
 Saldaña, G..... 97
 San Román, E. 12, 95, 120
 Sanchez, S. 89
 Sanrame, C..... 10
 Sarmiento, M. 81
 Sarmiento, M. G. 59
 Scaiano, J. C. 28
 Schmit, C. C..... 109
 Senz, A. 51
 Sereno, L. E..... 52, 67
 Severino, D. 100
 Silber, J. J. 25, 35, 52, 67
 Silva, E..... 76, 78, 80
 Silva, F. A. 55
 Silvério, C. A. 116
 Sobarzo, E. 27, 61
 Soltermann, A. T..... 69
 Sotomayor, C. P. 114
 Sotomayor, P..... 106
 Sousa Moreira, I 21
 Spagnuolo, C..... 96
 Steiner, U. E. 29
 Strassert, C. A. 75, 105, 115
 Suchetti, C. A..... 94

T

Takashima, K..... 93
 Tapia, G. 88
 Tartakowsky, V. 76
 Tauber, U. W. 47
 Tcacenco, C. M. 103
 Tedesco, A. C..... 71, 73, 91

Teixeira, A. C. S. C..... 60
 Tejos, M. 64, 66
 Thomas, A. H. 56, 77, 82
 Touso, A. T. 116
 Tricerri, M. A. 89
 Turchiello, R. F..... 73

V

Valdebenito, A..... 108
 Valencia, C..... 85
 Valle, L. 62
 Vargas C., V..... 16, 20
 Vautier-Giongo, C. 31
 Vena, F. C. B. 73
 Vidal, A..... 118
 Villagrán, M. 36
 Villegas, L. 68
 Viteri, G. 80

W

Watanabe, Y. N. 30
 Weiss, R. G..... 6, 98
 Wezler, D. E..... 45
 Wilkinson, F. 11, 23
 Wolcan, E..... 44, 54, 101
 Worrall, D. R. 11, 23

Y

Yihwa, C..... 31

Z

Zanocco, A. L..... 24, 62, 69, 72, 85, 87, 92
 Zapiola, M. 101
 Zuñiga, S..... 22