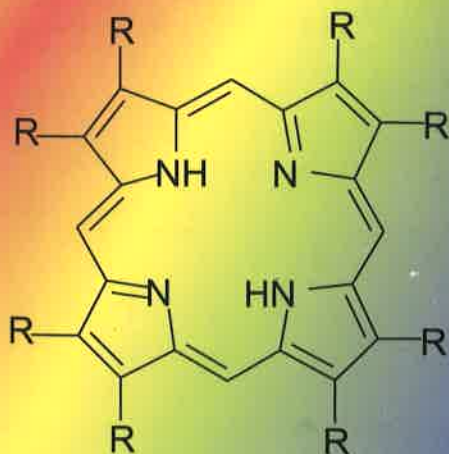


# VIII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología

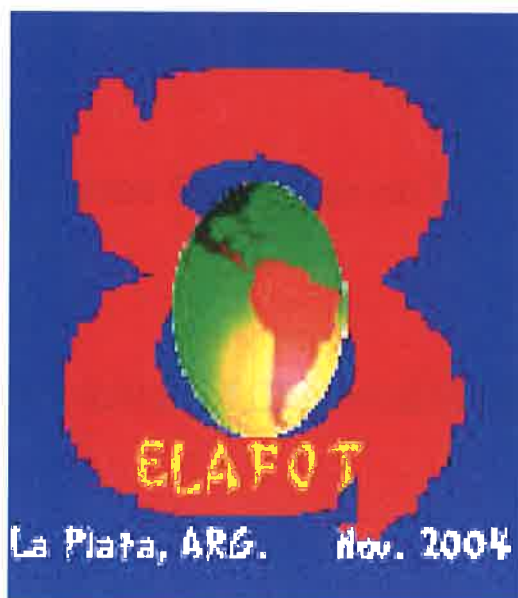


**8 al 12**  
**de noviembre**  
**de 2004**  
**La Plata**

# VIII ELAFOT

La Plata, Argentina

8 al 12 de Noviembre de 2004





## VIII ELAFOT

VIII Encuentro Latinoamericano  
de Fotoquímica y Fotobiología  
8 al 12 de Noviembre de 2004  
La Plata, Argentina.

Financiado por:

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
(CONICET).

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica  
(ANPCyT).

Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de  
Buenos Aires (CICPBA).

Organization for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW).

Auspiciado por:

Instituto de Investigaciones  
Fisicoquímicas, Teóricas y  
Aplicadas



Asociación Argentina de  
Investigación Fisicoquímica



Facultad de Ciencias Exactas  
de La Universidad Nacional  
de La Plata



Centro de Investigaciones  
Ópticas



División Fotofísica de la  
Asociación Física Argentina



Aerolíneas Argentinas



## VIII ELAFOT

### VIII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología 8 al 12 de Noviembre de 2004, La Plata, Argentina

#### Comité Organizador Local:

Gonzalez, Mónica  
Mártire, Daniel  
Caregnato, Paula  
Cabrerizo, Franco  
Rosso, Janina  
Villata, Laura  
Thomas, Andrés  
Lorente, Carolina  
García Einschlag, Fernando S.  
Bilmes, Gabriel  
Juliarena, Paula  
Ruiz, Gustavo  
Caballero, Norma  
Carlos, Luciano  
Papais, Marcos

#### Comisión Científica:

García, Norman A. (UNRC, Argentina)  
Gehlen, Marcelo H. (Inst. Química, São Carlos, U. São Paulo, Brasil)  
Lissi, Eduardo G. (Universidad de Santiago de Chile, Chile)  
Quina, Frank H. (Inst. de Química, Un. de São Paulo, Brasil)  
San Román, Enrique (FCEN, UBA, Argentina)  
Zanocco, Antonio L. (Fac. de Cs. Quim. y Farm., Un. de Chile, Chile)

# CONFERENCIAS PLENARIAS

**PHOTOCHEMISTRY IN LATIN-AMERICA. ELAFOT AND OTHER LATIN-AMERICAN PHOTO-EVENTS**

**Silvia E. Braslavsky**

Max-Planck-Institut für Bioorganische Chemie (formerly Strahlenchemie), Mülheim an der Ruhr, Germany. E-mail: braslavskys@mpi-muelheim.mpg.de

**Keywords:** ELAFOT, history, Latin-America, photobiology, photochemistry, fotociencias

The ELAFOT series started in August 1982, with the "Primer Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica" (First Latin-American Meeting on Photochemistry) organized by Eduardo Lissi and his group at the "Universidad de Santiago de Chile". This meeting marked the starting of a new era in this field in Latin-America. Nineteen Latin-American research groups presented their projects and results and as such (Research Group Presentations) they are listed in the book edited by the Universidad de Santiago de Chile. This meeting and all forthcoming ELAFOT meetings were supported by the Inter-American Photochemical Society. During the week preceding ELAFOT I a School on Photochemistry (Primera Escuela Latino-Americana de Fotoquímica) took place.

The ELAFOT I was a relatively small meeting, with about 50 participants from Argentina, Brasil, Chile, and Venezuela. As usual, the economic situation was very difficult, and in particular in Argentina it was miserable. The only participant from Argentina was Carlos Previtali. It was the first meeting in which the Lissi group, forced to leave Argentina in 1966 and later on dispersed over various countries (Argentina, Brazil, Canada, Chile, Germany, and Venezuela), met (in part) again in a scientific conference.

Since then the ELAFOT's and the more recent Fotociencias meetings in Habana have promoted fruitful contacts and deep friendships between the Latin-American groups and also with many "gringos". Many new research photo-projects have been developed in the last years stemming out of those contacts. Some discussion of the general areas covered and of those needing more attention will be made.

## SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION OF DYES AND QUANTUM DOTS IN ZEOLITES: LIGHT-HARVESTING HOST-GUEST ANTENNA SYSTEMS

Gion Calzaferri

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, CH-3012 Bern  
gion.calzaferri@iac.unibe.ch

In natural photosynthesis, light is absorbed by photonic antenna systems consisting of a few hundred chlorophyll molecules. These devices allow fast energy transfer from an electronically excited molecule to an unexcited neighbour molecule in such a way that the excitation energy reaches the reaction centre with high probability. Trapping occurs there. The anisotropic arrangement of the chlorophyll molecules is important for efficient energy migration. In natural antennae the formation of aggregates is prevented by fencing the chlorophyll molecules in polypeptide cages. A similar approach is possible by enclosing dyes inside a microporous material and by choosing conditions such that the cavities are able to uptake only monomers but not aggregates. In most of our experiments we have been using zeolite L as a host because it was found to be very versatile. Its crystals consist of an extended one-dimensional tube system and can be prepared in wide size range. We have filled the individual tubes with successive chains of different dye molecules and we have shown that photonic antenna materials can be prepared, not only for light harvesting within the volume, but also for radiationless transport of electronic excitation energy to a target molecule fixed at the ends of the nanochannels as well as with an injector molecule fixed at their "entrances". The molecule which has been excited by absorbing an incident photon transfers its electronic excitation to another one. After a series of such steps the electronic excitation reaches a luminescent trap. The energy migration is in competition with spontaneous emission, radiationless decay, quenching, and photochemically induced degradation. Fast energy migration is therefore crucial if a trap should be reached before other processes can take place. - The supramolecular organization of the dyes inside the channels is a *first stage of organization*. It allows light harvesting within a certain volume of a dye-loaded nano-crystalline zeolite and radiationless transport to both ends of the cylinder or from the ends to the centre. The *second stage of organization* is the coupling to an external acceptor or donor stopcock fluorophore at the ends of the zeolite L channels, which can trap or inject electronic excitation energy. The *third stage of organization* is the coupling to an external device via a stopcock intermediate. The wide-ranging tunability of these highly organized materials offers fascinating new possibilities for exploring excitation energy transfer phenomena, and challenges for developing new photonic devices for solar energy conversion and storage.[1-3]

[1] (a) Photon-Harvesting Host-Guest Antenna Materials, G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3732. (b) Photonic antenna system for light harvesting, transport and trapping, Gion Calzaferri, Marc Pauchard, Huub Maas, Stefan Huber, Abderrahim Khatyr, Tjeerd Schaafsma, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1.

[2] Electronic Excitation Energy Migration in a Photonic Dye-Zeolite Antenna  
M. Yatskou, M. Pfenniger, M. Meyer, S. Huber, G. Calzaferri, *ChemPhysChem*, **2003**, *4*, 567.

[3] a) Energy Transfer from Dye-Zeolite L Antenna Crystals to Bulk Silicon, S. Huber, G. Calzaferri, *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, 239. b) Constructing Dye-Zeolite Photonic Nanodevices, H. Maas, G. Calzaferri, *The Spectrum*, **2003**, *13*, Issue3, 18.



## SINGLET OXYGEN DYNAMICS AND EQUILIBRIUM PROPERTIES IN MICROCOMPARTMENTALIZED SYSTEMS

Else Lemp, Mónica Meléndrez y Antonio L. Zanocco.

Laboratorio de Cinética y Fotoquímica, Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica,  
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.  
elemp@ciq.uchile.cl

**Palabras clave:** Singlet Oxygen, Furane Derivatives, Dodac Vesicles, Partition Constant, Steady-State Concentration.

Singlet molecular oxygen,  $O_2(^1\Delta_g)$ , reactions are important in biological systems, where it can play important deleterious and/or beneficial roles, for instance, in the photoinduced damage of tissues and the photodynamic therapy of cancer. The evaluation and analysis of singlet oxygen mediated chemical process in biological systems, requires an understanding of its reactivity towards different acceptors present in a very complex organization. A critical characteristic of biological systems is their microheterogeneity, consequently, gradients can occur in both the local singlet oxygen concentration and its reactivity. Even for the most simple experimental setup that mimic a biological system, a micelle solution in absence of quencher, the two pseudophase model, predict that the observable overall decay rate constant depends on the partition constant of singlet oxygen between the microphases, the volume of the each pseudophase and the decay rate constants of  $O_2(^1\Delta_g)$  in both the dispersed and continuous phases. In the presence of singlet oxygen quenchers, even in conditions where the equilibrium distribution is maintained singlet oxygen lifetime determination as well as steady-state measurements, can provide only values of the product between the quenching rate constant in a given pseudophase and the singlet oxygen partition constant averaged over all the pseudophases considered. These limitations enables chemical trapping methods with water-soluble and/or lipid soluble well designed singlet oxygen acceptors as valuable tool to improve the understanding of singlet oxygen behavior in microheterogeneous systems.

In this presentation we report on the use of furane derivatives to monitor singlet oxygen behaviour DODAC large unilamellar vesicles. The probes are lipid-soluble furanes, 2,5-disubstituted with alkyl chains of different length and a charged trimethylammonium head in the extreme of one chain. These compounds have high chemical reactivity with singlet oxygen (physical quenching can be neglected), also a complete incorporation and controllable location in lipidic bilayers, a reactive moiety of small size that do not modifies significantly the chains packing, and small reactivity dependence on the media.

The financial support from FONDECYT (grant 1030742) is gratefully acknowledged.

## AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FOTOINICIADORES UTILIZADOS EM RESINAS DENTÁRIAS EM FUNÇÃO DE DIFERENTES FONTES ATIVADORAS

**Giovana C. Ferreira; Carla C. S. Cavalheiro; Ivo C. Correa\* e Miguel G. Neumann**

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil  
E-mail: [giovana@iqsc.sc.usp.br](mailto:giovana@iqsc.sc.usp.br)

\*Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

**Palavras chave:** Fotopolimerização, Fotoiniciadores, Odontologia.

A eficiência de um fotoativador para iniciar uma reação de polimerização é proporcional, por um lado, ao número de fótons disponíveis em cada comprimento de onda e de sua probabilidade de absorção. Por outro lado, deve ser levada em conta a eficiência com a qual cada iniciador excitado promove a polimerização.

O parâmetro usado para avaliar o primeiro fator é o *parâmetro de eficiência de absorção de fótons*, que avalia a quantidade de fótons realmente absorvida pelo fotoiniciador quando irradiado por uma determinada fonte de irradiação. Esse parâmetro é semelhante ao proposto por Stahl (2000), exceto que é usado o número de fótons ao invés da energia da fonte de irradiação. Desse modo o parâmetro se torna mais confiável para analisar a eficiência dos processos fotoquímicos, uma vez que a polimerização é iniciada por fótons (e não por unidades de energia). O segundo parâmetro leva em conta os rendimentos quânticos de polimerização dos iniciadores.

Neste trabalho foram determinados os dois fatores para quatro fotoiniciadores utilizados em resinas dentárias: Lucirin TPO, Irgacure 819, Canforquinona e Fenilpropanodiona (PPD), irradiados por diferentes fontes ativadoras (Ultrablue I, Ultrablue IS, Optilux, Optilux+filtro).

Os valores correspondentes aos sistemas estudados estão resumidos na Tabela abaixo.

INICIADORES	FONTES ATIVADORAS			
	Ultrablue I	Ultrablue IS	Optilux	Optilux+filtro
Lucirin TPO	3,79 10 <sup>3</sup>	12,65 10 <sup>3</sup>	138,58 10 <sup>3</sup>	57,90 10 <sup>3</sup>
Irgacure 819	12,31 10 <sup>3</sup>	34,82 10 <sup>3</sup>	20,59 10 <sup>3</sup>	20,59 10 <sup>3</sup>
Canforquinona	3,70 10 <sup>3</sup>	12,28 10 <sup>3</sup>	33,99 10 <sup>3</sup>	23,89 10 <sup>3</sup>
PPD	19,39 10 <sup>3</sup>	77,48 10 <sup>3</sup>	72,65 10 <sup>3</sup>	64,04 10 <sup>3</sup>

Com estes resultados é possível avaliar qual a fonte mais apropriada e eficiente para cada um dos iniciadores.

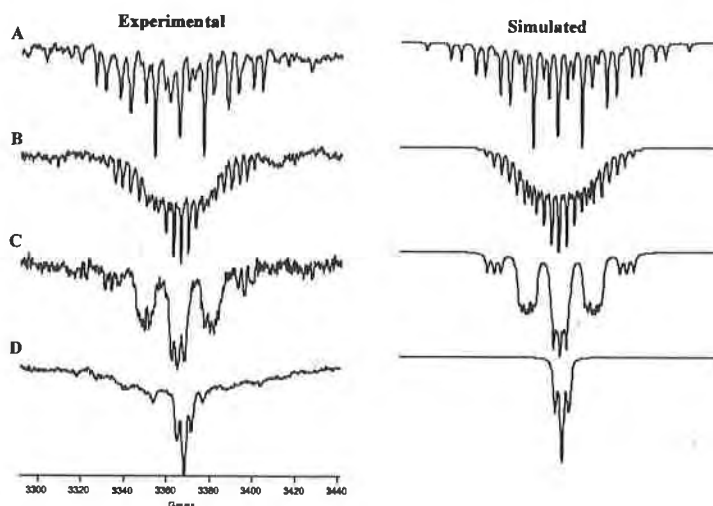
Agradecimento: CNPq, Fapesp

## TIME-RESOLVED EPR STUDIES OF MAIN CHAIN RADICALS FROM ACRYLIC POLYMERS. STRUCTURAL CHARACTERIZATION AT HIGH TEMPERATURES

Vanessa P. McCaffrey and Malcolm D. E. Forbes\*

Venable and Kenan Laboratories, Department of Chemistry, CB #3290  
University of North Carolina, Chapel Hill, NC 27599

Main chain radicals from several acrylic polymers are characterized in liquid solution at high temperatures ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) using time-resolved electron paramagnetic resonance (TREPR) spectroscopy. The radicals are produced by laser flash photolysis (248 nm), and subsequent loss of the side chain ester functionality by Norrish I alpha-cleavage. At these temperatures fast motion spectra with conformationally averaged hyperfine interactions are observed. The spectra are strongly spin polarized from the triplet mechanism (TM) of chemically induced dynamic electron spin polarization (CIDEP). Computer simulation of the TREPR spectra leads to unambiguous structural characterization of both the main chain radical and the side chain oxo-acyl radical. Hyperfine coupling constants,  $g$ -factors and line widths are reported and discussed for radicals produced from five different acrylic polymers. Variation of the side chain on the polymer backbone leads to significant changes in the observed hyperfine coupling constants. For the main chain radical from poly(fluorooctylmethacrylate) (PFOMA), fast motion of the polymer chain is not accessible at the temperatures studied. The side chain oxo-acyl radical from PFOMA exhibits long range  $^{19}\text{F}$  hyperfine interactions. Additional TREPR experiments on small molecule model compounds and gel permeation chromatography (GPC) results from the photolyzed polymers support the conclusion that the primary photodegradation mechanism is a general one for acrylic polymers



## RECONOCIMIENTO QUIRAL EN LOS ESTADOS EXCITADOS

Miguel A. Miranda\*

\* Departamento de Química/Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC  
Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.  
E-mail: mmiranda@qim.upv.es

**Palabras clave:** Estereodiferenciación, Ácidos 2-Arilpropiónicos, Proteínas.

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

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

Referencias significativas del grupo sobre el tema: *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9538 (2004), *J. Org. Chem.* **69**, 374 (2004), *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 2531 (2003), *Chem. Commun.* 1592 (2003), *Chem. Commun.* 1088 (2003), *J. Org. Chem.* **67**, 7915 (2002), *Chem. Commun.* 280 (2002), *Chem. Commun.* 2257 (2000), *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11569 (1999).

**FEMTOSECOND PHOTOLYSIS OF CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> IN SUPERCRITICAL FLUIDS:  
COMPETITION BETWEEN PHOTODISSOCIATION AND ISOMERIZATION****Joerg Schroeder,<sup>1,2</sup> Christian Grimm,<sup>2</sup> Philipp Wagener<sup>2</sup>, and Jochen Zerbs<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Max Planck Institut fuer Biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie und Photochemische Kinetik, Goettingen, Germany. E-Mail: jschroe2@gwdg.de

<sup>2</sup>Institut fuer Physikalische Chemie, Georg-August-Universitaet, Goettingen, Germany

Among the effects that a dense fluid environment exerts on the dynamics of elementary chemical reactions, competition between reactant escape from a solvent cage and in-cage reaction certainly is one of the most easily understood on an intuitive basis. The "photolytic cage effect" proposed by Franck and Rabinowitsch in the mid 1930s predicts solvent-cage induced atom recombination and hence a reduction of the photodissociation quantum yield of iodine atoms from unity in the low pressure gas phase to a smaller value in liquid solution, as confirmed experimentally by Noyes and coworkers. Systematic quantum yield studies as a function of supercritical solvent density led to a refinement of Noyes' original diffusion escape model and revealed characteristics of the cage effect such as a minor role of "inertial" direct cage escape and the competition between diffusive escape and vibrational energy relaxation of recombined iodine molecules. A more complex view of cage dynamics resulted from picosecond time-resolved experiments which revealed the role of trapping in weakly bound electronically excited states followed by radiative or non-radiative return to the ground state. As the iodine photolytic cage effect seems to be well understood, corresponding investigations on small polyatomic molecules are of fundamental interest now to assess effects of internal energy, intramolecular multidimensional dynamics, or branching between different in-cage reactions and cage escape. Recently diiodomethane (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) emerged as a promising candidate for such studies, as it undergoes fast in-cage isomerization to *iso*-diiodomethane (CH<sub>2</sub>I-I). However, the interpretation and assignment of transient absorbance signals obtained from femtosecond pump-probe spectroscopy is still controversial, and a couple of questions have remained unanswered: Do hot radicals geminately recombine with iodine atoms to parent molecules? Can direct or diffusive cage escape compete with recombination and isomerization? What is the branching ratio between the different routes and how is it affected by the solvent environment? How does direct dissociation in the gas phase turn into isomerization with increasing solvent density? Is there a direct unimolecular route from electronically excited CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> to ground state isomer avoiding the radical intermediate? Answers to these questions will be strongly interrelated and depend on the ability to identify experimentally observed transients with species and processes. As a step in this direction we report on femtosecond photolysis experiments with diiodomethane in supercritical CO<sub>2</sub> and CHF<sub>3</sub>.

PHOTOCHEMISTRY OF TRANSITION METAL MACROCYCLIC COMPLEXES.  
THE EFFECT OF PENDENT GROUPS ON THE PHOTOCHEMICAL PATHWAY

Guillermo Ferraudi

Radiation Laboratory, Notre Dame, IN 46556, USA. Ferraudi.1@ND.EDU

Interest in the photochemistry of transition metal macrocyclic complexes with pendant groups has been rekindled because of the potential applications as sensors and catalysts. The presence of pendant groups, either tethered or fused to the macrocyclic ligand, determine the reaction pathways. Also the transition metal complex may have an affect on the photophysics of the pendant group. The pendent  $-\text{NO}_2$  group in  $\text{Cu}(10\text{-methyl-1,4,8,12-tetraazacyclopentadecan-10-NO}_2)^{2+}$  macrocyclic complex participates in thermal and photochemical reactions of the complex. Irradiation of  $\text{Cu}(10\text{-methyl-1,4,8,12-tetraazacyclo pentadecan-10-NO}_2)\text{X}^+$ ,  $\text{X} = \text{halide, HCO}_2^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ , in deaerated  $\text{CH}_3\text{CN}$  or  $\text{CH}_3\text{OH}$  at 350 nm resulted in the reduction of the pendent  $-\text{NO}_2$  to  $-\text{NO}$ . Flash photolysis revealed the formation of the nitroso products *via* the photoinduced oxidation of the axial ligand  $\text{X}^-$ . Intermediates have been tentatively assigned as species formed by the addition of the  $\text{X}$  radicals to the  $-\text{NO}_2$ . Similar redox processes were observed when the irradiation of the complexes was carried out in the ligand field band,  $\lambda_{\text{exc}} = 560$  nm. Conversion of the ligand field excited states to  $\text{X}^-$  to  $\text{Cu(II)}$  charge transfer excited state account for the photoreactivity of the former excited states. These thermal and photochemical processes are strikingly different of those observed with related complexes possessing no pendant  $-\text{NO}_2$  groups in the macrocyclic ligand. In another example,  $\text{Ni(II)}$  and  $\text{Cu(II)}$  complexes of the  $\text{Npho}_2[14]-2,4,6,9,11,13\text{-hexaeneN}_4$  macrocycle exhibited medium-dependent luminescence when they were irradiated at 351 or 337 nm. The rate of the luminescence decay was also dependent on the medium and on the monitoring wavelength. Steady state irradiations of the  $\text{Ni(II)}$  and  $\text{Cu(II)}$  of the  $\text{Npho}_2[14]-2,4,6,9,11,13\text{-hexaeneN}_4$  at 370 nm induced a minor conversion among tautomeric forms of the complexes. Transient photochemical products with lifetimes of several hundred ns were observed via flash photolysis and assigned as metal-ligand radical species. The photoreduction of  $\text{CO}_2$  to  $\text{CO}$  was catalyzed by  $\text{Ni(II)}$  complexes of the 2,4,9,11-tetramethyl-Napho<sub>2</sub>[14]-2,4,6,9,11,13-hexaeneN<sub>4</sub> and 2,4,9,11-tetra(1,1'-dimethylethyl)-Napho<sub>2</sub>[14]-2,4,6,9,11,13-hexaeneN<sub>4</sub> ligands in methanol. In the photochemical experiments, the charge transfer excited state of  $\text{Ru(bipy)}_3^{2+}$  was used as the reductant of the  $\text{Ni(II)}$  complexes and 2,2',2''-nitrioltriethanol was used as a sacrificial reagent. The pulse radiolytically and flash photochemically-generated transients of the  $\text{Ni(II)}$  complex with a coordinated macrocyclic radical incorporated  $\text{CO}_2$  and the resulting species could mediate in the formation of  $\text{CO}$ .

**CALORIMETRIA FOTOACUSTICA APLICADA AL  
ESTUDIO DE REACCIONES DE IONES SIMPLES INORGÁNICOS  
EN SOLUCIÓN ACUOSA**

**María Sandra Churio**

Departamento de Química  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata,  
Mar del Plata, Argentina. E-mail: schurio@mdp.edu.ar

**Palabras clave:** volumen molal, radicales, electrostricción.

Las técnicas fototérmicas tales como la fotoacústica han probado ser notablemente poderosas en la determinación de entalpías y volumen de reacción,  $\Delta V_r$ , en solución. La herramienta resulta especialmente adecuada para el estudio en función de la temperatura de reacciones fotoinducidas en solución acuosa. En este contexto, los iones inorgánicos constituyen casos de interés a los que nuestro grupo, en colaboración con investigadores de la Universidad de Río Cuarto, se ha dedicado en los últimos años con el objeto de obtener información termodinámica sobre las especies radicales relacionadas, que de otra manera sería difícil de recabar. Los resultados logrados para la fotodisociación del anión peroxodisulfato en ausencia y en presencia de iones nitrito,<sup>1-2</sup> han permitido indagar las interacciones con el solvente ya que el  $\Delta V_r$  surgiría predominantemente como consecuencia de la redistribución de cargas entre las especies reactivas y los productos, y el reordenamiento del solvente a su alrededor, generalmente interpretados en términos del fenómeno de electrostricción. Sin embargo, el uso de la relación de Drude-Nernst para dar cuenta de esta contribución al  $\Delta V_r$ , no reproduce los resultados experimentales, al menos en base a los valores teóricos para la constante  $B$ . Se propone que una mejor medida del aporte al  $\Delta V_r$  por electrostricción es la proveniente de las diferencias entre los volúmenes molales parciales de pares redox de geometría aproximadamente constante, tales como  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2$  o  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^-$ , las cuales pueden determinarse a partir de la calorimetría fotoacústica.<sup>3</sup> Como extensión de esta idea, se compilieron resultados experimentales de distintas técnicas para sistemas acuosos con especies que se suponen aproximadamente esféricas, y se derivaron los cambios de volumen molal parcial para los pares redox  $A^+/A^\cdot$  y los pares ácido-base conjugados  $\text{AH}/\text{A}^-$ . Se encuentra que los cambios de volumen se correlacionan linealmente con la diferencia del cuadrado de la carga sobre el radio de las especies. Se discute la aplicación de estas correlaciones para predecir contribuciones al  $\Delta V_r$  en solución acuosa.

1. M. A. Brusa, M. S. Churio, M. A. Grela, S. G. Bertolotti and C. M. Previtali, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 2383-2387.
2. M. S. Churio, M. A. Brusa, M. A. Grela, S. G. Bertolotti and C. M. Previtali, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 902 - 906.
3. M. S. Churio, M. A. Brusa, M. A. Grela, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, 2, 754-758.

## UTILIZACION DE DIADAS PORFIRINA-FULERENO PARA GENERACION DE EFECTOS FOTOELECTRICOS EN CELDAS SOLARES ORGANICAS.

**Miguel Gervaldo, Fernando Fungo, Maria Elisa Milanesio, Edgardo N. Durantini, Juana J. Silber, Leonides E. Sereno y Luis Otero.**

Departamento de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto.  
Agencia Postal 3. 5800 Río Cuarto. Córdoba, Argentina.  
e-mail: [mgervaldo@exa.unrc.edu.ar](mailto:mgervaldo@exa.unrc.edu.ar)

**Palabras clave:** Porfirinas, fulereno, fotocorriente.

Las celdas solares basadas en el principio de sensibilización espectral de semiconductores por medio de colorantes orgánicos, son de gran interés científico y tecnológico, debido al potencial para su uso como fuentes alternativas de energía. Estas celdas están formadas principalmente por películas de semiconductores, producidas a partir de suspensiones coloidales, las cuales poseen una estructura de alta porosidad, lo que permite obtener grandes áreas efectivas para el proceso de fotocatalisis. Debido a la gran diferencia de energía entre las bandas (band gap  $\sim 3.5$  eV) de los óxidos semiconductores, se reduce enormemente la fracción de radiación solar que puede ser utilizada por estos materiales. Este rango se puede expandir a la zona visible del espectro, mediante la deposición en la superficie de colorantes orgánicos. Estos colorantes actúan como dadores o aceptores de electrones en estado excitado. En este trabajo se han utilizado como sensibilizadores sistemas supramoleculares formados por cromóforos que son a la vez aceptores o dadores de carga (Diadas A-D), donde A es la unidad aceptora de electrones dentro del sistema supramolecular y D es la "molécula" dadora. El par A-D al ser excitado genera el estado de separación de cargas capaz de producir efectos fotoeléctricos al inyectar electrones a través de una interfase adecuada.

Las diadas formadas por una porfirina (P) unida covalentemente a  $C_{60}$  fulereno (diadas P- $C_{60}$ ) poseen una alta capacidad de generar transferencia de electrones intramolecular fotoinducida. En las diadas estudiadas las distintas porfirinas (P, P<sub>Pd</sub>, P<sub>Zn</sub>) poseen grupos metoxi dadores de electrones, los cuales ayudan a estabilizar el catión radical, mientras que la unidad  $C_{60}$  fulereno es un excelente grupo aceptor de electrones (puede almacenar hasta seis en su nube conjugada). Por lo tanto es altamente probable la formación de estados de separación de cargas fotoinducidos a partir de la excitación de la subunidad tetrapirrólica. Estos estados son los responsables de la generación de efectos fotoeléctricos. El mecanismo de producción de fotocorrientes implica la transferencia intramolecular fotoinducida de cargas como paso previo a la inyección de heterogénea de electrones en la banda de conducción de semiconductor.



## SUPRAMOLECULAR SUNSCREENS

**Alexis Aspée<sup>1</sup> and J. C. (Tito) Scaiano<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Ciencias de Ambiente, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. E-mail: aaspee@lauca.usach.cl

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Canada. E-mail: tito@photo.chem.uottawa.ca

**Keywords:** Sunscreens, Zeolite, Supramolecular Chemistry.

The present study explores a concept of supramolecular sunscreens based on the potential use of zeolite as hosts for sunscreens molecules. This approach would avoid any contact of the active sunscreen components (or their eventual photoproducts) with human skin. In addition, the interaction between the internal framework could improve the efficiency of the sunscreen molecules. The photochemical behaviour of several families of sunscreens incorporated into NaY has been evaluated and compared with those observed in solution. Different methodologies have been developed to study the supramolecular composites such as the use nitroxide pre-fluorescent probes and fluorescence lifetime distributions.

1,3-dicarbonyl compounds (such avobenzene) act as sunscreens in a cyclic photochemical process through a keto-enolic phototautomerization. Experiments of laser flash photolysis carried out in organic solvents show the participation of an isomeric transient of the excited enolic form (S1), which returns to the ground state through a thermal pathway in the milisecond time scale. In the supramolecular complexes the formation of this intermediate species is restricted due to steric factors in the zeolite cavity. Thus, faster recovery of the ground state in the microsecond time scale is observed. The sunscreen mechanism of p-aminobenzoic compounds involves the absorption and further emission of less energetic light through fluorescent processes. The zeolite-host complexes show broadening of the absorption band, suggesting specific interactions with the internal zeolite framework. In fact, studies of the fluorescence lifetime distribution of the sunscreen incorporated into the zeolite show the presence of various ensembles in different microenvironments within the zeolite cavities.

The financial support from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (J.C.S.) and Fundación Andes (A. A.) are gratefully acknowledged

**¿ATRAPA EL OXÍGENO A TODAS LAS ESPECIES TRANSITORIAS?  
FOTOQUÍMICA Y FOTOBIOLOGÍA DE LAS FENILFENALENONAS: DE DARWIN  
A LOS FEMTOSEGUNDOS**

**Santi Nonell y Cristina Flors**

Grup d'Enginyeria Molecular (GEM)

Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Barcelona, España. E-mail: s.nonell@iqs.es

**Palabras clave:** acción fotodinámica, oxígeno singlete, fenalenona.

Las plantas se defienden de las agresiones ambientales mediante una amplia variedad de mecanismos. Algunas de ellas sintetizan compuestos *de novo* al ser atacadas por microorganismos patógenos, por ejemplo hongos. Dichos compuestos son llamados genéricamente fitoalexinas y a menudo muestran actividad antimicrobiana.

Se conoce relativamente poco acerca del papel de la luz en los mecanismos de defensa de plantas. La presencia del cromóforo de la fenalenona, un importante fotosensibilizador de oxígeno singlete, en la estructura de fitoalexinas aisladas de plantas bananeras de las familias *Musa acuminata* y *Musa Paradisiaca* infectadas por hongos (*Fusarium oxysporum*) nos hicieron sospechar una posible acción fotodinámica de dichas fitoalexinas. El trabajo que se va a presentar describe el comportamiento fotoquímico de dichas fitoalexinas desde los femto- a los microsegundos. Específicamente, encontramos que las fenilfenalenonas actúan como fotosensibilizadores de oxígeno singlete y su actividad antifúngica se ve exacerbada por la presencia de luz, correlacionando con su capacidad de generar oxígeno singlete.

En las 9-fenilfenalenonas tiene lugar un proceso alternativo de transferencia de carga intramolecular con formación de transitorios de largo tiempo de vida y destacable insensibilidad al oxígeno. La naturaleza y comportamiento de dichas especies transitorias será tratada en la presentación.

**Agradecimientos:** Este trabajo ha sido financiado por el MCyT (SAF 2002-04034-C02-02) y la Unión Europea (Programa de acceso a grandes instalaciones). C.F. agradece a la Generalitat de Catalunya la concesión de una beca predoctoral.

**EVALUATION OF QUANTUM DOTS FOR PHOTODYNAMIC THERAPY****Clemens Burda**

Center for Chemical Dynamics and Nanomaterials Research (CCDNR)  
Case Western Reserve University  
Millis 225B, 10900 Euclid Avenue, Cleveland, OH 44106.

The applicability of semiconductor quantum dots (QDs) in photodynamic therapy (PDT) is evaluated by studying the photophysical interaction between CdSe QDs with a known silicon phthalocyanine PDT photosensitizer, Pc4. The study revealed that the QDs could be used to sensitize the PDT agent through a fluorescence resonance energy transfer (FRET) mechanism, or interact directly with molecular oxygen via a triplet energy transfer process (TET). Both mechanisms result in the generation of reactive singlet oxygen species that can be used for PDT cancer therapy.

## THE SINGLET OXYGEN MICROSCOPE

**Peter R. Ogilby**

Department of Chemistry University of Aarhus  
Århus, Denmark  
E-Mail: progilby@chem.au.dk

Singlet oxygen, the lowest excited electronic state of molecular oxygen, is an important intermediate in many chemical processes. In complex biological and polymeric systems, the behavior of singlet oxygen can be influenced by microscopic heterogeneities and phase-separated domains. Thus, much would be gained if singlet oxygen could be directly monitored with both time and spatial resolution from such systems.

We have embarked on a multi-faceted program in which optical spectroscopic techniques are used to create dynamic singlet oxygen images of heterogeneous systems. Such images also allow one to monitor the spatial distribution of ground state oxygen in a given system.

Our progress on the following projects will be reviewed:

(1) An emission microscope based on the near IR phosphorescence of singlet oxygen in which spatial resolution is obtained using an array detector. We will discuss the issue of detecting singlet oxygen from a single biological cell as well as the issue of singlet oxygen diffusion across interfacial boundaries.

An emission microscope based on singlet oxygen phosphorescence. In this case, spatial resolution is obtained via nonlinear, 2-photon irradiation of a photosensitizer in a focused laser beam. We will also discuss the development and characterization of efficient 2-photon sensitizers.

(2) A microscope based on singlet oxygen absorption in the IR using a step-scan Fourier transform spectrometer.

## OPTIMIZATION OF PHOTODEGRADATION PROCESSES OF INDUSTRIAL WASTEWATERS

Cláudio A. O. Nascimento

CEPEMA, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo  
São Paulo, Brasil, FAX: +5511 3813-2380, oller@usp.br

**Keywords:** AOP, Wastewater, Phenol, 2,4DCP, 2,4D, Photo-Fenton.

The use of photochemical processes to treat wastewater is normally more expensive than traditional processes (e.g., biological treatment). Nonetheless, there is many industrial wastewaters that can be treated by photochemical processes, which constitute an environmentally clean technology.

For this seminar we shall present two real world cases in which photo-degradation process have been applied to industrial wastewaters and the technical and economic viability studied.

The first industrial case concerns the wastewater of a pesticide industry. The wastewater from the process contains about 700 to 800 ppm of organics (phenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol) and about 60g/L of NaCl. In general, the most economical process for treating wastewater is a biological process; however, at this salinity, biological treatment is infeasible without extensive (20 to 30 fold) dilution. This case is quite interesting since the successful degradation of the organic constituents wastewaters by a photo-chemical process required new insights on the procedure and process conditions required for photo-Fenton reactions in the presence of very high salt concentration (1,2).

The second case is the wastewater of a polymer industry. The water used in this polymer industry is demineralized water with a very low concentration of organics (4 to 40 ppm). Although this wastewater is easily treated with biological systems, reuse of this wastewater in the same process following a UV photo-chemical process treatment. The conditions for the photochemical treatment process were optimized and pilot plant has been installed.

**Acknowledgments:** FAPESP, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), CAPES

### References:

- Luna, A.; Quina, F.H.; Nascimento, C.A.O.; "Treatment of wastewater containing very high salt concentrations by the photo-Fenton reaction", *Ind. Engng Chem. Research*, submitted, 2004  
Machulek Junior, A.; Moraes, J. E.; Silva, D.N.; Voutier-Giongo, C.; Nascimento, C.A.O.; Quina, F.H.; "Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions in the Photo-Fenton Process", *Env. Sci. Technol.*, submitted.  
Will, I.B.S.; Guardani, R.; Chiavone-Filho, O., Nascimento, C.A.O.; "Treatment of Wastewater containing oligomers by photochemical process", in preparation.

## FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA PARA TRATAMIENTO DE IONES METÁLICOS Y METALOIDES AMBIENTALMENTE IMPORTANTES

Marta I. Litter\*

\*Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina. E-mail: litter@cnea.gov.ar

**Palabras clave:** Fotocatálisis Heterogénea,  $\text{TiO}_2$ , iones metálicos

La contaminación causada por la presencia de iones metálicos y metaloides es, en la actualidad, uno de los problemas ambientales más importantes. Muchas especies metálicas y metaloides son conocidas por sus efectos nocivos sobre la salud y forman parte de la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU (USEPA), entre ellas el cromo, mercurio, cobre, níquel, cadmio, arsénico, etc. La acumulación de metales en efluentes y en residuos industriales deriva, además, en pérdidas económicas significativas en materias primas.

Desde los inicios de la fotocatálisis heterogénea, la fototransformación y el fotodepósito de metales – principalmente los más nobles, caros y tóxicos – fue visualizada como una de las potenciales aplicaciones más útiles de la técnica, en vista de los aspectos económicos y ambientales involucrados. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas en su forma metálica o en un óxido insoluble y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles. Al final del proceso, la especie puede ser extraída de la suspensión por procedimientos mecánicos o químicos. El fotodepósito de metales en la superficie del semiconductor está relacionado, además, con aplicaciones tales como el almacenamiento de energía luminosa, el desarrollo de sistemas de imágenes fotográficas, la prevención de la corrosión de semiconductores y la preparación de semiconductores modificados.

En esta presentación se discutirán sólo los fundamentos generales de la transformación de iones metálicos por fotocatálisis heterogénea y se presentarán resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación en cromo, mercurio y arsénico. Se discutirán las perspectivas de investigación en estos sistemas, incluyendo otras Tecnologías Avanzadas de Oxidación Fotoquímicas. Se hará énfasis en las variables más importantes que deben controlarse para el éxito de la transformación del metal o metaloide, tales como el pH, la presencia o ausencia de oxígeno y la presencia de donores de electrones en el sistema.

## IRON(II) COMPLEXES AS FENTON CATALYSTS FOR WATER TREATMENT: REDOX POTENTIALS AND MECHANISTIC PATHWAYS

Stefan H. Bossmann, Mark Kantor, Sandra Niebler, Anna Bonfill, Nabil Shahin, Michael Wörner, André M. Braun and Esther Oliveros

Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Engler-Bunte Institut, Universität Karlsruhe,  
D-76128 Karlsruhe, Germany. E-mail: [Esther.Oliveros@ciw.uni-karlsruhe.de](mailto:Esther.Oliveros@ciw.uni-karlsruhe.de)

**Key words:** Fenton reaction, iron(II) complexes, mechanism.

The Fenton and the photochemically enhanced Fenton reactions are considered most promising for the remediation of wastewaters containing a variety of toxic organic compounds. Although the Fenton reaction has been known for more than a century, its mechanism has not been completely elucidated to date. Whereas the classic mechanistic interpretation assumes the formation of the hydroxyl radical as the primary reactive species of the Fenton reagent (ferrous salt and  $H_2O_2$ ), some authors found experimental evidence for the existence of other oxidizing intermediates, such as highly valent iron-complexes (*e.g.* ferryl species (Fe(IV))).

In this work, we propose an experimental approach towards the elucidation of the first steps taking place in the reaction between a series of 10 iron(II)-complexes and  $H_2O_2$  in water at pH = 3.0, using 2,4-xylydine as a model substrate. Besides being important intermediates for the synthesis of fine chemicals (but toxic for fish and microorganisms), xylydines (dimethyl anilines) are particularly interesting substrates for this purpose. Indeed the reaction of 2,4-xylydine with hydroxyl radicals yields aminophenols by hydroxylation of the aromatic ring, whereas its oxidation by electron transfer, *e.g.* to a highly valent iron-complex, leads to the formation of 2,4-dimethylphenol as the first stable product, and no hydroxylated aromatic amines can be detected.

We have shown that the reactivity of the employed iron(II)-complexes with  $H_2O_2$  differed strongly depending on their ground-state redox potentials ( $E^0(Fe(II)/Fe(III))$ ) vs. SSCC from -0.757 V to 0.846 V). Experimental results revealed that: i) the apparent pseudo-first order rate constant of 2,4-xylydine disappearance varied in a wide range as a function of  $E^0(Fe(II)/Fe(III))$ , but not in a straightforward manner; ii) the values of  $E^0(Fe(II)/Fe(III))$  affected considerably the nature of the prevailing primary oxidizing species, generated by inner-sphere electron transfer within the initial transient metal complex formed between  $H_2O_2$  and the iron(II)-complex investigated.

**THE USE OF EXCIMER RADIATION SOURCES IN PHOTOCHEMISTRY.  
AN OVERVIEW**

**André M. Braun**

\* Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik,  
Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Germany  
E-mail: Andre.Braun@ciw.uni-karlsruhe.de

**Key word:** Excimer radiation sources, photochemical reactor design, technical up- and down-scaling

With excimer radiation sources, photochemistry enters into a new phase of its evolution as far as both fundamental research and technical development are concerned. In this overview, their operational concept and some of the present trends in the development of their electronic control will be introduced, before their use in a wide horizon of photochemical projects will be described.

From the point of view of a photochemist, the concept of integrating the photochemical reactor into such radiation sources is most attractive and will be shown with examples in the domain of photochemically induced processes based on UVB or vacuum-ultraviolet (VUV) photolyses in condensed and gas phases.

The quasi-monochromacy represents another great advantage of excimer radiation sources. Results of preparative projects in the domain of pharmaceutically active products (*e.g.* vitamin D, diagnostica), where monochromatic UV-B and UV-A-radiation sources are needed, will be shortly described.

The lecture will be concluded with an outlook on the potential use of pulsed radiation sources and on the future work in the domain of photochemical engineering from unit operations to integrated process streams.



## SEMICONDUCTOR LASERS, PRESENT STATE, PERSPECTIVES AND APPLICATIONS

**María Sánchez Colina**

Facultad de Física, Universidad de la Habana, La Habana, Cuba,  
E-mail: maruchy@fisica.uh.cu

**Key words:** Semiconductor lasers, devices modeling

Semiconductor lasers are compact, can be easily integrated, and they have the potential of mass production. Their properties are in rapid improvement, becoming more and more powerful and efficient, consequently besides their traditional applications in optoelectronics, they have a number of different potential applications like photodynamic therapy, non-invasive surgery, diagnostics and imaging. Here these applications are reviewed and recent advances in these devices are presented.

When used as pumps for solid-state lasers it is necessary semiconductor lasers have high power conversion efficiencies. In this work we present results in optimizing the conversion efficiency of AlGaAs lasers for this particular application. The temperature dependence of threshold current and power conversion efficiency is also analyzed.

One important parameter in characterizing semiconductor lasers is the thermal resistance ( $R_{th}$ ). Here an alternative method to measure it is presented, the key advantage being that it avoids the measurement in continuous-wave operation. Results were validated testing CdZnSe, InGaAs and AlGaAs lasers.

Results in recently developed nitride lasers are also presented. The influence of the number of QWs in the active region on the confinement factor, near and far field patterns in these lasers is analyzed. The mechanism responsible for laser emission is also studied. For a typical  $In_{0.13}Ga_{0.87}N$  active layer the transparency concentration  $n_0$  results in:  $n_0 \approx 6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  being higher than the critical excitonic concentration,  $N \approx 6.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Therefore we can conclude that the conventional electron-hole plasma instead of excitonic recombination is the dominant mechanism responsible for lasing in nitride lasers. Carrier leakage as one of the mayor problems of InGaN lasers is also considered, founding that the electron leakage current is more than a half of the total threshold current, confirming it is the main loss mechanism in these lasers.

## IN VITRO STUDIES OF THE ANTI- AND PHOTO-OXIDANTS MECHANISMS OF ALLOPURINOL

Franklin Vargas <sup>1</sup>, Iliana Alexander <sup>2</sup>, Yrene Díaz <sup>3</sup> and Liliana Padrón <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Fotoquímica, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.), Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela. E-mail: fvargas@ivic.ve

<sup>2</sup>Universidad Santa María, Facultad de Farmacia, Caracas, Venezuela.

E-mail: ilianacarolina@hotmail.com

<sup>3</sup>Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

**Keywords:** Allopurinol, antioxidants, chemiluminescence, fluorescence, in vitro phototoxicity

The objective of this study was to investigate the ability of allopurinol (**1**) to inhibit free radical or reactive oxygen species ( $\cdot\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). The ability of **1** to scavenge oxygen metabolites generated by cell-free systems using luminol enhanced-chemiluminescence and electronic absorption spectra was investigated. Both absorbance and fluorescence scans revealed that **1** is able to react with equimolar quantities of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . On the other hand, **1** not showed an efficient scavenging activity of galvanoxyl radical in ethanolic solutions. Also in a separate experiment we observed not trapping of singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) generated by rose bengal, in the presence of **1**. The activity of **1** was compared with vitamin E.

*In vitro* experiments of photohemolysis in presence of **1** and cinoxacin, a phototoxic quinolone antibacterial, contrary to the expected, the photohemolytic effect of cinoxacin was enhancement. Alone allopurinol didn't showed any phototoxic effect. Quenching studies and association constant of **1** in presence of human serum albumin were estimated.

## IMPACT OF ULTRAVIOLET RADIATION ON AQUATIC ECOSYSTEMS OF PATAGONIA, ARGENTINA

**E. Walter Helbling<sup>1,2</sup>, Elena S. Barbieri<sup>1,2</sup>, M. Alejandra Marcoval<sup>1</sup>  
& Virginia E. Villafañe<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Estación de Fotobiología Playa Unión - Rifleros 227, Playa Unión, (9103) Rawson, Chubut

E-mail: [whelbling@efpu.org.ar](mailto:whelbling@efpu.org.ar)

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET

**Palabras clave:** Ultraviolet Radiation, Phytoplankton, Photosynthesis, Primary Production.

The Patagonia area is located in close proximity to the Antarctic continent and thus receiving enhanced UV-B radiation (280 - 315 nm) in addition to the normal UVR and PAR levels. In marine ecosystems, it was found that normal UVR (280 - 400 nm) does affect phytoplankton assemblages during the three phases of the annual succession: **a)** pre-bloom season (i.e., late summer-fall), **b)** bloom season (winter / early spring), and **c)** post-bloom season (late spring-summer). Small-size cells characterize the pre- and post-bloom communities, which have a relatively high photosynthetic inhibition due to UVR. During the bloom, characterized by microplankton diatoms, photosynthetic inhibition is low because of the low UVR levels during winter; this community however, is more sensitive to UVR when estimated through biological weighting functions. *In situ* studies have shown that UVR significantly affects not only photosynthesis but also the DNA molecule, but these negative effects are rapidly reduced in the water column. We have also found that UVR affects photosynthesis versus irradiance (P vs E) parameters in natural phytoplankton assemblages, so that UVR reduced  $P_{max}$  values during the pre- but not during the post-bloom. However, there was a significant temporal variability of P vs. E parameters, which were greatly influenced by the nutrient status of cells and taxonomic composition, and in turn associated to the stratification conditions (e.g., wind speed and duration). In our study area, wind speed is one of the most important variables that condition the development of the winter bloom by regulating the depth of the upper mixed layer (UML) and hence the mean irradiance received by cells. Studies on the interactive effects of UVR and mixing highlighted the fact that phytoplankton responses to UVR vary according to the assemblage (i.e., taxonomic composition and cell structure) as well as to the depth of the UML, with cells using UVR when mixing is deep. We also carried out long term experiments to determine the effects of solar UVR on taxonomic composition, and we have found that UVR can shape the diatom community structure in some assemblages of coastal waters. For comparative purposes, we carried out experiments in different Andean lakes, and it was found that when exposed to UVR, microplanktonic cells had higher photosynthesis inhibition rates than pico- nanoplanktonic cells. Overall, our studies indicate that cell size plays a very important role when estimating the impact of UVR on phytoplankton, with large cells being more sensitive when determining photosynthesis inhibition, whereas small cells are more sensitive to DNA damage. Contribution N° 61 of EFPU. Supported by ANPCyT PICT 2000-8184.

C 22

**CONFERENCIA CANCELADA**

**PHOTO-INDUCED INTRAMOLECULAR CHARGE TRANSFER AT VERY  
LOW TEMPERATURES**

**L. Belau, D. Schweke, H. Baumgarten, Y. Haas\***

\*Department of Physical Chemistry and the Farkas Center for Light Induced Processes. The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel

Phenyl pyrrol (PP) and its derivative 4-(1*H*-pyrrol-1-yl)benzotrile (abbreviated PBN) are molecules known to exhibit dual fluorescence, due to the co-existence of two electronically excited states of similar energy. One is a locally excited (LE) state, the other a charge transfer (CT) state formed by electron transfer from the pyrrolo moiety to the phenyl (or cyanophenyl) one. Studies of these molecules under low temperature conditions (~20 K) were conducted in two different environments: supersonic jets and cryogenic matrices. In the supersonic jet molecules are either isolated, or form small clusters with solvent molecules. We have used acetonitrile (AN) as the ligand, due to its large dipole moment. It was found that the bare molecules emit only from the LE state; AN clusters with PP or PBN are readily formed, but only PBN/AN clusters exhibit CT emission, and only when the number of AN molecules in the cluster exceeds 4.

In an argon matrix, PP shows only LE emission, addition of AN results in the appearance of CT emission – two separate bands are found. In contrast, PBN in an argon matrix shows strong CT emission, which does not change when AN is added.

These results show that dual emission, and thus electron transfer, takes place at exceedingly low temperatures, indicating that the barrier for electron transfer is very small. It also appears possible to excite the CT band directly under these low temperature conditions. A possible rationalization for the dramatic difference between cluster and solid environmental effects on the fluorescence of these molecules is discussed in terms of excited state dynamics and the cage effect.

The data are analyzed with the help of molecular mechanics simulations that reveal the structure of the clusters. The low temperature studies allow a fairly accurate mapping of the energy levels of these systems, and help to account for the photophysical behavior of these molecules under normal conditions.

## COORDINATION COMPOUNDS IN ENERGY CONVERSION: FROM PHOTOSENSORS TO SOLAR CELLS

Neyde Yukie Murakami Iha

Instituto de Química, Universidade de São Paulo – Av. Lineu Prestes, 748,  
São Paulo, SP, 05508-900, Brazil e-mail: [neydeiha@iq.usp.br](mailto:neydeiha@iq.usp.br)

**Key words:** Energy Conversion, Photosensors, Dye-sensitized Solar Cells.

An outline of investigation carried out in the **Laboratory of Inorganic Photochemistry and Energy Conversion** at the Chemistry Institute of the University of São Paulo will be presented with special emphasis on photochemistry of some coordination compounds.

Photophysical and photochemical properties of rhenium(I) carbonyl complexes containing polypyridyl ligands, ( $\text{N} \curvearrowright \text{N}$ ), in particular, the luminescent properties of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>( $\text{N} \curvearrowright \text{N}$ )(*cis*-L)]<sup>+</sup>, *cis*-L = *cis*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, *cis*-bpe, or *cis*-4-styrylpyridine, obtained upon the irradiation of the coordinated *trans*-L, will be discussed and exploited to design photoresponsive species capable of performing light induced functions. This feature is useful in the development of photochemical molecular devices, such as photoluminescent sensors and molecular machines.

The pathway from the scientific knowledge acquired from fundamental academic research to technological innovation will be presented with a special emphasis on Dye-Sensitized Solar Cells (DSC). Dye-sensitized nanocrystalline solar cell, named by us as Dye-Cell<sup>®</sup>, is a new generation of photovoltaics, and a result of exploiting several new concepts and materials, such as nanotechnology and molecular devices. This device is based on chemical concepts, in which the separation of charge carriers is kinetically controlled by the chemical reactions involved. This chemical approach for the energy conversion process, also known as an artificial photosynthesis, from light absorption to charge separation, as well as chemical processes involved in this regenerative system, will be presented along with the research and development on Dye-Cells conducted at our Laboratory.

A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. Murakami Iha, *Coord. Chem. Rev.* (2004), in press.

N. Y. Murakami Iha, C. G. Garcia, C. A. Bignozzi, "Dye Sensitized Photoelectrochemical Solar Cells", in *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, H. S. Nalwa (Ed.), American Scientific Publishers, Volume 1, Chapter 2, 49-82 (2003).

M. K. Itokazu, A. S. Polo, N. Y. Murakami Iha, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 160, (2003) 27.

D. M. Dattelbaum, M. K. Itokazu, N. Y. Murakami Iha, T. J. Meyer *J. Phys. Chem., A*, 107 (2003) 4092.

Acknowledgements: *FAPESP and CNPq*

## ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA AMPLIFICADA POR NANOESTRUCTURAS METÁLICAS.

Víctor Vargas Cortés

Laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.  
Casilla 653. Santiago. Chile. E-mail victor@uchile.cl

**Palabras claves:** nanoestructuras metálicas, fluorescencia amplificada.

En la última década ha habido un importante aumento de estudios relacionados con el efecto producido por nanoestructuras metálicas en las señales de espectros Raman, IR, absorción electrónica y fluorescencia entre otros, dando origen al campo de estudio denominado Espectroscopia Amplificada por Superficie. En efecto, sistemas moleculares ubicados en la cercanía de superficies rugosas de metales experimentan una importante amplificación en la señal observada. Esta amplificación es debido a que la radiación incidente al encontrarse en resonancia con los plasmones de la superficie metálica, amplifica el campo eléctrico percibido por el sistema molecular, dando como resultado un importante incremento en la señal.

En la espectroscopia de fluorescencia<sup>1</sup>, la inclusión de nanoestructuras de metales como plata, oro y otros metales, puede producir aumento en la señal en factores mayores que  $10^3$ . Respecto de la fluorescencia resuelta en el tiempo, la presencia de estas superficies provoca importantes e inusuales cambios en el cuadro cinético de desactivación del primer estado electrónico excitado, originando lo que algunos autores han denominado, “*la ingeniería del decaimiento radiativo*”<sup>2</sup>, producto de que los inusuales cambios cinéticos pueden conducir a importantes aplicaciones tecnológicas, principalmente en el campo de la biofísica y biomedicina.

En este trabajo se presenta los fundamentos experimentales y teóricos, así como también algunas aplicaciones de la espectroscopia de fluorescencia amplificada por superficies metálicas rugosas. Además, se presenta un estudio preliminar realizado en derivados 9,10 Di-X- Antraceno dispuestos sobre superficies de nanoestructuras metálicas de plata.

### AGRADECIMIENTOS.

Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Chile y  
Departamento de Investigación de la Universidad de Chile

<sup>1</sup> Aroca, R, Kovacs G. J., Jenning C. A., Loutfy R. O. and Vincentt P. S. Langmuir 4,518-521, 1988

<sup>2</sup> Lakowicz, J. Anal. Biochem. 298 1-24, 2001

## PHOTOACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES IN POLYMERS AND COATINGS

**Norman S. Allen<sup>a</sup>, Michele Edge<sup>a</sup>, Gonzalo Sandoval<sup>a</sup>, Amaya Ortega<sup>a</sup>, John Stratton<sup>b</sup> and Robert B. McIntyre<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Centre for Materials Science, Department of Chemistry and Materials, Faculty of Science and Engineering, The Manchester Metropolitan University, Chester Street  
Manchester M1 5GD, U.K., (E-mail: [N.Allen@MMU.AC.UK](mailto:N.Allen@MMU.AC.UK))

<sup>b</sup>Millenium Inorganic Chemicals, PO BOX 26, Grimsby, N.E. Lincs, DN41 8DP  
UK

The clear differences in behaviour between nano-particle and pigmentary grade titanium dioxides are highlighted. Surface modifications of the TiO<sub>2</sub> particles with inorganic hydrates may reduce the photochemical reactivity of titanium pigments. This can reduce the generation of free radicals by physically inhibiting the diffusion of oxygen and preventing release of free radicals. The often simultaneous chemical effects of surface modification can involve provision of hole and electron recombination sites or hydroxyl radical recombination sites. In addition to the latter effects, the surface treatment or coating can improve other properties such as improve the wetting and dispersion in different media ( water, solvent or polymer), to improve compatibility with the binder and dispersion stability and colour stability. The photosensitivity of titanium dioxide is considered to arise from localized sites on the crystal surface, and occupation of these sites by surface treatments 'inhibits photo-reduction of the pigment by ultraviolet radiation and hence the destructive oxidation of the binder is inhibited. Here nano and micron particle grade anatase and rutile titanium dioxide pigments have been prepared with various densities of surface treatments, particle size and surface area. Their thermal and photochemical activities have been determined in polyethylene and alkyd/acrylic based paint films and their performance assessed by FTIR and hydroperoxide analysis, chalking, gloss change and weight loss following artificial weathering. The pigments have also been examined using photodielectric microwave spectroscopy, luminescence, 2-propanol oxidation and hydroxyl analysis. The microwave response under light and dark cycles provides an extended timescale probe of charge carrier dynamics in the pigments and is discussed in relation to other methods of analysis. Environmental applications for these paints are also considered in view of the photocatalytic effect of the titania particles for use in anti-bacterial and NOX destructive coatings.



**COMBINATION OF QUANTUM CHEMICAL AND EXPERIMENTAL DATA FOR  
THE PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF  
PHOTOSENSITIZERS**

**Antonio Eduardo da Hora Machado**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Uberlândia – Instituto de Química/Laboratório de Fotoquímica  
P.O. Box 593; CEP 38400-902 Uberlândia – MG – Brazil ([aeduardo@ufu.br](mailto:aeduardo@ufu.br)).

The photophysical and photochemical characterization of different classes of compounds (benzopsoralens, metal-phthalocyanines, coumarin analogues), some of them with potential application in photodynamic therapy and/or phototherapy, will be presented and discussed. The experimental data have been obtained in different media (protic and aprotic solvents and organized systems, including micelles and liposomes), and complemented with the use of quantum-mechanical methods. These methods have been used to obtain quantitative information about the excited states of the studied compounds, in simulations considering the isolated or solvated molecule. Electron correlation methods, like as TD-DFT, have been used with this aim. Our objective is to obtain a complete description of these compounds, aiming to quantify the influence of the electronic structure, intramolecular and intermolecular (solute-solute and solute-solvent) interactions on their properties, and with this to obtain sufficient expertise to promote the design of new molecules with pre-defined characteristics.

This work has been supported by Brazilian agencies (CNPq, FAPEMIG and CAPES).

**FLUORESCENCE SENSOR APPLICATIONS AS DETECTORS FOR DNA DAMAGE,  
FREE RADICAL FORMATION AND IN MICROLITHOGRAPHY****J. C. Scaiano**

Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Canada K1N 6N5  
Email: tito@photo.chem.uottawa.ca

**Keywords:** photochemistry, sensors, fluorescence, DNA.

Time resolved fluorescence studies of dye-DNA complexes have been used for the detection of DNA damage. The use of time resolved data has advantages over methods based on amplitude, in that it has much more tolerance for sample variability. The possibility of using this methodology in the health sciences and in issues related to food authenticity will be discussed.<sup>1</sup>

In another aspect of the research, pre-fluorescent probes (combining a fluorescent moiety with a paramagnetic center) have been used to detect free radicals in polymer films, in enzymatic processes and in zeolites. Pre-fluorescent probes do not emit (or have very weak emissions) because the paramagnetic center is an excellent excited state quencher; when the probe traps a free radical the molecule becomes diamagnetic and the fluorescence is restored.<sup>2</sup>

In the presence of very good hydrogen donors (such as some phenolic antioxidants), prefluorescent probes can abstract a hydrogen, yielding the fluorescent hydroxylamine. The reaction can be used to test for antioxidant activity.<sup>3</sup>

Fluorescence techniques can also be used to detect latent images for lithographic applications. For example, in the 157 nm exposure of thin films, it was possible to detect both positive and negative acid-base latent images using the same chromophore, by careful choice of the excitation and emission detection parameters.<sup>4</sup> In other cases it was possible to map the distribution of free radicals in a thin resist film applied to a silicon wafer.<sup>5</sup>

(1) Cosa, G.; Vinette, A. L.; McLean, J. R. N.; Scaiano, J. C., "Novel DNA Damage Detection Technique Applying Time-resolved Fluorescence Measurements" *Anal. Chem.* 2002, 74, 6193-6169.

(2) Aspee, A.; Maretti, L.; Scaiano, J. C., "Monitoring The Photodecomposition of Dibenzoyl Ketone Within NaY Zeolite With a Prefluorescent Probe Nitroxide Compound" *Photochem. Photobiol. Sci.* 2003, 2, 1125-1129.

(3) Aliaga, C.; Aspée, A.; Scaiano, J. C., "A New Method to Study Antioxidant Capability: Hydrogen Transfer from Phenols to a Pre-Fluorescent Nitroxide" *Org. Lett.* 2003, 5, 4145-4148.

(4) Scaiano, J. C.; Laferriere, M.; Ivan, M. G.; Taylor, G. N., "A Protocol for the Verification of Acid Generation in 157 nm Lithography" *Macromolecules* 2003, 36, 6692-6694.

(5) Coenjarts, C.; García, O.; Llauger, L.; Palfreyman, J.; Vinette, A. L.; Scaiano, J. C., "Mapping Photogenerated Radicals in Thin Polymer Films: Fluorescence Imaging using a Prefluorescent Radical Probe" *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 620-621.

# POSTERS

## SPECTROSCOPIC PROBING OF DE PROPERTIES OF THE INTERFACIAL REGION OF AOT REVERSE MICELLES IN DIFFERENT SOLVENTS

**Elsa Abuin, Eduardo Lissi and Pilar Jara.**

Facultad de Química y Biología. Universidad de Santiago de Chile. Casilla 40- Correo 33. Santiago – Chile. E-mail : eabuin@lauca.usach.cl

**Palabras clave:** sodium bis (2-ethylhexylsulfosuccinate) (AOT); 1-anilidonaphthalene-8-sulfonate (ANS);  $E_T(30)$ .

A study has been made on the effect of the external solvent upon the properties of the head group region of reverse micelles formed in the system AOT/water/organic solvent.

The study has been performed using fluorescence and absorption spectroscopies. The probes employed were 1-anilidonaphthalene-8-sulfonate (ANS<sup>-</sup>) and ruthenium tris (bipyridine)<sup>2+</sup> [Ru (bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> in fluorescence spectroscopy, and  $E_T(30)$  in absorption spectroscopy. These probes were selected since they allow to sense the interfacial properties at different depths. The value of the characteristic parameter  $W = [H_2O]/[AOT]$  was varied from ca. 1-2 up to saturation. The results are discussed taking n-heptane as reference external solvent .

The external solvent notably affect the maximum amount of water that can be taken up by the micelles. The  $W_{max}$  shows a reciprocal correlation with the polarizability parameter  $\pi^*$ .

The aliphatic hydrocarbons employed (n-hexane, isooctane, dodecane, cyclohexane) behave similarly to n-heptane at all the W values and for the three probes. The behaviour of the micelles in the other solvents considered is dependent on the probe used, the higher differences being observed at low W values. Regarding ANS<sup>-</sup>, benzene, toluene, and tetrachloroethylene behaves as aliphatic hydrocarbons. In cumene, chlorobenzene, dichloromethane and 1,2 – dichloroethane the microenvironment (at a given W) is considerably more polar than in aliphatic hydrocarbons. The changes in the microenvironment sensed by ANS<sup>-</sup> are larger than those observed using  $E_T(30)$ . This behaviour is compatible with an expulsion of ANS<sup>-</sup> towards the micellar interior upon increasing W, as expected from its negative charge. Using [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> it is observed an apparently anomalous behaviour, i.e., changes towards a less polar environment when W increases. This result can be interpreted in terms of the formation of ion pairs between the probe and the AOT heads. The addition of water would act as spacer of the ion pairs so decreasing the electrostatic interaction between them.

Thanks are given to Fondecyt (Grant # 1010148 and Dicyt (USACH) for financial support.

## LUMINESCENCIA ASOCIADA A LA INTERACCIÓN DE AMINO ÁCIDOS Y PROTEÍNAS CON OXÍGENO SINGLETE

**Emilio Alarcón, Carola Henríquez, Eduardo Lissi y Alexis Aspée**

Departamento de Ciencias del Ambiente, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. E-mail: aaspee@lauca.usach.cl

**Palabras clave:** oxígeno singlete, proteínas, amino ácidos, luminiscencia.

La oxidación de proteínas (tales como BSA) mediada por oxígeno singlete, generado en la irradiación de Rosa de Bengala con luz visible, da origen a una apreciable luminiscencia. El mecanismo del proceso fue evaluado mediante el efecto de distintos aditivos antioxidantes y/o descomponedores de peróxidos (Trolox, ácido ascórbico, GSH y Ebselen) sobre los perfiles temporales de la luminiscencia. Estos estudios, junto con las características espectrales de la luz, permiten concluir que la luminiscencia provendría de la ruptura de peróxidos formados durante la irradiación. A fin de determinar qué residuos aminoacídicos estarían involucrados en el proceso, se evaluó la oxidación de amino ácidos libres, dipéptidos y tripéptidos. Estos estudios sugieren que la luminiscencia observada en la interacción de proteínas con oxígeno singlete provendría principalmente de la oxidación de residuos Triptofano (Trp) con una muy pequeña contribución de residuos Tirosina (Tyr). La emisión de luz observada en la oxidación de dipéptidos Ala-Trp y el tripéptido Ala-Trp-Ala presenta similares características (en intensidad, características espectrales y sensibilidad a aditivos) a la observada en la oxidación de las proteínas. No obstante, la oxidación del amino ácido libre y del dipéptido Trp-Ala muestra menores intensidades de luminiscencia. Estos resultados son analizados en términos de mecanismos de descomposición de peróxidos e hidroperóxidos de residuos amino acídicos Trp y Tyr, similares a los observados en las oxidaciones de proteínas mediadas por radicales peroxilo (A. Aspée, E. A. Lissi, J. Protein Chem. 2001, 20, 479).

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por FONDECYT (1030033)

## HYDROGEN ABSTRACTION REACTION FROM HP-136. QUANTITATIVE KINETIC ANALYSIS AND SOLVENT EFFECT

Carolina Aliaga, David R. Stuart, Alexis Aspée, and J. C. Scaiano

Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Canada K1N 6N5  
Email: carolina@photo.chem.uottawa.ca

**Keywords:** HP-136, H-abstraction, carbon-centered radical, solvent effect.

Antioxidants function on the basis of efficient hydrogen transfer. This process will be more or less favorable depending on the inner stability of the radical formed, where favorable resonant factors, electronic and steric effects, may play a key role on stabilizing the unpaired electron over the molecule. However, it has been shown that the kinetic of the rate constants for abstraction of the hydroxilic hydrogen atoms can well be affected by the solvent properties.<sup>1</sup> Thus, the ability of the substrate (or antioxidant) to behave as a hydrogen bond donor to a hydrogen bond acceptor solvent, as well as the polarity of the media, both could affect the kinetic of the hydrogen transfer process.

In this work, we present the solvent effect on the rate constant of hydrogen abstraction ( $k_H$ ) from HP-136. This compound, an isobenzofuranone, proposed as an adequate antioxidant for polymeric processes, has been attributed to a moderate high rate constant for hydrogen abstraction.<sup>2</sup> Despite of the subsequent formation of a carbon-centered radical, it does not react towards molecular oxygen, which is a very desirable characteristic of an antioxidant to avoid propagation of the autoxidation chain.

To promote the hydrogen abstraction we employ alkoxy and nitroxide radicals, two radicals of remarkable different reactivity. The former are generated by photolysis of di-tert-butyl peroxide solutions using a 308 nm laser pulse. The second methodology involves the use of a pre-fluorescent quinoline-TEMPO probe suggested as a good model of peroxy radicals.

An important kinetic solvent effect is observed. A decrease factor of ~12 and ~32 are obtained for abstraction of benzylic hydrogen atom of HP-136 by tert-butoxy and nitroxyl radicals, respectively, on changing the solvent from hexane, benzene to acetonitrile.

<sup>1</sup>Avila, D.V.; Ingold, K.U.; Luszyk, J.; Green, W.H.; Procopio, D.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *117*, 2929-2930.

<sup>2</sup> $k_H = 1.24 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  using tert-Butoxy radicals. Bejan, E.V.; Font-Sanchis, E.; Scaiano, J.C. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4059-4062.

**COMPARATIVE *IN VITRO* SKIN PERMEATION STUDIES FOR 5-AMINOLEVULINIC ACID AND ITS ESTERS DERIVATIVES FOR PHOTODYNAMIC THERAPY**

**Flavia C. B. Vena<sup>1</sup>, Rozane F. Turchiello<sup>1</sup>, Antonio Claudio Tedesco<sup>1</sup>,  
Maria Vitoria L. B. Bentley<sup>2</sup>,**

<sup>1</sup>Departamento de Química- <sup>1</sup>FFCLRP Ribeirão Preto -SP, Brasil. E-mail: tedesco@ffclrp.usp.br  
fcbvena@directnet.com.br

<sup>2</sup>Departamento de Ciências Farmacêuticas, FCFRP, USP, Ribeirão Preto, SP, Brasil

**Key words:** glyceril monooleate, 5-ALA, ALA derivatives

Photodynamic Therapy (PDT) is a modality for treatment of various superficial cancer diseases. This therapy consists in the use of endogenous or exogenous photosensitizers (PS) in a patient, followed by an exposition of it to light of appropriate wavelength. The combination of photosensitizer and light results in localized photodamage and subsequent cell death. The present work is part of a study designed to investigate the cubic phase gel for use as drug delivery system. The pro-drugs 5-aminolevulinic acid (PpIX precursor) and its esters derivatives (hexyl, octyl and decyl) were incorporated at 1% w/w in the cubic phase gel (prepared from glyceril monooleate and water at weight ratio 7:3) due to its non-toxicity, biocompatibility with the skin, miscibility with polar and non polar solvents and optimal solubilization properties for a number of drugs. The *in vitro* skin permeation was evaluated using pigskin mounted in a modified Franz diffusion cell and the collected amounts were analyzed by steady state spectroscopy assay (mainly fluorescence and absorption). The results obtained demonstrated an increase in the permeation for all compounds incorporated in the cubic phase gel after 12 hours, compared with the control (Propylene Glycol) always associated with an higher efficiently PpIX expression induced by the long chain esters derivatives (hexyl and octyl). Considering that the conversion of 5-aminolevulinic acid and its esters derivatives occurs preferentially in epidermis, this results suggest the use of cubic phase gel as drug delivery system for optimize topical ALA-PDT and showed to be more effective in treatment of skin cancer located in this region. Supported by FAPESP.

## EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF PHENOLS USING NITROXIDE PRE-FLUORESCENT PROBES IN MICELLAR SYSTEMS

Alexis Aspée<sup>1</sup> and J. C. (Tito) Scaiano<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencias del Ambiente, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. E-mail: aaspee@lauca.usach.cl

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Canada.  
E-mail: tito@photo.chem.uottawa.ca

**Keywords:** Antioxidant, Hydrogen Transfer, Nitroxide, Micelles.

The antioxidant activity of phenols and polyphenols has been associated with their ability to trap free radicals involved in the oxidative chain. Different strategies have been developed to evaluate the rate constants of hydrogen transfer processes from phenolic compounds to several free radicals in aqueous and organic solvents. However, the influence of the hydrophobicity and/or the possible influence of the deprotonation of OH groups of the polyphenols in biological systems are often not taken into account on the evaluation of the antioxidant capacity.

In a recent paper we proposed the use of pre-fluorescent nitroxide probes to monitor hydrogen transfer rates from extremely reactive polyphenols such as flavonoids in buffered aqueous solutions and methanol (Aliaga, C., Aspée, A., Scaiano, J. C. *Org. Lett.* **2003**, *22*, 4145). This methodology is based on the suppression of the intramolecular quenching of the fluorescent chromophore unit by the nitroxide moiety when the latter abstract a hydrogen atom from the phenolic compound.

In the present work, we explore the potential use of nitroxide pre-fluorescent probes to evaluate the reactivity of phenols ( $\alpha$ -tocopherol, Trolox and BHT) and polyphenols (flavonoids such as quercetin) in micellar systems (SDS, CTAC and Triton X-100). The advantage of this methodology is the use of nitroxide as a model of peroxy radical in micellar interfaces. The partition constants of the pre-fluorescent probes (QT and C<sub>343</sub>T) and antioxidants have been evaluated. The kinetic parameters are interpreted in terms compartmentalization of the antioxidant, as well as solvent effects on hydrogen transfer and/or electron transfer in the micelle environments.

The financial support from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (J.C.S.) and Fundación Andes (A. A.) are gratefully acknowledged.



**LIMITE DIFUSIONAL EN REACCIONES FOTOINDUCIDAS DE  
TRANSFERENCIA DE ELECTRON. DEPENDENCIA DE LAS CONSTANTES  
CINÉTICAS CON LA ENERGÍA LIBRE**

**Vicente Avila y Carlos M. Previtali**

Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto  
5800 Río Cuarto, Argentina  
email: [vavila@exa.unrc.edu.ar](mailto:vavila@exa.unrc.edu.ar); [cprevitali@exa.unrc.edu.ar](mailto:cprevitali@exa.unrc.edu.ar)

**Palabras clave:** transferencia de electrones, cinética, límite difusional

Se determinaron constantes de velocidad de transferencia de electrón entre estados excitados de moléculas orgánicas y varios dadores o aceptores de electrones. Los sistemas fueron escogidos de forma tal que el rango de variación de energía libre de los procesos correspondiera a la región en la cual normalmente se acepta que se llega a un control difusional de los procesos ( $0 < -\Delta G^\circ < 2$  eV).

Se estudió la desactivación del estado singlete de 9,10 dicianoantraceno por aminas aromáticas y por metoxibencenos, y de eosina por p-benzoquinonas como aceptores. También se realizaron determinaciones para la inhibición de la fluorescencia de fenosafranina por los mismos dadores y aceptores. Todas las mediciones en acetonitrilo a 25 °C. Las constantes cinéticas fueron determinadas a partir de medidas de fluorescencia resueltas en el tiempo. Los decaimientos se pudieron ajustar siempre a una función monoexponencial. Los gráficos de inversa de tiempos de vida en función de concentración del inhibidor fueron lineales hasta cerca de un 80 % de inhibición. En lugar de la constancia esperada por los modelos usuales para el límite difusional, o la disminución correspondiente a la región invertida de Marcus, las constantes cinéticas muestran un aumento con la exergonicidad de la reacción.

Los resultados se interpretan como un aumento de la distancia a la que ocurre la transferencia del electrón, a medida que se hace más negativa la energía libre de reacción.

**EFEECTO DE LAS FLUCTUACIONES DE IRRADIANCIA PRODUCIDAS POR LA MEZCLA VERTICAL EN EL CRECIMIENTO DE *Dunaliella Salina* Y *D. viridis* (chlorophyta)**

**Elena S. Barbieri<sup>\*</sup>, Virginia E. Villafañe & E. Walter Helbling**

<sup>\*</sup> Estación de Fotobiología Playa Unión (EFPU)  
Playa Unión – Rawson – Chubut y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
CONICET, Argentina  
E-mail: elena@efpu.org.ar

**Palabras clave:** *Dunaliella*, Mezcla vertical, Crecimiento, Patagonia.

En este trabajo evaluamos la respuesta a largo tiempo de dos especies de fitoplancton marino de distinto tamaño celular, al ser sometidas a fluctuaciones de irradiancia tal como se experimentan en la capa superficial de mezcla (CSM). Las especies utilizadas fueron *Dunaliella salina* (20-22  $\mu\text{m}$ ) y *D. viridis* (5-7  $\mu\text{m}$ ). Los cultivos recién diluidos (i.e., en bajas densidades) fueron colocados en 12 recipientes de 4 l cada uno, transparentes a la radiación solar [i.e., recibiendo radiación ultravioleta – RUV (280-400 nm), y visible - PAR (400-700 nm)]. Los recipientes con los cultivos se mantuvieron en un tanque con agua (3 m diam., 1,2 m prof.), a fin de mantener la temperatura constante, y recibiendo radiación natural. Al agua del tanque se le agregó materia inorgánica a fin de mantener los coeficientes de atenuación ( $K_d$ ) en 1,6, 4,8 y 11,9  $\text{m}^{-1}$  para PAR, UV-A (315-400 nm) y UV-B (280-315 nm), respectivamente. Se implementaron 3 tratamientos de mezcla (i.e., por duplicado): a) Desde superficie hasta 0,55 m; b) Desde superficie hasta 0,75 m; y c) Desde superficie hasta 1 m de profundidad. La rotación era continua y una vuelta se realizaba en 3 horas; el sistema se mantuvo rotando por 10 días. Paralelamente, se mantuvieron muestras por duplicado a profundidades fijas (0, 0,4 y 1 m). Se tomaron muestras diarias de cada recipiente para determinar la tasa de crecimiento (i.e. número de células y concentración de clorofila). El crecimiento en *D. viridis* se vio favorecido por la mezcla vertical, siendo significativamente mayor ( $p < 0,05$ ) que en las muestras bajo condiciones de irradiancias constantes; las muestras fijas expuestas a la máxima radiación (i.e., superficie) no crecieron. En el caso de *D. salina* no hubo diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) entre muestras expuestas a irradiancias fijas o fluctuantes. Nuestros resultados indican que las condiciones de irradiancia en la columna de agua (i.e., fijas o fluctuantes) condicionan el crecimiento de estas especies, y ésto a su vez podría estar relacionado con su diferente tamaño celular.

Financiado por ANPCyT, PICT 2000-08184. Contribución EFPU N° 58.

## Zn(II) PHTHALOCYANINE SELF-AGGREGATION IN DIMETILSULFOXIDE AND WATER CONCENTRATION EFFECT

**Dayana S. Barbosa, Antonio E. H. Machado and Divinomar Severino**

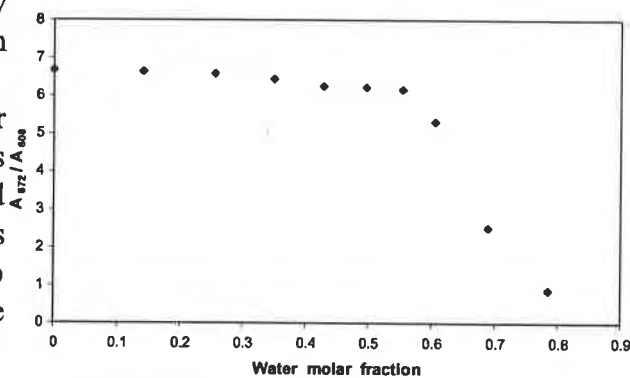
Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, Brazil.  
severino@iqufu.ufu.br

**Keywords:** Molecular Absorption, Fluorescence, Solvent Effect.

Metal phthalocyanines are a group of synthetic macrocycles of third generation drugs used in Photodynamic Therapy (PDT)<sup>1</sup>. Phthalocyanines are stable and poorly toxic, however its planarity and lipophilic character induces self-aggregation, that influences strongly its photophysical properties<sup>2,3</sup>.

Self-aggregation process have been studied to other phthalocyanines and the presence of water in the medium has fundamental importance<sup>3</sup>. To maintain the high singlet oxygen quantum yield is very important to use a dye in PDT. Although recent works have showed that photophysics behavior of these dyes were conditioned by control of the medium properties, that acts on aggregation and singlet oxygen generation<sup>2</sup>.

The present study shows that water concentration increasing in the medium causes intense decrease at absorption in the Q band and on fluorescence due to aggregates formation. Monomer bands suffer decrease to improve arising of enlargement bands, at three different concentrations (1.0, 10 and 63  $\mu\text{M}$ ).



- 1 (a) MACHADO, A.E.H. *Quim. Nova* 23(2), 237, 2000. (b) MIRANDA, J.A.; MACHADO, A.E.H.; OLIVEIRA, C.A. *J. Porphyr. Phthal.* 6, 43, 2002.
- 2 (a) JUNQUEIRA, H.C.; SEVERINO, D.; DIAS, L.G.; GUGLIOTTI, M.; BAPTISTA, M.S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4(11), 2320, 2002. (b) SEVERINO, D.; JUNQUEIRA, H.C.; GUGLIOTTI, M.; BAPTISTA, M.S. *Photochem. Photobiol.* 77(5), 459, 2003.
- 3 (a) LEZNOFF, C.C.; LEVER, A.B.P. *Phthalocyanines - properties and applications*. VCH Verlagsgesellschaft MBH, Weinheim, Germany, Chap. 1 and 4, 1989. (b) JORI, G. *EPA Newsletter* 60, 12, 1997.

## FOTOESTABILIZACION DE BIXINA MICROENCAPSULADA CON POLISACARIDOS COMESTIBLES MEDIANTE "SPRAY-DRIED"

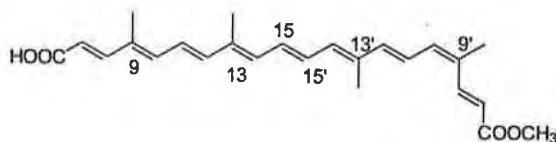
María I. Barboza<sup>1</sup>, Adriana Z. Mercadante<sup>1</sup> y Claudio D. Borsarelli<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Depto Ciencia de Alimentos, Fac. de Ingeniería, Universidad de Campinas (UNICAMP), Brasil. E-mail: mimj@fea.inicamp.br ; azm@fea.unicamp.br

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia Químicas, Fac. de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina. E-mail: cborsa@unse.edu.ar

**Palabras clave:** carotenoides, fotodegradación, microencapsulados.

**Bixina** es el principal carotenoide presente en las semillas del árbol del Achiote (*Bixa orellana* L.), que se encuentra en las regiones tropicales de América Central y del Sur, África y Asia. Los extractos del Achiote, tanto orgánicos como acuosos, son de color anaranjado-rojizo y son ampliamente utilizados como colorantes en alimentos, tales como lácteos, bebidas, etc. La importancia de estos extractos radica en su bajo costo y su inocuidad desde el punto de vista toxicológico.



**Bixina** (metil 9'-*cis*-6,6'-diapocaroteno-6,6'-dioico)

Como la mayoría de los carotenoides, bixina se degrada fotoquímicamente con relativa facilidad, perjudicando su uso como colorante en alimentos.

En este trabajo presentamos un estudio cinético sobre la estabilidad fotoquímica de soluciones acuosas de bixina microencapsulada con polisacáridos comestibles, tales como goma arábiga o maltodextrina, obtenido por secado por spray. Los resultados muestran que la cinética de fotodegradación de bixina microencapsulada esta compuesta por dos decaimientos de primer orden, cuyas constantes de velocidad difieren en mas de un orden de magnitud. El decaimiento rápido es idéntico al observado en soluciones de bixina sin encapsular, indicando la fotodegradación de la fracción de bixina que no fue eficientemente microencapsulada. El decaimiento lento corresponde a la degradación de la fracción de bixina microencapsulada, el cual es gobernado por el "hinchado" del microencapsulado por las moléculas de agua, produciendo la liberación de las moléculas de carotenoide.

**DETECTION OF CU(II) IN TERMS OF THE LUMINESCENCE QUENCHING OF  
COMPLEXES OF EU(III):  
THE DEVELOPMENT OF A CU(II) SENSOR**

**B. C. Barja, A. Remorino y P. F. Aramendía**

DQIAYQF-INQUIMAE-FCEyN-UBA

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires, Argentina. e-mail:  
barja@qi.fcen.uba.ar

**Key words:** sol-gel, sensors, fluorescence quenching, europium

Lanthanide's luminescent properties make these compounds especially profitable for the design of luminescent labels and sensors. In fact, luminescence of Eu(III) and Tb(III) complexes was reported as pH-dependent (1) or as selective anion binding (2) systems in aqueous solution.

The results obtained from the quenching of the luminescence of  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$ <sup>a</sup> by Cu(II) (3) were used to develop a simple device to monitor this metal ion in aqueous solution. In addition, we also synthesized a new and highly luminescent complex of Eu(III) based on a macrocycle polyaminocarboxylate chelate (dtpa)<sup>b</sup> covalently binded to an organic sensitizer 7-amino-4-methyl-coumarin,  $[\text{Eu}(\text{dtpa-coumarine})]$ . The coumarine sensitizer has the advantage that can be excited at a longer wavelength ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ ) than the DPA in  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$ ).

These lanthanide complexes were incorporated into a sol-gel matrix using TMOS or TEOS as the silicon alcoxide precursor in ethanol and acidified water. Small square glasses were dip-coated and left drying at room temperature for at least 2 days (TMOS) and 30 days (TEOS). The samples were hydrated in an aqueous solution of ammonia with Cu(II) ions and the quenching of the fluorescence of the complexes was measured by transmission at  $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$  in a front face geometry. Signal reversibility to Cu(II) was observed when the samples were washed with water.

(1) S. M. Blair et al. *Inorg Chem*, 2001, **40**, 5860-5867.

(2) M., Montalti, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12694-12695.

(3) "Fluorescence Quenching of Complexes of Eu(III) and Tb(III) by Transition Metal Cations". Barja, Perec, Aramendía, *Poster P13, VII ELAFOT*, 2002, Santiago de Chile.

<sup>a</sup>H<sub>2</sub>DPA (2,6- pyridinedicarboxylic acid), <sup>b</sup>dtpa (diethylenetriaminepentaacetic acid)

**SOLUBILIZATION OF DODAC SMALL UNILAMELLAR VESICLES BY SUCROSE ESTERS. A FLUORESCENCE STUDY**

**N. Becerra, L. R. de la Nuez, A. L. Zanocco, E. Lemp, G. Günther**

Laboratorio de Cinética y Fotoquímica, Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile Casilla 233, Santiago 1, Chile.  
Ggünther@ciq.uchile.cl

**Palabras clave:** Liposomes solubilization, sucrose esters, Laurdan, lauryl sucrose, palmityl sucrose, myristyl sucrose, stearyl sucrose, SUVs.

A fluorescence method was employed to study the solubilizing interactions of several sucrose esters with Dioctadecyldimethylammonium Chloride small unilamellar vesicles. In this paper we studied four different alkyl esters of sucrose, saturation and solubilization concentrations ( $C_{sat}$  and  $C_{sol}$ ), the ester-DODAC molar ratio ( $R_e$ ) and bilayer/aqueous partition coefficients ( $K$ ) were measured by monitoring changes in laurdan generalized polarization values.

A new critical surfactant concentration at lower values than saturation concentration was observed. All critical concentrations showed linear dependence with DODAC concentration. The decrease in the length of surfactant alkyl chain (upper cmc) led to an increase in its ability to saturate and solubilize vesicles and to a decrease in its bilayer affinity. Consequently the shorter alkyl chain (lauryl sucrose ester), the higher ability to saturate and solubilize the vesicles, whereas the longer chain (stearyl sucrose ester), exhibited the highest degree of partitioning into the vesicles.

## EFFECTO DE CICLODEXTRINAS EN LA FOTOFÍSICA DE HIDROXI-INDOLES DE INTERÉS BIOLÓGICO

**Angel G. Bracamonte y Alicia V. Veglia**

Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC),  
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de  
Córdoba, Ciudad Universitaria. 5000 Córdoba, Argentina.  
E-mail:aveglia@dco.fcq.unc.edu.ar

**Palabras clave:** hidroxil-indoles, ciclodextrinas, quenching.

La importancia biológica de hidroxil-indoles (S) es conocida dado que están relacionadas con enfermedades mentales y con tumores carcinoides. El ácido 5-hidroxi-3-indolilacético (5HIA), es el metabolito principal de la serotonina (5HT, 5-hidroxitriptamina) que es un importante neurotransmisor del sistema nervioso central y está relacionada con la neuropsicofarmacología.

En busca de mejorar la determinación analítica de los S en medio acuoso ácido, ya que es conocido que sufren desactivación de fluorescencia (quenching) por protones, se estudió el comportamiento fluorescente en presencia de receptores macrocíclicos como las ciclodextrinas (oligómeros cíclicos de glucosa, CD) a estos pH. Las CD generalmente forman complejos de inclusión con variados sustratos y esta interacción se traduce en cambios en las propiedades físicas y químicas del sustrato.

La intensificación de la fluorescencia en presencia de concentraciones crecientes de CD permitió determinar las constantes de asociación ( $K_A$ ) para los complejos (CD:S) con estequiometría 1:1 y las relaciones de rendimientos cuánticos de fluorescencia entre el sustrato acomplejado y el libre ( $\phi^{SCD}/\phi^S$ ). Los valores de ( $K_A/M^{-1}$ ) fueron para el 5HIA de  $56 \pm 9$  y  $148 \pm 8$ , con ( $\phi^{SCD}/\phi^S$ ) de  $1,9 \pm 0,4$  y  $3,2 \pm 0,2$  para  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CD) e hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina (HP $\beta$ CD) respectivamente (pH= 2). Para la 5HT la  $K_A$  fue de  $180 \pm 9$  con ( $\phi^{SCD}/\phi^S$ ) de  $1,20 \pm 0,03$  para HP $\beta$ CD (pH =3).

La disminución de fluorescencia observada con el aumento de la concentración de protones (0,01-0,20 M) en presencia y ausencia de CD pudo ajustarse mediante la ecuación de Stern Volmer. Las constantes de quenching ( $K_Q/M^{-1}$ ) fueron para el 5HIA  $2,02 \pm 0,06$ ;  $1,29 \pm 0,07$  (5HIA- $\beta$ CD) y  $1,05 \pm 0,03$  (5HIA-HP $\beta$ CD). En tanto que para la 5HT los valores determinados fueron,  $6,0 \pm 0,1$ ; y  $3,69 \pm 0,05$  (5HT- $\beta$ CD) y  $2,77 \pm 0,05$  (5HT-HP $\beta$ CD).

Estos resultados indican que las ciclodextrinas protegen el estado excitado de los sustratos de la acción de desactivadores o quenchers como protones, incrementando la respuesta fluorescente y pudiendo mejorar los parámetros analíticos para la determinación de estos compuestos bajo las condiciones estudiadas.

**ORIGEN DE LA LUMINISCENCIA ASOCIADA A LA OXIDACION DE LDL**

**Raquel Bridi,\* Carola Henriquez, Alexis Aspeé y Eduardo Lissi**

\* Instituto de Ciencias Básicas de la Salud, Universidad Federal de Río Grande del Sur, Puerto Alegre, Brasil y Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile. E-mail: raquelbridi767@hotmail.com

**Palabras Clave:** Lipoproteínas; Oxidación; Quimioluminiscencia

La oxidación de las lipoproteínas de baja densidad (LDL) produce luminiscencia detectable en un contador de centelleo. En principio, esta luminiscencia puede deberse a la formación de oxígeno singlete, reacciones entre radicales peroxidados (mecanismo de Russell) y/o descomposición de productos (peróxidos, endoperóxidos o dioxetanos) por mecanismos que conduzcan a la formación de especies excitadas. En el presente trabajo evaluamos estas posibilidades en la oxidación de LDL mediada por Cu(II) o por radicales peroxidados a partir de:

- un análisis del perfil temporal de la luminiscencia; y
- el efecto de aditivos (trolox, azida, ebselén, DTPA) incorporados en la etapa en que la luminiscencia alcanza su estado estacionario.

A partir de estos resultados se puede concluir que la luminiscencia está asociada a la descomposición de productos (probablemente peróxidos) generados durante la oxidación.

Agradecimientos. Este proyecto ha sido financiado por FONDECYT 1030033.



**DESACTIVACION DE ESTADOS EXCITADOS DE ALOXAZINAS E ISOALOXAZINAS POR DADORES DE ELECTRONES. COMPARACIÓN ENTRE AROMÁTICOS Y ALIFÁTICOS. EFECTO DE SOLVENTE.**

**Celeste Bringas<sup>1</sup>, Gabriela Porcal<sup>1</sup>, María V. Encinas<sup>2</sup>, Claudia Bueno<sup>2</sup>, Carlos Previtali<sup>1</sup> y Sonia Bertolotti<sup>1</sup>,**

<sup>1</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas Físico Químicas y Naturales.  
Universidad Nacional de Río Cuarto. 5800 Río Cuarto. Argentina.  
[Gporcal@exa.unrc.edu.ar](mailto:Gporcal@exa.unrc.edu.ar)

<sup>2</sup>Facultad de Química y Biología. Universidad de Santiago de Chile. Chile.  
[Mencinas@lauca.usach.cl](mailto:Mencinas@lauca.usach.cl)

**Palabras clave:** flavinas; transferencia de electrón, aloxazinas.

Las flavinas son pigmentos naturales derivados de la estructura isoaloxazínica, la reacción de fotoreducción de estos compuestos por dadores de electrones involucra la transferencia de un electrón para generar el radical semiquinónico. El rendimiento cuántico de radicales es del orden del rendimiento cuántico de tripletes. La fotólisis anaeróbica de riboflavina genera como productos principales lumicromo (derivado aloxazínico) y lumiflavina, por lo que resulta interesante el estudio comparativo de la reactividad de los estados excitados de estas tres especies frente a moléculas dadoras de electrones.

En este trabajo se presentan estudios del efecto de las propiedades del solvente en la desactivación de los estados electronicamente excitados de la lumiflavina, riboflavina y lumicromo por diferentes donores de electrones. Estos últimos incluyen aminas aromáticas y alifáticas, metoxibencenos y derivados de indol.

Los resultados obtenidos muestran que en todos los solventes estudiados, orgánicos polares (próticos y no próticos) y agua, los donores de electrones aromáticos son mas eficientes que los alifáticos de igual potencial de oxidación. En general, la velocidad de desactivación tanto del estado singlete como triplete electronicamente excitado de las flavinas es mayor que para el lumicromo. Para los 3 compuestos estudiados, la constante de velocidad en el límite difusional es mayor para la reacción desde el estado singlete que desde el estado triplete.

Los resultados se discuten dentro de los modelos actuales para la cinética de procesos de transferencia de electrones.

**Agradecimientos.** SECyT / CONICYT.

## ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CINÉTICA DE DESACTIVACIÓN DE LOS ESTADOS EXCITADOS DE FENOSAfranina POR DADORES DE ELECTRONES AROMÁTICOS Y ALIFÁTICOS.

**Martin F. Broglia, Sonia G. Bertolotti y Carlos M. Previtali**

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas Fisico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, 5800 Río Cuarto, Argentina.  
E-mail: mbroglia@exa.unrc.edu.ar

**Palabras claves:** Fenosafranina, Tráansferencia de electrón, Dadores aromáticos y alifáticos

Las reacciones de fotoreducción de colorantes por distintos tipos de dadores de electrones son muy estudiadas. El interés en estos procesos es debido a la gran aplicación de los colorantes como sistemas iniciadores de fotopolimerización.

El objetivo de este estudio es analizar la dependencia de la cinética de desactivación de los estados excitados singletes y tripletes con respecto a dadores de electrones como aminas aromáticas y alifáticas. Para esto se emplea como aceptor de electrones fenosafranina.

Se determinaron los tiempos de vida de los estados excitados singletes y tripletes en metanol y acetonitrilo. A partir de estos resultados se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad de desactivación de los estados excitados por aminas aromáticas, alifáticas y otros dadores aromáticos.

Los resultados muestran que los valores de dichas constantes son mayor en acetonitrilo que en metanol para todos los dadores. También se observa que los dadores aromáticos desactivan mas eficientemente los estados excitados que los alifáticos.

En el caso de dadores aromáticos se encuentra que el mecanismo de desactivación de los estados excitados ocurre por transferencia de electrón, esto se basa en la observación de las especies transitorias usando láser flash fotólisis y también por la correlación entre los valores teóricos y experimentales de las constantes de velocidad de desactivación con el cambio de la energía libre involucrada en el proceso de transferencia del electrón.

En cambio para dadores alifáticos la desactivación de los estados singletes y tripletes podría ocurrir por dos mecanismos diferentes, para el estado singlete la desactivación es por transferencia de electrón y para el triplete por medio de un mecanismo de transferencia de protón. Esto último se fundamenta en los espectros de las especies transitorias tanto en medio básico como en presencia de la amina y por la correlación de los valores de las constantes de velocidad con el  $pK_a$  de aminas.

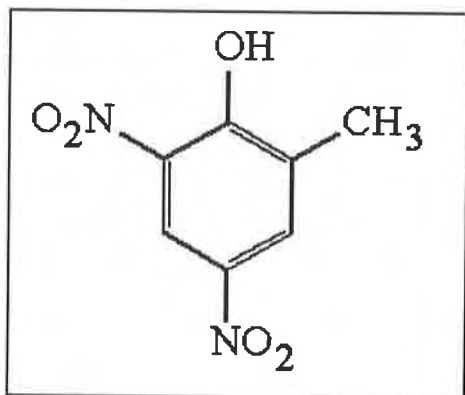
## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA Y FOTOQUÍMICA DEL 4,6-DINITRO ORTOCRESOL

Yesica Bruni<sup>1</sup>, María Dolores Pereda<sup>1</sup>, Jorge López<sup>1</sup>, Fernando García Einschlag<sup>1</sup>,  
Laura Villata<sup>1</sup>, Alberto Capparelli<sup>1</sup>  
 Debora Fabbri<sup>2</sup>, Alessandra Bianco Prevot.<sup>2</sup>, Edmondo Pramauro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> INIFTA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Argentina.  
 e-mail: laura@quimica.unlp.edu.ar

<sup>2</sup> Departamento de Química Analítica, Universidad de Torino, Italia

**Palabras clave:** fotocatalisis, TiO<sub>2</sub>, fotólisis UV, dinitro ortocresoles



Los dinitro ortocresoles pertenecen a una familia de sustancias utilizadas en la agricultura como plaguicidas. Presentan diversos usos: herbicidas (matamalezas y defoliantes), acaricidas, nematocidas, ovidas y fungicidas. Dado que estas sustancias cuentan con una elevada capacidad biocida son extremadamente tóxicos. Considerando su extensa utilización en la agricultura es significativo el impacto ambiental de sus residuos.

La degradación fotoquímica, fotoiniciada o fotocatalizada se presenta como un método alternativo frente a los convencionales para oxidar este tipo de

contaminantes. En este trabajo se presentan resultados de la degradación fotocatalítica y fotoquímica del 4,6-dinitro ortocresol (DNOC). Los estudios fotocatalíticos se realizaron en presencia de TiO<sub>2</sub> colocando la muestra en celdas cilíndricas Pirex de aproximadamente 10 mililitros de capacidad e irradiando en Solarbox equipado con lámpara de Xe de 1500 W y filtro a 340 nm. La fotólisis UV se realizó utilizando un reactor anular de un litro de capacidad. La irradiación de las muestras se realizó con una lámpara de media presión de Hg posicionada en el eje del reactor.

Se utilizaron diferentes técnicas: HPLC, TOC, Cromatografía iónica, Espectroscopia UV-Visible, pudiéndose estudiar la evolución de la concentración del DNOC, del carbono orgánico total y la formación de compuestos nitrogenados inorgánicos.

Dado que el DNOC presenta un pK= 4,31 ambos tipos de estudios fueron realizados en diferentes condiciones de pH. En ambos casos se observa que a medida que aumenta el pH el proceso de degradación se hace más efectivo.

**FOTOFISICA DE COLORANTES ACRIDINICOS****Rafael Cabanzo<sup>1</sup>, Rosa Erra-Balsells<sup>2</sup>, Gabriel M. Bilmes<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Laboratorio de Espectroscopía Atómico Molecular, LEAM, Escuela de Física, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678, Bucaramanga, Colombia. E-mail: [rcabanzo@uis.edu.co](mailto:rcabanzo@uis.edu.co)

<sup>2</sup>CIHIDECAR-CONICET, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón II, 3 Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina. E-mail: [erra@qo.fcen.uba.ar](mailto:erra@qo.fcen.uba.ar)

<sup>3</sup>Centro de Investigaciones Opticas (CONICET-CIC) y Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 124, (1900) La Plata, Argentina.  
E-mail: [gabrielb@ciop.unlp.edu.ar](mailto:gabrielb@ciop.unlp.edu.ar)

**Palabras Clave:** Colorantes, Acridinodionas, Fotoacústica.

Las acridinodionas son colorantes orgánicos cuyas propiedades resultan de interés biológico y farmacológico por su semejanza estructural con coenzimas y compuestos que actúan como inhibidores del calcio, agentes antihipertensivos y antiinflamatorios. Asimismo han sido propuestos como medios activos láser. La mayoría de estas moléculas se obtienen por sustitución con diversos grupos funcionales, que dan lugar a importantes variaciones en los valores de los parámetros que describen sus propiedades fotofísicas.

En este trabajo se han aplicado diversas técnicas para estudiar las características fotofísicas y fotoquímicas de cinco nuevos compuestos de la familia de las acridinodionas, sintetizados en el Laboratorio de Síntesis de Orgánica Fina de la Universidad Industrial de Santander, Colombia. Se han caracterizado sus espectros de absorción y fluorescencia en solventes orgánicos con diferente carácter polar y prótico y para distintos valores de PH, se ha estudiado su fotoestabilidad y se ha caracterizado su cinética en distintas atmósferas mediante medidas fotoacústicas y de oxígeno singlete.

Los resultados obtenidos permiten realizar una descripción fotofísica y fotoquímica adecuada para establecer sus potenciales aplicaciones en física del láser y en farmacología.

ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE OXÍGENO SINGLETE POR 6-HIDROXIMETILPTERINA, 6-METILPTERINA, 6,7-DIMETILPTERINA Y ÁCIDO N-METILFÓLICO EN SOLUCIÓN ACUOSA.

**Franco M. Cabrerizo<sup>1</sup>, Andrés H. Thomas<sup>1</sup>, Carolina Lorente<sup>1</sup>, Alberto L. Capparelli<sup>1</sup>, Esther Oliveros<sup>2</sup> y André M. Braun<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
Argentina. E-mail: athomas@inifta.unlp.edu.ar

<sup>2</sup>Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Instituto Engler-Bunte  
Universidad de Karlsruhe, Alemania. E-mail: esther.oliveros@ciw.uni-karlsruhe.de

**Palabras clave:** Pterinas, oxígeno singlete, fotosensibilización.

El oxígeno singlete ( $O_2 (^1\Delta_g)$  o simplemente  $^1O_2$ ), el estado electrónico excitado de menor energía del oxígeno molecular, es una importante especie oxidante que participa en procesos de daño inducido por la luz en sistemas biológicos (efectos fotodinámicos). La fotosensibilización es el principal mecanismo de producción de  $^1O_2$  *in vivo*.

Las pterinas son una familia de compuestos orgánicos heterocíclicos de importancia biológica. En los últimos años, se ha demostrado la capacidad de diversos derivados pterínicos para producir  $^1O_2$  por fotosensibilización. En esta contribución se presentan los resultados del estudio de la capacidad para generar  $^1O_2$  de cuatro compuestos pertenecientes a esta familia (6-hidroxi metilpterina, 6-metilpterina, 6,7-dimetilpterina y ácido N-metilfólico).

El estudio fue realizado en medio acuoso, en diferentes condiciones de pH y bajo irradiación continua de luz UV-A (367 nm). Los rendimientos cuánticos de producción de  $^1O_2$  ( $\Phi_\Delta$ ) se determinaron midiendo la luminiscencia del  $^1O_2$  en el infrarrojo cercano (1270 nm). 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  $^1O_2$ . En soluciones fuertemente alcalinas (pH>12) se observan valores de  $\Phi_\Delta$  sensiblemente menores que en soluciones menos alcalinas, neutras o ligeramente ácidas (pH= 4 – 11).

También se presentan los resultados del estudio de *quenching* de  $^1O_2$  por estos compuestos. Se determinaron las constantes de *quenching* total (*quenching* físico más químico) ( $k_t$ ). Además presentamos los resultados del estudio de la oxidación fotosensibilizada de pterina en presencia de rosa de bengala. Se muestra evidencia directa de la reacción entre  $^1O_2$  con las cuatro pterinas estudiadas, habiéndose determinado las correspondientes constantes de velocidad (constantes de *quenching* químico,  $k_p$ ) en medio alcalino.

**PHOTOCHEMICAL BEHAVIOUR OF 6-METHYLPTERIN IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**Romina Cabrerizo, Mariana Vignoni, Carolina Lorente, Franco M. Cabrerizo, Andrés H. Thomas and Alberto L. Capparelli.**

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
Argentina. E-mail: athomas@inifta.unlp.edu.ar

**Palabras clave:** 6-methylpterin, photooxidation, singlet oxygen.

6-Substituted pterins, the most common pterin derivatives found in nature, behave as weak acids in aqueous solutions. At pH higher than 5 pterins present an acid-base equilibrium that involves an amide group (acid form) and a phenolate group (basic form). The  $pK_a$  of this equilibrium was determined for 6-methylpterin and a value of  $8.33 \pm 0.06$  was found. This value is quite similar to those previously determined for other related pterin derivatives.

The photochemical reactions were followed by UV-visible spectrophotometry, high performance liquid chromatography (HPLC) and an enzymatic method for  $H_2O_2$  determination. 6-methylpterin is not light-sensitive in the absence of oxygen, but it undergoes a photooxidation reaction in the presence of oxygen, yielding several non-pteridinic products. The quantum yields of 6-methylpterin disappearance were determined and values of  $2.4(\pm 0.5) \times 10^{-4}$  and  $8.1(\pm 0.8) \times 10^{-4}$  were obtained in acidic and alkaline media, respectively.

$H_2O_2$  was detected and quantified in irradiated solutions of 6-methylpterin and the number of mol of  $H_2O_2$  released per mol of 6-methylpterin consumed is reported. The production of  $H_2O_2$  in the photolysis of pterins is important from a biomedical point of view and is particularly relevant for some skin diseases. Indeed,  $H_2O_2$  participates in the pathogenesis of vitiligo and the accumulation of pterin derivatives in the skin of patients who suffer that disease has been proven.

The rate constant of the chemical reaction between  $^1O_2$  and 6-methylpterin was determined to be  $3.3 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in alkaline medium and the role of  $^1O_2$  in the photooxidation of 6-methylpterin was evaluated. These results suggest that the chemical reaction between 6-methylpterin and  $^1O_2$  in alkaline media is not the only 6-methylpterin photooxidation pathway, but it is relevant, being around a third of the total 6-methylpterin consumption.

## EFFECTO FOTODINÁMICO DE PORFIRINAS CATIÓNICAS CON APLICACIÓN EN LA INACTIVACIÓN DE BACTERIAS

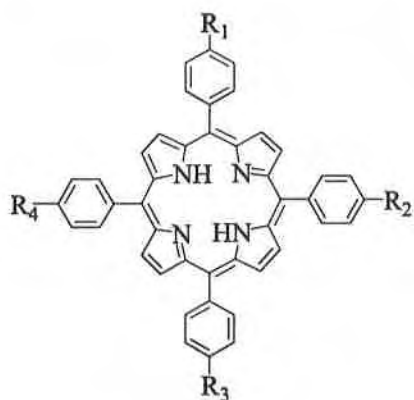
**Daniel A. Caminos y Edgardo N. Durantini**

Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Agencia Postal N° 3, X5804BYA  
Río Cuarto, Argentina. E-mail: edurantini@exa.unrc.edu.ar

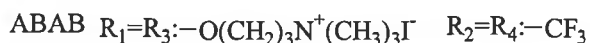
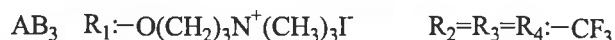
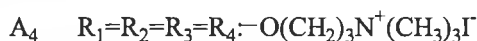
**Palabras clave:** porfirinas, terapia fotodinámica, oxígeno singlete.

Una aplicación reciente de los sensibilizadores es el tratamiento de afecciones microbianas mediante terapia fotodinámica (PDT). Las bacterias Gram-positivas son susceptibles al efecto producido por sensibilizadores neutros y aniónicos, mientras que las Gram-negativas han sido inactivadas solamente en presencia de un agente que estimule la translocación del sensibilizador a través de la membrana. Sin embargo, la presencia de cargas positivas en los sensibilizadores favorecen la fotoinactivación directa de este tipo de bacterias, sin la presencia de un agente adicional permeabilizante.

En este trabajo fueron sintetizadas porfirinas anfífilas sustituidas por grupos trimetilamonio y trifluorometilo.



porfirina



Los estudios espectroscópicos de absorción y fluorescencia de las porfirinas fueron analizados en diferentes medios. Las actividades fotodinámicas fueron evaluadas usando 9,10-dimetilantraceno y L-triptofano. En sistemas biológicos, el efecto citotóxico fue evaluado utilizando *Escherichia coli* como modelo de bacteria Gram-negativo. Estas estructuras pueden actuar como sensibilizadores en la inactivación de bacterias mediante una aplicación no oncológica de la terapia fotodinámica.

## CINÉTICA DE RADICALES SULFATO E HIDRÓGENO FOSFATO EN INTERFACES AGUA/NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

**Paula Caregnato<sup>1</sup>, Sonia G. Bertolotti<sup>2</sup>, Mónica C. Gonzalez<sup>1</sup> y Daniel O. Mártire<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
Argentina. E-mails: gonzalez@inifta.unlp.edu.ar, dmartire@inifta.unlp.edu.ar

<sup>2</sup>Dto. de Química y Física. Universidad Nacional De Río Cuarto.  
5800 Río Cuarto. Argentina.

**Palabras clave:** Radicales sulfato, radicales hidrógeno fosfato, nanopartículas de sílice.

Recientemente hemos investigado el comportamiento de los radicales que se forman como intermediarios de la reacción entre los radicales sulfato y las nanopartículas de sílice [1]. El presente trabajo está dirigido al estudio de las primeras etapas involucradas en la interacción entre radicales inorgánicos y nanopartículas de sílice. Por ello, determinamos las constantes de velocidad para la reacción entre los radicales inorgánicos (sulfato e hidrógeno fosfato) y nanopartículas de sílice en suspensiones coloidales. Se emplearon suspensiones comerciales Ludox u obtenidas suspendiendo sílice del tipo "fumed" en soluciones acuosas. Los radicales inorgánicos se generaron por fotólisis de peroxodisulfato o peroxodifosfato empleando las técnicas de flash-fotólisis convencional e inducida por láser ( $\lambda = 266$  nm).

En el caso del radical sulfato los experimentos en los que la fuente de excitación fue el láser de 266 nm demuestran que la especie con máximo de absorción a 330 nm, que en nuestro trabajo previo fue asignada al radical sulfato adsorbido sobre la superficie de sílice [1], se forma por decaimiento del radical sulfato. En experimentos en ausencia de peroxodisulfato se forma en muy bajas concentraciones una especie con espectro de absorción similar y una vida media de varios milisegundos.

*En este trabajo se discute la dependencia de los resultados obtenidos con la longitud de onda de excitación.*

[1] Paula Caregnato, Verónica C. Mora, Galo Carrillo Le Roux, Daniel O. Mártire, Mónica C. Gonzalez, *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, 6131- 6138.



**ESTUDIOS CINÉTICOS DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE  
ACETATO DE VINILO Y DE 4-VINILPIRIDINA EN PRESENCIA DE  
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE**

**Paula Caregnato<sup>1</sup>, Galo Carrillo Le Roux<sup>2</sup>,  
Daniel O. Mártire<sup>1</sup> y Mónica C. Gonzalez<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
Argentina. E-mails: dmartire@inifta.unlp.edu.ar, gonzalez@inifta.unlp.edu.ar.

<sup>2</sup>Escola Politecnica da USP- Departamento de Engenharia Quimica,  
São Paulo, Brasil.

**Palabras clave:** Radicales sulfato, polimerización, acetato de vinilo, 4-vinilpiridina, material nanocompuesto

Por reacción de los radicales sulfato con nanopartículas de sílice se generan defectos superficiales sobre las mismas que por su espectro de absorción y comportamiento químico pueden asignarse a grupos SiO' [1].

En este trabajo investigamos las reacciones de los defectos SiO' con los monómeros acetato de vinilo (AV) y 4-vinilpiridina (4-VP) para obtener información cinética sobre la formación de los materiales nanocompuestos AV o 4-VP / SiO<sub>2</sub> utilizando peroxodisulfato como iniciador de polimerización. Para este fin se realizaron experimentos de irradiación continua y resueltos en el tiempo con suspensiones de nanopartículas de sílice de pH ~ 8 en presencia de peroxodisulfato y concentraciones variables de monómeros.

Los monómeros fueron elegidos teniendo en cuenta que se propuso en la literatura que 4-VP sufre interacciones ácido-base con la sílice en medio alcalino, mientras que para AV por ser una base débil de Lewis no es de esperar que tenga el mismo comportamiento químico para la generación de materiales compuestos con la sílice.

[1] Paula Caregnato, Verónica C. Mora, Galo Carrillo Le Roux, Daniel O. Mártire, Mónica C. Gonzalez, *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, 6131- 6138.

**FOTODINAMIA EN TUBULINA: EFECTOS SOBRE LA ESTRUCTURA PRIMARIA Y SU CAPACIDAD DE FORMAR MICROTUBULOS IN VITRO.**

**Carolina Castillo<sup>1</sup>, Susana Criado<sup>1</sup>, Norman García<sup>1</sup>, Gabriela Previtali<sup>2</sup>  
y César H. Casale<sup>2</sup>. [ccastillo@exa.unrc.edu.ar](mailto:ccastillo@exa.unrc.edu.ar).**

<sup>1</sup>UNRC, Dpto. de Química. <sup>2</sup>UNRC, Dpto. de Biología Molecular.

La terapia fotodinámica es un tema en creciente desarrollo como una nueva línea para el tratamiento del cáncer, en la que una de las especies reactivas de oxígeno (el Oxígeno Singlete Molecular,  $O_2(^1\Delta_g)$ ) juega un rol fundamental. Uno de los focos celulares más importantes de acción combinada de fotosensibilizador/luz/oxígeno son los microtúbulos del citoesqueleto molecular. La tubulina, la principal proteína constituyente de los microtúbulos, está constituida por las subunidades  $\alpha$  y  $\beta$ . Existen varias isoformas de cada una de ellas como productos de la expresión de diferentes genes y modificaciones post-traducción. La falta de alguna de estas isoformas en la célula podría afectar la viabilidad celular y otras funciones aun no conocidas. En virtud de lo precedente, el estudio del efecto de procesos fotosensibilizados sobre las diferentes isoformas de tubulina en microtúbulos *in vitro* puede dar respuestas a puntos de sumo interés acerca del conocimiento sobre focos celulares donde actúan los fotosensibilizadores y el efecto final del proceso oxidativo sobre la viabilidad y funcionalidad celular. En particular en este trabajo se estudia el efecto de la irradiación fotosensibilizada sobre: a) el contenido de  $\alpha$ -tubulina y tubulina acetilada b) la estructura primaria de la tubulina y c) el ensamble de microtúbulos. Los resultados muestran que después de la irradiación la tubulina conserva el peso molecular y reconoce anticuerpos para  $\alpha$ -tubulina y tubulina acetilada, pero pierde su capacidad de formar microtúbulos *in vitro*. Las modificaciones posiblemente se deban a cambios moleculares sobre los aminoácidos como podría ser la incorporación de oxígeno debido a reacción con  $O_2(^1\Delta_g)$ , ya descrita para aminoácidos aislados, péptidos y proteínas. Posiblemente, una de las razones por las cuales podría perder la capacidad de formar microtúbulos es la modificación del sitio de unión al GTP, lo que impediría el ensamble de la tubulina.

## AVALIAÇÃO DAS REAÇÕES ELEMENTARES DO SISTEMA FOTOINICIADOR CEMA/QTX ENVOLVIDAS NA POLIMERIZAÇÃO DE MMA EM ETANOL.

Carla C. S. Cavalheiro, Marcelle B. Bedouch, Isabel C. Rigoli e Miguel G. Neumann

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil  
E-mail: carla@iqsc.usp.br

**Palavras chave:** tioxantona, fotoiniciação, amina aromática

As tioxantonas, bem como outras cetonas aromáticas e corantes são usadas como fotoiniciadores na fotopolimerização de substratos insaturados. Para estabelecer o mecanismo de fotopolimerização de metacrilato de metila (MMA) por 2-hidroxi-3-(3,4-dimetil-9-oxo-9H-tioxantona-2-iloxi)*N,N,N*-trimetil-1-propanamina (QTX) e do co-iniciador de 3-(metil fenilamino)propionitrila (CEMA) em meio etanólico, é necessário avaliar todas as reações elementares que possam estar envolvidas no sistema. Então, interações entre os três componentes do sistema foram estudadas no estado fundamental e nos estados excitados.

Os tempos de vida do estado singlete excitado de QTX na ausência e na presença de CEMA foram determinados através dos decaimentos de fluorescência. Os gráficos de Stern-Volmer para o estudo de supressão do singlete excitado de QTX foram determinados pela variação na intensidade de fluorescência e pelos tempos de vida de fluorescência. O tempo de vida de QTX determinado em etanol foi de 8,6 ns. O gráfico de supressão obtido a partir da supressão da fluorescência foi linear tornando possível avaliar a contribuição estática e dinâmica dos processos.

O espectro de absorção do transiente de QTX em etanol na ausência de amina apresenta duas bandas distintas, uma na região de 410-510 nm e a segunda em 580-660 nm. A espécie que absorve na primeira região apresenta tempo de vida mais curto ( $t_1 \sim 2,6$  ms) do que o da segunda região ( $t_1 \sim 13$  ms). As constantes de velocidade de supressão bimolecular foram determinadas em função da concentração de amina.

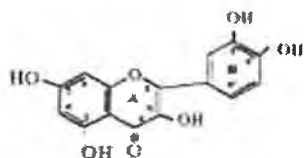
As velocidades de polimerização de MMA usando o sistema fotoiniciador QTX/CEMA foram estudadas em função da concentração de co-iniciador a fim de se otimizar a velocidade de polimerização mantendo-se fixo a intensidade de irradiação, concentração de monômero e de iniciador. Sob condições anaeróbicas, a velocidade de polimerização ( $R_p$ ) apresenta um incremento com o aumento da concentração de amina alcançando um máximo em torno de  $5 \cdot 10^{-4}$  M e a partir dessa concentração observa-se um decréscimo de  $R_p$ , revelando que acima dessa concentração a amina retarda o processo de polimerização.

Agradecimentos CNPq, FAPESP.

## EVALUACION ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA Fe-QUERCETINA

M. Fernanda Cerdá<sup>a</sup>, Gonzalo Obal<sup>a</sup>, Carlos Kremer<sup>b</sup>.<sup>a</sup> Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Iguá 4225. 11400 Montevideo, Uruguay. fcerda@fcien.edu.uy / gonchi@fcien.edu.uy<sup>b</sup> Facultad de Química, Universidad de la República. CC 1158 Montevideo, Uruguay. ckremer@fq.edu.uy**Palabras clave:** Voltamperometría, quelatos, flavonoides.

Los flavonoides son compuestos eficaces para secuestrar oxígeno singlete ( $^1O_2$ ), lo cual evidencia su capacidad antioxidante. Pero son además buenos agentes quelantes, y en particular han sido descritos compuestos de metales *d* y quercetina. En este trabajo se estudió el comportamiento voltamperométrico del sistema Fe-quercetina en medio acuoso usando  $NaClO_4$  0.15 M como electrolito soporte, a pH=3, pH=5, pH=7. El electrodo de trabajo fue de Au-*pc* (*pc* = policristalino) y el electrodo auxiliar consistió en una chapa de Pt. Como electrodo de referencia se usó el de Ag/AgCl ( $E = 0.20$  V vs. EEH; EEH = Electrodo Estandar de Hidrógeno).



En el sistema utilizado, la quercetina muestra dos picos anódicos a 0.2 V y 0.4 V que podrían asociarse a la oxidación de los grupos 4'-OH y 3'-OH respectivamente a 4'-C=O y 3'-C=O mediante de un proceso de dos pasos involucrando cada uno el intercambio de 1 electrón.

El agregado de medio equivalente de  $Fe^{II}$  (QRC- $Fe^{II}$  2/1), muestra la aparición de un proceso anódico a 0.70 V y un pico catódico en el rango 0.35-0.6 que corresponderían a los procesos de oxidación y reducción del complejo QRC-Fe respectivamente.

Por otra parte, el pico anódico asociado a la formación de la forma ceto de la quercetina puede observarse en el voltamperograma luego de la formación del complejo, sugiriendo que los grupos 4'-OH y 3'-OH del anillo B de la quercetina permanecen libres de intercambiar electrones con la superficie del electrodo. Sin embargo, la formación del complejo QRC/ $Fe^{II}$  (QRC- $Fe^{II}$  2/1), produce la disminución en un factor de dos de la intensidad de corriente del pico anódico a 0.36 V, correspondiente a la oxidación de la quercetina. Este hecho podría explicarse sobre la base de la estequiometría 2/1 del complejo QRC/ $Fe^{II}$ , pudiendo especularse que los grupos 4'-OH y 3'-OH de sólo una de las dos moléculas de quercetina del complejo estarían accesibles para intercambiar electrones con la superficie del electrodo, resultando en la disminución de la corriente asociada a la oxidación de los grupos OH del anillo B de la molécula de quercetina.

## FLASH FOTOLISIS UV DEL O<sub>3</sub> EN MEZCLA CON Cl<sub>2</sub> EN UN SISTEMA DE FLUJO DE BAJA PRESIÓN

**Jorge Codnia<sup>1</sup>, Francisco A. Manzano<sup>1</sup> y M. Laura Azcárate<sup>1-2</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Láseres y Aplicaciones CEILAP (CITEFA-CONICET)  
Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli, Bs. As, Argentina. E-mail: jcodnia@citefa.gov.ar

<sup>2</sup>Carrera del Investigador del CONICET

**Palabras clave:** Flash Fotólisis, Ozono, Fotoquímica en fase gaseosa.

La técnica de flash fotólisis con láser en un sistema de flujos con detección por espectrometría de masas permite el estudio de reacciones químicas de interés atmosférico en tiempo real. La apropiada elección del régimen de presión de trabajo, de la frecuencia de repetición del láser y del tiempo de residencia de la muestra dentro del fotorreactor posibilita el estudio de diferentes etapas de un mecanismo complejo. Se desarrolló esta técnica con el fin de aplicarla al estudio de las reacciones de oxidación de compuestos clorofluorocarbonados.

En este trabajo se describe el estudio de la fotólisis UV de O<sub>3</sub> en presencia Cl<sub>2</sub> que presenta dos ciclos catalíticos de destrucción de ozono con eficiencias dependientes de las presiones parciales en la celda.

La disociación del ozono se inició con un láser de Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia, 266 nm, 10 mJ por pulso a 10 Hz. La detección tanto de los reactivos y productos como de los intermediarios de reacción se realizó con un espectrómetro de masas cuadrupolar. Las presiones parciales en la celda en el rango 0,1 - 10 mTorr se obtuvieron variando el flujo de entrada de los reactivos. Se midió la variación de la concentración de O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> y ClO y, en los casos de mayor presión en la celda, la de OClO.

Se planteó un esquema cinético para explicar los resultados experimentales y se resolvió numéricamente el sistema de ecuaciones asociado. Por otra parte, la gran diferencia en las escalas temporales de los distintos procesos permitió desacoplar dicho sistema y resolverlo analíticamente por partes obteniendo iterativamente los valores de estado estacionario de las concentraciones medidas. Se observa una muy buena concordancia entre los resultados experimentales y los obtenidos con ambos modelos.

DERIVADOS ANTRAQUINÓNICOS AISLADOS DE *HETEROPHYLLAEA*  
 PUSTULATA COMO FOTSENSIBILIZANTES TIPO I.

Laura R. Comini<sup>1</sup>, Susana C. Núñez Montoya<sup>1</sup>, Paulina L. Páez<sup>2</sup>, Inés Albesa<sup>2</sup> y José L. Cabrera<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal. (IMBIV-CONICET). Farmacognosia, Dpto. Farmacia, Fac. Cs. Qcas., UNC. Córdoba, Argentina. E-mail: [lcomini@dgo.fcq.unc.edu.ar](mailto:lcomini@dgo.fcq.unc.edu.ar)

<sup>2</sup> Higiene y Microbiología, Dpto. Farmacia, Fac. Cs. Qcas., UNC. Córdoba, Argentina.

**Palabras Claves:** antraquinonas, fotosensibilizantes, anión superóxido.

*Heterophyllaea pustulata* Hook. f. (Rubiáceas) es un arbusto que habita en el NO argentino, sobre la cordillera de Los Andes entre los 2500 y 3000 m. s. m. Se conoce popularmente como "ceguera", en referencia a la pérdida de visión que provoca en los animales que la ingieren y se exponen directamente a la luz solar. A partir de sus hojas y tallos fueron aisladas diez antraquinonas (AQs) mayoritarias: soranjidiol (AQ1), 1-metil éter de soranjidiol (AQ2), rubiadina (AQ3), 1-metil éter de rubiadina (AQ4), damnacantal (AQ5), damnacantol (AQ6), 1,6-dihidroxi-7-metoxi-2metil antraquinona (AQ7), 2-hidroxi-7metil-3metoxi antraquinona (AQ8), 5,5'-bis-(1,6-dihidroxi-2metil antraquinona) (AQ9), y una biantrona de soranjidiol (AQ10). Las propiedades fotosensibilizantes de cada una de estas AQs se comenzaron a estudiar a fin de asociarlas con la reacción de fotosensibilización descripta para esta planta.

Previamente, hemos demostrado que seis de éstos derivados antraquinónicos (AQ1-AQ6) son capaces de generar anión superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) *in vitro* cuando son expuestos a la luz UV (fotosensibilización Tipo I). En ésta oportunidad, se estudió la capacidad de las cuatro antraquinonas restantes (AQ7-AQ10) para generar ésta especie reactiva del oxígeno ( $O_2^{\cdot-}$ ) en las mismas condiciones de trabajo. Para ello, se utilizó un ensayo fotobiológico indirecto que evalúa la reducción de Nitroblue Tetrazolium (NBT) por acción del  $O_2^{\cdot-}$  producido por neutrófilos humanos en presencia de un agente oxidante (AQs), bajo condiciones de oscuridad y radiación UV (290-400 nm); absorbiendo, cada muestra irradiada,  $2,04 \times 10^{11}$  fotones.s<sup>-1</sup>.

Según los resultados obtenidos, las antraquinonas AQ7, AQ8 y AQ9 a 10 µg/ml generaron  $O_2^{\cdot-}$  bajo radiación UV, destacándose AQ-8 como mejor productor de ésta especie reactiva del oxígeno. La biantrona (AQ10) fue el único compuesto que no incrementó la producción de  $O_2^{\cdot-}$  cuando fue fotoestimulado a las concentraciones ensayadas (10 y 20 µg/ml).

En conclusión, se demostró que, con excepción de la biantrona (AQ10), los tres compuestos ahora ensayados conjuntamente con los seis anteriores (AQ1-AQ9), producen fotosensibilización Tipo I *in vitro*, estableciéndose que los mismos estarían involucrados en la fototoxicidad de esta planta.

## PROPIEDADES DE ESTADO EXCITADO EN SOLUCION ACUOSA DE PALYTHINE Y DE UNA ESTRUCTURA SINTÉTICA RELACIONADA

Federico R. Conde<sup>1</sup>, Miguel A. Oriental<sup>1</sup>, María S. Churio,<sup>1,3</sup>  
y Carlos M. Previtali<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina. E-mail: [schurio@mdp.edu.ar](mailto:schurio@mdp.edu.ar)

<sup>2</sup>Departamento de Química Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina.

<sup>3</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

**Palabras clave:** Amino ácidos tipo micosporina, fotoprotección, estado triplete.

El compuesto denominado palythine pertenece a la familia de los amino ácidos tipo micosporina (AAM), intensamente estudiada en las últimas décadas en relación a su potencial rol de fotoprotección en organismos acuáticos. Sin embargo, a pesar de los numerosos reportes existentes sobre la inducción de la biosíntesis de AAM en distintas especies expuestas a la radiación UV, el comportamiento *in vitro* de estas moléculas con altos coeficientes de absorción en el rango de 310-360 nm, ha sido relativamente poco explorado.

En este trabajo se exponen los resultados experimentales sobre la fotólisis estacionaria y resuelta en el tiempo de soluciones acuosas de palythine, extraído del alga roja *Palmaria decipiens*. El rendimiento cuántico de fotodegradación del compuesto a  $320 \pm 10$  nm en soluciones saturadas con aire resultó  $1.2 \times 10^{-5}$ , es decir casi un orden de magnitud más bajo que el de los AAM porphyra-334 y shinorine, estudiados previamente.

La excitación directa de palythine por fotólisis de pulso laser a 337 nm no produjo, dentro del límite de detección del equipo, transientes de absorción en el rango de los microsegundos. Sin embargo, se observó una señal neta entre 350 y 600 nm por sensitización con acetona a 266 nm. A partir de los decaimientos de esta señal y en base a un mecanismo simple postulado para la transferencia de energía desde acetona triplete, se estimó el tiempo de vida del triplete de palythine en 8.6  $\mu$ s y la constante de *quenching* de acetona por el AAM en  $1 \times 10^9$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Con el objeto de establecer una relación entre la estructura y su comportamiento en estado excitado, se determinó la fotoestabilidad y las propiedades del estado triplete de la 3-butilamina-5-carboetoxi-2-ciclohexenona, sintetizada en nuestro laboratorio. Los resultados permiten concluir que los sustituyentes del cromóforo ciclohexenona o ciclohexenimina en las sustancias estudiadas, parecen no afectar sensiblemente sus características fotoquímicas y fotofísicas.

## REACCION DE FOTORREDUCCION DE NITROCOMPUESTOS

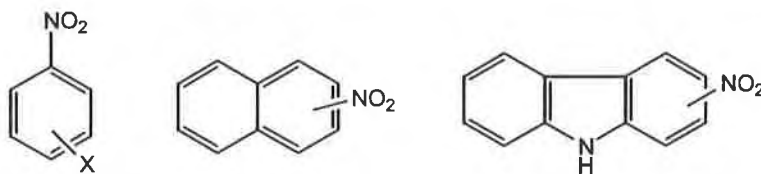
Ariel Cors, Sergio M. Bonesi y Rosa Erra-Balsells

CIHIDECAR-CONICET. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Pabellón II, 3<sup>er</sup> Piso, Ciudad Universitaria (CP1428), Buenos Aires. E-mail: [smbonesi@qo.fcen.uba.ar](mailto:smbonesi@qo.fcen.uba.ar).

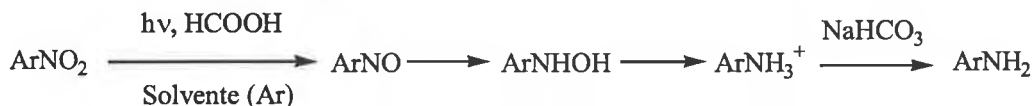
**Palabras claves:** nitrocompuestos, fotorreducción, potencial sintético.

La reacción de fotorreducción de compuestos aromáticos nitrados a las correspondientes aminas ha sido intensamente estudiada en medio neutro, en presencia de base ( $\text{HO}^-$  y  $\text{Et}_3\text{N}$ ) y en presencia de ácidos minerales ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HClO}_4$ ). Sin embargo, el estudio de esta fotorreducción no ha sido estudiada en presencia de ácidos orgánicos. En esta comunicación se presentarán los resultados obtenidos desde el punto de vista fotoquímico preparativo y mecanístico.

En el estudio de la reacción de fotorreducción se emplearon los siguientes sustratos: nitrobenzeno, nitrobenzenos sustituidos, nitronaftalenos y nitrocarbazoles.



Las irradiaciones se llevaron a cabo en MeCN, en presencia de  $\text{HCOOH}$  ( $C: 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), a  $\lambda_{\text{exc}}$ : 254 y 313 nm, bajo atmósfera de Argón. En todos los casos el producto mayoritario que se obtiene es la amina correspondiente, luego de liberar el ión amonio con una base débil ( $\text{NaHCO}_3$ ).



Este método alternativo de reducción fotoinducida se inicia a través de un proceso de transferencia electrónica desde el ión formiato al estado electrónico excitado triplete ( $T_1$ ) del nitrocompuesto, generándose así la especie transiente reactiva ( $\text{ArNOH}^\cdot$ ), responsable de la formación ulterior de los intermediarios de reacción:  $\text{ArNO}$  y  $\text{ArNHOH}$ , para obtener finalmente la amina deseada ( $\text{ArNH}_2$ ).

La reacción de fotorreducción de compuestos aromáticos es un método alternativo de reducción que ocurre en condiciones experimentales suaves, permitiendo obtener buenos rendimientos químicos de las aminas correspondientes.



**RELATIVE RATE CONSTANTS FOR THE REACTIONS OF CHLORINE ATOMS WITH CHLOROETHERS AT 298 K\***

**Pablo R. Dalmaso, Raúl A. Taccone, Jorge D. Nieto, Mariano A. Teruel and Silvia I. Lane\***

I.N.F.I.Q.C., Depto. de Fisicoquímica- Facultad de Ciencias Químicas, U.N.C. - C.P. 5000, Córdoba, Argentina. E-mail: [s-lane@mail.fcq.unc.edu.ar](mailto:s-lane@mail.fcq.unc.edu.ar)

**Keywords:** relative rate constants, chlorine atoms, tropospheric chemistry

The gas-phase reaction of Cl atoms with organic species represents an important loss process for Cl atoms and organic compounds in the atmosphere<sup>1</sup>. Despite the growing kinetic data base for the reaction of Cl atoms with organic compounds there have been relatively few studies of the reaction of Cl atoms with oxygenated organic species.

Oxygenated compounds are finding increased use as fuels, solvents, CFC and HCFC substituents and fuel additives and are thus expected to be released in increasing amounts to the atmosphere. As part of an ongoing program in our laboratory to study the atmospheric chemistry of oxygenated species, we have used the relative rate technique to investigate the kinetics of the reaction of Cl atoms with  $\text{CHCl}_2\text{OCH}_3$  and  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$  haloethers at room temperature and at atmospheric pressure, using  $\text{N}_2$  as the bath gas.

All the experiments were carried out in a 80 L collapsible chamber at 298 K. A gas chromatograph equipped with a flame ionisation detector (GC-FID) was used for the quantitative analysis of the reactants. Chlorine atoms were generated by the UV photolysis of molecular chlorine. Two reference hydrocarbons (ethane and 1,2-dichloroethane) were employed. Good agreement has been found between the rate coefficients determined using the different reference compounds.

In order to check the performance of our system in obtaining reliable results, we also measured the overall rate constant for the reaction of n-pentane with Cl atoms, obtaining a value of  $k_{298\text{K}} = (2.75 \pm 0.50) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which is in good agreement with the literature evaluation value<sup>2</sup> of  $(2.52 \pm 0.30) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

As far as we know, this kinetic study constitutes the first experimental determination of the rate coefficient for the reaction of Cl atoms with  $\text{CHCl}_2\text{OCH}_3$ .

The obtained data will be presented and discussed in terms of their reactivity compared to other compounds of similar structure, and used to estimate the day half-life of these ethers in the troposphere.

<sup>1</sup>. T.J. Wallington, E.P. Dagaut and M.J. Kurylo J. Photochem. Photobiol. A Chem. 42, 173, 1998.

<sup>2</sup>. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 68–March 2003.

**INTERCHAIN INTERACTIONS IN EMISSIVE BLENDS OF POLY[2-METHOXY-5-(2'-ETHYLHEXYLOXY)-P-PHENYLENE-VINYLENE] WITH POLYSTYRENE AND POLY(STYRENE-CO-2-ETHYLHEXYL ACRYLATE) PROBED BY NON-RADIATIVE ENERGY TRANSFER**

**Marcelo L. de Andrade<sup>1</sup> and Teresa D. Z. Atvars<sup>2</sup>**

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil  
E-mail: mldeandrade@iqm.unicamp.br<sup>1</sup> tatvars@iqm.unicamp.br<sup>2</sup>

**Keywords:** MEH-PPV, polymer blend, non-radiative energy transfer.

In this work we present the results of dynamic and static photoluminescence studies of binary blends of the acceptor conjugated polymer poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylene-vinylene] (MEH-PPV) with polymers polystyrene (PS), poly(styrene-*co*-2-ethylhexyl acrylate) [with 9 mol% (SEHA9) and 19 mol% (SEHA19) of 2-ethylhexyl acrylate units] containing 1-pyrenylmethyl methacrylate (PyMMA) donor moieties copolymerized (0,06 mol%). Prior the blend preparation the polymers PS, SEHA9, and SEHA19 were synthesized by emulsion polymerization and then characterized by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H-NMR, FTIR, GPC, DSC, and UV-Vis. We describe the spectral characterization and fluorescence quantum yield measurements of these polymer matrices. Films of the blends were prepared by casting and spin-coating from chloroform solutions with 0.1, 0.5, 1.0, and 5.0 wt% of MEH-PPV. The change of pyrene vibronic structure ( $I_3/I_1$  ratio) as an indicator of the polarity of microdomains, and the relative emission intensities of donor-acceptor pair and fluorescence lifetime (from the donor) as a reporter of the efficiency of non-radiative energy transfer process (NRET), were successfully applied for the study of the nanophase-separated blends. Data indicated interchain contact effectiveness occurring for SEHA9/MEH-PPV rather than for PS/MEH-PPV blends. Scanning electron microscopy (SEM) performed on the spin-coated films reveals higher uniformity in the SEHA9/MEH-PPV blends and phase-separated morphology in the SEHA19/MEH-PPV blend characteristic of demixing by nucleation and growth type spherical domains dispersed in the matrix, supporting the results from photoluminescence measurements.

**Acknowledgements:** FAPESP, MCT/PADCT/IMMP and CNPq for financial support and fellowships.

PHOTOSENSITIZING ACTIVITY OF VICTORIA BLUE BO ON  
*Staphylococcus Aureus* CELLS

Vania M. De Paoli and Antônio C. Tedesco

Departamento de Química — Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto – SP, Brasil  
E-mail: [tedesco@ffclrp.usp.br](mailto:tedesco@ffclrp.usp.br) / [vmipaoli@usp.br](mailto:vmipaoli@usp.br)

**Keywords:** photodynamic therapy, triarylmethanes, bacterial resistance

The bacterial resistance against antibiotic treatment is recognized to be a worldwide health problem. Many pathogens are multiresistant to antimicrobial drugs and infections with such organisms may be particularly difficult to treat. The treatment of microbial infections by Photodynamic Therapy (PDT) appears to be a valuable alternative method to eradicate the role spectrum of bacterias. PDT is based on the use of a photosensitizer molecule that, once activated by light, generates oxygen reactive species (EROS) that are toxic for a large variety of prokaryotic and eukaryotic cells including bacteria.

In this work, we are investigating the use of Victoria Blue BO (VBBO) as a photosensitizer to eradicate *S. aureus*. The VBBO is a promising second generation photosensitizer currently being evaluated for photodynamic therapy. Its photochemical process are mediated by oxygen radicals, like  $\text{OH}^\bullet$  and  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , but do not involve singlet oxygen. Samples of *Escherichia coli* ( $10^7$  cfu.mL<sup>-1</sup>) were treated for 5 minutes with different concentrations of VBBO (0.5 or 5.0  $\mu\text{M}$ ,) in order to evaluate the uptake of this dye by these cells. We analysed its toxicity in the dark and upon excitation with light. The methodology used in these investigations was similar to that described previously in the literature for other dyes (Bertoloni *et al.* (2000). The results obtained indicate that VBBO is efficiently accumulated by *S. aureus* cells since about 82% of the dye is retained by the bacteria cells without preliminary wash with NaCl 2%, and about 64% keep bound after removed the excess of dye.

It presents absence of toxicity in the dark but and after illumination, the VBBO showed to be efficient to eradicate the microorganism showed by the detection of huge reduction in the colonies viable. These results demonstrate that VBBO is potentially useful for *S aureus* eradication based in the classical PDT profiles.

Financial Support: FAPESP

**CINÉTICA DE FOTO E TERMOISOMERIZAÇÃO EM FILMES  
FOTOCROMÁTICOS ESPESSOS E FINOS DOPADOS COM AZOCOMPOSTOS.  
EFEITO DO PROCESSAMENTO NAS DISTRIBUIÇÕES DE VOLUMES LIVRES.**

**V. D. Dias,\* S. B. Yamaki e T. D. Z. Atvars\***

Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, Campinas, 13084-971, SP, Brasil,  
e-mail: [vdias@iqm.unicamp.br](mailto:vdias@iqm.unicamp.br), [tatvars@iqm.unicamp.br](mailto:tatvars@iqm.unicamp.br)

**Palavras chaves:** Fotocromismo, Azobenzenos, Fotoisomerização.

Filmes poliméricos fotocromáticos processados por espalhamentos de soluções (casting) e por deposição centrífuga (spin coated) foram estudados através das cinéticas de foto e termoisomerização de moléculas de azocompostos (DAB, DR1 e DR13) dissolvidas em matriz polimérica de poliestireno PS. As cinéticas acompanhadas por espectroscopia na de absorção na região visível do espectro. As absorbâncias em função do tempo para as reações de fotoisomerização foram tratadas utilizando-se o modelo proposto por Zimmermann para as fotorreações de azocompostos e derivados. Os dados obtidos foram ajustados por funções do tipo biexponenciais e como resultado, as constantes de velocidade, juntamente com os fatores pré-exponenciais, permitiram comparar os comportamentos cinéticos dos dois tipos de filmes. Distintas distribuições de volumes livres foram evidenciadas e valores menores das constantes de velocidade para filmes processados por deposição centrífuga confirmam a hipótese de ordenamento molecular nestes tipos de filmes finos similar ao que ocorre em filmes estirados mecanicamente. Tratamentos térmicos de recozimento foram efetuados durante 6 e 12 horas nos dois tipos de filmes a uma temperatura de 10 C abaixo da  $T_g$  dos filmes poliméricos e sendo para cada etapa efetuados os monitoramentos cinéticos de foto e termoisomerização. Os resultados mostram que não ocorre convergência dos dados cinéticos para uma única distribuição modal de volumes livres, demonstrando que mesmo em filmes estabilizados termicamente a cinética não é monoexponencial. Observou-se também que os filmes obtidos por deposição centrífuga apresentam após o recozimento uma alteração maior nos valores das constantes cinéticas.

**Agradecimentos:** FAPESP, MCT/PADCT/IMMP e CNPq pelo financiamento e bolsas.

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DE PRÉ-IMPREGNADOS DE FIBRA DE VIDRO/EPÓXI ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Deborah Dibbern-Brunelli<sup>\*</sup>, Rita C. M. Sales e Tiago J.C.Silva

Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) Departamento de Química, São José dos Campos, SP Brasil. E-mail: deborah@ita.br

**Palavras chaves:** Luminescência intrínseca e extrínseca, cura e *prepregs*.

O objetivo deste trabalho é o estudo da reação de cura dos pré-impregnados (*prepregs*) de vidro/epóxi, aplicados em partes estruturais secundárias de aeronaves, utilizando-se a técnica de Espectroscopia Eletrônica de Luminescência em Modo Estacionário. O estudo foi realizado por meio dos métodos de luminescência: (a) intrínseca dos *prepregs* (b) extrínseca da sonda luminescente 9-AA (9-ácido antróico).

O processo de cura dos *prepregs* puros foi realizado no tempo de patamar de 4h e nas temperaturas apropriadas, sendo a velocidade de aquecimento de 2 °C/min. Pode-se verificar, por luminescência intrínseca, que o comprimento de onda do máximo de emissão da matriz polimérica dos *prepregs* é deslocado para a região do vermelho, devido à formação de aminas secundárias e terciárias pela reação de reticulação.

A fim de se entender o comportamento fotofísico da sonda 9-AA nos *prepregs*, adquiriu-se os espectros de emissão das soluções de 9-AA em resina epoxídica, que indicaram a presença das formas ionizada, protonada e dimérica, dependendo da concentração da sonda no meio.

O processo de cura dos *prepregs* contendo a sonda 9-AA foi realizado nos tempos de patamares de 2 h e 4h nas temperaturas apropriadas e velocidades de aquecimento de 2 e 5 °C/min. Comparando-se os espectros de emissão da sonda nas diferentes condições, observa-se que o espectro de emissão pode ser atribuído à formação da espécie dimérica do 9-AA, devido à redução do volume livre da matriz polimérica no *prepreg* durante a reação de cura. Conclui-se que quanto menor a velocidade de aquecimento e maior o tempo do patamar maior será o grau de cura do material, isto é, uma redução do volume livre na matriz polimérica que é indicado pelo perfil da banda e deslocamento do máximo de emissão do 9-AA.

As amostras dos *prepregs* contendo ou não a sonda 9AA foram submetidas à análise térmica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), podendo-se observar que não ocorreu variação no valor da entalpia de cura quando a sonda é adicionada na matriz polimérica, indicando que a sonda não interfere no processo de cura do material.

Conclui-se, portanto, que é possível monitorar a reação de cura dos *prepregs* pelos métodos de luminescência intrínseca e extrínseca. (FAPESP e CAPES)

## ESTUDO DO EFEITO DA ABSORÇÃO DE UMIDADE EM COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO/EPÓXI POR ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

**Deborah Dibbern Brunelli\*, Tiago J. C. Silva e Rita C. M. Sales**

\*Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) Departamento de Química, São José dos Campos, S.P.Brasil. E-mail: deborah@ita.br

**Palavras chave:** Luminescência, Compósitos Poliméricos, Absorção de Umidade.

O teor de umidade absorvida pelos compósitos poliméricos pode degradá-los, alterando as propriedades mecânicas, principalmente em ambientes com temperaturas elevadas. Este trabalho visa determinar o teor de umidade absorvida e avaliar o efeito do aumento da temperatura no processo de absorção de umidade, utilizando-se a técnica de espectroscopia de luminescência em modo estacionário pelo método de fluorescência intrínseca do material. As amostras de um pré-impregnado (*prepreg*) de fibra de carbono/epóxi, aplicado em partes estruturais primárias de aeronaves, foram curadas e imersas em água deionizada a  $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  e a  $(80,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  por 1, 24 e 168 h.

Observa-se que, para a menor temperatura, quanto maior o período de imersão, maior é o teor de umidade absorvida pelas amostras, não ocorrendo alterações significativas nos seus espectros de emissão de fluorescência.

As amostras imersas em água a  $80,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  por diferentes períodos de tempo apresentaram um maior teor de umidade até o período de 24 horas. No entanto, a amostra imersa por 168 horas apresentou uma menor absorção de umidade, fato que pode estar ligado a sua degradação. Através da técnica de espectroscopia de luminescência, observa-se uma diferença significativa no comportamento fotofísico das amostras conforme se aumenta o tempo de imersão, o que pode ser caracterizado comparando-se as amostras entre si com a amostra de compósito curado e não submetida ao processo de imersão e ainda com as amostras imersas na água a uma temperatura menor.

Conclui-se, portanto, que é possível a aplicação da técnica espectroscopia de luminescência em modo estacionário ao estudo do efeito da absorção de umidade por amostras de compósito de carbono/epóxi em diferentes temperaturas e tempos de imersão. As mudanças espectrais observadas estão associadas à degradação do material, que foi comprovada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). (FAPESP, CAPES)

**ELECTRODYNAMIC MODELLING OF THE OPTICAL PROPERTIES OF NOBLE METAL NANORODS.****Ezequiel R. Encina, Juan C. Ferrero and Eduardo A. Coronado\***

INFIQC. Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Argentina. e-mail: coronado@mail.fcq.unc.edu.ar

**Key words:** metal nanoparticles, optical properties, plasmon resonances.

Nanoscale noble metal particles are well known for their ability to sustain resonant electron plasma oscillations, known as particle plasmons. This phenomena give rise to a spectrally selective light absorption and scattering and to a considerable enhancement of the local electromagnetic (near field) with respect to the excited light field. The resonance wavelength of a particle plasmon for a given metal is strongly dependent of the size and shape of the particle as well as on the surrounding medium. Thus, tailoring the particle geometry allows a direct control of the particle plasmon properties.

In this work, we have performed a systematic theoretical study of the optical properties (absorption, scattering and extinction) of silver and gold nanorods as a function of size, shape and dielectric environment. These simulations are of particular relevance to recent experiments on lithographically and chemically designed metal nanoparticles.

The electrodynamic calculations were performed using the Discrete Dipole Approximation (DDA) which relies on a real-space discretization of the object under investigation.

In contrast to spheres, where the extinction bands of the respective multipolar plasmon resonances overlap considerably to form a broad spectrum, spectrally well defined bands corresponding to plasmons of different order (i.e. dipolar, quadrupolar, etc.) were found. The number and separation of these resonances is highly dependent on particle length, transversal section and dielectric environment. These results are in agreement with recent experiments with silver and gold nanorods.

## ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS EN DENDRÍMEROS. ENCAPSULADO DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Luciana Fernández, Juana J. Silber y Marisa Santo

Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas Físicoquímicas y Naturales.  
Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal Nro 3. X5804BYA. Río Cuarto.  
ARGENTINA.

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

**Palabras clave:** Dendrimeros, encapsulado, hidrocarburos policíclicos aromáticos.

En el presente trabajo se informa el estudio espectroscópico realizado para investigar la polaridad y accesibilidad de las cavidades interiores de dendrimeros utilizando compuestos poliaromáticos como moléculas prueba.

Los dendrimeros son un nuevo tipo de polímeros que presenta una estructura tridimensional bien definida. Poseen un gran número de grupos periféricos funcionalizables, cavidades interiores de variada lipofilidad y tendencia a adoptar forma globular. El número de grupos periféricos, la disponibilidad de cavidades interiores y el peso molecular de estas moléculas aumenta en forma regular con cada ciclo de síntesis o generación. Se caracterizan por poseer tamaño y forma comparable a una gran variedad biocomponentes y presentan baja toxicidad, por lo que son actualmente estudiados como potenciales vehículos para el encapsulado, solubilización, distribución y liberación controlada de agentes terapéuticos.

Se seleccionaron para este estudio dendrimeros PAMAM, constituidos por monómeros de poliamidoamina y grupos amino, carboxilato u oxidrilo en la periferia (PAMAM 8AT, PAMAM 32AT, PAMAM 32CT y PAMAM 32OHT) y dendrimeros DAB, constituidos por monómeros de poliamidoamina y grupos amino terminales (DAB-16AT, DAB-32AT). Se utilizaron técnicas de absorción y fluorescencia empleando tetrabenzonaftaleno (T) como molécula prueba con el propósito de investigar la capacidad de los diferentes dendrimeros para encapsular huéspedes en su interior.

Los resultados obtenidos indican un aumento de solubilidad de T en soluciones acuosas en presencia de dendrimeros. El incremento de solubilidad es atribuido a la encapsulación de T en las micro cavidades lipofílicas del dendrimero. El grado de encapsulación del huésped T en los dendrimeros estudiados varía con la característica química de los monómeros que constituyen las cavidades interiores del dendrimero y con la polaridad de los grupos terminales. No se detectó la incorporación de T en los dendrimeros de menor generación, PAMAM 8AT y DAB-16AT. Esta observación es consistente con la falta de estructura globular de estos dendrimeros, requerida para la encapsulación.



INTERACCIONES DEL ÁCIDO BARBITÚRICO Y COMPUESTOS  
ESTRUCTURALMENTE RELACIONADOS CON LA RIBOFLAVINA EN ESTADO  
FUNDAMENTAL Y ESTADOS EXCITADOS

Silvia M. Fernández<sup>1</sup>, María I. Gutiérrez<sup>1</sup>, Walter Massad<sup>c</sup>, Sonia Bertolotti<sup>2</sup> y Norman A. García<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad Nacional de la Patagonia SJB, 9000-Comodoro Rivadavia, Argentina. E-mail: [isela@unpata.edu.ar](mailto:isela@unpata.edu.ar)

<sup>2</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Río Cuarto, 5800-Río Cuarto, Argentina. E-mail: [ngarcia@exa.unrc.edu.ar](mailto:ngarcia@exa.unrc.edu.ar)

**Palabras clave:** fotoquímica, ácido barbitúrico, riboflavina.

Se presenta un estudio sobre las interacciones, tanto en el estado fundamental como en estados electrónicamente excitados de la riboflavina (Rf) en agua a pH 7,2 con ácido barbitúrico (AB). Tanto el AB como la Rf son moléculas de interés en química biológica y en medicina.

Se midieron las constantes para las interacciones en estado fundamental ( $K_{as} = 35 \text{ M}^{-1}$ ) mediante espectrofotometría UV-vis y en el estado excitado singlete ( $^1k_q = 3,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), por medidas estacionarias (fluorescencia) y dinámicas (técnica del conteo de fotón único). La desactivación del estado triplete de Rf ( $^3k_q = 4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) y los espectros de transientes se determinaron por láser flash fotólisis.

Además, se estudió la desactivación de oxígeno singlete molecular ( $^1\text{O}_2$ ) por AB analizando la fosforescencia de  $^1\text{O}_2$  resuelta en el tiempo, obteniéndose una constante de desactivación total ( $k_t$ ) de  $5,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Similares valores se obtuvieron para la constante de desactivación reactiva ( $k_r$ ) medida por métodos actinométricos, lo cual sugiere que la desactivación de  $^1\text{O}_2$  ocurre principalmente por una vía reactiva.

Para proponer un esquema cinético consistente con los resultados obtenidos se realizaron experiencias adicionales empleando 1,3,5-trihidroxibenceno (floroglucinol), 4-hidroxipirimidina y 2-hidroxipirimidina, moléculas que presentan relaciones estructurales con el AB, observándose diferencias notables en su reactividad frente a Rf.

Los resultados indican que en las interacciones estudiadas participa principalmente el AB en su forma enólica ionizada.

## EFEITO DA SOLVATAÇÃO DOS ESTADOS TRIPLETE DA TIOXANTONA

Giovana C. Ferreira; Carla C. S. Cavalheiro e Miguel G. Neumann

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.  
E-mail: giovana@iqsc.sc.usp.br

**Palavras chave:** Tioxantonas, Triplete, Solvatação.

É bem conhecido que nas cetonas aromáticas a presença de solventes pode inverter a ordem dos estados excitados  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$ . Um aumento na polaridade do solvente resulta na estabilização dos estados de caráter  $\pi\pi^*$  e um deslocamento para a região do azul de transições  $n\rightarrow\pi^*$ , como evidenciadas por um deslocamento no máximo do espectro de absorção. Deslocamentos similares podem acontecer com os níveis de energia dos estados triplete em função da polaridade do solvente.

O objetivo deste trabalho é mostrar que as energias dos estados excitados  $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$  das tioxantonas (TX) são afetadas por solventes polares hidroxílicos. Os espectros de absorção do triplete dos transientes da TX foram obtidos nos seguintes solventes: acetato de etila, acetonitrila, etanol, hexano, metanol e 2-propanol.

Os espectros de absorção T<sup>3/4</sup>T da TX apresentaram duas bandas distintas, uma na região de 410-430 nm e a segunda em 600-640 nm.

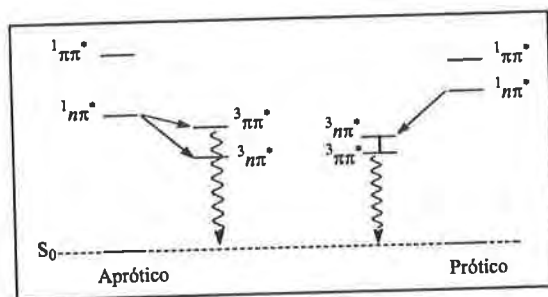
Observou-se que a espécie que absorve na região 410-430 nm possui tempo de vida do triplete curto ( $\tau_t \sim 2$  ms) quando na presença de solventes próticos. Para os solventes apróticos (acetato de etila, acetonitrila e hexano) essa mesma espécie possui  $t_t$  mais longo ( $\sim 8$  ms). Também deve-se

ressaltar que as intensidades relativas de absorção em 410-430 nm são maiores em solventes próticos que em solventes apróticos.

Em solventes apróticos a espécie em 410-430 nm pode decair apenas para o estado fundamental, tendo tempo de vida mais longo. Em solventes com capacidade de solvatação pode haver uma inversão dos estados  $^3n\pi^*$  e  $^3\pi\pi^*$ . As moléculas no estado  $^3n\pi^*$ , poderão converter também para o estado  $^3\pi\pi^*$

por conversão interna. Dada a proximidade entre as energias destes estados o decaimento do  $^3n\pi^*$  será mais rápido.

Agradecimento: CNPq, Fapesp



## PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS POTENCIALMENTE FOTOPROTECTORES EN DINOFLAGELADOS MARINOS POR EXPOSICION A LA RUV

**María R. Flores<sup>1</sup>, María Eugenia Farías<sup>1,3</sup> y E. Walter Helbling<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Planta Piloto de Procesos Microbiológicos e Industriales (PROIMI). Av. Belgrano y Pje. Caseros, (4000) San Miguel de Tucumán, Tucumán. E-mail: [acm\\_Regy@hotmail.com](mailto:acm_Regy@hotmail.com)

<sup>2</sup> Estación de Fotobiología Playa Unión (EFPU), Playa Unión, Rawson, Chubut, Argentina.

<sup>3</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

**Palabras clave:** Compuestos que absorben RUV, Dinoflagelados, RUV.

El objetivo de este trabajo fue determinar los efectos de la radiación ultravioleta (RUV, 280-400 nm) en el crecimiento y en la síntesis de compuestos potencialmente fotoprotectores (i.e., mycosporine-like amino acids -MAAs) y carotenoides en dos especies de dinoflagelados marinos - *Gymnodinium* sp. y *Heterocapsa triquetra*.. Los cultivos fueron mantenidos en recipientes de Plexiglas (transparente a la RUV) de 4 l de capacidad durante 10 días. Se implementaron dos tratamientos de radiación (por duplicado): a) Muestras expuestas a RUV + PAR (280-700 nm) y b) Muestras expuestas solamente a PAR (400-700 nm), recipientes recubiertos con un filtro Ultraphan 395. Las muestras se incubaron en una cámara (Sanyo MLR350), provista de 10 tubos fluorescentes (Philips daylight) como fuente PAR, y 5 tubos (Q-Panel 340) como fuente de RUV. La temperatura se mantuvo constante a 20 °C y el fotoperíodo fue de 14:10 (luz-oscuridad), con irradiancias de 0,7; 15,3 y 66 W m<sup>-2</sup> para RUV-B (280-320 nm), RUV-A (320-400 nm) y PAR, respectivamente. Al final de cada período de luz y oscuridad se tomaron muestras para determinar la concentración de compuestos que absorben RUV (i.e., por espectrofotometría y HPLC) y pigmentos fotosintéticos (i.e., por fluorometría). El crecimiento se estimó a través de la determinación de clorofila-a. En *Gymnodinium* sp. expuesto a la RUV se observó una fuerte inhibición de la tasa de crecimiento; asimismo, se determinó un incremento significativo de compuestos que absorben RUV y carotenoides durante la fase estacionaria de crecimiento (i.e., fase "lag" de 3 días). Durante el crecimiento exponencial de *Gymnodinium* sp. la concentración de compuestos potencialmente fotoprotectores se mantuvo relativamente constante. En *H. triquetra*, por su parte, los compuestos que absorben RUV aumentaron significativamente en N° 60. muestras expuestas a RUV, pero no se observó una inhibición del crecimiento tan marcada como en *Gymnodinium* sp.

Financiado por ANPCyT, PICT 2000-08184. Contribución EFPU N° 60.

## DEGRADAÇÃO NATURAL E FOTOCATALÍTICA DA FRAÇÃO AROMÁTICA E ASFALTENOS DE PETRÓLEO EM SOLOS DA REGIÃO NORTE DO PARANÁ

Leandro Frenada Mazzochin, Daniele Cristina Adão e  
Carmen Luisa Barbosa Guedes

Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE)  
Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina,  
Paraná, Brasil. E-mail: [carmen@uel.br](mailto:carmen@uel.br)

**Palabras clave:** TiO<sub>2</sub>, fluorescência, RPE, pH, MOS.

Solos são freqüentemente atingidos por derramamento de petróleo e a capacidade do compartimento em filtrar, reter ou liberar hidrocarbonetos é fundamental para determinar o tipo e a extensão da contaminação ambiental. O destino de produtos de petróleo liberados para o solo é variado porque estes produtos geralmente consistem de misturas complexas com grande diferença de pressão de vapor e solubilidade em água (FINE *et al.*, 1997). Os processos abióticos, como sorção, volatilização, transformações químicas e transporte, que acontecem no meio poroso, contribuem na distribuição do poluente. A desorção de moléculas tem papel importante na redistribuição dos hidrocarbonetos. A retenção na fase sólida ocorre por encapsulamento em poros ou sorção em minerais e na superfície da matéria orgânica.

Este trabalho avalia a contribuição da matéria orgânica do solo (MOS) no processo de fotodegradação natural e fotocatalítico com TiO<sub>2</sub> de petróleo. O monitoramento foi feito através de espectroscopia de fluorescência e cromatografia em fase gasosa.

Em todos os solos avaliados o processo fotocatalítico foi mais eficiente que o processo de fotodegradação natural para a remoção da fração aromática, polar e asfaltenos do óleo bruto retido na superfície da matriz.

Comparando a fluorescência do óleo em um solo de mata e outro de plantio, observou-se que a intensidade relativa é maior no solo de plantio, onde o poluente está mais disponível. Também, devido ao elevado teor de matéria orgânica do solo de mata, a degradação do poluente é muito mais lenta neste tipo de matriz.

Apesar de ocorrerem através de mecanismos distintos, o processo natural e o processo catalítico de fotodegradação do óleo bruto acontecem em sinergia.

**Agradecimentos:** PETROBRAS e CNPq.

## ESTUDIO DE LA DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA IR DEL CLOROFORMO EN PRESENCIA DE O<sub>2</sub> Y NO<sub>2</sub>

V. Mariana Freytes<sup>1</sup>, Jorge Codnia<sup>1</sup> y M. Laura Azcárate<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Láseres y Aplicaciones CEILAP (CITEFA-CONICET)  
Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli, Bs. As, Argentina.

E-mail: [jcodnia@citefa.gov.ar](mailto:jcodnia@citefa.gov.ar)

<sup>2</sup>Carrera del Investigador del CONICET

**Palabras clave:** Disociación Multifotónica IR, Cloroformo, Fotoquímica en fase gaseosa.

Se estudió la disociación multifotónica IR (DMFIR) de CDCl<sub>3</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>. En todos los casos se trabajó con 0,5 Torr CDCl<sub>3</sub> y se varió la presión de gas agregado (O<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>) entre 0,5 Torr y 50 Torr.

El mecanismo de reacción subsiguiente a la DMFIR de CDCl<sub>3</sub> se discute en detalle. La DMFIR de CDCl<sub>3</sub> produce CCl<sub>2</sub> y DCl. Se observaron CCl<sub>2</sub>O, CCl<sub>4</sub> y DCl como productos mayoritarios. El radical CCl<sub>2</sub> reacciona con O<sub>2</sub> dando CCl<sub>2</sub>O y O(<sup>3</sup>P). Este último reacciona con CDCl<sub>3</sub> produciendo radicales CCl<sub>3</sub>. La oxidación de éstos radicales produce nuevamente CCl<sub>2</sub>O y Cl. Los radicales Cl, a su vez, reaccionan con CDCl<sub>3</sub> y con O<sub>2</sub>.

Con el fin de discriminar los distintos mecanismos de disociación de CDCl<sub>3</sub> se estudió en primer lugar la DMFIR de CDCl<sub>3</sub> en presencia de NO<sub>2</sub>. Como la reacción de NO<sub>2</sub> con el radical CCl<sub>2</sub> no produce O(<sup>3</sup>P) se simplifica el mecanismo de reacción y se obtiene la fracción de CDCl<sub>3</sub> disociada por el láser.

Para analizar los mecanismos de disociación y subsiguiente oxidación de cloroformo posterior a la DMFIR se realizaron experiencias con mezclas de CDCl<sub>3</sub> y CHCl<sub>3</sub> a fin de que este último capture los radicales O y Cl.

## OPTIMIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE VERDE MALAQUITA POR EL PROCESO FOTO-FENTON CON LUZ NEGRA.

Denis A. Fuentealba, Carolina E. Venegas, Marlene L. Morales\* y Oscar L. Waissbluth

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile.

\*E-mail: mmorales@uta.cl

**Palabras Claves:** Foto-Fenton, Verde Malaquita, Degradación.

En los últimos años se han desarrollado nuevos procesos de tratamientos de efluentes residuales que han ganado espacio por su alta eficiencia y bajo costo, denominados Procesos Oxidativos Avanzados (POAs), los cuales se emplean en la degradación de contaminantes orgánicos. Dentro de éstos se encuentra el proceso Foto-Fenton, que utiliza el sistema  $H_2O_2/Fe(III)/UV$  para generar radicales hidroxilos  $OH\cdot$ ; éstos oxidan la materia orgánica progresivamente hasta su mineralización. Además es considerada una tecnología limpia, ya que presenta inocuidad al medio ambiente. El Verde Malaquita (VM) es un colorante orgánico ampliamente utilizado en la industria textil, entre otras; corresponde a la clasificación de los trifenilmetano y presenta características carcinógenas. En este trabajo se utilizó el proceso Foto-Fenton para degradar una solución de 10 mg/L de Verde Malaquita, mediante un sistema de recirculación y un foto-reactor anular de flujo ascendente provisto de una lámpara fluorescente de luz negra o UV cercano (300-410 nm). La degradación del colorante se siguió por espectrofotometría de absorción molecular a 618 nm. Se estudió la influencia de las variables pH, concentración de Fe(III) y concentración de  $H_2O_2$ , para la optimización del proceso, encontrándose que con 100 mg/L de  $H_2O_2$ , 7 mg/L de Fe(III) y un pH de 2.8, se alcanzaba un 99% de decoloración en un tiempo de 2 horas. Se realizó la degradación del VM en las condiciones óptimas de pH,  $H_2O_2$  y Fe(III) en ausencia de luz UV (Proceso Fenton), con el cual se logró sólo un 43 % de decoloración en 2 horas, siendo entonces mayor la eficiencia del proceso Foto-Fenton.

## COMPORTAMIENTO DE Fisetina en micelas inversas catiónicas y aniónicas.

Funes, Matías; Correa, N. Mariano; Silber, J. Juana; Biasutti, M. Alicia \*

Departamento de Química.. Facultad de Ciencias Exactas Físico Químicas y Naturales.

Universidad Nacional de Río Cuarto. (UNRC) Argentina. (5800) Río Cuarto.

Email: abiasutti@exa.unrc.edu.ar

**Palabras clave:** Fisetina, Sistemas organizados, fotofísica.

Las micelas inversas son agregados que se forman cuando moléculas anfífilas se disuelven en solventes no polares. En el presente estudio se utilizó 1,4 – bis- (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) como surfactante aniónico y al cloruro de bencil n hexadecil dimetil amonio (BHDC) como surfactante catiónico. La cantidad de agua disuelta en el corazón polar puede expresarse a través de la relación  $W = [H_2O] / [Surfactante]$ .

La 3,3', 4', 7 tetrahidroflavona (Fisetina) es una polihidroxi flavona fluorescente que posee acción inhibitoria frente a la proteína kinasa C (PKC) y la proteinasa HIV1. Las micelas inversas constituyen un modelo sobresimplificado de las membranas biológicas donde se pueden estudiar las distintas interacciones que sufre esta molécula. Se llevó a cabo el estudio en medio homogéneo y en micelas inversas de AOT / Benceno y BHDC / Benceno a través de espectroscopia de absorción, fluorescencia y depolarización de fluorescencia y de conteo de fotón único. El espectro de fluorescencia presenta dos bandas: N, debida a la transición electrónica desde  $S_1 \rightarrow S_0$  y T (tautómero) generada por transferencia de proton en el estado excitado. Las interacciones soluto-solvente en medio homogéneo fueron estudiadas por absorción y fluorescencia. La molécula es sensible tanto a la polaridad/polarizabilidad ( $\pi^*$ ) como a la capacidad de donar puente de hidrógeno del medio ( $\alpha$ ). En los medios micelares, las experiencias se realizaron variando la concentración de surfactante, a una relación de W fija y variando el W a una [surfactante] constante. El comportamiento observado a través de depolarización de fluorescencia en estado estacionario, es diferente en micelas de AOT que en las de BHDC indicando que Fisetina se encuentra en entornos de distinta microviscosidad. Los tiempos de vida de fluorescencia confirman dicha observación.

**INFLUENCE OF DONOR AND ACCEPTOR SUBSTITUENTS ON THE  
ELECTROGENERATED CHEMIOLUMINESCENT CHARACTERISTICS OF  
SPIROBIFLUORENE-BRIDGED BIPOLAR SYSTEM**

**Fernando Fungo<sup>1</sup>, Ken-Tsung Wong<sup>2</sup> and Allen J. Bard<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas Fisicoquímica y Naturales,  
Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina. E-mail: Fungo@exa.unrc.edu.ar

<sup>2</sup>Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan,  
E-mail: kenwong@ccms.ntu.edu.tw

<sup>3</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin, Austin, United State.  
E-mail: ajbard@mail.utexas.edu

**Key words:** Electrogenerated chemiluminescence (ECL), spirobifluorene, acceptor-donor compounds.

The fluorine ring is a good emitting center with a poor cation radical stability being a not good candidate for electrogenerated chemiluminescence (ECL). However, by mean of synthetic functionalization with the appropriate redox center it is possible to obtain an improvement in the oxidized fluorene stability, converting this molecule good candidate for ECL. Recently the synthesis and photophysical properties of the some 9,9'-spirobifluorene bridged bipolar systems

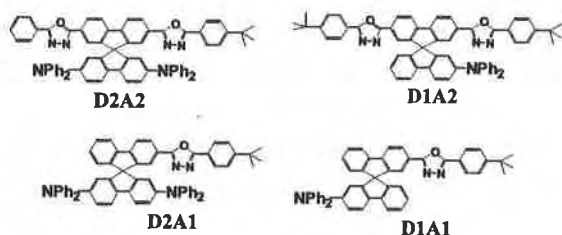


Figure 1

containing 1,3,4-oxadiazole-conjugated oligoaryl and triarylamine moieties have been reported (A-D compounds, **Figure 1**).<sup>1</sup> Those compounds exhibited a highly efficient photoinduced electron transfer reaction with a charge transfer (CT) emission band. We describe here the electrochemical and photophysical properties of a series of acceptor-donor modified spirobifluorene compounds (**Figure 1**) in aprotic solution. Radical ion annihilation electrogenerated chemiluminescence were observed and correlated with the electrochemical properties.

1.- Chien, Yuh-Yih; Wong, Ken-Tsung; Chou, Pi-Tai; Cheng, Yi-Ming. *Chemical Communications* (23), 2002, 2874.



**RESISTENCIA A TERAPIA FOTODINAMICA DEL CANCER, INDUCIDA POR H-RAS**

**Sergio Galaz<sup>1</sup> Juan Carlos Stockert<sup>2</sup>, Magdalena Cañete<sup>2</sup>, Ángeles Villanueva<sup>2</sup> y Ángeles Juarranz<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Biología y Salud, Facultad de Ciencias, Universidad de Tarapacá, Campus Velásquez, Arica, Chile. E-mail: [sgalaz@uta.cl](mailto:sgalaz@uta.cl)

<sup>2</sup>Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco 28049, Madrid, España. E-mail: [angeles.juarranz@uam.es](mailto:angeles.juarranz@uam.es)

**Palabras clave:** Terapia fotodinámica, zinc(II)-ftalocianina, oncogen *ras*.

El oncogen *ras* está relacionado con la aparición de numerosas neoplasias humanas. Sin embargo, no son muchos los estudios que analicen la respuesta a la Terapia Fotodinámica de células tumorales que sobre-expresen este oncogen. En este sentido, hemos estudiado el efecto fotodinámico de la Zn-ftalocianina (ZnPc) y luz roja ( $\lambda > 600$  nm; 21 mW/cm<sup>2</sup>) en queratinocitos de ratón en cultivo transfectados con el oncogen H-*ras* constitutivamente activado (Pam-Ras) (tumorigénicos) y en sus parentales no transfectados (Pam-212) (no tumorigénicos).

La ZnPc no induce citotoxicidad, estimada mediante el método del MTT, ni en la parental Pam-212 ni en la transfectada con H-*ras* en ausencia de luz. Sin embargo, en ambos tipos celulares se observa una disminución de la viabilidad celular en función de la concentración de ZnPc ( $10^{-6}$  M y  $2,5 \times 10^{-7}$  M) y del tiempo de irradiación (3-15 minutos). No obstante, la supervivencia celular fue mayor en Pam-Ras que en Pam-212 en las condiciones estudiadas particularmente tras 2 h de incubación con ZnPc  $2,5 \times 10^{-7}$  M y 4 minutos de irradiación, condiciones que ocasionaron una letalidad del  $63 \pm 5\%$  en Pam-212, mientras que en Pam-Ras fue de solo un  $43 \pm 3\%$ . El análisis de proteínas implicadas en la muerte celular por apoptosis muestra un comportamiento diferencial entre ambos tipos celulares. Mientras en Pam-212, p53 se expresa pronto después del tratamiento (1-3 h), en Pam-Ras no lo hace hasta las 16-18 h. La expresión de procaspasa 3 aparece sin variaciones en Pam-212 hasta las 18 h, tiempo a partir del cual comienza a disminuir, mientras que en Pam-Ras esto no ocurre hasta las 24 h. Así mismo se observa degradación tanto de PARP como de  $\beta$ -catenina antes en el caso de Pam-212 que en Pam-Ras. Los resultados obtenidos indican, que en las condiciones estudiadas, el oncogen H-*ras* parece inducir resistencia a los tratamientos fotodinámicos.

## REDUÇÃO *IN VITRO* DE *ENTEROCOCCUS FAECALIS* POR TERAPIA FOTODINÂMICA

Aguinaldo S. Garcez<sup>1</sup>; Silvia C. Núñez<sup>1</sup>; Antonio Olavo C. Jorge<sup>2</sup>; Martha S. Ribeiro<sup>1</sup>

1- Centro de Laser e Aplicações  
IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, Brasil. E-mail: [marthasr@usp.br](mailto:marthasr@usp.br)

2- Departamento de Odontologia  
Universidade de Taubaté, Taubaté, Brasil. E-mail: [célia@unitau.br](mailto:célia@unitau.br)

**Palavras-chave:** fotossensibilizadores, redução bacteriana, terapia fotodinâmica

A terapia fotodinâmica (PDT) consiste na introdução de um fotossensibilizador no organismo que, ao absorver a luz em comprimento de onda ressonante, é levado a um estado excitado. O fotossensibilizador excitado reage então com um substrato, por exemplo o oxigênio, para produzir oxigênio singleto altamente reativo, provocando assim morte microbiana ou celular. O objetivo deste trabalho foi comparar, em tubos de ensaio, a redução bacteriana conseguida pelos corantes azul de toluidina, azul de metileno e azuleno em *Enterococcus faecalis*, uma bactéria antibiótico-resistente. Nove tubos de ensaio com 1mL do meio de cultura *Agar BHI* foram contaminados com 1mL de uma suspensão de cultura de *E. faecalis*, e incubados por 24 horas. Os tubos foram divididos em 3 grupos. Os grupos receberam 1ml de fotossensibilizador e irradiação laser ( $\lambda = 685$  nm,  $P = 50$  mW,  $t = 300$  s,  $E = 15$  J) e amostras foram colhidas para avaliar a redução bacteriana conseguida por cada um dos fotossensibilizadores. Os resultados mostraram que os três fotossensibilizadores foram eficientes quando associado ao laser em produzir morte bacteriana. A redução obtida foi de 98.77%, 96.27% e 97.63%, para azuleno, azul de toluidina e azul de metileno, respectivamente. Estes resultados indicam que o azuleno poderia ser um novo fotossensibilizador para utilização em terapia fotodinâmica antimicrobiana.

**TIME RESOLVED EMISSION SPECTROSCOPY OF POLY (2,5-DICIANO-*P*-PHENYLENE-VINYLENE) FILMS**

**Jarem Raul Garcia, Hueder Paulo Moises de Oliveira, Mauro Roberto Fernandes, Marcelo Henrique Gehlen\* and Francisco Carlos Nart**

Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, C.P.- 780 - 13566-590, São Carlos – São Paulo – Brasil. \* marcelog@iqsc.usp.br

**Keywords:** Conducting polymer, fluorescence, excitons, quenching.

Films of poly (2,5-diciano-*p*-phenylene vinylene), DCNPPV, were obtained electrochemical synthesis over a glass plate cover by thin layer (20 nm) of Au. The DCNPPV films of  $\mu\text{m}$  thickness were produced by electropolymerization process of  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-2-5-dicyano-*p*-xylene under different potential (-0.15, -0.25, -0.40, -0.60, -0.80, -1.0 V) using  $0.1 \text{ molL}^{-1}$  of tetraethylammonium bromide in acetonitrile as supported electrolyte. Absorption and emission spectra of the films are red shifted compared to unsubstituted PPV conducting polymer. The spectrally dependent fluorescence decay surface and its multiexponential behavior observed corroborate with the assumption of exciton migration and quenching along the unsaturated polymer chain. In general, the decay analysis shows three components: one in the picosecond range (200 – 400 ps), and two slow components of about one and five nanoseconds. The fluorescence quenching process seems to occur by two competing processes, the excimer formation between chromophores in different polymer chains in contact, and the intersystem crossing to triplet state due to the presence of dibromide monomer in the end of the polymer chain (heavy atom effect). In addition, the electrochemical synthesis may generate point defects due to trapped bromide ions or ion pairs produced during the growing step of the film. The change in the electrolyte from bromide to perchloride reduces significantly this effect over the fluorescence probably by allowing ion exchange of formed bromide with nonquenching perchloride specie.

**TIME RESOLVED FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF CATIONIC DYES  
SQUEEZED IN SILICA MATRIX BY HIGH PRESSURE LOADING**

**Marcelo H. Gehlen<sup>a</sup>, Marcia R. Gallas<sup>b</sup>, Tania M. H. Costa<sup>b</sup>, Valter Stefani<sup>c</sup>  
and João A. H. Jornada<sup>b</sup>**

Instituto de Química de São Carlos<sup>a</sup> - Universidade de São Paulo,  
Instituto de Física<sup>b</sup> and Instituto de Química<sup>c</sup> - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Brasil.  
\* marcelog@iqsc.usp.br

**Keywords:** photophysics, solid state, glasses, fluorescence decay, organic dyes.

The cationic dyes 9-amino acridine (9AA) and auramine were incorporated into silica matrix by sol-gel method, producing transparent monoliths. These fluorochromic materials were converted into silica powder and pressured at room temperatura up to 7 GPa to form optical crack-free compact glasses. The dyes loaded in these three forms (monolith, powder, and compact glass) were studied by time resolved fluorecence spectroscopy in order to obtain information on the excited state dynamics under soft and squeezed silica environment. The fluorescence surface decays are analysed by global method. Both dyes have multiexponential decays in these solid phases, contrasting to what is usually found in liquid organic solvents. 9AA in monolith and silica powder shows biexponential decay with components of 8.4 – 9.0 ns and 23 – 24 ns. In compact glass, a fast component of 2.4 ns is also observed, and it has been ascribed to electronic energy migration among dyes. For auramine, a dye that fluoresces only in rigid matrix by precluding its fast TICT process and subsequent nonradiative deactivation, the three types of solids enhance the fluorescence signal and give rise to decay processes from picoseconds to nanoseconds time scale. In nonolith and silica powder, the behavior is practically the same, with three decay components of 0.3, 1.3 and 4.3 ns. However, in compact glass, the two first decay components are shifted to larger values of 0.63 and 2.3 ns, while the third component remains practically constant with a value of 4.1 ns. These results are analysed with the model of emissive and dark states of auramine under restricted torsional molecular motion.

## ROL CUALI-CUANTITATIVO DEL OXIGENO DISUELTO EN LA OXIDACION FOTOCATALITICA DEL ACIDO DICLOROACETICO

Cristina S. Zalazar, Irma V. Wolf, Dante L. Chiavassa, Carlos A. Martín y Alberto E. Cassano

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)  
Universidad Nacional del Litoral-CONICET  
Guemes 3450 (3000) Santa Fe, Argentina  
Email: [acassano@ceride.gov.ar](mailto:acassano@ceride.gov.ar)

**Palabras clave:** Oxígeno, Fotocatálisis, Acido Dicloroacético, Oxidación, Cinética

Los procesos avanzados de oxidación (PAO), como herramienta para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos contaminados, han demostrado inequívocamente su potencialidad. A pesar de esto, el traslado de resultados de laboratorio a aplicaciones tecnológicas económicamente viables basadas en PAO es todavía un desafío a afrontar.

El oxígeno es un componente indispensable en estos procesos y su suministro a escala industrial representa una variable económica no menor. Por esta razón, la determinación exacta de la demanda de oxígeno del proceso tiene un impacto directo. Dicha estimación exige determinar claramente (cuali-cuantitativamente) el rol del oxígeno, partiendo necesariamente de un esquema cinético que lo abarque detalladamente y verificando las hipótesis con experiencias adecuadas.

En este trabajo se propone un esquema cinético detallado para la degradación fotocatalítica (dispersión acuosa de dióxido de titanio) del ácido dicloroacético (DCA) que postula el total de etapas con participación del oxígeno en diferentes roles (e.g., aceptor de electrones, oxidante) y se derivan de él las expresiones matemáticas que representan la evolución de las concentraciones de reactivos y productos (incluido el oxígeno). Para un reactor tipo tanque dentro de un sistema de reciclo e iluminado con 2 lámparas policromáticas de tipo haluro metálico, se formulan los balances de materia y energía radiante incorporando las expresiones cinéticas y la velocidad de absorción de fotones (LVRPA). Un conjunto de corridas experimentales, en distintas condiciones operativas, y donde la concentración de oxígeno disuelto fue rigurosamente monitoreada, brindan un set de valores experimentales que son comparados con los obtenidos por simulación de los balances de materia y energía, dentro de un lazo iterativo de optimización de parámetros cinéticos. La buena concordancia entre los valores predichos (modelo) y los experimentales permite verificar las hipótesis del modelo cinético y calcular los valores de los parámetros intrínsecos que lo representan, logrando de esta manera predecir (entre otras cosas) la evolución de la concentración de oxígeno disuelto y por lo tanto su demanda en un proceso concreto de tratamiento.

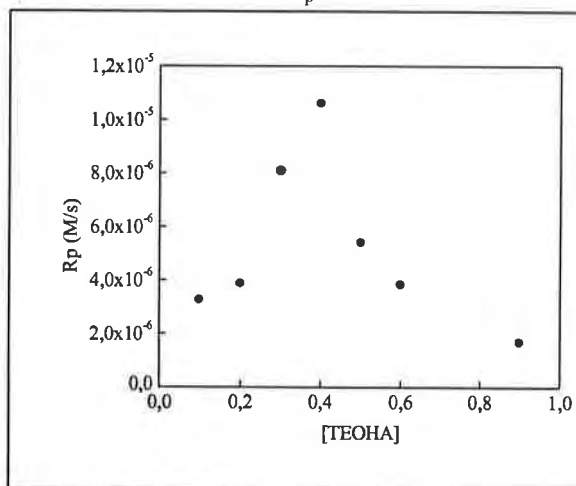
**COPOLIMERIZAÇÃO DO METACRILATO DE METILA (MMA) E  
DIMETACRILATO DE TRIETILENO GLICOL (TEGDMA) FOTOINICIADA PELO  
SISTEMA SAFRANINA/TEOHA**

**Beatriz E. Goi; Isabel C. Rigoli; Carla C. S. Cavalheiro e Miguel G. Neumann**

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil  
E-mail: begoi@iqsc.sc.usp.br

**Palavras chave:** Safranina, Copolimerização, TEOHA .

A cinética de copolimerização dos monômeros MMA e TEGDMA foto iniciada pelo sistema SAFRANINA/TEOHA foi acompanhada por dilatométrica. A concentração do iniciador, Safranina, foi mantida constante ( $1,0 \times 10^{-5}$  M) e as concentrações dos monômeros metacrilato de metila (MMA) e dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA) foram 4,0 M e 0,2 M, respectivamente, variando-se a concentração do co-iniciador (TEOHA) de 0,1 - 0,9 M. Os valores para as velocidades de fotocopolimerização, ( $R_p$ ), para o sistema aumentam até a concentração de 0,4 M de TEOHA e a



partir desta decresce (figura ao lado). A mesma tendência foi observada para o rendimento quântico de fotocopolimerização ( $\phi_p$ ). Os copolímeros obtidos foram caracterizados por RMN -  $^1\text{H}$  e por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Os valores de pesos moleculares numéricos médios,  $\bar{M}_n$ , e moleculares ponderais médios,  $\bar{M}_w$ , determinados por GPC mostram o mesmo comportamento, ou seja, o copolímero com maiores  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$  foi o obtido para a concentração de TEOHA de 0,4 M para o qual, tanto o valor de velocidade de fotocopolimerização ( $R_p$ ) quanto o de rendimento quântico de fotocopolimerização são mais altos.

Agradecimentos: CNPq, Fapesp

## ENCAPSULAMENTO EM NANOPARTÍCULAS DE PLGA DO PSORALENO 3-ETÓXI CARBONIL-BENZOFURO[3,2-f]-CUMARINA

**Anderson J. Gomes; Adriana Soares e Antonio Eduardo H. Machado**

Grupo de Fotoquímica e Química da Madeira (GFQM)  
Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG., Brasil. E-mail:  
anderson@iqufu.ufu.br

**Palavras chave:** Nanopartículas, PLGA, Psoralenos, Encapsulamento.

Intensa atividade de pesquisa no campo da nanotecnologia vem sendo desenvolvida nas últimas décadas, o que permitiu o aprimoramento tecnológico dessas nanoestruturas poliméricas na indústria fotográfica, cosmética, de corantes e pigmentos dentre outras. Na indústria farmacêutica as nanopartículas vem sendo utilizadas como carreadores de fármacos, com a finalidade de promover o aumento da eficácia terapêutica e diminuição de toxicidade de certos fármacos. Estas características vêm de encontro ao que desejamos para o nosso trabalho com psoralenos, que no período de 1989 até os nossos dias, tem sido empregado como agentes fotoquimioprotetores contra câncer de pele não-melanoma e como modificadores imunológicos para o tratamento de células-T. No entanto, esta classe de compostos apresenta uma série de efeitos indesejáveis, como formação de complexos moleculares com o DNA, danos ao RNA, algumas proteínas e membranas celulares.

Com o objetivo de se eliminar tais efeitos indesejáveis causados pela terapia PUVA, Grupos de pesquisa [Oliveira-Campos] associados a nós vem buscando aperfeiçoar as rotas sintéticas existentes, propondo novos derivados que possibilitem a minimização do processo de intercalação com o material genético, reduzindo, assim, os efeitos colaterais. O produto de tais esforços é o psoraleno 3-etóxi carbonil-benzofuro[3,2-f]-cumarina, aqui em estudo.

Por outro lado, em nosso laboratório temos promovido estudos que visam a diminuição da toxicidade deste composto através do encapsulamento do mesmo em nanopartículas de PLGA (ácido poli(láctico-glicólico)).

As partículas por nós produzidas apresentam uma elevada eficiência de encapsulamento (85%); possuem uma distribuição de tamanho com duas populações, a primeira de 306,7 nm (65,1%) e a segunda 1187,6 nm (34,9%); são partículas esféricas, com superfície uniforme e não agregada. É observado também um pequeno deslocamento batocrômico (2,0 nm) quando encapsulado.

Estes resultados preliminares, mostram que tais partículas são adequadas ao estudo proposto.

Suporte Financeiro: CNPq e FAPEMIG

**OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PLGA  
CONTENDO A SONDA FLUORESCENTE  
3-BENZOXAZOL-2-IL-7-(N,N-DIETILAMINO)-CROMEN-2-ONA**

**Anderson J. Gomes; Adriana Soares e Antonio Eduardo H. Machado**

Grupo de Fotoquímica e Química da Madeira (GFQM)  
Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG., Brasil. E-mail:  
anderson@iqufu.ufu.br

**Palavras chave:** Nanopartículas, PLGA, Cumarina, Encapsulamento.

Sistemas poliméricos de liberação de droga têm sido extensivamente desenvolvidos e são uma alternativa muito atrativa para a administração *in vivo* de agentes terapêuticos, visto que, os mesmos promovem uma diminuição na toxicidade de certos fármacos e aumentam sua eficácia, através da proteção do princípio ativo das barreiras existentes no organismo. Para avaliarmos as propriedades do nosso sistema de liberação foi utilizada a sonda fluorescente 3-benzoxazol-2-il-7-(N,N-dietilamino)-cromen-2-ona, que devido a suas propriedades solvatocrômicas vem ganhando espaço na caracterização de microambientes.

As nanopartículas produzidas neste trabalho foram obtidas através de modificações no método de emulsificação e vaporização do solvente descrito por Tunçay, sendo que, para a produção de partículas adequadas ao nosso interesse foram avaliados e alterados os seguintes parâmetros: velocidade de agitação, concentração do surfactante e uso de um sistema estator. Como resultado foi observado que o aumento da velocidade de agitação ocasiona uma redução no diâmetro das partículas. Embora, diâmetros cada vez menores sejam desejados, isto ocasiona uma diminuição na eficiência de encapsulamento. Os resultados obtidos nos levaram a trabalhar com uma velocidade de 13.000 rpm, pois neste ponto são obtidas partículas com tamanho inferior a 1 $\mu$ m e elevada eficiência de encapsulamento (85%).

O aumento na concentração do surfactante (PVA) resulta na diminuição do grau de agregação das partículas, entretanto, em concentrações elevadas (acima de 3%) a dissolução é dificultada. Por isto neste trabalho foi utilizada uma concentração de 2%.

Finalmente, o uso de um sistema estator traz como benefícios uma diminuição no índice de polidispersividade da amostra, resultando em uma grande população de partículas com tamanhos muito próximos.

A padronização de tais condições de trabalho também pode ser estendida ao encapsulamento de outros fotossensibilizadores com características semelhantes a sonda em estudo.

Suporte Financeiro: CNPq e FAPEMIG



## ESTUDOS ENVOLVENDO A LOCALIZAÇÃO PREFERENCIAL DE NANOPARTÍCULAS DE PLGA EM CÉLULAS DO LAVADO PERITONIAL

Anderson J. Gomes<sup>1</sup>; Adriana Soares<sup>1</sup>; Claire N. Lunardi<sup>2</sup>; Laurelúcia O. Lunardi<sup>2</sup> e  
Antonio Eduardo H. Machado<sup>1</sup>

<sup>2</sup>Departamento de Biologia, Instituto Biociência, Universidade Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Rio Claro – SP., Brasil. E-mail: laurelucia@yahoo.com.br

<sup>1</sup>Grupo de Fotoquímica e Química da Madeira (GFQM)  
Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG., Brasil. E-mail:  
anderson@iqfu.ufu.br

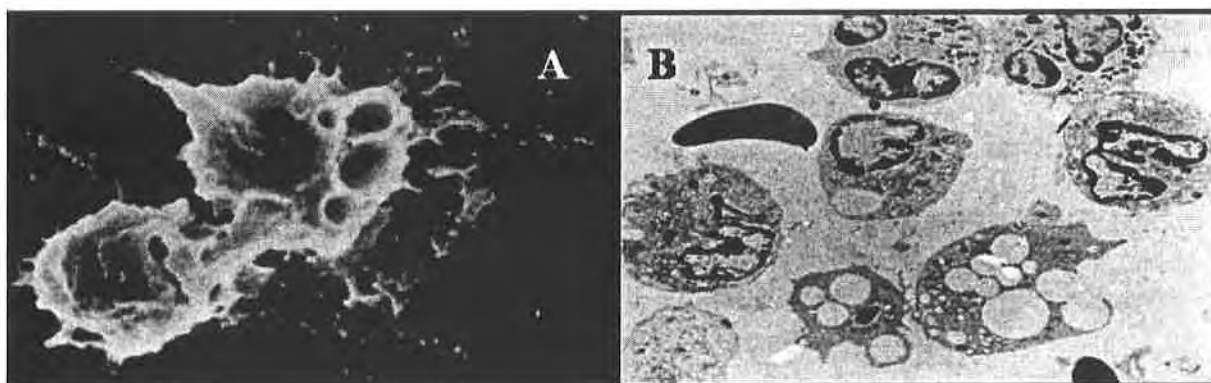
**Palavras chave:** Nanopartículas, Células, PLGA, Encapsulamento.

Nanopartículas de PLGA são capazes de entregar uma grande variedade de agentes terapêuticos, incluindo macromoléculas como DNA e drogas com baixo peso molecular, de maneira lenta e sustentada. O PLGA apresenta um grande número de vantagens sobre outros polímeros usados como sistema de liberação, que incluem biodegradabilidade, biocompatibilidade e ser aprovado para uso em humanos pela FDA.

Neste trabalho foi avaliado o reconhecimento das nanopartículas de PLGA pelas células do lavado peritonial, verificando o tempo necessário para a fagocitose das mesmas e esclarecendo onde preferencialmente tais partículas se localizariam quando fagocitadas.

Os resultados de tais estudos revelaram que as partículas foram prontamente reconhecidas pelas células sem a necessidade de opsonização das mesmas, o que vem a simplificar o processo de entrega do agente terapêutico. Após um período de incubação de 30 minutos as células fagocitaram as partículas o que pode ser visto através de microscopia eletrônica de varredura (Figura 1A). Já a localização preferencial dentro das células junto aos macrófagos foi visualizada através de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 1B).

Suporte Financeiro: CNPq e FAPEMIG



## SALES DE ONIO EN SISTEMAS FOTOINICIADORES DE TRES COMPONENTES PARA POLIMERIZACIÓN VINÍLICA

**María Lorena Gómez, Hernán A. Montejano y Carlos M. Previtali**

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina.

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

**Palabras clave:** Fotopolimerización, Sales de onio, Agregación

Los sistemas fotoiniciadores más comúnmente empleados en polimerización vinílica con luz visible, son aquellos donde los radicales activos son generados a partir de procesos bimoleculares que comprenden el estado excitado de un colorante o pigmento natural y un coiniciador que actúa como dador de electrones, generalmente una amina.

Recientemente ha sido demostrado que la eficiencia de tales sistemas fotoiniciadores puede incrementarse incorporando una *sal de onio* como tercer componente.

En este trabajo se presenta un estudio sobre el efecto de la adición de distintas sales de onio (*iodonio, sulfonio, arsonio y fosfonio*) al sistema fotoiniciador compuesto por *safranina* y *trietanolamina* para la polimerización de acrilamida en agua.

La velocidad de polimerización fue determinada por dilatometría, mientras que la caracterización fotofísica del sistema fotoiniciador se llevó a cabo a través de determinaciones de absorción, fluorescencia (estacionaria y resuelta en el tiempo) y láser flash fotólisis.

La magnitud de los cambios observados en la eficiencia de fotoiniciación, resulta ser altamente dependiente de la naturaleza de la sal de onio incorporada como tercer componente. Se observaron notables aumentos en la velocidad de polimerización al usar sales de difeniliodonio y trifenilsulfonio, mientras que las sales de tetrafenilarsonio y tetrafenilfosfonio produjeron efectos poco significativos.

Tanto los cambios observados en velocidades de polimerización cuanto en las propiedades fotofísicas del colorante, se hacen más notorios a concentraciones donde las soluciones presentan alta dispersión de luz (sin dejar de ser translúcidas).

Entre los argumentos propuestos aquí para explicar los resultados, se considera la formación de *agregados* de los cationes hidrofóbicos de las sales de onio, y su influencia en los mecanismos de reacción.

## EFFECTOS SUBLETALES DE LA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA EN LA MOVILIDAD DE COPÉPODOS DE AGUA DULCE

**Rodrigo J. Gonçalves<sup>1,2</sup> & E. Walter Helbling<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Estación de Fotobiología Playa Unión (EFPU)  
Playa Unión, Rawson, Argentina. E-mail: [rodrigo@efpu.org.ar](mailto:rodrigo@efpu.org.ar)

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

**Palabras clave:** Zooplancton, Movilidad, Radiación Ultravioleta.

La radiación ultravioleta (RUV, 280-400 nm) es un factor de estrés de gran importancia para el zooplancton en los primeros metros de agua. La movilidad (i.e., natación) está involucrada no sólo en la migración vertical y escape de predadores, sino en procesos a escala individual tales como alimentación, respiración y filtración. En este trabajo se investiga cómo afecta la RUV solar en la movilidad de zooplancton de agua dulce, utilizando la velocidad de natación para cuantificar un efecto subletal.

Se expusieron grupos de copépodos cyclopoideos de una laguna eutrófica tropical (Shantou, China; 23°N, 116°W) a la radiación natural y se midió la velocidad de natación a lo largo del período de exposición (i.e., 4 h) utilizando un sistema de video-filmación y un software analizador de imágenes. Los copépodos se expusieron a la radiación solar dentro de tubos de cuarzo bajo 3 tratamientos: PAB (280-700 nm), tubos de cuarzo sin cubrir; PA (320-700 nm), tubos de cuarzo recubiertos con filtro Mylar-D; y P (400-700 nm), tubos de cuarzo recubiertos con filtro Ultraphan 395.

Los copépodos que recibieron el total de la radiación (i.e., tratamiento PAB) mostraron un aumento inicial de la velocidad media de natación (con respecto al tiempo cero), y con relación a los individuos en los tratamientos PA y P, reflejando probablemente el estrés ocasionado por la RUV-B (280-320 nm). Sin embargo, esta velocidad disminuyó antes de llegar a la mitad del experimento, y ya no se recuperó en el transcurso de la exposición. Los copépodos en los tratamientos PA y P se comportaron de forma similar, teniendo pocos cambios en su velocidad de natación con respecto al tiempo inicial. Los resultados indican que la potencial recuperación de la movilidad inicial es función de la dosis recibida. Algunos experimentos previos realizados en la Patagonia (i.e., 43°S 65°W), también con cyclopodios, muestran una mayor tolerancia en términos de mortalidad. Esto reflejaría, por un lado, la adaptación de los copépodos tropicales de un hábitat altamente eutrófico (lo que les brinda gran protección con sólo un pequeño desplazamiento en la columna de agua) y por otro lado, la mayor resistencia de los copépodos patagónicos estudiados, que mostraron además una eficiente capacidad de fotorreparar el daño inducido por la exposición a la RUV. Financiado por U. de Shantou y CONICET (PIP N°457/98). Esta es la contribución N° 57 de la EFPU.

## EFFECTO DE OXÍGENO SINGULETE, GENERADO EN FASE GASEOSA, SOBRE LOS ISÓMEROS DEL ÁCIDO UROCÁNICO

David Guzmán C., Guillermina Tapia D y \*Eduardo Lissi G.

Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile. Email: [gtapia@ucv.cl](mailto:gtapia@ucv.cl)

\*Universidad de Santiago, Santiago, Chile. Email: [elissi@lauca.usach.cl](mailto:elissi@lauca.usach.cl)

**Palabras claves:** ácido urocánico; fotoisomerización; oxígeno singulete.

El ácido urocánico se forma en la queratina del estrato córneo a partir de la histidina. La irradiación UV provoca la isomerización del ácido urocánico desde la forma trans, a la que se le atribuye la función de filtro solar natural evitando el daño al ADN, en su isómero cis, que ha sido asociado a inmunosupresión. Los rayos UV-A inducen, además de inmunosupresión, envejecimiento prematuro de la piel y la formación de radicales libres que conducen a reacciones fototóxicas y fotoalérgicas (1). Al respecto, se ha estudiado la interacción del ácido urocánico con radicales hidroxilo y con oxígeno singulete (2,3).

En el presente trabajo se generó, por irradiación del compuesto trans, una mezcla de los isómeros. Esta mezcla fue sometida a la acción de oxígeno singulete generado en fase gas ( $0.4 \mu\text{M}/\text{seg}$ ) irradiando rosa de bengala inmovilizada sobre una placa ubicada a 1 mm de la solución de ácido urocánico ( $20 \mu\text{M}$ ) en tampón fosfato 10 mM, pH 7.4. Luego de 0, 1, 2 y 3 hs de irradiación se evalúa el consumo de cada isómero por HPLC (columna bondapack C18 con tampón fosfato 10 mM, pH 7.4/acetronitrilo (1:1), flujo 0.4 ml/min. La oxidación es ligeramente más rápida para el isómero trans. Este fotoconsumo es atribuible al oxígeno singulete dado que: i) aumenta notablemente en agua deuterada; ii) es evitado por azida de sodio; iii) no ocurre al invertir la placa con rosa de bengala (control),

**Agradecimientos:** Este trabajo ha sido financiado por FONDECYT (Proyecto 1030033)

### Bibliografía

1. Madison, K. (2003) Barrier function of the skin. *J. Invest. Dermatol.* 121: 231-241
2. Termorshuizen, F. et al. (2002) A review of studies on the effects of UV irradiation on the resistance to infections. *Intern. Immunopharmacol.* 2: 263-275.
3. Trautinger, F. (2001) Mechanisms of photodamage of the skin. *Clinical and Experim. Dermatol.* 26: 573-577.

## SUPERVIVENCIA, ACUMULACIÓN DE CPD's Y PRODUCCIÓN DE PIGMENTOS EN BACTERIAS AISLADAS DE AMBIENTES ANDINOS CON ALTA EXPOSICION A RADIACIÓN UV (RUV)

Heredia J.<sup>2,1</sup>, Fernandez Zenoff V<sup>2,3</sup> y Farías M. E.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Tucumán

<sup>2</sup> Planta Piloto de Procesos Microbiológicos e Industriales (PROIMI). Av. Belgrano y Pje. Caseros, (4000) San Miguel de Tucumán, Tucumán. E-mail: mefarías2001@yahoo.com.ar

<sup>3</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

**Palabras clave:** Bacterias resistentes a RUV, CPD's, RUV.

La Puna y la cordillera de los Andes del Norte Argentino poseen un amplio sistema de lagunas, humedales y salares ubicados a una altura entre 3.800 y 4800 m snm; estas aguas salobres, con una profundidad media de 90 cm, están sometidas a condiciones extremas radiación ultravioleta (RUV). El objetivo de este trabajo es el estudio de los potenciales mecanismos de resistencia a RUV de bacterias aisladas de estos ambientes extremos. En este trabajo se presentan datos de bacterias aisladas de la Laguna Pozuelos (3680 m snm) y que fueron expuestas en laboratorio a RUV-B (280-320 nm) (Modelo 09815-06, Cole-Parmer Instruments Company, Chicago, Illinois) a una temperatura de 4°C. Se seleccionaron las cepas (MF10, MF17, MF19, MF42, MF7) más resistentes y se determinó su filogenia en base a la secuencia del DNA del RNA ribosomal 16S. Se determinó la fracción de supervivencia, la acumulación de CPD's (Cyclobutane Pyrimidine Dimers) y la producción de pigmentos en función del tiempo de exposición a RUV-B. Las bacterias más resistentes fueron *Pseudomona sp.* MF10, *Artrobacter* MF17, *Enterococcus caseliflames* MF19, *Serratia sp* MF42 y *Cytophaga* MF7. Algunas secuencias (publicadas en base de datos internacional Gene Bank (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov>)) demostraron ser completamente nuevas para la filogenia descripta. Se observó en particular, que las especies coloreadas (*Pseudomona sp.* MF10 y *Serratia sp* MF42) tenían una mayor resistencia a la RUV-B que las especies transparentes. Por ejemplo: luego de recibir una irradiancia de 1,66 mW cm<sup>-2</sup> *Pseudomonas sp* MF2 y *Delftia sp* MF13 tuvieron una disminución significativa en su supervivencia (80-90%) con respecto a muestras no expuestas (control). Sin embargo, en las especies más resistentes no se observaron diferencia en la supervivencia. El siguiente paso es determinar si la presencia de pigmentos en la cepa resistente otorga resistencia a la bacteria actuando como filtro solar o como antioxidante.

**THE EFFECT OF UV RADIATION ON BACTERIAL SECONDARY PRODUCTION  
IN A HIGHLY PRODUCTIVE SYSTEM  
(CENTRAL-SOUTH CHILE)**

**Klaudia L. Hernández<sup>1,2</sup>, Renato A. Quiñones<sup>1</sup> and Giovanni Daneri<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Center for Oceanographic Research in the Eastern South Pacific (COPAS-FONDAP)

<sup>2</sup>Oceanography Department, Faculty Natural and Biological Sciences, University of Concepción, Concepción, Chile. E-mail: [khernan@udec.cl](mailto:khernan@udec.cl)

<sup>3</sup>Center for Sciences and Applied Ecology (CEA), University del Mar, Valp., Chile.

**Key words:** Bacterial secondary production, Humboldt Current, UV effects

Pelagic bacteria plays an important biogeochemical role in the marine food web of the Humboldt Current System (HCS) off Chile. Here, we studied the effect of solar radiation on bacterial secondary production (BSP) in natural bacterioplankton assemblages off Concepción (36° S) during summer and autumn (January-April, 2004). BSP was estimated by <sup>14</sup>C-leucine uptake. Six short-term experiments (4-23 h) were conducted, using the following selective radiation filters: PAR Radiation 700–400 nm (URUV farblos 395 nm) and UV-A Radiation 400–320 nm (Schott PR Montagefolie 320 nm). Surface (0.5 m) and deep water samples (80 m) were collected in Coliumo Bay and on the continental shelf off Concepción, respectively. The samples were then distributed in UV transparent acrylic bottles and incubated exposed to natural radiation levels in a circulating water system at 19±3 °C. After the exposure period, surface waters presented a BSP ranging between 0.01 and 1 µg C L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, while the BSP from 80 m varied between 0,00012 and 0,005 µg C L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. The BSP from surface waters increased when exposed to UVA, and although the BSP also presented changes when incubated under PAR and full light, the responses were more complex. In contrast, the leucine uptake by the bacterioplankton from 80 m was inhibited (12-95%) by the solar exposure to the different treatments after 5 hours of exposure. Our results suggest that the bacterioplankton from central-south Chile is highly sensitive to short term exposures to surface solar radiation. Further research is needed on the adaptation mechanisms to solar radiation of the communities inhabiting this zone.

PHOTOLYSIS OF ASYMMETRIC DIAZENES. FROM SOLID STATE TO  
SUPERCRITICAL FLUIDS: A CAGE EFFECT STUDY

Pablo A. Hoijemberg<sup>a</sup>, Steve Karlen<sup>b</sup>, Diana E. Wetzler<sup>a</sup>, Carlos Sanrame<sup>b</sup>, Miguel A.  
García-Garibay<sup>b</sup>, M. Laura Japas<sup>c</sup>, Pedro F. Aramendía<sup>a</sup>

<sup>a</sup>INQUIMAE-Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física,  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

<sup>b</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, University of California Los Angeles

<sup>c</sup>UAQ, CAC, Comisión Nacional de Energía Atómica

e-mail: pablo@qi.fcen.uba.ar

**Keywords:** cage effect, diazenes, photolysis, solid state, supercritical fluids

The aim of the project is the study of the 'cage effect' in radical reactions that initiate photochemically from the singlet state. The experiments, performed in reaction media that span from low density supercritical fluids to high density matrices, i.e. solids, will show how the environment influences the fate of the reaction products and will also let us obtain structural and dynamic information of the systems under study. Photolysis of asymmetric diazenes provides an efficient and irreversible way to produce a pair of geminate radicals from the first singlet excited state. The precursor (1-Biphenyl-4-yl-1-methyl-ethyl)-tert-butyl-diazene and its expected photolysis products have been synthesized. The compound meets the basic requirements: adequate solubility in near critical CO<sub>2</sub>, thermal stability, high melting point, and absorption of UV light exclusively. The recombination inside the solvent cage with respect to escape and diffusion recombination in this type of experiments is evaluated by the distribution of reaction products. Disproportionation products are observed, mainly at low temperature (-75°C) photolysis in the solid state. The comparison of behavior in supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) and in an inert compressed gas (argon or nitrogen) will let us appreciate the real difference between the plain effect of pressure (through its normal effect on density and viscosity) and the critical phenomenon. The photolysis at high pressure is carried out in a thermostated stainless steel cell with two sapphire windows, connections for reactant load and purge, a capacitive pressure transducer and a thermistor. A low-pressure mercury lamp is used for photolysis. After irradiation time at a temperature near 35°C (for scCO<sub>2</sub> and inert gases), distillation of the mixture and collection on hexane for further injection in HPLC is performed to evaluate the distribution of the products. Solid photolysis over a wide temperature range has been conducted. Computational calculations aid in the analysis and understanding of the initial steps of the reaction.

**ELECTRONIC ENERGY TRANSFER BETWEEN POLY (9,9-DIEXYLFLUORENE)  
AND MEH-PPV****Hueder Paulo M. de Oliveira, Rafael F. Cossello and Teresa D. Z. Atvars**Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, Campinas, 13084-971, SP, Brasil,  
e-mail: hueder@pcserver.igm.unicamp.br**Keywords:** Poly (9,9-diexylfluorene), MEH-PPV, electronic energy transfer.

Conjugated polymers such as poly(fluorene) (PF) poly(vinylene phenylene) as well as their derivatives form classes of photo and electroluminescent materials with potential applications as Organic Polymeric Light Emitting Devices (OPLEDs). Combination of polymers (or dyes) emitting in different spectral range are interesting systems for fabrication of white emitting OPLED. The efficiency of the LED is controlled by the material morphology, which can be studied by several techniques. Here we employed the kinetics of energy transfer (ET) between two fluorescent conjugated polymers (poly(9,9'-dihexylfluorene-2,2'-diyl) (blue emission) and poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) (red emission) as an efficient tool to investigate their interactions in solvents at a molecular level. Solvents strongly interfere with the solid state morphology of conjugated polymers with is well known as memory effect. Good solvents for MEH-PPV such as chloroform, toluene and THF increase the efficiency of the ET processes with is in agreement with the extended conformation of the polymer chains allowing the approximation of both polymers. However, in chloroform the fluorescence spectrum of MEH-PPV is broader demonstrating that the preferential interaction with the lateral groups, already reported, leads to a larger conformational disorder. On contrary, the ET processes in ethyl acetate solution (a poor solvent) is completely inefficient which demonstrate that the chains adopted a coil conformation, the interpenetration between both polymers is not allowed and the energy transfer is suppressed. Because the solid state emission is controlled by the film morphology and because this morphology is defined by the solvent ability (and also by the processing methodology) we can speculate that films prepared from ethyl acetate solutions will present a superposed emission (disregarding the trivial energy transfer process) while films prepared from solutions in good solvents will have the poly(fluorene) emission strongly quenched.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** FAPESP, MCT/PADCT/IMMP and CNPq for financial support and fellowships.



**ABSORPTION SPECTRA AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF  
POLY (9,9'-DIHEXYLFLUORENE 2,2 IIL)****Hueder Paulo M. de Oliveira<sup>1</sup> Kathia Maria Honório<sup>2</sup>, Albérico Borges F. da Silva<sup>2</sup> and  
Teresa D. Z. Atvars<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, Campinas, 13084-971, SP, Brasil,  
e-mail: [hueder@pcserver.iqm.unicamp.br](mailto:hueder@pcserver.iqm.unicamp.br);

<sup>2</sup> Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, São Carlos,  
13560-970, SP, Brasil.

**Keywords:** Poly(fluorene)s, Quantum chemistry, absorption spectra, conjugation length.

The absorption and emission of conjugated polymers depends on several parameters, including some intrinsic properties and some extrinsic properties (chain-medium interactions). In particular one intrinsic parameter is the conjugation length that controls the gap energy. This conjugation length can be estimated by quantum mechanical calculations. In this work we calculate the critical conjugation length of one poly(fluorene) derivative (poly (9,9'-dihexylfluorene 2,2 iil)) using a semi-empirical method starting with a the monomer unit and achieving a oligomeric chain with mers from 1 (n1) to 8 (n8) units. The energies of the HOMO and LUMO orbitals were calculated and from their difference the gap energy is estimated. The calculated absorption spectrum changes to lower energy with the increase of the number of mers from n1 to n6. No further spectral shifts has been observed for longer chain indicating that this is the critical conjugation length. Theoretical and experimental absorption spectra are in good agreement. Analysis of the charge distribution demonstrated that larger changes takes place at the central part of the polymer chain. The calculated dipole moments strongly depends of the molecular size: the dipole moment increase when the compound presents odd numbers of mers from n1, n3 to n5 and decreases for the compound n7. Dipole moments of compounds with even number of mers also increase from n2 to n4 and then starting decrease for n6 and n8. Larger dipole moment has been observed for n5. This behavior suggests that the polymer chain undergoes a helicoidal conformation around of the back-bone, in agreement with the liquid crystal structure observed for several poly(fluorene)s.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** FAPESP, MCT/PADCT/IMMP and CNPq for financial support and fellowships.

## ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PERCLOROETILENO EN FASE GAS SOBRE $\text{TiO}_2$ , SOPORTADO EN VIDRIO DE BOROSILICATO

**Gustavo Imoberdorf, Horacio Irazoqui, Alberto Cassano, Orlando Alfano**

INTEC (Universidad Nacional del Litoral y CONICET)  
Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina  
Fax: +54-342-455 9185 e-mail: alfano@intec.unl.edu.ar

**Palabras clave:** Fotocatalisis, modelo cinético, percloroetileno.

Muchos compuestos orgánicos volátiles clorados tales como el tetracloroetileno (PCE) se utilizan industrialmente como solventes en operaciones de limpieza en seco, y desengrasado de metales. Estos compuestos son tóxicos, cancerígenos y altamente persistentes en el medio ambiente. Una alternativa eficaz para su eliminación es mediante fotorreactores que utilizan  $\text{TiO}_2$  como catalizador.

En este trabajo se determinó la cinética intrínseca de la degradación fotocatalítica del PCE a partir del mecanismo de reacción, la absorción de energía radiante en la superficie del fotocatalizador y resultados experimentales de velocidad de reacción.

Se construyó un reactor para evaluar la actividad fotocatalítica de una placa plana de vidrio de borosilicato con ambas caras recubiertas por una delgada capa de  $\text{TiO}_2$ , obtenida utilizando una técnica sol-gel. Este dispositivo permitió modificar las siguientes variables de operación: concentración de PCE, humedad, y radiación

Sobre la base de un mecanismo de reacción que comienza con la generación del par hueco/electrón en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , posterior ataque del radical OH al PCE, propagación de la reacción por un mecanismo radicalario producido por el ataque del cloro radical al doble enlace del PCE, se llegó a una expresión simplificada de la cinética. Por otro lado, se desarrolló un modelo para determinar la velocidad superficial de absorción de fotones de la película fotocatalítica, donde se consideró la emisión de cada lámpara y la atenuación producida por los medios por la que atraviesa. Se estimaron los parámetros cinéticos con los resultados experimentales y el modelo cinético propuesto, aplicando un método de regresión no lineal.

Los resultados obtenidos muestran: 1) cinética de primer orden respecto a la concentración de PCE, 2) cinética de primer orden respecto a la absorción de fotones y 3) absorción competitiva por los sitios con respecto a la humedad.

NON-CHROMOPHORIC LIGAND-DEPENDENT CHANGE OF THE  
 LOWEST-EXCITED STATE CHARACTER FROM MLCT TO MC FOR  
 $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{-apyoxa})]^{2+}$

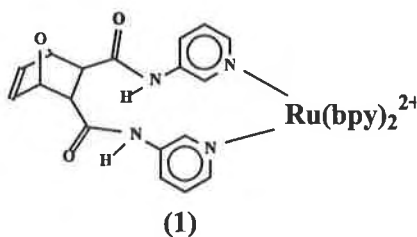
Simone D. Inglez, Rose M. Carlos, Benedito S. Lima Neto

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590,  
 São Carlos, SP, Brazil. E-mail: benedito@iqsc.usp.br

**Keywords:**  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{-apyoxa})]^{2+}$ , MC luminescence, Metal-monomer.

The photochemical aspects of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  chemistry are being increasingly recognized and appreciated in connection with supramolecular chemistry. The low-lying MLCT excited states of the ion  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  may act as efficient photosensitizers for intra and inter molecular energy and electron transfer processes. Extensive studies on  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  show that in addition to the manifold of MLCT states, a low-lying Ru-localized MC excited state exists, which accounts for the observed photosubstitutional chemistry of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]^{2+}$ . In order to find out how variations in non chromophoric ligands affect both the MLCT and MC excited states, which may be used to fine tune their photochemistry, attention has been given to the photochemical and photophysical properties of a new  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]^{2+}$  with L = oxanorbornene derivates for the amide with 3-aminopyridine (1). The novel derivative monomer undergoes metatheses polymerization resulting in a metallo-polymer. In addition to ligand localized absorption bands ( $< 300 \text{ nm}$ ), the electronic spectrum of 1 is dominated by intense bands assigned as MC and MLCT ( $d_{\pi}\text{-bpy}$ ) transitions. Irradiation of dichloromethane solution with UV-vis light (330, 410, 520 nm) labilizes 3-apyoxa, i.e.,  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{-apyoxa})]^{2+} \xrightarrow{h\nu} \text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2] + 3\text{-apyoxa}$ ,  $\phi = 0.16$ . While at room temperature ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) compound 1 displays a broad structureless emission band at 630 nm which probably corresponds to a MC emission, at 77 K in deoxygenated ETOH:MeOH (4:1) solution two fine structures are observed with  $\Delta E = 1,500 \text{ cm}^{-1}$ , typical for MLCT excited states with bipyridine as the chromophoric ligand. These results indicates that the MLCT and MC states are in thermal equilibrium in 1; while at room temperature the MC is predominantly populated, at low temperature MLCT is populated. Apparently, the effect of the 3-apyoxa ligand compared to that of a third bpy is to destabilize the MLCT state to a far greater extent than the MC state at room temperature.

CAPES, FAPESP, CNPq



## ELECTRONIC ENERGY TRANSFER IN SCATTERING MEDIA

Analia Iriel and Enrique San Román

INQUIMAE / DQIAYQF, FCEyN, UBA. Ciudad Universitaria, Pabellón II, C1428EHA Buenos Aires, Argentina. E-mail: ariel@qi.fcen.uba.ar

**Keywords:** particles, light scattering, energy transfer

In materials composed by dyes attached to solid particles at high local concentrations, corresponding to dye-to-dye mean distances as small as 10 Å, energy transfer can occur both by a radiative and a non-radiative, dipolar mechanism. The radiative mechanism, operating at long distances, can be accounted for by modeling, so as to reveal the importance of dipolar energy transfer. In the present study, 3-sulfonamidopropionic acid, succinimidyl ester (Dapoxyl®),  $\lambda_{\text{abs}} = 388$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 554$  nm) is used as the donor (D), to transfer its excitation energy to 5-(and-6)-carboxynaphthofluorescein ( $\lambda_{\text{abs}} = 625$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 680$  nm), acting as the acceptor (A), on the surface of microgranular cellulose particles (mean size  $\approx 20$   $\mu\text{m}$ ). Considering that the overlap between emission and absorption spectra is negligible for D, extension of models for energy transfer in light scattering media developed in our laboratory<sup>1,2</sup> yields following expression for the overall emission spectrum:

$$I_0(1 - R_t) \int \left[ \alpha_{0D} \Phi_D (1 - e) f_D + \frac{(\alpha_{0A} + (\alpha_{0D} (1 - e) \Phi_D P_{DA} + e)) \Phi_A f_A}{1 - \Phi_A (1 - P_{AA})} \right] \gamma d\lambda$$

where  $\alpha_{0i}$  is the fraction of light absorbed by each species,  $\Phi_i$  their fluorescence quantum yields,  $f_i$  their fluorescence spectra,  $I_0$  the excitation intensity,  $R_t$  the total reflectance of the sample,  $\gamma$  is a correction factor depending exclusively on remission functions and  $P_{ij}$  are overlap integrals. In the above expression,  $e$  is the efficiency of dipolar energy transfer, which may be readily calculated, as all remaining parameters in the above expression can be accessed experimentally.

Pure and mixed samples ranging from  $2 \times 10^{-8}$  to  $2 \times 10^{-6}$  mol D or A / g cellulose were studied. Both D and A have the same remission function spectra in pure and mixed samples and the emission spectra obtained for the mixtures are linear combinations of those of the pure components. From the last spectra, we were able to calculate dipolar energy transfer efficiencies ranging from zero at low acceptor concentrations to more than 50 % as concentration increases.

<sup>1</sup> M.G. Lagorio, L.E. Dicelio, M.I. Litter, E. San Román, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1998, **94**, 419-425

<sup>2</sup> H. Rodríguez, M.G. Lagorio, E. San Román, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, in press

**ESTIMATE OF QUANTUM YIELD OF SINGLET OXYGEN GENERATION AND  
PHOTODYNAMIC ACTIVITY of ZINC PHTHALOCYANINE IN DIFFERENT  
MEDIA**

**Daniela R. Koshiyama, Susana K. Ferreira, Thiago P. Xavier, Carlos A. Oliveira,  
Antonio E. H. Machado**

Universidade Federal de Uberlândia – Instituto de Química/Laboratório de Fotoquímica  
P.O. Box 593; CEP 38400-902 Uberlândia – MG – Brazil (aeduardo@ufu.br).

**Keywords:** Zinc phthalocyanine, singlet oxygen, photodynamic activity

In the present work, the quantum yield of singlet oxygen generation ( $\Phi_{\Delta}$ ) and the photodynamic activity of zinc phthalocyanine (ZnPc) were estimated in different media. Additionally the quenching of the photodynamic activity by  $\beta$ -carotene was estimated. In all essays the compounds 1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF) or uric acid were used as oxidizable substrate. The solutions were irradiated using a 1 mW He/Ne (632.8 nm) Laser, and the degradation of the oxidizable substrates was followed photometrically. Methylene blue in ethanol ( $\Phi_{\Delta}=0.52$ ) was the standard in the measures

Medium	$\Phi_{\Delta}$	P.A., m <sup>2</sup> /J	$\Phi_T$	$\lambda_{abs}$ , nm	$\lambda_{em}$ , nm	$\Phi_{ST}$
Dimethylsulfoxide	0.64 ± 0.06	34 ± 1	0.069	672	675	0.931
Ethanol	0.46 ± 0.01	79 ± 2	0.086	665	668	0.914
SDS/PBS	0.25 ± 0.02	42 ± 2	0.092	675	679	0.908
Epikuron/Cholesterol/PBS	0.11 ± 0.03	5 ± 1	0.004	674	674	0.996

of  $\Phi_{\Delta}$ , done using a steady state methodology. The photodynamic activity (P.A.) was estimated using an adaptation of a methodology proposed by Fischer and coworkers.

Although the value of  $\Phi_{\Delta}$ , estimated in dimethylsulfoxide and ethanol, agree with the proposed in the literature, we estimated as being 0.40 in dimethylsulfoxide, using time-resolved measurements. These values of  $\Phi_{\Delta}$  furnished by the steady-state method can be majorated, since that is not possible, in principle, to isolate the component related to the sensitization of electron transfer reactions. The values of P.A. in almost all media agree with the expected, considering the usually high molar absorptivity of the Q band of ZnPc. The exception, in Epikuron/Cholesterol/PBS, must be due to the probable interaction between ZnPc and cholesterol in the liposome. However, this does not affect its effectiveness on tumor cells since the liposome is only a drug delivery system. The singlet oxygen quenching constant ( $k_q$ ) due to  $\beta$ -carotene agrees with the currently accepted (between  $10^9$  and  $10^{11}$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>).

**ACKNOWLEDGEMENTS:** CNPq, CAPES and FAPEMIG.

**ESTUDIO CINETICO DE LA INACTIVACION DE *ESCHERICHIA COLI*  
UTILIZANDO RADIACION UV-C**

**Marisol D. Labas, Rodolfo J. Brandi, Carlos A. Martín y Alberto E. Cassano**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)  
Universidad Nacional del Litoral-CONICET  
Guemes 3450 (3000) Santa Fe, Argentina  
Email: acassano@ceride.gov.ar

**Palabras clave:** Inactivación, Desinfección, UV, *Escherichia coli*, Cinética

La posibilidad de utilizar radiación UV-C, conocida como germicida, para la inactivación de microorganismos patógenos es reconocida desde hace años. Una de las aplicaciones de mayor potencialidad es reemplazando a los derivados del cloro en la desinfección de efluentes, agua para consumo o de procesos, evitando los problemas generados por los llamados sub productos de la desinfección (DBP's).

Desde el punto de vista clásico de la ingeniería de reactores, es necesario contar con la correspondiente expresión cinética de tipo intrínseco del proceso para cualquier intento de modelado, simulación u optimización del reactor de desinfección. Pero además, al tratarse de una "reacción" activada por la radiación, es necesario conocer las distribuciones de la energía "disponible" y de la energía "absorbida" por el medio reaccionante, toda vez que esta última debe formar parte de la expresión cinética. Sólo de esta manera se pueden realizar estudios cinéticos cuyos resultados sean válidos para el modelado de otras configuraciones reactor/lámpara. La inexistencia de este tipo de expresiones cinéticas es una de las razones por las cuales, todavía, las aplicaciones del proceso son a escala piloto o en pequeñas plantas.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio cinético de la inactivación de un contaminante modelo (*Escherichia coli*) en un reactor de tipo batch dentro de un sistema de reciclo, e iluminado con lámparas germicidas (253.7 nm). La metodología utilizada incluye: i) el desarrollo de un modelo cinético partiendo del de "eventos en serie", ii) la caracterización óptica del medio reaccionante, iii) la formulación de los balances de materia y energía radiante para el dispositivo experimental, iv) el desarrollo de corridas experimentales de acuerdo a un diseño previo, v) la resolución numérica (simulación) de los balances, acoplados por medio de la velocidad de absorción de energía radiante y vi) la optimización y cálculo de los parámetros cinéticos comparando iterativamente los resultados de (v) con los resultados de laboratorio (i.e.,  $C_{Escherichia}^{Modelo}(t)$  vs.  $C_{Escherichia}^{Experimental}(t)$ ) obtenidos utilizando distintas condiciones experimentales (campo radiante, concentración inicial de bacterias).

**PHOTOREDOX REACTIVITY OF THE *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(NO)(BPA)] COMPLEX TOWARD NITRIC OXIDE RELEASE****Maurício Lanznaster<sup>1</sup>, Rose M. Carlos<sup>1</sup>, Gustavo Von Poelhsitz<sup>1</sup>, Miguel G. Neumann<sup>2</sup>, Alzir A. Batista<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>UFSCar Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.  
E-mail: [daab@dq.ufscar.br](mailto:daab@dq.ufscar.br)

<sup>2</sup>USP-IQSC Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

**Key words:** Nitric oxide release, ruthenium(II) complexes, photoredox

Nitric oxide has been broadly established as having important roles in mammalian biology as a bioregulatory molecule and as a toxic agent produced in immune response to pathogen invasion. Furthermore, numerous disease states have been coupled to the over- and under- production of NO. With this motivation, we are using photochemistry to provide the signal for labilization of NO from Ru(II) metal complexes, since this technique would allow targeting specific tissues within an organism. In this context, the photochemical behavior of *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(BPA)(NO)] (**1**), BPA = [2-hidroxybenzyl]-[2-pyridylmethyl]amine, is described. The aqueous solution UV-vis spectrum of (**1**) is dominated by intense ( $\epsilon \sim 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) absorption bands at  $\lambda_{\text{max}} = 392$  and  $\lambda_{\text{max}} = 350$  nm attributed to d-d and MLCT transitions and the IR spectrum shows a NO stretch at  $\nu_{\text{NO}} = 1857 \text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). When a solution of (**1**) in aqueous solution (pH 7.0 phosphate buffer) was irradiated with 350 nm light, a new species was formed with UV-vis bands at 359 nm and 600 nm (isosbestic point at 450 nm). The broad band at 600 nm is assigned as a ligand (phenoxo) to metal Ru(III) charge transfer transition. The spectral changes observed during the photolysis were independent of the excitation energy (313, 350, 450 nm), solvent (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, H<sub>2</sub>O) and light intensity (10<sup>-9</sup>, 10<sup>-10</sup> einstein/s). Photolysis accompanied by IR spectroscopy showed disappearance of the  $\nu_{\text{NO}}$  band consistent with NO photodissociation. In accord to these results controlled nitric oxide release was confirmed by carrying out similar photolysis in aerated solution in the presence of a NO specific electrode sensor. Thus, this compound has many qualities desirable for the biological delivery of NO to biological targets including water solubility and stability to biological conditions, strong absorption bands in the visible region, and are photolabile toward NO release at longer irradiation wavelength.

Acknowledgments: CAPES, FAPESP and CNPq

REACTIONS OF SINGLET MOLECULAR OXYGEN,  $O_2(^1\Delta_g)$ , WITH THE CINCHONINE AND CINCHONIDINE ALKALOIDS. EFFECT OF ABSOLUTE CONFIGURATION ON TOTAL RATE CONSTANT SOLVENT DEPENDENCE

Else Lemp, Manuel Curitol and Antonio L. Zanocco.

Laboratorio de Cinética y Fotoquímica, Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.  
azanocco@ciq.uchile.cl

**Keywords :** Singlet Oxygen, Antimalarial Drugs, Solvent Effect.

Time resolved detection of  $O_2(^1\Delta_g)$  and steady-state methods were employed to measure total reaction rate constant,  $k_T$ , for the reaction between singlet oxygen and the *Cinchone* tree alkaloids cinchonidine and cinchonine in several solvents. In most of the employed solvents,  $k_T$  values closed to  $10^7 M^{-1} s^{-1}$ , indicating that these compounds are good singlet oxygen quenchers. The reactive rate constants are smaller than  $10^4 M^{-1} s^{-1}$ , implying that quenching is essentially a physical process. The analysis of solvent effect on  $k_T$  by using LSER solvatochromic equations indicates that singlet oxygen deactivation by these drugs is accelerated in solvents with large  $\pi^*$  and  $\beta$  values, being inhibited by hydrogen bond donors solvents. This result supports the formation of an exciplex intermediate, with charge transfer character, from the singlet oxygen electrophilic attack on the nitrogen quinuclidine moiety. This mechanism, also has been proposed for tertiary amine reactions with singlet oxygen, which are largely governed by physical quenching. Cinchonidine is more reactive than cinchonine although reactivity differences are small and only in a few solvents  $k_T$  values of the former are about twice than those cinchonine. The gas-phase DFT optimized structures shown that the most probable orientation for singlet oxygen attack in cinchonidine is compatible with an exciplex in which is feasibly an intra-complex stabilizing interaction between the most negative terminal oxygen atom and the hydroxyl substituent on the C(9) of the cinchonidine. In that case, the presence of the hydroxyl substituent on C(9) opens a geometrically favorable stabilizing path that restricts the exciplex-HBD solvent interactions, diminishing the  $k_T$  dependence on  $\beta$  solvatochromic parameter. For cinchonine, electrophilic attack of singlet oxygen most probably proceeds on the quinuclidine nitrogen by the opposite side to which the hydroxyl group is attached at C(9), preventing eventual intra-exciplex stabilizing interactions between this substituent and the non-bonded oxygen of the peritron.

The financial support from FONDECYT (grant 1011027) is gratefully acknowledged.



**COMPUESTOS POLIPIRIDIL CARBONILOS DE Re(I) COORDINADOS A POLIVINILPIRIDINA. PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE COMPLEJOS  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{L}(\text{VP})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  Y  $[(\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{L})_n(\text{PVP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$**

**Luis Lemus, Liliana Farías, Jorge Villari, Alex Mena, Juan Guerrero**

Facultad de Química y Biología. Universidad de Santiago de Chile. Casilla 40 correo 33 Santiago, Chile.  
e-mail: [luis.lemusc@usach.cl](mailto:luis.lemusc@usach.cl)

**Palabras clave:** Renio (I), poli-4-vinilpiridina, biquinolina.

La alta concentración de estados excitados de TCML causada por la cercanía de los cromóforos en polímeros que coordinan fragmentos del tipo  $-\text{[Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{L}]^+$  (L=ligando polipiridínico), en relación a la mostrada por soluciones de complejos monometálicos con este fragmento, determina diferencias entre sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas.

En este trabajo se informa la preparación de dos series de cuatro compuestos de coordinación de formulación  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{L})(\text{VP})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ , y  $[(\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{L}))_n(\text{PVP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$ , donde L corresponde a ligandos derivados de la 2,2'-biquinolina, VP=4-vinilpiridina y PVP=poli-4-vinilpiridina. Estos fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de FTIR, RMN- $^1\text{H}$ , UV-vis y por VC.

La banda de absorción de la TCML de la serie polimetálica presenta un desplazamiento a menor energía en comparación con la serie monometálica, para un mismo ligando L. Al comparar las posiciones de las bandas IL (biqui) y de TCML en función de las variaciones de los ligandos biquinolínicos, se observa que ambas transiciones se desplazan a menor energía a medida que disminuye el grado de torsión del ligando en el complejo.

La aplicación de estos complejos como fotosensibilizadores en reacciones de polimerización de acrilamida muestra diferencias en la actividad de los complejos poliméricos en relación con los complejos monoméricos.

## VUV PHOTOCHEMICALLY INITIATED MODIFICATION OF SURFACES: CHEMICAL AND MORPHOLOGICAL CHANGES

**Juan López-Gejo<sup>1</sup>, Hartmut Glieman<sup>2</sup>, Thomas Schimmel<sup>2</sup> and André M. Braun<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Germany  
E-mail: JuanL.Gejo@umt.uni-karlsruhe.de

<sup>2</sup>Institut für Nanotechnologie (INT), Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Germany

**Key word:** Modification of surfaces, Vacuum ultraviolet, Microstructure printing.

The photochemically initiated oxidation of polystyrene films was investigated in the presence of water vapour and molecular oxygen by means of VUV radiation ( $\text{Xe}_2^*$ -excimer,  $\lambda_{\text{exc}}$ : 172 nm). The photolyses of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$  molecules yield hydroxyl ( $\text{HO}\cdot$ ) and hydroperoxyl ( $\text{HO}_2\cdot$ ) radicals and atomic oxygen which in turn lead to the formation of hydroxyl and, subsequently, to carbonyl groups on the surface of the polymer film. However, nanoscale structurization of the polymer surfaces is evidence for an interaction of molecular oxygen with excited states of the polymer.

The functionalization was identified and quantified by FTIR spectroscopy, and morphological changes were studied by means of Atomic Force Microscopy (AFM). Preliminary studies of the fluorescence of the oxidized surface are also reported.

Surface oxidation in function of irradiation time and distance between sample and source of radiation showed that the concentrations of hydroxyl and carbonyl groups on the surface increased during the first 3 to 4 min of irradiation to reach limit values. As expected, the rate of oxidation diminished with increasing distance between the source of radiation and the target film.

The results confirm the use of a  $\text{Xe}_2^*$ -excimer radiation source as a valuable alternative to laser or plasma induced processes for the oxidation and surface modification of polymer materials. Non-coherent excimer source avoids the use of vacuum as required for plasma treatment and overcomes limitations of the size of the irradiated surface as encountered with lasers.  $\text{Xe}_2^*$ -excimer sources may be used for a macroscopically homogeneous oxidation of relatively large surfaces under room temperature and normal atmospheric pressure, hence, reducing substantially the costs of such surface treatments.

Microstructures were produced by placing a mask between the source of radiation and the target surface. Preliminary results show resolutions on the sub-micrometric scale without the use of any optical components. The highly space-resolved oxidative degradation of the polymer surface is of great importance for a more detailed mechanistic discussion of the manifold of oxidation steps involved as well as of the rate of diffusion of radical sites created on the polymer surface.

**OXIDACIÓN FOTOSENSIBILIZADA DE NUCLEÓTIDOS POR PTERINA**

**Carolina Lorente<sup>1</sup>, Andrés H. Thomas<sup>2</sup>, Franco M. Cabrerizo<sup>2</sup>, M. Laura Dántola<sup>2</sup>,  
Gabriela Petroselli<sup>2</sup>, Alberto L. Capparelli<sup>2</sup> y Rosa Erra-Balsells<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Programa Centro De Investigación De Hidratos De Carbono (CHIDECAR), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina. \*E-mail: clorente@inifta.unlp.edu.ar

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

**Palabras clave:** pterina, fotosensibilización, nucleótidos.

En la literatura podemos encontrar numerosos estudios sobre los cambios químicos que se producen sobre nucleótidos y ADN por acción directa de luz UV de longitudes de onda menores a 320 nm. Sin embargo, la luz UV de mayor longitud de onda o luz UV-A (320-380 nm), también es dañina para estas moléculas, a pesar de que no es absorbida por ellas. Esto sugiere que el daño sobre los nucleótidos y moléculas de ADN es ocasionado en reacciones de fotosensibilización.

Las pterinas son una familia de moléculas heterocíclicas que se encuentran presentes en numerosos sistemas biológicos. Participan en importantes funciones biológicas, a pesar de encontrarse en muy pequeñas cantidades. Se ha sugerido y, en algunos casos, demostrado que participan en procesos fotobiológicos. Absorben luz de tipo UV-A. En éste trabajo se reporta un estudio de degradación fotoinducida por pterina de nucleótidos con luz UV-A.

Se realizaron estudios con tres nucleótidos diferentes: 2-desoxiguanosina-5'-monofosfato, 2-desoxiadenosina-5'-monofosfato y 2-desoxicitosina-5'-monofosfato (GMP, AMP y CMP, respectivamente). Ninguna de éstas moléculas absorben luz UV-A y, por lo tanto, no reaccionan al ser irradiadas con luz de 350 nm cuando se encuentran solas en solución. En cambio, si en dicha solución se encuentra presente pterina los nucleótidos reaccionan rápidamente al ser irradiados por luz UV-A.

En esta comunicación, se reportan cambios espectroscópicos de las soluciones acuosas de pterina y nucleótidos que son irradiadas con luz de longitud de onda de 350 nm a diferentes pH. También se reportan los resultados de análisis cromatográficos (TLC y HPLC). En todos los casos se observan diferencias en soluciones aireadas y libres de oxígeno. También se informa la producción de agua oxigenada.

Se observa que los tres nucleótidos reaccionan en forma diferente: GMP reacciona tanto en medio ácido como en medio alcalino; AMP sólo reacciona en medio ácido; por el contrario la CMP no reacciona en ninguno de los dos medios.

## PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF PHENOL, 2,4-DCF AND 2,4-D IN AQUEOUS SALINE MIXTURES

**Airton J. Luna<sup>1</sup>, Osvaldo Chiavone Filho<sup>3</sup>, Frank Quina<sup>2</sup> and Cláudio A. O. Nascimento<sup>1</sup>**

Universidade de São Paulo (USP)

<sup>1</sup>Laboratório de Simulação e Controle de Processos, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, Brasil, FAX: +5511 3813-2380

<sup>2</sup>Instituto de Química da USP, C.P. 26077, 05599-970 [oller@usp.br](mailto:oller@usp.br), [artluna@eq.ufrn.br](mailto:artluna@eq.ufrn.br) e [quina@usp.br](mailto:quina@usp.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Programa de Pós-graduação em Eng. Química (PPGEQ), Departamento de Engenharia Química [osvaldo@eq.ufrn.br](mailto:osvaldo@eq.ufrn.br)

**Keywords:** Photo-Fenton; Phenol; 2,4-Dichlorophenol; 2,4-D, Degradaron; Iron.

2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and its precursors, phenol and 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), have been considered as a problem for the environment due to the fact that these pollutants are of hard biological treatment. This resistance of degradation is even worst in the presence of high concentrations of salt. Thus, some alternative technologies, in special the Advanced Oxidation Processes (AOPs), have been applied with success in the degradation of this group of pollutants.

In this work, an aqueous saline system containing phenol, 2,4-DCP and 2,4-D has been studied for the photochemical oxidation in a Falling Film Solar Reactor, through the photo-Fenton process. The initial concentrations were established based on averages of an industrial wastewater, as respectively, 580, 1000 and 700 mg/L. An experimental planning was proposed to verify the influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200-400 mmol/L), Fe(III) (1.0-2.5 mmol/L) and initial pH (5-7) on the initial reaction rate and final conversion of the photodegradation. The experiments were carried out in the city of Natal (Northeast of Brazil, latitude 5,92S) that presents a high solar incidence.

The analysis of the reactions indicated a pH dependence and it has been attributed to the production of complexes of Fe(II) and Fe(III). Furthermore, it was observed a possible complexation of iron ions with the organics, especially on the beginning of the reaction.

The experimental results demonstrated the feasibility of the photo-Fenton process with solar irradiation to the abatement of the compounds derived from phenol.

Moraes, J. E. F. et al., "Utilization of Solar Energy in the Photodegradation of Gasoline in Water and of Oil-Field-Produced Water", *Environ. Sci. & Technol. In press.*

Moraes, J. E. F. et al., "Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process", *Environ. Sci. & Technol.* 2004, 38,1183-1187.

## SOLVENT EFFECTS ON PHOTOPHYSICS AND EFFECTIVENESS OF NOVEL BENZOPSORALEN DERIVATIVES AS SINGLET OXYGEN GENERATORS

**Antonio E. H. Machado<sup>1</sup>, Divinomar Severino<sup>1</sup>, Rodrigo De Paula<sup>1</sup>, Marcelo H. Gehlen<sup>2</sup>, Hueder P. M. de Oliveira<sup>3</sup>, Ana M.A.G. Oliveira<sup>4</sup>, Ana M. F. de Oliveira-Campos<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Uberlândia – Instituto de Química/Laboratório de Fotoquímica  
P.O. Box 593; CEP 38400-902 Uberlândia – MG – Brazil ([aeduardo@ufu.br](mailto:aeduardo@ufu.br)).

<sup>2</sup>Universidade de São Paulo – IQSC/Laboratório de Fotoquímica, S. Carlos, SP – Brazil.

<sup>3</sup>Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química, Campinas - SP – Brazil.

<sup>4</sup>Centro de Química, IBQF, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710 Braga, Portugal.

**Keywords:** Photophysics, benzopsoralens, singlet oxygen generation.

Psoralens are well-succeeded drugs in phototherapy. The introduction of a benzene ring fused to the furan, or adding bulky or electron-withdrawing substituents into the pyrone ring, have been proposed as potential ways of inhibiting adduct formation with DNA. In addition, Gia *et al* have shown that the introduction of an ester group into a benzopsoralen can provide derivatives which are efficient photosensitisers of singlet oxygen. In this communication we present data of quantum efficiencies of singlet oxygen generation, measured by time-resolved and steady-state methods for a set of eight synthetic benzopsoralens, and correlate with some photophysical and quantum mechanical data (excitation energies and oscillator strengths, calculated using Time-resolved Density Functional Theory (TD-DFT, B3LYP/6-31G\*) from optimized structures). Almost all these compounds absorb efficiently UV-A radiation ( $\log \epsilon_{(S_0 \rightarrow S_1)} > 4$ ), exhibits usually low fluorescence quantum yields, present phosphorescence at 77K, good ( $\Phi_{\Delta} > 0.4$ ) or, in some cases, surprisingly high (near unity) quantum efficiencies of singlet oxygen generation. The nature of the solvent seems to exerts an important role on these properties, justified by the energy difference between  $S_1$  and  $S_2$  states. The combined photophysical and quantum mechanical data indicate the following expected order of the excited electronic states for the most effective compounds for singlet oxygen sensitization,  $S_2 (n, \pi^*) > S_1 (\pi, \pi^*) > T_2 (n, \pi^*) > T_1 (\pi, \pi^*)$ , similar to the observed for some ketones that efficiently sensitise the formation of singlet oxygen. The small values of  $\Delta E(S_1, T_2)$ , calculated for these compounds, indicates an efficient intersystem crossing. The values of  $\Phi_{\Delta}$  agree with the considerably long triplet lifetimes measured for almost all of these compounds.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** CNPq, CAPES FAPEMIG and FAPESP.

## FOTÓLISE DE COMPLEXOS DE FE(III) EM SOLUÇÕES AQUOSAS ÁCIDAS CONTENDO ÍONS CLORETO

Amilcar Machulek Jr.<sup>1</sup>; Carolina Vautier-Giongo<sup>1</sup>; José E.F. Moraes<sup>2</sup>; Frank H. Quina<sup>1</sup> e  
Cláudio A.O. Nascimento<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), CP 26077, São Paulo, 05513-970, Brasil. E-mail: carol@mail.pqi.ep.usp.br

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), Cidade Universitária, São Paulo, 05508-900, SP, Brasil.

**Palabras clave:** cloreto, foto-Fenton, flash photolysis.

O desempenho da reação de foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e luz UV) no tratamento de efluentes pode ser consideravelmente comprometido em presença de íons cloreto, os quais desencadeiam processos inibitórios da mineralização de poluentes orgânicos. Com o propósito de investigar tais processos, a fotólise (laser Nd-YAG;  $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ) de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  em meio aquoso foi estudada em função das concentrações de  $\text{Cl}^-$  ( $0,0250 \text{ M}$   $[\text{NaCl}]$   $d \approx 1 \text{ M}$ ) e  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,1 \text{ mM}$   $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3]$   $d \approx 1 \text{ mM}$ ), do pH ( $1 < \text{pH} < 3$ ;  $\text{HClO}_4$ ), e em ausência e presença de fenol ( $5 \text{ M}$   $[\text{PhOH}]$   $d \approx 30 \text{ M}$ ), a  $293 \text{ K}$ . Na presença de  $\text{Cl}^-$ , em  $\text{pH} < 3$ , predominam os complexos  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ , que absorvem radiação em  $355 \text{ nm}$  e geram, respectivamente, radicais  $\text{OH}^\cdot$  e  $\text{Cl}^\cdot$ . Estes últimos reagem com íons  $\text{Cl}^-$  produzindo  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ , o qual absorve em  $340 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{340} = 8800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). O decaimento em  $340 \text{ nm}$ , observado imediatamente após o pulso do laser, foi descrito por uma cinética mista de primeira e segunda ordens, sendo atribuído às reações do  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  com um co-reagente em excesso, como a água (primeira ordem) e com outro radical  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  (segunda ordem). A constante de velocidade de segunda ordem ( $\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{Cl}_2^{\cdot-} \rightleftharpoons \text{Cl}_3^{\cdot-} + \text{Cl}^\cdot$ ), estimada pelo método de otimização Levenberg-Marquardt, remeteu a um valor de  $3.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $\text{pH} = 1$ , força iônica  $I = 1 \text{ M}$  e  $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 0.5 \text{ mM}$ ), em excelente concordância com a literatura ( $3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Independentemente das concentrações iniciais de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , do pH e da presença ou não de fenol, foi observado um descoloramento do sistema após a irradiação em  $355 \text{ nm}$ , o qual indica que a fotólise dos complexos coloridos de  $\text{Fe}^{3+}$  dá origem a complexos incolores de  $\text{Fe}^{2+}$ , os quais não retornam a forma colorida pela reação com  $\text{OH}^\cdot$  e  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ . Em pH 1, tanto o aumento de  $[\text{Fe}^{3+}]$  quanto de  $[\text{Cl}^-]$  provocam aumento na produção de radicais  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ . Em presença de teores crescentes de fenol, uma constante de velocidade de  $1,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ M}$ , pH 1) foi estimada para a reação  $\text{PhOH} + \text{Cl}_2^{\cdot-}$ , empregando os valores das constantes de velocidade de primeira ordem determinados em função da concentração de fenol. A estimativa apresenta boa concordância com a literatura ( $2,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , pH 1). A produção de  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  permanece aproximadamente constante entre pH 1 e 2,5, diminuindo abruptamente entre 2,5 e 3.

## DETERMINATION BY HPLC OF THE INTERMEDIATES OF PHENOL DEGRADATION THROUGH PHOTO-FENTON PROCESS

Amílcar Machulek Jr.<sup>1</sup>, Frank H. Quina<sup>1</sup>, Nara Alexiou Zacarias<sup>1</sup>, Volnir O. Silva<sup>1</sup>,  
André Luís N. Mota<sup>2</sup>, Cíntia Tiemi Muranaka<sup>2</sup>, Cláudio A. O. Nascimento<sup>2</sup>  
and José E. F. Moraes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química (IQ-USP)

Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, CP 26077, Brasil.

E-mail: [naz@iq.usp.br](mailto:naz@iq.usp.br)

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

**Key Words:** Foto-Fenton, carboxylic acids, phenol.

The Fenton reaction, coupled with UV radiation, corresponds to the photo-Fenton process. This is one of the most promising systems for the treatment of various types of industrial wastewaters containing aromatic compounds. In mechanistic studies and in the optimization of experimental conditions for photodegradation of the pollutant, one crucial step is to determine which intermediates are generated. During the photodegradation of phenol through the photo-Fenton process, one obtains, as the initial intermediates, hydroxy derivatives of phenol, and, as the final intermediates, short-chain carboxylic acids.

The present work outlines a quick, easy and efficient method for identifying carboxylic acids and phenolic compounds formed during the degradation of phenol and other similar organic pollutants.

The photodegradation of phenol was carried out in a photochemical reactor fitted with 12 fluorescent lamps (black light, Sylvania, 40 W) as the source of UV radiation.

Samples collected during the degradation were analyzed and quantified by high performance liquid chromatography (LC-10 Class VP, Shimadzu) using a UV-Vis diode array detector. For the analysis of the aromatic compounds, a reverse phase column (Shimpack C18) was employed and for the analysis of the carboxylic acids an anion exclusion column (Hamilton PRP-X300) was used.

The methods were developed by changing the mobile phase concentration and nature, in the case of aromatic compounds and by varying temperature and the concentration of organic modifiers in the case of carboxylic acids.

The developed methods were found to be efficient for identifying and quantifying carboxylic acids formed in phenol degradation, allowing mechanistic studies of the initial and final stages of Photo-Fenton degradation process.

## A INFLUÊNCIA DO pH NO TRATAMENTO DE EFLUENTES SALINOS PELO PROCESSO FOTO-FENTON

**Amilcar Machulek Jr.<sup>1</sup>; Carolina Vautier-Giongo<sup>1</sup>; Frank H. Quina<sup>1</sup>; José E.F. Moraes<sup>2</sup> e Cláudio A.O. Nascimento<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), CP 26077, São Paulo, 05513-970, Brasil.  
E-mail: amilcar@iq.usp.br

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP),  
Cidade Universitária, São Paulo, 05508-900, SP, Brasil.

**Palabras clave:** cloreto, foto-Fenton, efluentes.

Águas contaminadas contendo altas concentrações de NaCl podem ocorrer em ambientes marinhos, em águas de campos de produção de petróleo e em certos processos industriais. A presença de uma alta concentração de NaCl representa um desafio especial para a reação de foto-Fenton devido ao forte efeito inibitório dos íons cloretos na mineralização dos compostos orgânicos. A etapa inicial do processo foto-Fenton envolve a reação térmica inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para produzir  $\text{Fe}^{3+}$  e o radical hidroxila. Em pH 2-3 na ausência de NaCl, a principal espécie de Ferro(III) presente é  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , a qual regenera  $\text{Fe}^{2+}$  mais um radical hidroxila em sua fotólise. Com adição de NaCl (10 mM – 0,5 M), em pH < 3, a espécie dominante de Fe(III) é o complexo  $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ . Este complexo absorve mais eficientemente na região do UV que o complexo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  e gera átomos de cloro ( $\text{Cl}^{\bullet}$ ) melhor que radicais hidroxila ( $\text{OH}^{\bullet}$ ). Os átomos de cloro reagem com os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) para formar  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . Em pH < 2, uma transferência de elétron do ânion cloreto, mediada pelo próton, consome o radical hidroxila com formação de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . Sendo o  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  um oxidante muito menos poderoso que o  $\text{OH}^{\bullet}$ , a fotodegradação de poluentes orgânicos é efetivamente inibida quando o pH cai abaixo de 2. Como verificado por laser flash photolysis (Nd-YAG laser em 355 nm; monitorando  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  em 340 nm), o rendimento de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  diminui drasticamente em pH < 3. Experimentos de fotodegradação (lâmpada de Hg de média pressão de 450 W) do fenol e da gasolina em meio aquoso com NaCl (0 - 0,5 M) mostram que um simples controle do pH do meio em 3 durante todo o processo de fotodegradação resulta em uma mineralização comparável àquela na ausência do NaCl, contornando efetivamente o efeito inibitório dos íons cloreto.



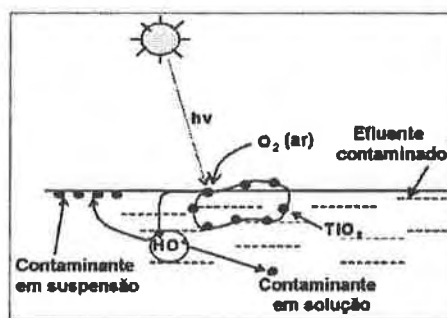
## FOTOCATALISADORES FLUTUANTES BASEADOS EM COMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2$ SUPORTADO EM POLÍMERO: UMA NOVA TECNOLOGIA PARA A REMEDIAÇÃO DE CONTAMINANTES AQUOSOS

Fabiano Magalhães, Aline O. F. Maduro, Rochel M. Lago\*

Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901 Brasil  
mgfabiano@yahoo.com.br

**Palavras chave:** fotocatalise, fotocatalisador flutuante.

Neste trabalho foram desenvolvidos fotocatalisadores flutuantes que permanecem na superfície da água, otimizando o processo de radiação solar e de oxigenação. Estes fotocatalisadores flutuantes podem ser usados para remediar contaminantes aquosos e podem ser recuperados e reciclados, para uma posterior reutilização. Foram preparados fotocata expandido ( $\text{TiO}_2$  - EPS). Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em dois reatores de iluminação superficial por UV (lâmpada de Hg de 15 W) e solar para descolorir soluções  $0,05 \text{ g L}^{-1}$  de azul de metileno, utilizado como molécula orgânica modelo. Análises dos compósitos obtidos por DRX, medidas de área superficial BET e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) mostraram que as partículas do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  fases anatasa e rutilo são fixadas na superfície do EPS produzindo um material com área superficial de  $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Os resultados obtidos mostram que os catalisadores são altamente eficientes para a oxidação do corante estudado, tanto por radiação UV quanto solar. Estudos cinéticos sugerem que a velocidade de descoloração é de ordem zero com relação à concentração do corante e de ordem 1 com relação à quantidade de catalisador.



**Agradecimentos** À CNPq-CTHidro, CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro e ao Lab. Microscopia Eletrônica UFMG.

## MATHEMATICAL APPROACH FOR THE CATIONIC PHOTOPOLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN

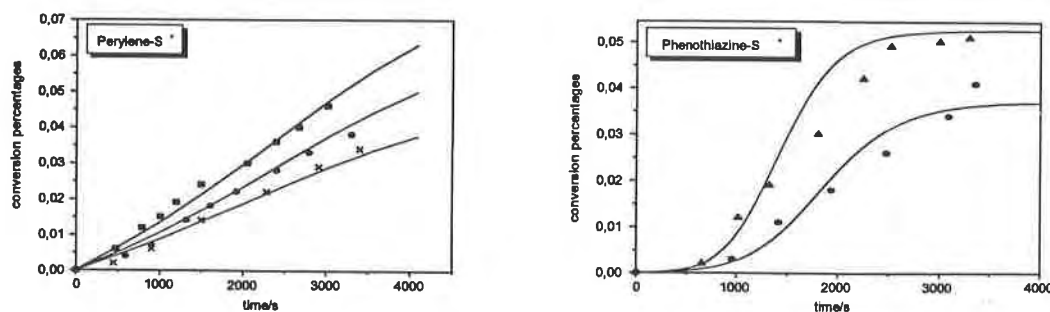
Marcio Magini, Máira R. Rodrigues

Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, Brazil. e-mail: magini@univap.br

**Keywords:** cationic photopolymerization, sensitizers, mathematical methods.

The interest in photopolymerization – photocuring has been growing in the last years due to the countless and important applications in the area of new materials. Particularly, the study of the cationic photoinitiated polymerizations induced by visible light is of great interest because of the large variety of monomers that can be polymerized by cationic photoinitiation, but not by radical processes. In this direction, we have used different concentrations of onium salt ( $S^+$ ) sensitized by Perylene, Phenothiazine or Thioxanthone to promote the cationic photopolymerization of tetrahydrofuran (THF).

Mathematical methods to describe chemical reactions are well known in basic sciences. Most of them treat the experimental data through non-deterministic methods as for example the Method of Monte Carlo. The present work is based in deterministic function and its time variation to describe the behavior of the tetrahydrofuran polymerization photoinitiated by systems sensitizer-sulfonium salt. Euler Method was used to determine the solution of the equation represented by one differential equation, time-dependent. Results (Figure 1, for example) have show that a set of mathematical hypothesis responsible to describe the system generates the same patterns of the experimental curves. More insight, these hypothesis are linked to the main characteristics of the chemical variables in this process and its behavior its completely described by this approach.



**Figure 1.** Conversion percentages of the photopolymerization of THF.

**Acknowledgements:** FAPESP

**CICLO DIARIO EN LA CONCENTRACION DE COMPUESTOS QUE ABSORBEN RUV EN ESPECIES DE RODOPHYTA DE LA COSTA PATAGONICA, ARGENTINA****Maria Alejandra Marcoval<sup>1</sup>, Donat P. Häder<sup>2</sup>, Peter Richter<sup>2</sup>, E. Walter Helbling<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> Estación de Fotobiología Playa Unión – Rifleros 227 – (9103) Playa Unión, Rawson, Chubut, Argentina; Email: [alejandra@efpu.org.ar](mailto:alejandra@efpu.org.ar)

<sup>2</sup> Institut für Botanik und Pharmazeutische Biologie, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen, Alemania

<sup>3</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Argentina

**Palabras clave:** Rhodophyta, RUV, Patagonia.

En este trabajo se determinó la dinámica diaria de compuestos potencialmente fotoprotectores (i.e., que absorben RUV, 280-400 nm) en especies de algas rojas de la región patagónica, en función del tiempo de exposición a la radiación solar y del ciclo de marea. Se colectaron muestras de cuatro especies de Rhodophyta (i.e., *Ceramium* sp., *Corallina officinalis*, *Callithamnion gaudichaudii* y *Porphyra columbina*) en la zona intermareal de Playa Barrancas Blancas (43° S, 65° W). Dada la duración de la marea (i.e., semi-diurna), los muestreos se realizaron a lo largo de dos semanas (Febrero - Marzo 2004), tomando muestras cada hora durante la marea baja, para obtener así especímenes con distintas historias lumínicas y luego establecer un ciclo diario. Se determinó la concentración de compuestos que absorben RUV (i.e., mycosporine like amino acids, MAAs), carotenoides y pigmentos fotosintéticos por espectrofotometría de barrido y cromatografía líquida de alta precisión (HPLC). En tres de las especies estudiadas (*Ceramium* sp., *C. gaudichaudii* y *P. columbina*) se observó una disminución en la concentración de compuestos que absorben RUV, desde valores relativamente altos durante la noche (i.e., oscuridad) a valores bajos en función de la radiación recibida. En *C. officinalis*, se observó un ciclo diario con concentraciones relativamente altas de compuestos que absorben RUV con baja radiación, y bajas con alta radiación (i.e., al mediodía local). Esta relación inversa fue también observada para la concentración de carotenoides en *C. officinalis* y *Ceramium* sp. Se puede concluir que *C. officinalis* y *Ceramium* sp. responden a la irradiancia, con recuperación paulatina de compuestos que absorben RUV pasado el mediodía local. En cambio, las otras especies responderían a la dosis, con un decaimiento continuo de compuestos que absorben RUV durante el día sin mostrar recuperación. Financiado por: Fundación Antorchas 14116-229. Contribución EFPUN° 59.

**PHOTOPHYSICS OF POLY(METHYL-METHACRILATE-CO-9H-ETHANOL-CARBAZOLYL-METHACRILATE): TEMPERATURE DEPENDENT FLUORESCENCE SPECTRA.**

**Tatiana D. Martins<sup>1</sup>, Richard G. Weiss<sup>2</sup>, Teresa D. Z. Atvars<sup>1</sup>,**

<sup>1</sup> Physical Chemistry Department, State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo, Brazil, e-mail: [tatvars@iqm.unicamp.br](mailto:tatvars@iqm.unicamp.br)

<sup>2</sup> Chemistry Department, Georgetown University, Washington DC, USA.

**Keywords:** carbazole, excimer, fluorescence, poly(methyl-methacrilate), relaxations

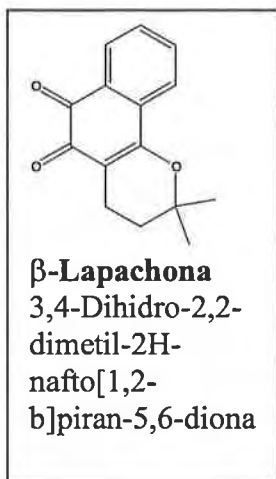
Fluorescence spectroscopy is a convenient technique for studies of polymer relaxation processes. When the material is non-fluorescent, two approaches should be employed; a fluorescent probe can be dissolved in the material or the material can be chemically modified by attaching or copolymerizing fluorescent moieties. In the present work we describe the relaxation processes of a poly(methyl-methacrilate) (PMMA) containing 1,6% of carbazole pendant groups synthesized by an esterification process. Steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy techniques were used to investigate its photophysical properties. Spectra in solution are usual for isolated moieties in agreement with the random distribution of the carbazol moieties. Fluorescence time decay curve is also virtually monoexponential. It was obtained at different excitation and emission wavelengths and it was observed strong wavelength dependence for both short and long time decay components. However, in solid state the decay curve is bi-exponential in agreement with the existence of interchain excimeric forms. Steady-state fluorescence spectra were also recorded at several temperatures, from 30 to 410 K. Excimer band centered at 420 nm is only appearing at lower temperatures and is almost completely suppressed at room temperature. It was also noted the temperature-dependent blue shift of the band attributed to the monomer form, with a maximum at 350 nm, at room temperature. The integrated spectral intensity versus temperature curve showed the relaxation processes that occur in the PMMA matrix.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** FAPESP, MCT/PADCT/IMMP and CNPq for financial support and fellowships.

FOTOFÍSICA DE  $\beta$ -LAPACHONA EN SOLUCIÓNWalter A. Massad<sup>1</sup>, Norman A. García<sup>1</sup>, Carlos E. M. Carvalho<sup>2</sup> y Sonia G. Bertolotti<sup>1</sup><sup>1</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina. Sbertolotti@exa.unrc.edu.ar<sup>2</sup>Laboratorio de Fotoquímica, Instituto de Química, Universidad Federal Fluminense, Niteroi, RJ 24210-150, Brasil. cemc@vm.uff.br**Palabras clave:** Naftoquinonas;  $\beta$ -Lapachona; Fotofísica; Estados Excitados

La  $\beta$ -Lapachona es una *o*-naftoquinona sustituida, obtenida por tratamiento ácido del lapachol. Este último es aislado de *Tabebuia avellanae* (lapacho), especie vegetal originaria de Sudamérica.

La  $\beta$ -Lapachona ha despertado un gran interés en diferentes ámbitos científicos, debido a su profusa actividad biológica y aplicaciones en farmacología y medicina.



Se conocen sus propiedades antibacterianas, antifúngicas, inhibitorias de células tumorales, en replicación del virus HIV-1 y supresorias de infecciones agudas y/o crónicas, para mencionar solamente algunas. En un estudio relativamente reciente, se ha sugerido, como una nueva posibilidad dentro de la terapia anticáncer, la utilización conjunta de  $\beta$ -Lapachona y Taxol (el último un muy conocido antitumoral), tratamiento que induce sinérgicamente la muerte celular de una variedad de células cancerosas humanas. Dado que prácticamente se desconocen la fotoquímica y fotofísica de  $\beta$ -Lapachona, información que puede resultar de sumo interés a la hora de establecer y explicar su comportamiento en eventuales tratamientos en base a su fotoestabilidad, posible fototoxicidad y propiedades fotosensibilizadoras, hemos decidido realizar un estudio en esa dirección, comenzando por los aspectos fotofísicos. Se han

determinado, utilizando diferentes solventes, algunos de interés biológico, los rendimientos cuánticos y tiempos de vida de fluorescencia ( $\phi_f \sim 0$ ), de formación de oxígeno singlete molecular ( $\phi_{\Delta} \sim 1$ ), espectros de especies transitorias, rendimientos cuánticos de generación de estado triplete ( $\phi_T \sim 1$ ). Para la obtención de estos parámetros se emplearon técnicas de fluorescencia estática y en tiempo resuelto, fosforescencia IR en tiempo resuelto, láser flash fotólisis y espectroscopia optoacústica.

PHOTODEGRADATION OF THE HERBICIDE NORFLURAZON SENSITISED BY  
RIBOFLAVIN. A KINETIC AND MECHANISTIC STUDY

W. Massad<sup>(1)</sup>, S. Criado<sup>(1)</sup>, S. Bertolotti<sup>(1)</sup>, A. Pajares<sup>(2)</sup>, J. Gianotti<sup>(2)</sup>, J. P. Escalada<sup>(2)</sup>, F. Amat-Guerri<sup>(3)</sup> and N. A. García<sup>\*(1)</sup>

(1) Departamento de Química y Física. Universidad Nacional de Río Cuarto. 5800 Río Cuarto. Argentine. E-mail: ngarcía@exa.unrc.edu.ar

(2) Unidad Académica Río Gallegos. Universidad Nacional de la Patagonia Austral. Lisandro de la Torre 1070. 9400 Río Gallegos. Argentine. E-mail: grufam@uarg.unpa.edu.ar

(3) Instituto de Química Orgánica, CSIC. Juan de la Cierva 3. 28006 Madrid. Spain

**Keywords:** Norflurazon, photodegradation, photooxidation, Riboflavin, singlet molecular oxygen, superoxide radical anion.

**Abstract**

The kinetics and mechanism of the Riboflavin (Rf)-promoted photochemical degradation with visible light of the herbicide Norflurazon (NF) has been studied by time-resolved and stationary techniques. Using light of wavelength higher than 400 nm –a region where NF is totally transparent– and with concentrations of Rf and NF of ca. 0.02 mM and < 1 mM, respectively, only the excited triplet state of Rf ( $^3\text{Rf}^*$ ) is quenched by NF, in competition with dissolved ground state triplet oxygen,  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ . NF degradation mainly occurs by reaction with superoxide radical anion ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) formed through two electron transfer steps: from NF to  $^3\text{Rf}^*$ , yielding Rf radical anion, and from this anion to  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ , regenerating ground state Rf. Although singlet molecular oxygen is also produced, NF only quenches this oxidative species in a physical mode. The global result is the photoprotection of the sensitizer and the photodegradation of NF.

## THE OPTIMIZATION OF POLYDISPERSITY OF METHYL METHACRYLATE PREPOLYMERS EMPLOYING A PULSED XECL EXCIMER SOURCE OF RADIATION

**Adriano Ferreira de Mattos Silvares<sup>1,2</sup>; Cláudio Augusto Oller do Nascimento<sup>1</sup>, Stefan H. Bossmann<sup>2</sup>, Esther Oliveros<sup>2</sup> and André M. Braun<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 01000 São Paulo, SP, Brazil. E-mail: adriano.silvares@poli.usp.br

<sup>2</sup>Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Universität Karlsruhe, 76128 Karlsruhe, Germany. E-mail: Andre.Braun@ciw.uni-karlsruhe.de

**Key Words:** Photopolymerization, XeCl excimer, Pulsed excitation.

The photochemical production of polymethyl methacrylate with narrow molecular weight distribution was presented elsewhere using the conventional photochemical reactor (1), where the effects of photo-initiator (benzoin) initial concentration and flow rate.

A new concept of photochemical reactor was designed and built. The main advantage of this reactor was to enhance the control of the production rate of initiator radicals. This new reactor consists of a photochemical reactor equipped with a XeCl excimer radiation source ( $\lambda_{\text{emission}} = 308 \text{ nm}$ ) placed co-axially into the reactor and operated within a wide frequency range (840 Hz – 46 kHz) by a pulse generator.

The radiation pulse was monitored by an appropriate photomultiplier connected to the reactor by fiber optics. Pulsed potential and current applied to the radiation source were measured with a high voltage and current probes respectively and monitored on an oscilloscope (2). These measurements were compared with the results of actinometry experiments evaluating the incident radiation of the source.

The polydispersity and concentration of the pre-polymers were determined employing size exclusion chromatography (SEC). The concentration of the initiator was monitored by high performance liquid chromatography (HPLC).

The effects of initial initiator concentration flow rate and radiation pulse frequency on the polydispersity of the pre-polymer were evaluated with a series of experiments based on a three-dimensional Doehlert matrix and a corresponding polynomial model (3,4). The experimental domain comprised initial concentrations of initiator of 0,2 to 0,8 g/L, flow rates of 8 to 35 mL/s and radiation pulse frequencies as indicated above.

The results of the response surface analysis show that the chosen variables are indeed controlling the production rate of initial radicals (5), which in turn is the principal factor in affecting the pre-polymer polydispersity.

### REFERENCES:

- (1) a) Silvares, F. M. A.; Bossmann, H. S.; Teixeira, S.; Lang, J.; Oliveros, E.; Braun A. M., *Wiss. Abschlussberichte 37. Internationales Seminar Univ. Karlsruhe 2002*, 43-52.
- b) Silvares, F. M. A.; Bossmann, H. S.; Oliveros, E.; Braun A. M., *Poster, XXth IUPAC Symposium on Photochemistry, Granada, 2004.*
- (2) Bollanti, S.; Clementi, G.; Di Lazzaro, P.; Flora, F.; Giordano, G.; Letardi, T.; Muzzi, F.; Schina, G.; Zheng, C. E., *IEEE transactions on plasma science*, Vol. 27, N0. 1, 1999, 211-218.
- (3) Atkinson, A. C. *Optimum experimental designs*; Clarendon: Oxford, 1992.
- (4) Khuri, A. I.; Cornell, J. A. *Response Surfaces, Designs and Analysis*; ASQC Quality Press: New York, 1987.
- (5) Buback, M.; Kwoolik, C., *Macromolecules* 1998, 3211-3215.

## CARACTERIZACIÓN FOTOACÚSTICA DE COMPUESTOS UTILIZADOS COMO MATRICES UV-MALDI-MS

**Mariana Mesaros<sup>1</sup>, Olga I. Tarzi<sup>1</sup>, Rosa Erra -Balsells<sup>1</sup>, Hiroshi Nonami<sup>3</sup>, Gabriel M. Bilmes<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> CIHIDECAR-CONICET, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón II, 3 Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina. E-mail: erra@qo.fcen.uba.ar

<sup>3</sup> College of Agriculture, Ehime University, 3-5-7-Tarumi, Matsuyama 790-8566, Japón

**Palabras Clave:** UV-MALDI, Fotoacústica, Fotosensibilizadores, Matriz

Una de las técnicas que ha revolucionado la analítica de polímeros sintéticos y de las macromoléculas biológicas es la denominada *Matrix-Assisted Ultraviolet Laser Desorption / Ionization Mass Spectrometry (UV-MALDI-MS)*. En esta técnica se produce la vaporización y ionización de macromoléculas mediante ablación fotosensibilizada, con un láser pulsado de UV. La muestra (analito) se encuentra embebida en una matriz sólida (fotosensibilizador), que absorbe la radiación láser e interactúa con el analito produciendo su vaporización y ionización. Si bien los compuestos empleados como matrices son comerciales, sus propiedades fotofísicas no son totalmente conocidas y se carece de un modelo general para explicar el proceso de fotosensibilización. Por tal razón un primer paso es determinar las propiedades de estos compuestos en medios conocidos. En este trabajo se estudiaron, utilizando una técnica fotoacústica, las propiedades fotofísicas en soluciones de acetonitrilo de los siguientes seis compuestos utilizados como matriz: ácido sinapínico (SA); ácido cianohidroxicinámico (CHC); 2,4,6-trihidroxiacetofenona (THA); ácido 2,5-dihidroxibenzoico (GA) y dos  $\beta$ -carbolinas, el harmano (Ho) y el nor-harmano (Nho). Las medidas fotoacústicas se realizaron utilizando un láser pulsado (10 ns) de Nd:YAG ( $\lambda = 355$  nm) para la excitación y detección piezoeléctrica con un tiempo de resolución de 1  $\mu$ s. Los resultados obtenidos se discuten en términos del comportamiento fotofísico general de estas moléculas y de su eficiencia de fotosensibilización en experimentos de UV-MALDI-MS.



**ACTIVIDAD FOTODINÁMICA DE METALOPORFIRINAS CATIÓNICAS:  
CARACTERIZACIÓN FOTOQUÍMICA Y CONSECUENCIAS BIOLÓGICAS EN  
UNA LÍNEA CELULAR DE CARCINOMA HUMANO**

**M. Elisa Milanesio<sup>1</sup>, M. Gabriela Alvarez<sup>2</sup>, Viviana Rivarola<sup>2</sup>, Sonia Bertoloti<sup>1</sup>,  
Juana J. Silber<sup>1</sup> y Edgardo N. Durantini<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Agencia Postal N° 3, X5804BYA  
Río Cuarto, Argentina. E-mail: edurantini@exa.unrc.edu.ar

<sup>2</sup>Departamento de Biología Molecular, Universidad Nacional de Río Cuarto

**Palabras clave:** porfirina, terapia fotodinámica, oxígeno singlete.

Las macromoléculas derivadas de porfirinas ocupan un lugar central en la química bioorgánica. La terapia fotodinámica (PDT) consiste en la administración de un agente fotosensibilizador, el cual es retenido por los tejidos neoplásicos. La posterior iluminación del área afectada conduce a la muerte de las células cancerígenas. Dos tipos de mecanismos pueden ocurrir después de la fotoactivación de la porfirina, uno involucra la generación de radicales libres (tipo I) y el otro la generación de oxígeno molecular singlete  $O_2(^1\Delta_g)$  (tipo II). La combinación de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en la estructura del sensibilizador produce un eje de polaridad intramolecular que favorece la incorporación y acumulación selectiva en los sistemas celulares. Con este motivo fue sintetizada 5-(4-trimetilamoniofenil)-10,15,20-tris(2,4,6-trimetoxifenil)porfirina (PH<sub>2</sub>). La formación de complejos con metales (PCu, PZn y PPD) fue utilizada para variar las propiedades espectroscópicas y fotodinámicas de la porfirina base libre.

La producción de  $O_2(^1\Delta_g)$  fue medida utilizando dos métodos: uno directo mediante la determinación de la fosforescencia a ~1270 nm y otro indirecto siguiendo la fotooxidación de 9,10-dimetilantraceno. El rendimiento cuántico de  $O_2(^1\Delta_g)$  presenta el orden: PH<sub>2</sub>~ZnP>PPd, mientras que la producción de  $O_2(^1\Delta_g)$  no fue detectada en presencia de PCu. En sistemas biológicos la actividad fotodinámica fue evaluada en una línea celular de laringe carcinoma humano Hep-2. Estos sensibilizadores no presentan toxicidad en oscuridad, con excepción de PPD. La fotocitotoxicidad incrementa siguiendo el orden ZnP>PH<sub>2</sub>>PCu. El  $O_2(^1\Delta_g)$  parece ser la principal especie involucrada en la inactivación celular, sin embargo un mecanismo tipo I podría estar también ocurriendo en este medio, especialmente para PCu.

Los estudios indican que PH<sub>2</sub> y su complejo con Zn presenta potencial aplicaciones como agentes fototerapéuticos para la inactivación de células tumorales mediante PDT.

## STABILIZATION OF CARBON-CENTERED RADICALS BY PHOSPHORUS

**Miguel A. Miranda**<sup>1</sup>, **Raquel E. Galian**<sup>2</sup>, **Julia Pérez Prieto**<sup>2</sup>, **Nuria Martín Vargas**<sup>3</sup>,  
**Fernando López Ortiz**<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dpto. Química/Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC  
Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España. E-mail: [mmiranda@qim.upv.es](mailto:mmiranda@qim.upv.es)

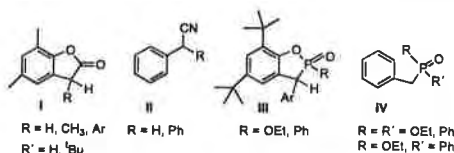
<sup>2</sup>Dpto. Q. Org./Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL)  
Fac. de Farmacia, Universidad de Valencia. España. [galian@uv.es](mailto:galian@uv.es), [julia.perez@uv.es](mailto:julia.perez@uv.es)

<sup>3</sup>Área de Química Orgánica, Universidad de Almería, España

**Keywords:** Carbon-centered radicals, phosphorus stabilization, hydrogen abstraction

Antioxidants capable of blocking free radical chain processes must meet two requirements: 1) they should be good hydrogen donors, and 2) the resulting radicals should exhibit low reactivity toward oxygen. In general, compounds leading to C-centered radicals do not have these properties. However, Scaiano et al. have found that 2-coumarones (**I**) and arylethanenitriles (**II**) are highly reactive toward alkoxy radicals by comparison with other benzylic C-H bonds; the oxygen quenching rate constant for the derived radicals are very low ( $\leq 5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Moreover, we have recently found that 2,3-disubstituted-1,2-oxaphospholane 2-oxides (**III**) show similar characteristics.

Based on this finding we have started a series of studies, in order to get some insight into the structural parameters of the unusual behavior of C-centered radicals derived from oxaphospholanes. In particular, the hydrogen-donating ability toward *tert*-butoxyl radicals of similar phosphorus compounds lacking the five-membered ring (**IV**) has been determined by using time-resolved experiments. Thus, laser flash photolysis of an acetonitrile solution of di-*tert*-butyl peroxide in the presence of compounds **IV** was performed at 355 nm. The transient absorption spectra showed the features of benzylic radicals with shorter lifetimes and higher reactivity than those arising from compounds with structure **III**. These studies suggest that neither the phosphorus atom nor the possibility of delocalization on oxygen are sufficient to stabilize benzylic radicals in order to prevent a reactive behavior toward oxygen.



## PHOTOPHYSICS OF ROSE BENGAL INCORPORATED INTO POLYMERS

**Martín Miranda, Lelia E. Dicelio and Enrique San Román**

INQUIMAE / DQIAyQF, FCEyN, UBA. Ciudad Universitaria, Pabellón II, C1428EHA Buenos Aires, Argentina. E-mail: martinm@qi.fcen.uba.ar

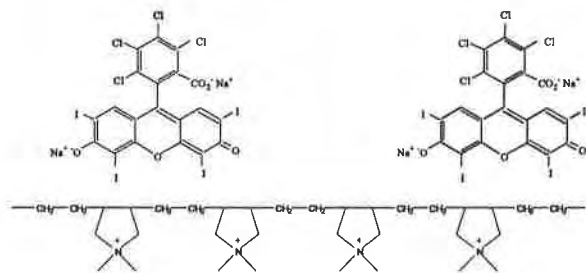
**Keywords:** Rose Bengal, polyelectrolytes, layer-by-layer assembly

One of the main objectives of our research on photoactive materials is the development of solid photosensitizers capable, for instance, of generating singlet oxygen efficiently. To improve their performance, the spatial distribution of dye molecules has to be controlled in order to reduce radiationless decay. Aggregation at high dye concentrations is the principal factor inducing deactivation of singlet states. As a way to control dye aggregation, electrostatic layer-by-layer assembly, which has been employed in the development of thin layer optical sensors<sup>1</sup> as well as in Förster energy transfer studies,<sup>2</sup> may be used to produce alternate layers of polyelectrolytes and a charged dye.

As a preliminary step, we performed studies on the association between rose bengal (RB) and poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) in aqueous solution. In conditions where RB is monomeric in water, addition of PDDA promotes dye aggregation up to a ratio of RB molecules / PDDA units  $\approx 10^{-3}$ . Further addition of PDDA reduces aggregation. In contrast, in a similar study on

RB on positively charged nanoparticles<sup>3</sup> only dimeric species were found on the particle surface irrespective of the dilution extent. In other study<sup>4</sup> it was demonstrated that aggregation is reduced on adsorption of RB on a neutral surface. In both cases dimers were found to be fluorescent. Fluorescence experiments indicate that, at ratios lower than  $10^{-3}$ , simultaneously with a slow reduction of aggregation a very large increase in the fluorescence quantum

yield takes place as PDDA is added. Furthermore, aggregates disappear when RB / PDDA are assembled on glass. Based on these results, conditions for the assemblage of PDDA including RB on activated glass surfaces, in a way that aggregation is minimized while maintaining a high local RB concentration, are discussed.



<sup>1</sup> S.-H. Lee, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Langmuir*, 2000, **16**, 10482-10489

<sup>2</sup> J. W. Baur, M. F. Rubner, J. R. Reynolds and S Kim. *Langmuir*, 1999, **15**, 6460-6469

<sup>3</sup> M. E. Daraio and E. San Román. *Helvetica Chimica Acta*, 2001, **84**, 2601-2614

<sup>4</sup> H. B. Rodríguez, M. G. Lagorio and E. San Román. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, in press

## EFFECTOS DE LA RADIACIÓN UV EN LEVADURAS. PAPEL FOTOPROTECTOR DE LOS PIGMENTOS CAROTENOIDES

**Martín Moliné<sup>1</sup>, Diego Libkind<sup>1</sup>, María del Carmen Diéguez<sup>2</sup> y María van Broock<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratorio de Microbiología Aplicada y Biotecnología. CRUB, Universidad Nacional del Comahue, Bariloche, Argentina. E-mail: [martinmoline@crub.uncoma.edu.ar](mailto:martinmoline@crub.uncoma.edu.ar)

<sup>2</sup>Laboratorio de Fotobiología. CRUB, UNComahue, Bariloche, Argentina.

**Palabras clave:** carotenoides, fotoprotección, levaduras, radiación UV.

Algunas especies de levaduras (hongos unicelulares) son capaces de sintetizar pigmentos carotenoides constitutivamente. En este trabajo se analizan los efectos de la radiación ultravioleta (RUV) sobre el crecimiento y la viabilidad de levaduras, y el papel fotoprotector de los pigmentos carotenoides. 36 cepas de levaduras (14 géneros, 32 especies) productoras (P) y no productoras (NP) de carotenoides, se hicieron crecer en 3 medios de cultivo y 3 condiciones diferentes de iluminación: oscuridad (control), PAR y PAR+UVA. Se emplearon variantes naturales blancas (NP) pertenecientes a las especies *Cystofilobasidium capitatum* y *Sporobolomyces ruberrimus* (P), para comparar su sobrevivencia a la radiación UVB respecto de cepas co-específicas (P) normales. Se obtuvieron curvas de sobrevivencia irradiando células en fase exponencial de crecimiento (baja concentración intracelular de pigmentos) y en fase estacionaria tardía (acumulación intracelular de pigmentos) con UVB. Se observó una influencia significativa de la composición del medio de cultivo en la inhibición del crecimiento de las levaduras. Un 50-80% de las especies ascomicéticas NP (no existen P) crecieron bajo PAR mientras que bajo PAR+UVA sólo un 0-30%. Las especies NP basidiomicéticas se vieron relativamente menos inhibidas por PAR (80-100%) y PAR+UVA (50-66%) que las ascomicéticas. Las especies P (basidiomicéticas) crecieron un 100% bajo PAR y un 93-100% bajo PAR+UVA. No se observaron diferencias significativas de sobrevivencia a UVB entre cepas P y NP de una misma especie, cuando las células eran irradiadas en fase exponencial. Al exponer las células en fase estacionaria a UVB, para algunos tiempos de irradiación, las cepas pigmentadas de *C. capitatum* y *S. ruberrimus* evidenciaron una sobrevivencia mayor ( $p < 0,05$ ) que su cepa co-específica no pigmentada. Estos resultados indicarían que las especies de levaduras ascomicéticas son menos tolerantes a la radiación que las basidiomicéticas, lo que explicaría la mayor frecuencia de las últimas en ambientes extremos. La inhibición del crecimiento de las levaduras por efecto de la radiación se ve altamente afectada por la composición química del sustrato. Las propiedades antioxidantes de los pigmentos carotenoides y los resultados aquí obtenidos sugieren que estos metabolitos ejercerían, en levaduras, una acción fotoprotectora representando una ventaja adaptativa frente a la RUV.

**USO DE LUZ VISIBLE PARA FOTOPOLIMERIZACIÓN VINÍLICA EN MEDIO ACUOSO.  
COLORANTES / SALES DE ONIO COMO SISTEMA FOTOINICIADOR.**

**Hernán A. Montejano, María L. Gómez, Sonia B. Bertolotti y Carlos M. Previtali**

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina.

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

**Palabras clave:** Fotopolimerización, Colorantes, Sales de onio, Solución acuosa.

Las sales de onio han sido extensamente empleadas en fotoiniciación de polimerizaciones catiónicas con luz ultravioleta. Recientemente se ha renovado el interés en el empleo de estas sales, debido a aplicaciones de las mismas en polimerizaciones radicalarias y mixtas.

En nuestro grupo de investigación observamos que la velocidad de polimerización vinílica iniciada por colorantes y aminas incrementa significativamente con el agregado de sales de iodonio.

Si bien fue descrito anteriormente el uso de sistemas de *dos componentes*, formados por un colorante y una sal de onio, en fotoiniciación catiónica de polimerización; no se conocen antecedentes sobre su empleo en generación de radicales activos para polimerización vinílica. Aquí se presentan un estudio sobre la fotoiniciación de polimerización de acrilamida en agua, empleando como sistema fotoiniciador a los colorantes fenoxazínicos *resazurina* (Rz) y *resorufina* (Rf), y a la sal de onio *cloruro de difeniliodonio* (DFICl).

Se determinaron los rendimientos cuánticos de fotoreacción entre los colorantes y DFICl. Las diferencias encontradas son discutidas a partir de parámetros cinéticos experimentales como constantes de quenching y tiempos de vida de estados excitados.

Mediante experiencias de láser flash fotólisis se determinó que los estados excitados de los colorantes son desactivados por la sal de onio, mediante *reacciones de transferencia de electrones*, generando radicales neutros derivados de los colorantes y de la sal de onio.

Finalmente, se muestran los resultados obtenidos dilatométricamente para la polimerización con luz visible de acrilamida en agua a pH 10, utilizando el sistema iniciador Rz / DFICl; para el cual se observó un aumento de la velocidad de polimerización con la concentración de DFICl, alcanzando un valor máximo para DFICl  $\sim 0,02$  M. Por otra parte, se encontró que la velocidad de polimerización es de primer orden con la concentración de monómero, y orden 1/2 respecto a la intensidad de la luz. Estos resultados son coherentes con un mecanismo clásico de polimerización vinílica, asumiendo que el paso de terminación es de segundo orden.

## EFECTO DE PROTECTOR DE LICOPENO ENCAPSULADO A LA FOTOOXIDACION DE VITAMINA A Y D<sub>3</sub> EN LECHE DESCREMADA

**Mariana A. Montenegro,<sup>1</sup> Mónica A. Nazareno,<sup>1</sup> Adiana Z. Mercadante<sup>2</sup>  
y Claudio D. Borsarelli<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Ciencias Químicas. Facultad de Agronomía y Agroindustrias. Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina. E-mail: mariana@unse.edu.ar

<sup>2</sup>Departamento de Ciência dos Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas, San Paulo, Brasil. E-mail: azm@fea.unicamp.br

**Palabras claves:** Fotooxidación, vitaminas A y D, carotenoides, leche

La interacción entre luz, oxígeno y sensibilizadores, tales como riboflavina y clorofila, en alimentos causa la fotooxidación de sus constituyentes por la generación de oxígeno singulete, produciendo pérdida del valor nutritivo y de sus propiedades organolépticas. Una forma de disminuir este efecto es mediante el empleo de carotenoides encapsulados en matrices de polisacáridos comestibles, que permite la incorporación de los mismos en matrices acuosas para su empleo como antioxidantes.

En este trabajo se realizó el estudio del efecto de la adición de licopeno encapsulado por "spray-dried" con goma arábiga-sacarosa (80:20) sobre las oxidaciones fotoinducidas de las vitaminas A y D<sub>3</sub> en leche descremada fortificada.

Las muestras de leche fueron irradiadas con luz visible (>350 nm, 8600 lux), a 21 y 8 °C. La cuantificación de las vitaminas se realizó por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), con columna de fase reversa y detección de arreglo de diodos (DAD) a 265 nm y 324 nm.

La velocidad de fotooxidación de vitamina A fue 5 veces mayor que la de vitamina D<sub>3</sub>, similar a lo observado en solventes homogéneos, con energías de activación de 4 y 16 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. La adición de licopeno encapsulado en concentraciones lo suficientemente bajas para no alterar el color de la leche ([Lic] < 20 μM) reduce eficientemente la velocidad de degradación de ambas vitaminas, con una constante bimolecular de desactivación de oxígeno singulete de ca. 2×10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

Estos resultados indican que el encapsulamiento de licopeno no altera su capacidad antioxidante hacia oxígeno singulete.

## VARIAÇÃO DO FLUXO DE FÓTONS UTILIZANDO LÂMPADAS DE LUZ NEGRA NA DEGRADAÇÃO DO FENOL PELO PROCESSO FOTO-FENTON

**José E. F. Moraes<sup>1</sup>, André L. N. Mota<sup>2</sup>, Cinthia T. Muranaka<sup>1</sup>, Amilcar Machulek Jr.<sup>3</sup>, Frank H. Quina<sup>3</sup>, Osvaldo Chivone-Filho<sup>2</sup> e Cláudio A. O. Nascimento<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), Cidade Universitária, São Paulo, 05508-900, SP, Brasil. E-mail: jefm@lscp.pqi.ep.usp.br

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química – PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, 59072-970, RN, Brasil.

<sup>3</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), CP 26077, São Paulo, 05513-970, SP, Brasil.

**Palavras chave:** Foto-Fenton, luz negra, fenol.

A busca por processos alternativos para o tratamento de efluentes aquosos contendo substâncias tóxicas, as quais o tratamento biológico não possa ser aplicável, encontra-se cada vez mais freqüente. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando nesta área como uma poderosa ferramenta na degradação de poluentes orgânicos tóxicos, devido ao alto poder oxidante dos radicais hidroxila gerados neste tipo de processo. Dentre eles, o processo foto-Fenton, uma combinação de peróxido de hidrogênio e íons  $Fe^{2+}$ , catalisado pela ação da luz, tem se mostrado bastante eficaz. Para a realização dos experimentos foi utilizado um novo tipo de reator fotoquímico desenvolvido de forma a permitir o estudo, dentre eles, a influência do fluxo de fótons na reação. O reator é constituído de 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra (40W cada) dispostas em uma parede interna de um cilindro de aço inox com uma superfície espelhada, no qual em seu centro passa um tubo de vidro por onde circula o efluente. As amostras coletadas durante cada ensaio experimental foram analisadas quanto ao carbono orgânico total em um TOC 5000A da Shimadzu. Neste trabalho, os efeitos das variáveis do processo foto-Fenton, em especial a intensidade da luz, foram quantificadas pela aplicação da metodologia de planejamento experimental, a fim de estudar a influência das mesmas no comportamento da degradação do fenol em meio aquoso. Pôde-se obter resultados bastante expressivos em condições experimentais particulares, no qual foi alcançada uma completa mineralização da carga orgânica inicial, resultando em  $CO_2$  e  $H_2O$ . Foi possível obter também uma relação entre o percentual de degradação no tempo de 60 minutos e a potência das lâmpadas (intensidade de luz).

## SINGLE MOLECULE BLINKING AND BLEACHING INVESTIGATED WITH WIDE-FIELD FLUORESCENCE MICROSCOPY

**Thomas Gensch(1), Jörg Enderlein(1), Martin Böhmer(1), Pedro F. Aramendía(2)**

(1) Institute for Biological Information Processing. Research Center Jülich. D-52425 Jülich. Germany. E-mail: t.gensch@fz-juelich.de

(2) INQUIMAE. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. FCEN. Universidad de Buenos Aires. Pabellón 2. Ciudad Universitaria. C1428EHA Buenos Aires. Argentina. E-mail: pedro@qi.fcen.uba.ar

**Keywords:** Single molecule fluorescence, blinking, bleaching, Atto590, CCD imaging.

In single molecule fluorescence experiments a molecule is repeatedly excited to obtain information on individual behavior free from the average process inherent to bulk measurements. Photobleaching is the permanent loss of fluorescence ability caused by low probability chemical processes in fluorescent probes. It ultimately establishes a maximum to the number of photons emitted by the molecule. On the other hand, blinking is a process typical of single molecule detection. It is related to the population of non-emissive states and it is a reversible process. In the high excitation rate regime typical of single molecule experiments some differences are observed in the overall photophysics of dyes as compared to their behavior in bulk experiments. For example, blinking may severely limit the number of emitted photons and there is an increased importance of absorption by excited states. Therefore it is of significance the study of elemental photophysics of dyes under the appointed conditions.

Single molecule fluorescence detection of Atto 590 in poly(vinylalcohol) was achieved by using a wide field epifluorescence irradiation setup with CCD image detection. Image sequences are obtained from which the time traces of the detected molecules are built. We compare the time evolution of the molecules detected in the first frame of the sequence with the time evolution of the ensemble of all molecules detected in all frames. Atto 590 shows very long blinking times and a photobleaching and photoblinking that are both quadratically dependent on the irradiation power density. Our approach allows to separate kinetically bleaching from blinking. The possibility of choosing different ensembles of molecules is demonstrated and taken advantage of for this aim. Initially dark molecules or low emitting ones that might be overlooked are important to describe the complete ensemble behavior.



**MONITOREO DE SUSTANCIAS HUMICAS POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS Y DE  
FLUORESCENCIA DURANTE EL PROCESO DE COMPOSTAJE DE RESIDUOS  
SOLIDOS URBANOS (RSU)**

**Faustino E. Morán Vieyra, Valeria I. Palazzi, Inés S. de Pinto  
y Claudio D. Borsarelli**

Instituto de Ciencias Químicas (ICQ)  
Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Santiago del  
Estero, Argentina. e-mail: edu\_fac2001@yahoo.com.ar

**Palabras Claves:** fluorescencia, compost, sustancias húmicas.

Las sociedades modernas generan una creciente cantidad de residuos sólidos urbanos (RSU), que en muchos casos no son tratados adecuadamente, produciendo una alta contaminación ambiental.

Entre los diversos métodos de manejo de RSU, el proceso de compostaje tiene la ventaja de la obtención de un producto estable con alto contenido de sustancias húmicas, el cual puede ser reutilizado como abono orgánico (compost).

Durante el proceso de compostaje, los desechos orgánicos tales como restos de comida, residuos de poda de plantas y jardines, y hasta animales muertos son transformados mediante un proceso bioxidativo controlado mediante la acción de microorganismos generando el compost.

Las sustancias húmicas son compuestos poliméricos amorfos de composición compleja, pero que principalmente contienen residuos fenólicos y grupos carboxílicos. Dependiendo de su génesis y de las condiciones de suelo y solubilidad en lechos acuosos estas polímeros poseen alta capacidad de adsorción de moléculas inorgánicas y orgánicas.

En este trabajo se estudia la evolución de las sustancias húmicas en función del grado de madurez del compost, utilizando espectroscopía UV-vis y de fluorescencia principalmente. Estos estudios fueron acompañados por la caracterización analítica del material compostado, tales como contenido de carbono total y extraíble, de nitrógeno, pH, conductividad, capacidad de intercambio catiónico, etc. Los RSU fueron obtenidos en un barrio suburbano de Santiago del Estero, y fueron tratados en la planta piloto de tratamiento de residuos de la UNSE durante un período de 6 meses.

Se determinaron los espectros de absorción UV-Vis, y los espectros de excitación y emisión de fluorescencia de cada fracción. También se evaluó la capacidad de adsorción de sustancias contaminantes (colorantes y pesticidas) de cada fracción y se correlacionó la misma con el contenido de sustancias húmicas. Se discuten las ventajas y desventaja del uso de estas técnicas espectroscópicas para este tipo de ensayos.

## INFLUENCIA DE SUSTANCIAS HUMICAS EN LA FOTODEGRADACION DE COLORANTES

**Faustino E. Morán Vieyra, y Claudio D. Borsarelli**

Instituto de Ciencias Químicas (ICQ)  
Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Santiago del Estero, Argentina. e-mail: edu\_fac2001@yahoo.com.ar

**Palabras Claves:** fotólisis, ácidos húmicos, colorantes.

Los colorantes orgánicos representan una importante fracción de desechos producidos por el hombre que accidental o intencionalmente terminan en corrientes acuíferas. La reactividad y persistencia de los mismos depende de la interacción de estos con la materia orgánica y/o inorgánica que los acompañan.

En el presente trabajo se estudia la influencia de los ácidos húmicos (AH) sobre la fotólisis de colorantes tales como Rosa de Bengala (RB) y Azul de Metileno (AM).

Las condiciones de pH fueron tales que los AH se encontraban cargados negativamente. Los espectros de absorción UV-visible y de fluorescencia de AM (catiónico) en función de la concentración de AH demuestran una asociación con los mismos, acompañada de la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC). En cambio, para RB (aniónico) no se observó ningún cambio espectral; indicando que las interacciones electrostáticas gobiernan la interacción de estos colorantes con los AH. En este sentido se observó que la velocidad de fotodegradación de AM es reducida por la presencia de AH, mientras no se observa modificación alguna para RB.

Se compararon las cinéticas de degradación en función de la naturaleza de los AH y de otros factores que pueden encontrarse en aguas superficiales, tales como presencia de surfactantes y aditivos. Se discute la participación de los estados tripletes de los colorantes en las vías de degradación fotoquímica y el efecto de los AH sobre las mismas.

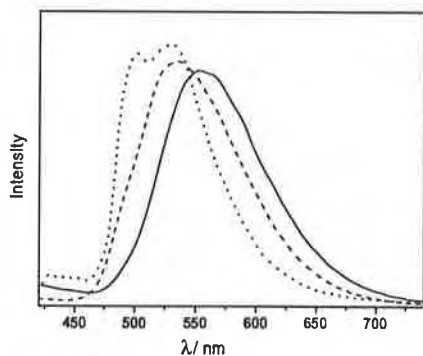
## RIGIDOCROMIC EFFECT ON PHOTOLUMINESCENCE OF FAC-[RE(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>PHEN)(CIS-BPE)]<sup>+</sup>

**Karina Morelli Frin and Neyde Yukie Murakami Iha**

Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Conversão de Energia  
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748,  
CEP: 05508-900, São Paulo, Brazil. e-mail: neydeiha@iq.usp.br

**Key words:** Rhenium Carbonyl Complex, Photoisomerization, Luminescent Rigidochromism

Photolyses of an acetonitrile solution of *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(ph<sub>2</sub>phen)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup>, where ph<sub>2</sub>phen = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline and *trans*-bpe = *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, led to UV-visible spectral changes due to *trans*→*cis* isomerization of the coordinated ligand bpe. The present work extends our study on metal complex sensitized intraligand photochemistry by investigating *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(ph<sub>2</sub>phen)(*trans*-bpe)]<sup>+</sup> in fluid solution and in rigid media.



Emission spectra of *fac*-  
[Re(CO)<sub>3</sub>(ph<sub>2</sub>phen)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> in acetonitrile  
(—) and in PMMA (---) at 298 K, and in EPA

The photoproduct *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(ph<sub>2</sub>phen)(*cis*-bpe)]<sup>+</sup> exhibits an enhanced luminescence, while the *trans* complex does not emit. The emission spectra of *cis* isomer complex in acetonitrile, in polymer films (PMMA), both at room temperature, and in EPA at 77 K are depicted in the figure. The broad structureless band observed in acetonitrile solution is typically a MLCT emission of Re(I) complexes. The blue shifts in PMMA and EPA in comparison to acetonitrile solution can be rationalized in terms of rigidochromic effect since the energy of MLCT excited states increases in rigid media. The effect arises from variation in the dipolar interactions between the excited state molecular species and

the local solvent dipoles of the surrounding medium which affects the energy gap between them. This feature can be conveniently exploited in luminescence-based sensor or photoswitch.

Acknowledgement: FAPESP and CNPq for financial support

## NUEVOS DESCUBRIMIENTOS EN EL COMPORTAMIENTO DE LA MOLÉCULA DE PRODAN EN MEDIO HOMOGÉNEO Y EN VESÍCULAS UNILAMINARES GRANDES DE DOPC.

Moyano, Fernando; Biasutti, M. Alicia; Silber, J. Juana; Correa, N. Mariano\*

Departamento de Química.

Facultad de Ciencias Exactas Físico Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto.  
(UNRC) Argentina. (5800) Río Cuarto. Email: mcorrea@exa.unrc.edu.ar

**Palabras clave:** Prodan, vesículas unilaminares, fotofísica.

Las moléculas de fosfolípidos cuando son disueltas en agua, forman espontáneamente una bicapa lipídica completamente cerrada y selectivamente permeable denominada liposoma o vesícula las cuales pueden mimetizar la célula biológica. En este trabajo se investigó el comportamiento de la molécula prueba 6-propionil-2-dimetilamino naftaleno (prodan) en medio homogéneo y en vesículas unilaminares grandes formadas por el fosfolípido dioleoil fosfatidil colina (DOPC) a través de espectroscopia UV-visible, técnica de fluorescencia en estado estacionario y resueltas en el tiempo y anisotropía estacionaria. Los tiempos de vida de fluorescencia fueron obtenidos a partir de medidas de conteo de fotón único. Las vesículas unilaminares fueron preparadas por el método de extrusión pasándolas a través de membranas de policarbonato de 200 nm.

En medio homogéneo, se observó que, tanto la banda de absorción como la de emisión son sensibles a los parámetros de Kamlet y Taft: polaridad-polarizabilidad ( $\pi^*$ ), y la capacidad de donar puente de hidrógeno ( $\alpha$ ) del microentorno. También se encontró que la energía de las bandas correlacionan con el parámetro de solvente  $E_{T(30)}$ . En agua, prodan sufre un proceso de agregación. Se encontró que el monómero tiene dos tiempos de vida de fluorescencia ( $\tau=2.27$  y  $0.65$  ns) mientras que el agregado posee un tiempo de vida más largo ( $\tau=14.6$  ns). De los datos de anisotropía estacionaria se obtuvieron los volúmenes del agregado y del monómero dando valores de  $5590$  ml mol<sup>-1</sup> y  $222$  ml mol<sup>-1</sup> respectivamente. Estos resultados son muy novedosos y requieren una revisión de interpretaciones previas sobre el comportamiento de esta molécula prueba. Los datos en las vesículas unilaminares de DOPC muestran que, la molécula prueba una vez incorporada a la bicapa no se agrega y que se ubica en dos lugares diferentes. Se informan valores de tiempos de vida y de las micropolaridades de los distintos microentornos sensados por prodan.

## ESTUDOS DA IMOBILIZAÇÃO DE [3,M]-IONENOS EM SUPORTES SÓLIDOS UTILIZANDO SONDAS FLUORESCENTES.

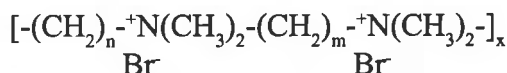
**Maria Fernanda B. Munhóz<sup>1</sup>(PG), Fernando L. Cássio (IC), Celize M. Tcacenco (PG), Frank H. Quina<sup>1,2</sup> (PQ)**

Instituto de Química da USP (IQ-USP)  
Departamento de química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil.

<sup>1</sup> E-mail: [mafe@iq.usp.br](mailto:mafe@iq.usp.br) <sup>2</sup> E-mail: [quina@usp.br](mailto:quina@usp.br)

**Palavras chave:** Ionenos, Polieletrólitos, Sondas Fluorescentes.

Os [n,m]-ionenos são polieletrólitos catônicos que contém grupos dimetilamônio interligados por segmentos de cadeia alifática.:



### Brometo de [n,m]-Ioneno

Em solução aquosa, os [n,m]-Ionenos com segmentos metilênicos curtos, como por exemplo o [3,10]-Ioneno (n=3; m=10), se comportam como polieletrólitos lineares típicos, adotando uma conformação estendida tipo "bastão". Por outro lado, ionenos com segmentos mais compridos, como o [3,22]-Ioneno (n=3, m=22), preferem conformações globulares, formando microdomínios através de um processo de agregação intra-polimérica dos segmentos compridos. Vários usos práticos dos ionenos micela-miméticos (principalmente o [3,22]-Ioneno) em química analítica, que aproveitam as características peculiares desta classe de polímeros, vêm sendo exploradas. A viabilidade da imobilização do [n,m]-Ioneno em suporte sólido (sílica porosa) vem sendo explorada dando origem a um novo tipo de fase estacionária para HPLC (cromatografia líquida de alto desempenho).

Para detectar e caracterizar a presença de microdomínios hidrofóbicos nos ionenos imobilizados, utiliza-se técnicas fotofísicas baseadas em sondas fluorescentes. Assim, a fluorescência (comprimento de onda máximo de emissão) de derivados de aminonaftaleno sulfonato (ANS), que fluorescem apenas em meios apolares, tem-se mostrado útil para a detecção da presença ou ausência de microdomínios em polisabões do tipo ioneno, tanto em solução como imobilizados.

## FOTORREDUCCIÓN DE 1-AZA-BENZO[DE]ANTRACEN-7-ONAS POR AMINAS ALIFÁTICAS TERCIARIAS, ESTUDIO POR 1H-RMN

Verónica Neira P.<sup>a</sup>, Carolina Jullian M.<sup>a,b</sup>,  
 Claudio Saitz B.<sup>a</sup>, Julio De la Fuente U.<sup>a</sup>, Eduardo Sobarzo-Sanchez<sup>c</sup>

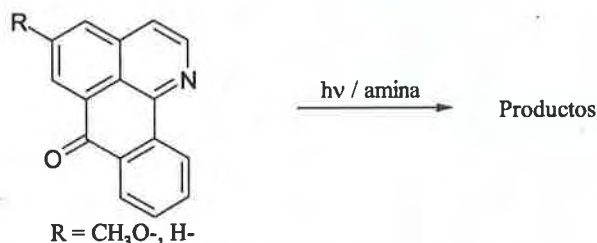
<sup>a</sup>Dpto. Química Orgánica y Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago, Chile. E-mail: vneira@ciq.uchile.cl

<sup>b</sup>CEPEDEQ, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

<sup>c</sup>Departamento de Química Orgánica, Unidad Asociada al C.S.I.C., Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.

**Palabras clave:** Oxoisoaporfinas insaturadas, Fotorreducción, Espectroscopia RMN.

Las oxoisoaporfinas insaturadas, **1-aza-benzo[de]antracen-7-onas**, fotorreducen en presencia de aminas alifáticas terciarias, generando fotoproductos metaestables que revierten al sustrato original.



Soluciones de los heterociclos, purgadas con N<sub>2</sub> en CD<sub>3</sub>CN, con alícuotas de aminas terciarias alifáticas, son fotolizadas directamente en tubos de RMN, siguiendo espectroscópicamente el progreso de la fotorreacción.

El tiempo de vida de los fotoproductos, (varias horas), es lo suficientemente largo como para estudiarlos por RMN usando técnicas uni- y bi-dimensionales.

Los efectos de la estructura de la amina y de la sustitución en el heterociclo, generan cambios significativos en los espectros <sup>1</sup>H-RMN de los fotoproductos de los heterociclos.

La fotorreducción de la **5-metoxi-1-aza-benzo[de]antracen-7-ona** por TEA, dietilmetilamina, DEMA y dimetiletilamina, DMEA, muestran que los fotoproductos del heterociclo, dependen de la estructura de la amina. La ausencia del metoxilo en la posición 5, provoca cambios sustanciales en los productos obtenidos, como se observa en los espectros.

Agradecemos el financiamiento a FONDECYT, proyecto N° 1030963 y al Proyecto Facultad-CEPEDEQ 2003.

**CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS TRANSIENTES  
GENERADOS EN LA FOTORREDUCCIÓN DE OXOISOAPORFINAS  
POR AMINAS.**

**Verónica Neira<sup>a</sup>, Eduardo Sobarzo-Sanchez<sup>b</sup>, Carolina Jullian<sup>a</sup>, Claudio Saitz<sup>a</sup>, Cristián Poblete<sup>a</sup>, Julio De la Fuente<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup>Dpto. Química Orgánica y Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago, Chile. E-mail: [vneira@ciq.uchile.cl](mailto:vneira@ciq.uchile.cl)

<sup>b</sup>Departamento de Química Orgánica, Unidad Asociada al C.S.I.C., Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España. [esobarzo@usc.es](mailto:esobarzo@usc.es)

**Palabras clave:** Oxoisoaporfinas, Fotorreducción, Espectros transientes

Derivados sintéticos de las oxoisoaporfinas<sup>1</sup>, fotorreducen en presencia de aminas y ausencia de oxígeno, en etapas sucesivas de transferencia de electrón-protón-electrón, generando el anión radical, A<sup>-</sup>, el radical neutro hidrogenado, ANH, y finalmente un anión metaestable, ANH<sup>-</sup>, que revierte térmicamente al compuesto original, en el caso de las 2,3-dihidro-oxoisoaporfinas<sup>2</sup>.

En este trabajo, presentamos el estudio de los transientes generados por láser flash-fotólisis de algunas oxoisoaporfinas, saturadas e insaturadas en las posiciones 2,3, en presencia de diferentes aminas.

La caracterización espectroscópica del anión radical, A<sup>-</sup>, y del radical neutro hidrogenado, ANH, fue posible utilizando aminas capaces o no de transferir el H-a al grupo amino.

Se reportan los espectros triplete-triplete, rendimientos cuánticos de estos, constantes cinéticas de la transferencia de electrón fotoinducida y espectros transientes de los respectivos iones radical y radical neutro hidrogenado.

Agradecemos el financiamiento a FONDECYT, proyecto N° 1030963 y Proyecto Facultad-CEPEDEQ-2003.

**Bibliografía:**

- 1) J. Kunitomo, M. Satoh, T. Shingu, Tetrahedron, 1983, 20, 3261-3265.
- 2) Julio De la Fuente, Carolina Jullian M., Claudio Saitz B., Eduardo Sobarzo-Sánchez, Verónica Neira P., Claudio González, Rodrigo López and Hernán Pessoa-Mahana, Photochem. Photobiol. Scs, 2004, 3, 194-199.

ZINCOFTALOCIANINA SUBSTITUIDA COM  $\beta$ -CICLODEXTRINA

Cláudio R. Neri, Anderson O. Ribeiro, Ana Paula J. Maestrin,  
Miguel L. Camacho, Osvaldo A. Serra e Yassuko Iamamoto

Laboratório de Terras Raras do Depart. de Química da FFCLRP da Universidade de São Paulo  
(FFCLRP/USP), 14040-901, Ribeirão Preto, Brasil. crneri@usp.br

**Palavras chaves:**  $\beta$ -ciclodextrina, zincoftalocianina, atividade fotodinâmica.

A crescente pesquisa na área de Terapia Fotodinâmica (TFD) estimula fortemente o desenvolvimento do *design* e da síntese de porfirinas e compostos análogos, em especial as clorinas, bacterioclorinas, ftalocianinas e naftalocianinas<sup>(1)</sup> como novas moléculas fotossensibilizadoras. Neste trabalho relata-se a síntese da zinco 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29H,31H-ftalocianina (ZnFF) ligada a  $\beta$ -ciclodextrina, originando um derivado da Znftalocianina (ZnFF-BCD), o qual foi caracterizado por espectroscopia de absorção de UV-Vis, infravermelho e <sup>19</sup>F RMN. As atividades fotodinâmicas relativas (AF), medidas através do teste com ácido úrico<sup>(3)</sup>, foram obtidas em dois comprimentos de ondas diferentes: em 661nm e 804nm (Tabela).

**Tabela :** Dados das atividades fotodinâmicas ( $\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) da ZnFF e da ZnFF-BCD.

Atividade Fotodinâmicas	ZnFF (DMSO)	ZnFF-BCD (em água)
Laser em 661nm	40	50
Laser em 804nm	6	600

Os substituintes glicosídicos proporcionam uma maior solubilidade do fotossensibilizador em meios fisiológicos<sup>(2)</sup>. A ZnFF-BCD apresenta alta solubilidade em água, enquanto que a ZnFF é insolúvel. A ZnFF-BCD em água obteve um acréscimo de 25% na atividade fotodinâmica em relação a ZnFF em DMSO quando irradiada em 661nm, e de 100 vezes em 804nm.

**Referências:**

- (1) a) Bonnett, R.; Martinez, G.; *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9513. b) Kadish K. M.; K.M.Smith and Guillard R., "*The porphyrin Handbook*", Academic Press **2000**, 6 157.  
(2) G. Zheng, A. Graham, M. Shibata, J. R. Missert, A. R. Oseroff, T. J. Dougherty, R. K. Pandey; *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 8709-8716.  
(3) Serra, O.A.; Ribeiro, A.O.; Iamamoto, Y.; Neri, C.R.; Maestrin, A.P.J.; *Materials Science* **2002**, *20*, 69.

\*Agradecimentos: FAPESP, CAPES e CNPq.



## NANOARRAY-SURFACES BY RECONSTITUTION OF THE MSPA-PORIN INTO STABILIZED LONG-CHAIN-LIPID-MONOLAYERS ON A GOLD-SURFACE

**Sandra Niebler<sup>1</sup>, Michael Wörner<sup>1</sup>, Eliso Gogritchiani<sup>1</sup>, André M. Braun<sup>1</sup>,  
Stefan H. Bossmann<sup>1</sup>, Christian Heinz<sup>2</sup>, Michael Niederweis<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe Germany. E-mail: Sandra.Niebler@ciw.uni-karlsruhe.de

<sup>2</sup>LS für Mikrobiologie, FAU Erlangen-Nürnberg, D-91058 Erlangen Germany.

**Key words:** SAM, electrochemical impedance spectroscopy, nano structuring

A new method for the oxidative deposition of long chain organic thiosulfates on gold electrodes has been developed, providing a quantitative control of the degree of coverage on the gold surfaces. By using different surfactants varying in length of the hydrophobic chain and functional group, the physical properties of native membrane systems may be optimized. The channel porin of the *Mycobacterium smegmatis* (MspA) could be reconstituted within these artificial surfactant monolayers. MspA is a tetrameric or oligomeric protein with one central channel of 10 nm in length and an inner diameter of 2.5 nm. Placed in the wall of cells these channels mediate the exchange of hydrophilic compounds between the cell environment and the periplasm.

The chemisorption of thiosulfates (Bunte salts) is very slow on gold when compared to corresponding thiols, and quantitative control of electrochemical deposition may therefore be achieved. The experimental results lead to the mechanistic hypothesis, that, applying an oxidative potential to a gold electrode placed in the solution of the thiosulfate surfactant, the sulfur-sulfur bond will be heterolytically broken, and the thiol function may adsorb on the gold surface. By varying the potential or the electrolysis time, the degree of coverage by the SAM on the electrode can be effected. The SAM's produced on the gold electrode were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), quartz crystal microbalance with dissipation measurement (QCM-D) and raster electron microscopy (REM).

These SAM imitating quite well the native cell wall of *M. smegmatis*, the MspA shows a high potential of reconstitution within these monolayers. The reconstitution of the porin within the insulating surfactant layer creates open channels through which ion transfer between the bulk solution and the gold surface is reestablished. This effect may be observed and quantified by EIS and CV as well as by QCM-D.

## FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF TOLUIDINE BLUE FOLLOWING PHOTODYNAMIC THERAPY

Silvia C. Núñez<sup>1</sup>; Aginaldo S. Garcez<sup>1</sup>; Laércio Gomes<sup>1</sup>; Karin P. Muller<sup>1</sup>; Antonio Olavo C. Jorge<sup>2</sup>; Martha S. Ribeiro<sup>1</sup>

1- Centro de Laser e Aplicações  
IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, Brasil. E-mail: [marthasr@usp.br](mailto:marthasr@usp.br)

2- Departamento de Odontologia  
Universidade de Taubaté, Taubaté, Brasil. E-mail: [célia@unitau.br](mailto:célia@unitau.br)

**Key-words:** fluorescence spectroscopy, *Streptococcus mutans*, toluidine blue

The antimicrobial activity of toluidine blue (TB) associated with red light has been demonstrated for a wide range of microorganisms including those commonly found in infected root canals, carious lesions and periodontal pockets. Recent reports have drawn attention to the problems of antimicrobial resistance and resistance of oral bacteria to antibiotics and local antiseptics is of increasing concern, thus photodynamic therapy could be an alternative antimicrobial approach to treat localized infections in oral cavity. In this study the fluorescence spectra of TB were obtained before and after laser exposure in the presence or absence of *Streptococcus mutans*. The dye concentration was 0.01%, the irradiation was performed with a diode laser,  $\lambda = 660$  nm,  $P = 40$  mW, exposure time of 3 minutes in a volume of 0.5 ml, with a pre-irradiation time (PIT) of one or five minutes. The results showed shifts in fluorescence spectra observed for different pre-irradiation times in the presence of *S. mutans*. In the absence of bacteria, a shift in the spectra was observed in the dye before and after irradiation. These findings may indicate a photobleaching of the dye denoting structural alterations after irradiation and confirm the importance of the PIT for the success of this therapy.

**FLUORESCENCIA SINCRONICA APLICADA  
A LA IDENTIFICACION Y DETERMINACION DE HIDROCARBUROS  
AROMATICOS POLICICLICOS (HAP)**

**Igor Osorio R., Víctor Vargas C., Raúl G. E. Morales S.**

Laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile Casilla 653, Santiago, Chile  
e-mail:igorooso@icaro.dic.uchile.cl

**Palabra Clave:** Fluorescencia, Sincrónica, Hidrocarburos.

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos HAP, constituyen un conjunto de especies moleculares de carácter cancerígeno que se generan a raíz de la quema de combustibles fósiles y que están presentes como contaminantes atmosféricos en todas las grandes ciudades del planeta, así como, también en Santiago de Chile donde al menos ya han estimado la concentración de algunas de estas especies [1].

En este trabajo se presenta la implementación de la Espectroscopia Fluorescencia Sincrónica como técnica que permite la cuantificación e identificación de especies HAP en muestras de carácter ambiental.

Para ello se analizaron filtros de Particulado Atmosférico PM 10 facilitados por el SESMA (Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente) y que corresponden a tres comunas de la ciudad de Santiago (Ñuñoa, La Pintana y Cerrillos).

Para la extracción de los hidrocarburos desde la muestra sólida (particulado) se realizó la metodología EPA, donde se recomienda la utilización de un equipo Soxhlet y el uso de diclorometano como solvente extractor.

Los resultados previos revelan la presencia de al menos 4 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, estos son: Benzo( $\alpha$ )pireno, Antraceno, Criseno, Fluoreno y Naftaleno, encontrándose que las cantidades aproximada estas especies moleculares son de 10-20 ng/m<sup>3</sup> de aire.

[1] Margarita Prendez. 1998. Contaminación Atmosférica en Santiago. Capitulo 8 Pag. 176-185.

## APOPTOSIS INDUCIDA POR IRRADIACION DE CELULAS TUMORALES EN PRESENCIA DE FOTOSENSIBILIZADORES FLAVINICOS HIDROFÓBICOS

Ariadna Pacheco<sup>1</sup>, Ana M. Edwards<sup>1</sup>, Eduardo Silva<sup>1</sup> y M. Inés Becker<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Química Biológica, Facultad de Química, P. Universidad Católica de Chile. Casilla 306 Correo 22, Santiago, Chile. Fono 56-2-6864394, Fax 56-2-6864744, e-mail aedwards@puc.cl

<sup>2</sup>Biosonda Biotecnología S.A.

**Palabras clave:** Flavinas, muerte celular, fotosensibilizadores, apoptosis

La terapia fotodinámica es un tratamiento promisorio para una serie de enfermedades oncológicas, cardiovasculares, dermatológicas y oftálmicas y esta basada en el uso de fotosensibilizadores los cuales se acumulan preferencialmente en el tejido anormal, el que es irradiado posteriormente con luz visible para activar el fotosensibilizador y generar especies citotóxicas como especies reactivas de oxígeno que llevan a la destrucción irreversible del tejido. Los fotosensibilizadores pueden inducir muerte celular por dos procesos muy diferentes: la necrosis, que se caracteriza por un hinchamiento y lisis celular, provocando inflamación de los tejidos, y la apoptosis o muerte celular programada, que es un tipo de muerte fisiológica totalmente regulada, donde la célula va desapareciendo por autodestrucción programada sin afectar las células o tejidos vecinos. La Riboflavina (RF), vitamina del complejo B<sub>2</sub>, es al mismo tiempo un sensibilizador fotoquímico muy eficiente que presenta la ventaja de actuar tanto por mecanismo de tipo I como de tipo II, generando especies reactivas del oxígeno via radicales libres y oxígeno singulete. En presencia de aminoácidos como tirosina (Tyr) y triptofano (Trp) genera fotoproductos muy citotóxicos, aun en condiciones de baja concentración de oxígeno (a diferencia de la mayoría de los fotosensibilizadores que se utilizan en terapia). 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 ribitol, obteniéndose los ésteres de RF: 2',3',4',5'-tetrabutirato (RTB); y 2',3',4',5'-tetrapropionato (RTP) los cuales mantienen las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de la RF, aumentando así su carácter hidrofóbico y con ello la incorporación a los tejidos. Se estudió el efecto de la RF y sus derivados mas hidrofóbicos (los ésteres RTB y RTP) sobre células tumorales de la línea HL-60. Para ello se determinó la presencia de caspasa-3, marcador definitivo de muerte celular por apoptosis, en las células irradiadas en presencia de las flavinas, junto con ensayos de viabilidad celular. En las mismas condiciones de irradiación se realizó microscopía electrónica de transmisión observándose cambios morfológicos característicos de la apoptosis, y también se realizaron ensayos para detectar fragmentación de DNA. Se discutirá los resultados de estos experimentos en conjunto con los del seguimiento de la localización subcelular del fotosensibilizador con el fin de contribuir a la comprensión del mecanismo de toxicidad involucrado.

*Agradecimientos* : Los autores agradecen el apoyo financiero de Fondecyt, Proyecto. N° 1040667.

## ARTIFICIAL PHOTOSYNTHETIC REACTION CENTERS: MIMICKING SEQUENTIAL ELECTRON AND TRIPLET-ENERGY TRANSFER

**Rodrigo E. Palacios, Gerdenis Kodis, Stephanie L. Gould, Linda de la Garza, Alicia Brune, Devens Gust, Thomas A. Moore, and Ana L. Moore.**

The Center for the Study of Early Events in Photosynthesis.  
Department of Chemistry & Biochemistry, Arizona State University, Tempe, Arizona 85287-1604  
[Rodrigo.Palacios@asu.edu](mailto:Rodrigo.Palacios@asu.edu)

**Keywords:** Artificial reaction centers, electron/hole transfer, triplet energy transfer relay.

An artificial reaction center consisting of a carotenoid (C), a dimesitylporphyrin (P) and a bis(heptafluoropropyl)porphyrin ( $P_F$ ), C-P- $P_F$  (triad **1**) and the related triad **1'** in which the central porphyrin has been metalated to give C-P $_{Zn}$ - $P_F$  have been synthesized and characterized by transient spectroscopy. These triads are models of amphipathic triads designated to carry out redox processes in lipid bilayers. Triad **1** is found to undergo rapid singlet-singlet energy transfer between the porphyrin moieties so that their excited states are in equilibrium. In the polar solvent benzonitrile, photoinduced electron transfer from the first excited singlet state of P, or hole transfer from the first excited singlet state of  $P_F$ , yields the initial charge separated state C-P $^{*+}$ - $P_F^{-}$ . Subsequent hole transfer from the carotenoid moiety generates the final charged-separated state C $^{*+}$ -P- $P_F^{-}$  having a lifetime of 1.1  $\mu$ s and quantum yield of 0.24. In triad **1'** the excited singlet states of the porphyrins are no longer in equilibrium and energy transfer from the P $_{Zn}$  excited singlet to the  $P_F$  moiety yields C-P $_{Zn}$ - $^1P_F$ . A series of electron/hole transfer reactions analogous to those observed in **1** generate the C $^{*+}$ -P $_{Zn}$ - $P_F^{-}$  state of triad **1'** which has a lifetime of 780 ns and quantum yield of 0.25. In argon saturated toluene solutions of **1** and **1'**, charge separation is not observed and a considerable yield of triplet species is generated upon excitation of the porphyrin moieties. Under these circumstances a triplet energy transfer relay mechanism by which the triplet energy localized in the  $P_F$  moiety is channeled to the carotenoid chromophore is observed to occur in both triads. In such a mechanism the triplet state of the central porphyrin acts as an intermediate and its formation, via triplet energy transfer from  $P_{Zn}$  is the rate-limiting step. In triad **1**, the triplet states C- $^3P$ - $P_F$  and C-P- $^3P_F$  are essentially isoenergetic so that energy transfer from  $P_F$  to C is relatively fast; the carotenoid triplet forms with a 580 ns time constant. In triad **1'** the energy of the C- $^3P_{Zn}$ - $P_F$  state is estimated to be 0.15 eV above that of C-P $_{Zn}$ - $^3P_F$  as a result energy transfer from  $P_F$  to C is slow and the carotenoid triplet is formed with a 35  $\mu$ s time constant. Certain photophysical characteristics of these triads, including the sequential electron transfer and the triplet energy transfer relay mechanism are reminiscent of those observed in natural reaction centers of photosynthetic bacteria.

## APOPTOSIS INDUCIDA POR IRRADIACION DE CELULAS TUMORALES EN PRESENCIA DE FOTOSENSIBILIZADORES FLAVINICOS HIDROFÓBICOS

Ariadna Pacheco<sup>1</sup>, Ana M. Edwards<sup>1</sup>, Eduardo Silva<sup>1</sup> y M.Inés Becker<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Química Biológica, Facultad de Química, P. Universidad Católica de Chile. Casilla 306 Correo 22, Santiago, Chile. Fono 56-2-6864394, Fax 56-2-6864744, e-mail aedwards@puc.cl

<sup>2</sup>Biosonda Biotecnología S.A.

**Palabras clave:** Flavinas, muerte celular, fotosensibilizadores, apoptosis

La terapia fotodinámica es un tratamiento promisorio para una serie de enfermedades oncológicas, cardiovasculares, dermatológicas y oftálmicas y esta basada en el uso de fotosensibilizadores los cuales se acumulan preferencialmente en el tejido anormal, el que es irradiado posteriormente con luz visible para activar el fotosensibilizador y generar especies citotóxicas como especies reactivas de oxígeno que llevan a la destrucción irreversible del tejido. Los fotosensibilizadores pueden inducir muerte celular por dos procesos muy diferentes: la necrosis, que se caracteriza por un hinchamiento y lisis celular, provocando inflamación de los tejidos, y la apoptosis o muerte celular programada, que es un tipo de muerte fisiológica totalmente regulada, donde la célula va desapareciendo por autodestrucción programada sin afectar las células o tejidos vecinos. La Riboflavina (RF), vitamina del complejo B<sub>2</sub>, es al mismo tiempo un sensibilizador fotoquímico muy eficiente que presenta la ventaja de actuar tanto por mecanismo de tipo I como de tipo II, generando especies reactivas del oxígeno via radicales libres y oxígeno singulete. En presencia de aminoácidos como tirosina (Tyr) y triptofano (Trp) genera fotoproductos muy citotóxicos, aun en condiciones de baja concentración de oxígeno (a diferencia de la mayoría de los fotosensibilizadores que se utilizan en terapia). 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, obteniéndose los ésteres de RF: 2',3',4',5'-tetrabutirato (RTB); y 2',3',4',5'-tetrapropionato (RTP) los cuales mantienen las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de la RF, aumentando así su carácter hidrofóbico y con ello la incorporación a los tejidos. Se estudió el efecto de la RF y sus derivados mas hidrofóbicos (los ésteres RTB y RTP) sobre células tumorales de la línea HL-60. Para ello se determinó la presencia de caspasa-3, marcador definitivo de muerte celular por apoptosis, en las células irradiadas en presencia de las flavinas, junto con ensayos de viabilidad celular. En las mismas condiciones de irradiación se realizó microscopía electrónica de transmisión observándose cambios morfológicos característicos de la apoptosis., y también se realizaron ensayos para detectar fragmentación de DNA. Se discutirá los resultados de estos experimentos en conjunto con los del seguimiento de la localización subcelular del fotosensibilizador con el fin de contribuir a la comprensión del mecanismo de toxicidad involucrado.

*Agradecimientos* : Los autores agradecen el apoyo financiero de Fondecyt, Proyecto. N° 1040667.

**ESTUDIOS FOTOFISICOS DE QUINOLONAS DE PRIMERA GENERACION.**

**Paulina Pávez, María Victoria Encinas**

Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.  
Mencinas@lauca.usach.cl

**Palabras claves:** quinolonas, protonacion, fotofísica

Las quinolonas son antibióticos de primera generación para los cuales se han reportado reacciones adversas de fotosensibilidad. A pesar de esto, existen muy pocos estudios fotoquímicos y fotofísicos de estos compuestos, la mayor parte de ellos se refieren a quinolonas fluoradas. En medio acuoso estos compuestos existen en diferentes estructuras protonadas como consecuencia de los grupos carboxílico y ceto, y de los átomos de nitrógeno en las diferentes posiciones del anillo.

En este trabajo se estudió el comportamiento fotofísico de compuestos quinolónicos no fluorados con distinto número y posición de átomos de nitrógeno, ácido nalidixico (NA), ácido oxolínico (OX), ácido cinoxaxino (CX) y ácido pipemídico (PM). El comportamiento del estado singlete se estudió por medidas de fluorescencia tanto estáticas como dinámicas. Estos estudios se realizaron a distintos pH y en solventes de distintas propiedades.

A partir de la titulación de la absorbancia se encontró que para los 4 compuestos estudiados el valor del pK del ácido carboxílico esta en el rango de 4.5-6.9. Este alto valor de pK para ácidos carboxílicos es consecuencia de la formación de enlace de H intramolecular entre el ácido y el grupo ceto. La titulación de la fluorescencia dió valores de pK similares. Para todos los compuestos estudiados la fluorescencia disminuye en medio básico. El pK del grupo piperacínico del PM fue 8,8, el cual es una unidad menor que para el grupo libre.

Estudios en medios fuertemente ácidos para el NA, mostraron que el estado fundamental presenta al menos dos estructuras protonables bien definidas, con pK de 0.1 y -5.8. Estudios de la emisión mostraron que en el estado singlete excitado existen distintas especies que no están presentes en el estado fundamental. Estos datos se discuten en términos de distintos equilibrios de protonación y tautomerización.

También se encontraron importantes corrimientos del espectro de emisión con el solvente. Estos se interpretan usando diferentes parámetros solvatocrómicos del solvente.

**Agradecimientos:** Se agrade el financiamiento otorgado por FONDECYT (# 3040003).

## STEADY STATE AND TIME RESOLVED PROPERTIES OF CROWN ETHER PORPHYRINS

Alessandra C. Pelegrino, Maria Carolina F. Gotardo, Marilda D. Assis, and Antonio C. Tedesco.

Departamento Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto Universidade São Paulo, Brasil. E-mail: alecapel@usp.br/atedesco@usp.br

**Keywords:** Cancer, Photodynamic Therapy, Porphyrin, Crowned Ether

Photodynamic Therapy (PDT) is a therapeutic modality to cancer treatment without side effects. PDT is based on the use of a photosensitizer molecule that accumulate preferentially in the neoplastic tissue and once activated by light, generates oxygen reactive species (ROS) that are toxic for this cells. The intracellular localization is dependent upon the chemical properties of the sensitizer, i.e. its hydrophobicity, charge and amphiphilic character. Considering this point of view we have been studying a new generation of photosensitizers designed as porphyrins system linked to a crown ether as an axial group. The photophysical properties of 5,10,15,20-tetrakis[4-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopenta-decane-2-aminomethyl)2,3,5,6-(tetrafluoro)phenyl] porphyrin (Py), and 5,10,15,20-tetrakis[4-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane-2-aminomethyl)2,3,5,6-(tetrafluoro)-phenyl]-porphyrinate of zinc (ZnPy) were studied by steady state and time resolved spectroscopy techniques.

The absorption, fluorescence and fluorescence quantum yield of Py and ZnPy has been characterized and the results obtained are presented in the Table 1, and previously described.

Dye	Abs (nm)	$\Gamma^0$ (nm)	$\Phi_F$
ZnPy	422	652	0.025
Py	418	508	0.076

Table 1- Steady state properties of crown-ether porphyrin derivatives

We are presenting now the time resolved spectroscopy studies, based in the triplet absorption spectra and triplet lifetime for both porphyrins. The experiments were performed using a laser flash photolysis apparatus. The maxima triplet absorption was detected in 430 and 460 nm to the ZnPy and Py respectively. We have observed that that the triplet lifetime ( $\tau_T$ ) increase with the metallation of the porphyrins ( $\tau_T = 0.73 \mu\text{s}$  to ZnPy and  $\tau_T = 0.43 \mu\text{s}$  to Py). This is a indicative that this photosensitizer keep in the triplet excited state for a longer time than others porphyrins derivatives, present higher probability to energy transfer to molecular oxygen leading to a generation of ROS and singlet oxygen, increasing it photodynamic action. Our results indicate the both ZnPy and Py can be a good photosensitizer to a neoplastic cells inactivation.



## TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR EM UM DERIVADO DE 9-AMINOACRIDINA

Robson V. Pereira\*, Ana P. G. Ferreira, Marcelo H. Gehlen

\* Grupo de Fluorescência Molecular (GFM)

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), Brasil, E-mail: [rpereira@iqsc.usp.br](mailto:rpereira@iqsc.usp.br)

**Palavras Chave:** Transferência de carga intramolecular, derivatização, Fluorescência.

9-aminoacridina (9AA) é um corante fluorescente da família das bases nitrogenadas heterocíclicas. Este composto tem sido extensivamente estudado em consequência de suas aplicações nos campos biológicos, devido a sua habilidade de interagir fortemente com biomoléculas como DNA e proteínas, e do ponto de vista fotoquímico.

Neste trabalho, 9AA foi derivatizada com um derivado de vinileno, e posteriormente estudada como um novo composto, o qual apresenta fluorescência de dois estados distintos: um estado singlete (S1) e um originado de transferência de carga intramolecular (TCI). Em solventes apolares, não foi observada uma distinção entre as bandas de TCI e S1, e somente uma banda de emissão larga e não estruturada foi observada. Em solventes polares, observa-se claramente a banda S1 e de transferência de carga. O máximo de emissão em um solvente apolar, como CCl<sub>4</sub> (491.4nm) deveria indicar uma ausência de TCI nesse solvente. Entretanto, as análises dos dados de espectroscopia resolvida no tempo resultam em um comportamento biexponencial, com dois tempos de vida, um longo ( $\tau=9.5\text{ns}$ ) e um curto ( $\tau=3\text{ns}$ ). Esses resultados indicam a presença de transferência de carga em solvente apolar, com um "overlap" dos dois estados.

Em solventes polares como álcoois, verifica-se uma nítida distinção entre as bandas singlete e de transferência de carga, com a emissão do estado S1 sendo estruturada, semelhante a 9AA. A emissão da banda de transferência de carga está "red-shifted" em relação à banda singlete por aproximadamente 80nm, dependendo da polaridade do solvente.

Em solventes apróticos como 1-metil-2-pirrolidona e dimetil sulfóxido a emissão é dominada pela banda de transferência de carga, com uma pequena fração de emissão do estado singlete. O rendimento quântico do produto varia de 0.02 em etanol até 0.25 em 1-metil-2-pirrolidona. Os decaimentos biexponenciais observados estão de acordo com a cinética esperada de dois estados excitados.

Estes resultados mostram a indução de transferência de carga na 9AA com a incorporação do grupo vinileno, já que o corante não apresenta este efeito.

## SYNTHESIS AND ACCUMULATION OF PHOTOPROTECTIVE COMPOUNDS (CAROTENOIDS AND MYCOSPORINE-LIKE AMINOACIDS) IN HETEROTROPHIC AQUATIC ORGANISMOS: THE ROLE OF UV RADIATION

Patricia Pérez<sup>1</sup>, Diego Libkind<sup>1</sup>, Rubén Sommaruga<sup>2</sup>, María C. Diéguez<sup>1</sup>,  
Marcela Ferraro<sup>3</sup>, Horacio E. Zagarese<sup>3</sup> and María R. VanBrock<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Regional Universitario Bariloche, Universidad Nacional del Comahue, Unidad Postal  
Universidad, 8400, Bariloche, Argentina

<sup>2</sup>Laboratory of Aquatic Photobiology and Plankton Ecology, Inst. of Zoology and Limnology, Univ. of  
Innsbruck, Technikerstr. 25, 6020 Innsbruck, Austria

<sup>3</sup>Laboratorio de Ecología y Fotobiología Acuática, Instituto Tecnológico de Chascomús (IIB-  
INTECH), CC 164 (B7130IWA), Chascomús, Argentina E-mail: zagarese@intech.gov.ar

**Keywords:** photoprotective compounds, heterotrophs, production and accumulation

Within aquatic organisms the production of carotenoids and mycosporine like aminoacids (MAAs) has been attributed to bacteria and algae. These compounds are produced through the shikimic acid pathway (present in bacteria, algae and fungi) and act as quenchers and screens having an important role in photoprotection. Most heterotrophs lack the ability to synthesize carotenoids and MAAs and thus, present dietary uptake storing the compounds in their tissues. Fungi are important constituents of aquatic communities and several species of this group are known to produce carotenoids. However, up to now, there is no evidence that they would synthesize mycosporine like aminoacids. In this work we analyze the effect of UV radiation in the production of carotenoids and mycosporine like aminoacids in aquatic wild yeasts. Besides, we study the dietary uptake of these compounds in a common freshwater planktonic copepod under different radiation scenarios. Laboratory experiments were performed to analyze the synthesis of carotenoids and MAAs in several aquatic wild yeast strains isolated from Patagonian lakes under different light treatments (Dark, PAR and PAR+UVR). Besides, the dietary uptake of mycosporine like aminoacids produced by wild yeasts was studied by long-term cultures of the copepod *Boeckella antiqua* under PAR and PAR+UVR treatments. Carotenoids yields in the yeasts strains tested in our experiments were highly stimulated by PAR+UVR compared to PAR alone and Dark treatments. Besides, several strains produced also a UV absorbing compound (309 nm) exclusively in the PAR and PAR+UVR treatments. This compound was determined as mycosporine glutaminol glucoside (myc-glu-glu) by means of HPLC and mass spectrometry analyses. A similar pattern was found when culturing the copepod *B. antiqua* fed with the yeast *Rhodotorula minuta* (MAAs<sup>+</sup>, induced production of myc-glu-glu by PAR+UVR). Uptake of the yeast's MAA by this copepod was found exclusively in the PAR-UVR treatment. Overall, our results show that production and accumulation of photoprotective compounds are stimulated under UVR stress and are likely to favor sustained growth under enhanced UV radiation.

## REACTIVIDAD DE NIFEDIPINO Y NITRENDIPINO FRENTE A OXÍGENO MOLECULAR SINGULETE

Nancy A. Pizarro-Urzúa y Luis J. Núñez-Vergara

Laboratorio de Bioelectroquímica  
Departamento de Química Farmacológica y Toxicológica, Facultad de Ciencias Químicas y  
Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.  
E-mail: npizarro@ciq.uchile.cl

**Palabras clave:** Nifedipino, Nitrendipino, Oxígeno Molecular Singulete, Fototoxicidad, Actividad Fotosensibilizadora.

La fotodegradación de Nifedipino y Nitrendipino, drogas utilizadas en el tratamiento de la hipertensión, ha sido ampliamente estudiada debido a las reacciones fototóxicas y fotoalérgicas observadas en pacientes en tratamiento con este tipo de xenobióticos. Algunos de estos efectos fotobiológicos adversos han sido asociados a la generación de Oxígeno Molecular Singulete,  $O_2(^1\Delta_g)$ , y/o a la interacción con él. Es por este motivo que se ha realizado un estudio sistemático acerca de la reactividad de estos fármacos frente a  $O_2(^1\Delta_g)$ .

Los resultados muestran que Nitrendipino es capaz de generar  $O_2(^1\Delta_g)$ , lo que no se observa en el caso de Nifedipino. La generación de esta especie activa del oxígeno es más eficiente en solventes apolares. Por otro lado, los estudios de la interacción de estas 1,4-dihidropiridinas con  $O_2(^1\Delta_g)$ , muestran una clara diferencia de reactividad. Las constantes de velocidad de desactivación total,  $k_T$ , para el Nifedipino son del orden de  $10^6$  a  $10^7$   $M^{-1}s^{-1}$  dependiendo del solvente, mientras que las de Nitrendipino son de uno a dos órdenes de magnitud menores,  $10^5$  a  $10^6$   $M^{-1}s^{-1}$ , en decir, Nifedipino es un desactivador más eficiente de  $O_2(^1\Delta_g)$  que Nitrendipino. El efecto del solvente sobre la constante de velocidad de desactivación total del  $O_2(^1\Delta_g)$  es distinto para estos dos compuestos, indicando que los complejos de encuentro formados son de naturaleza diferente en cada caso. Además, el producto de la reacción química entre Nitrendipino y  $O_2(^1\Delta_g)$ , el derivado nitropiridínico, es el mismo que se obtiene en la fotodescomposición de este fármaco, mientras que en el caso de Nifedipino los productos que se obtienen en la fotodegradación y en la fotooxidación son distintos. Estos resultados permiten concluir que los dos compuestos estudiados probablemente fotorreaccionan y son fotooxidados por mecanismos distintos.

Agradecimientos: Proyecto Fondecyt de Postdoctorado N° 3030048

## FOTOQUIMICA DE 7-ACILOXI-B-CARBOLINAS

María A. Ponce, Diego A. Fernández y Rosa Erra-Balsells

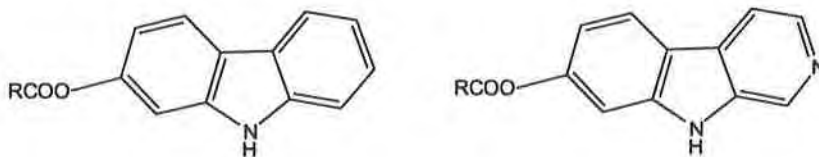
CIHIDECAR-CONICET, Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, 3 Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina. E-mail: [henryh@qo.fcen.uba.ar](mailto:henryh@qo.fcen.uba.ar)

**Palabras clave:** b carbolinas, Foto Fries, MALDI.

Dentro de la familia de las  $\beta$ -carbolinas, el harmol (7-hidroxi-1-metil-9H-pirido[3,4-b]indol) resulta ser el más inestable por la presencia de la unidad fenólica en su estructura. La fácil oxidación del hidroxilo fenólico en la posición C-7 con generación de una estructura quinónica muy reactiva es el punto de partida de la degradación oxidativa del harmol. Si bien esta oxidación podría controlarse manipulándolo bajo atmósfera de  $N_2$  o Ar, el interés de estudiar su posible uso como matriz en espectrometría de masa con ionización de tipo UV-MALDI, donde si bien se trabaja en alto vacío no necesariamente se trabaja en atmósfera inerte, hace necesario su estabilización. Esta inestabilidad puede ser químicamente controlada preparando un acil derivado, lo cual permitiría además ver el efecto de un grupo funcional diferente a los presentes en las demás carbolinas naturales, en su comportamiento fotoquímico y en su comportamiento como matriz UV-MALDI.

Usando el correspondiente anhídrido como reactivo acilante se han podido preparar, aislar y caracterizar los derivados acetilado, mesilado, benzoilado y caproilado. Al estudiar su estabilidad fotoquímica en solución mostraron un comportamiento diferente según fuera la naturaleza del grupo acilo. Así, mientras que el benzoil y el acetil derivado al ser irradiados mostraron el esperado reordenamiento fotoquímico de Fries generando los 6- y 8-acil derivados del harmol, los mesil y caproil derivados tuvieron un comportamiento completamente diferente. En estos últimos, bajo el efecto de la radiación UV se produjo la total desprotección del grupo fenólico sin observarse la formación de cantidades detectables de los productos carbonílicos reordenados.

El comportamiento fotoquímico observado entre los acil derivados del harmol y los acil derivados del 2-hidroxicarbazol, análogo electrónico de los piridoindoles donde el N piridínico ha sido reemplazado por un C, será discutido en términos de las propiedades ácido-base de las mismas y la estabilidad de los intermediarios de reacción formados.



**PHOTOREACTIONS OF SILICONIDE IONS WITH PERFLUOROALKYL HALIDES. PRODUCT STUDIES AND REACTION MECHANISM**

**Al Postigo\***

\*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Belgrano y Conicet. E-mail: apostigo@ub.edu.ar

**Key words:** Silicon Anion. Nucleophilic Substitution. Perfluoroalkyl Halides. Perfluoroalkylsilanes.

The reactions of  $\text{Me}_3\text{M}^-$  ions ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) with perfluoroalkyl halides have not been investigated. As far as we are concerned, there is no report in the literature on these reactions, or the synthesis of  $\text{R}_f\text{GeMe}_3$ . However,  $\text{R}_f\text{I}$  (perfluoroalkyl iodides) are able to undergo a variety of nucleophilic substitutions by ET mechanisms with different other nucleophiles, to afford perfluoroalkyl-substituted compounds<sup>1,2</sup>.  $\text{S}_{\text{RN}}1$  substitution is a facile way to obtain them, since  $\text{R}_f\text{I}$  are quite unreactive toward classical (polar) nucleophilic substitutions, due to the high electronegativity of fluorine and the resulting destabilization of the carbocation (in  $\text{S}_{\text{N}}1$  reactions), and the repulsion of the lone electron pairs toward rear attack of the  $\text{R}_f\text{I}$  by the nucleophile in an  $\text{S}_{\text{N}}2$  fashion.

We commenced the study by allowing  $\text{R}_f\text{I}$  to react with  $\text{Ph}_2\text{P}^-$  ions in HMPA, as these ions show similar reactivity as  $\text{Me}_3\text{Sn}^-$  ions toward aromatic electrophiles, and obtained high yields of the corresponding  $\text{Ph}_2\text{PR}_f$  compounds.<sup>3</sup> These reactions proceed in a facile way by ET mechanism.

We then subjected  $\text{Me}_3\text{Si}^-$  ions to react with  $\text{R}_f\text{Cl}$  under photostimulation in highly coordinating solvents such as HMPA or DMPU, and obtained the corresponding perfluoroalkylsilane  $\text{R}_f\text{SiMe}_3$  compounds in high yields. This work explores the product and mechanistic studies involving  $\text{Me}_3\text{Si}^-$  ions, a series of perfluoroalkyl chlorides, and coordinating solvents, under photostimulation.

<sup>1</sup> Chen, Q.Y. *Isr.J.Chem.* 39, 179-192, 1999.

<sup>2</sup> Postigo, A.; Rossi, R.A. *Current Organic Chemistry*, 7(8), 747-769, 2003.

<sup>3</sup> Vaillard, S.E.; Postigo, A.; Rossi, R.A. *Organometallics*, 23(12), 3003-3007, 2004

## ETHANOL TO WATER INFLUENCE IN THE MORPHOLOGY AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF PYROLYTIC ZnO FILMS

María Quintana<sup>a</sup>, Juan Rodríguez<sup>a,b</sup>, José L. Solís<sup>a,b</sup> and Walter Estrada<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Tupac Amaru 210, Lima, Perú

<sup>b</sup> Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), Av. Canada 1470, Lima, Perú

**Keyword:** Thin films, Spray pyrolysis, photocatalysis, ZnO.

Zinc oxide films were made by home made spray pyrolysis equipped with an optical system ensuring in-situ thin film thickness measurement and roughness; 0.1 M of zinc acetate solution was used as spraying solution. In order to increase the film roughness, the molar ratio ethanol/water in the zinc acetate solution was varied from 0 to 0.92, keeping constant at 4.5 the pH of the spraying solution and the deposition temperature at 350 °C. Morphology and structure of the films were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. X-ray pattern revealed that films were zincite-like with a preferential growth in the [002]-direction.

The optical absorbance of the methyl orange aqueous solution and the optical transmittance of ZnO-based films were measured in the wavelength range of 300-800 nm and 200-2500 nm, respectively. Those measurements allowed both to control the photo-electrocatalytic degradation of methyl orange and to correlate the optical measurements with surface morphology of ZnO-based films.

The zinc oxide based films obtained at different molar ratios of ethanol/water of the spraying solution were brought in contact with methyl orange aqueous solution in a reactor in which the photo-electrocatalytic induced degradation under ultraviolet irradiation was investigated and correlated with photo current measurements; the reactor was provided by an optical system to measure the in-situ optical transmittance of methyl orange solution. Results indicated that there is an increment of the roughness and photocatalytic efficiency of the ZnO films for values in which the partial molar volume of ethanol in the spraying solution reach a minimum.

## CARACTERIZAÇÃO DA DINÂMICA MOLECULAR DO PETRÓLEO PARAFÍNICO UTILIZANDO A FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER

Cristina M. Quintella \* e Cristiane C. Gonçalves \*

\* Instituto de Química Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil. E-mail: cristina@ufba.br

**Palavras chave:** Fluorescência intrínseca, anisotropia, cristais de parafinas.

A precipitação de cristais de parafinas (parafinação) em reservatórios e dutos petrolíferos se constitui num problema para poços do Recôncavo Baiano. Para a caracterização do petróleo parafínico, a temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) é um importante parâmetro que identifica a concentração ou teor relativo de parafinas em uma dada amostra. No presente trabalho, dados de fluorescência intrínseca do petróleo parafínico são comparados com dados de calorimetria diferencial de varredura (DSC), técnica convencional para a determinação de TIAC, para avaliar a dinâmica molecular do petróleo parafínico em diferentes temperaturas.

O segundo harmônico (532 nm) do laser pulsado Nd:YAG (Continuum Surelite) foi usado para induzir a fluorescência de petróleo cru. O feixe de laser foi focalizado por uma lente na amostra. A luminescência foi coletada por um conjunto de duas lentes para aumentar a razão sinal/ruído e focalizada no fotodiodo PD (Melles Griot). Um filtro de corte foi usado para evitar que a luz laser espalhada atingisse o detector. A polarização da luminescência foi selecionada com uma folha polarizadora, para a aquisição de dados de anisotropia. O sinal foi capturado pelo osciloscópio Osc (TDS 220).

Duas amostras (A e D) de petróleo parafínico de poços da Bacia do Recôncavo baiano foram usadas sem tratamento prévio. As curvas de DSC mostram que ambas apresentam duas TIACs, em 32°C e 48°C. A amostra A apresenta elevados calores de fusão para a região em torno de 32 °C e a amostra D, em torno de 48 °C. As temperaturas de trabalho foram de 20°C, 38°C e 55°C, selecionadas segundo as curvas endotérmicas de DSC.

Os dados de LIF mostram que de 20°C para 38°C houve um aumento da fluorescência total da amostra A de 22%, se mantendo praticamente constante de 38°C para 55°C. Para a amostra D, houve uma que da intensidade fluorescente de 19% de 20°C para 38°C, e em 55°C o sistema praticamente restabelece os valores iniciais de 20°C. Os valores de anisotropia da fluorescência do petróleo A são de 0,20 (20°C), 0,12 (38°C) e 0,16 (55°C) e para o petróleo D são de 0,17 (20°C), 0,13 (38°C) e 0,14 (55°C).

Essas variações do sinal de fluorescência e da anisotropia estão correlacionadas com a diferença de ambientes químicos. A fusão dos cristais de parafinas pode também provocar dissociação de complexos/agregados moleculares que irão fluorescer em diferentes comprimentos de onda ou até possibilitar que alguns compostos que não fluorescem na forma de agregados (dímeros ou trímeros) passem a fluorescer.

**INDOCYANINE GREEN: PHOTO DEGRADATION IN THE PRESENCE OF  $\beta$ -CYCLODEXTRIN**

**Luciana S. Quirino<sup>1</sup>, Rodrigo Jorge<sup>1</sup>, Cláudio R. Neri<sup>2</sup>, A.P. J. Maestrin<sup>2</sup>, Anderson O. Ribeiro<sup>2</sup>, Osvaldo A. Serra<sup>2</sup> and Janice R. Perussi<sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>Ophthalmology, FMRP-USP, Ribeirão Preto, Brazil;

<sup>2</sup>Chemistry, FFCLRP-USP, Ribeirão Preto, Brazil.

<sup>3</sup>Chemistry Institute of São Carlos - USP, São Carlos, Brazil.

**Key words:** Indocyanine Green,  $\beta$ -Cyclodextrin and photo degradation

To evaluate the photo stability and singlet oxygen production of Indocyanine Green (ICG), during photodynamic process after infrared laser irradiation, in the presence of  $\beta$ -Cyclodextrin, reducing the aggregation of the dye. Spectroscopic studies were proceed during a continuous excitation of a  $6.10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> aqueous solution of ICG, in the presence or not of a  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> of  $\beta$ -Cyclodextrin, by a diode laser of 809 nm, 330 mW, 3 mm of spot diameter, during 300 seconds. The photo degradation was evaluated by the decrease of the absorbance of the band at 750-800 nm with a diode array spectrophotometer. The evaluation of singlet oxygen production was performed using uric acid as scavenger.

Spectroscopic studies showed that in aqueous solution, ICG has higher photo degradation than in an ethanol solution. In the presence of  $\beta$ -Cyclodextrin, the ICG photodegradation is 2 times faster than in the aqueous solution. The 780 nm maximum absorption wavelength of ICG aqueous solution is displaced to 785 in the presence of  $\beta$ -Cyclodextrin<sup>1</sup>. The decreasing of the 293 nm absorption band of the uric acid, that indicates the formation of oxygen singlet, was observed only in ethanolic solution. In water, in the presence or not  $\beta$ -Cyclodextrin no modification of absorbance was observed. In the cytotoxicity studies, ICG (0,5 mM) in the presence of  $\beta$ -Cyclodextrin, showed lower Hep-2 cytotoxicity in the dark (around five times less) than the aqueous one using the same concentration. The higher photo degradation of ICG in the presence of the  $\beta$ -Cyclodextrin is due to a lower aggregation of the dye that leads also to an increase of the production of singlet oxygen. The use of  $\beta$ -Cyclodextrin associated with ICG could improve the photodynamic ophthalmologic treatment scenario.

(1) Barros, T.C. and Baptista, M. S. *Efeitos de Ciclodextrinas na Estabilização Química de Derivados Indocianínicos*, Livro de Resumos PDT 2002, 2002, SF3, 7.

**\*Agradecimentos:** FAPESP, CAPES e CNPq



**ESPECTRO DE FLUORESCENCIA “VERDADERO” DE HOJAS****María E. Ramos y María G. Lagorio**

Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) y  
Dpto. de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina: mgl@qi.fcen.uba.ar

**Palabras clave:** Fluorescencia, Foto-biofísica, Corrección por reabsorción de luz.

El análisis de la emisión fluorescente de la clorofila en hojas es una herramienta muy útil en el campo de la fisiología vegetal, ya que puede relacionarse con el estado de salud del vegetal y en particular con la actividad fotosintética del mismo. Sin embargo, los espectros de fluorescencia de hojas intactas observados experimentalmente están altamente distorsionados por procesos de reabsorción de luz. Así, la distribución espectral de la fluorescencia que llega a un sistema de detección, difiere de la “verdadera” distribución espectral irradiada por la molécula de clorofila emisora ubicada en el foto-sistema del vegetal. Numerosos autores en bibliografía han obtenido interpretaciones sobre procesos biofísicos de la hoja a partir del análisis de la emisión no corregida, lo que conduce a incertidumbre en las conclusiones a las que arriban. La corrección por reabsorción es así relevante para obtener información molecular confiable sobre los procesos fotosintéticos. En este trabajo, se aplica un modelo físico de corrección basado en la medición de espectros de reflectancia y fluorescencia de hojas intactas. El modelo se valida comparando los espectros de fluorescencia corregidos para hojas intactas con los espectros de fluorescencia medidos para una capa fina de cloroplastos del mismo material, es decir, en condiciones tales que la reabsorción de luz es despreciable. Se obtiene una excelente concordancia entre ambos espectros a cada longitud de onda de excitación. A su vez, los espectros de emisión correspondientes a distintas longitudes de onda de excitación, una vez corregidos, muestran entre sí una asombrosa correspondencia indicando que las diferencias observadas en los espectros experimentales se deben fundamentalmente a la reabsorción de luz.

UMA NOVA CLORINA  
CONTENDO SUBSTITUENTES B-CICLODEXTRINA

**Anderson O. Ribeiro<sup>a</sup>, Ana Paula J. Maestrin<sup>a</sup>, Antonio C. Tedesco<sup>a</sup>, Cláudio R. Neri<sup>a</sup>,  
Luciana de Sá Quirino<sup>a</sup>, Osvaldo A. Serra<sup>a</sup>, Yassuko Iamamoto<sup>a</sup>, Ana Margarida G. Silva<sup>b</sup>,  
João P. C. Tomé<sup>b</sup>, Augusto C. Tomé<sup>b</sup>, Maria G. P. M. S. Neves<sup>b</sup> e José A. S. Cavaleiro<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Departamento de Química da FFCLRP da Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto, Brasil. [aorzari@usp.br](mailto:aorzari@usp.br)

<sup>b</sup> Departamento de Química da Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.

**Palavras chaves:**  $\beta$ -ciclodextrina, clorina, atividade fotodinâmica.

A terapia fotodinâmica (TFD) está baseada na administração e no acúmulo de fotossensibilizadores (p. ex: porfirinas, clorinas, bacterioclorinas e ftalocianinas) em tecidos doentes, que atuarão junto com o oxigênio e uma radiação de comprimento de onda adequado na morte celular<sup>(1)</sup>. Derivados de macrociclos porfirínicos contendo substituintes glicosídicos tem se mostrado promissores, por apresentarem maior solubilidade em meios fisiológicos e por seu papel determinante na afinidade para as células alvo<sup>(2)</sup>. Neste trabalho relata-se a síntese de um derivado clorina da 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina com substituintes  $\beta$ -ciclodextrina e as caracterizações estruturais por espectroscopia de absorção de UV-Vis, <sup>19</sup>F e <sup>1</sup>H RMN, infravermelho e análise elementar.

Foram avaliadas também as propriedades foto físicas e fotoquímicas do novo composto em solução aquosa. O rendimento quântico de fotodegradação ( $\phi_{Fd}$ ) apresentado foi de  $0,010 \pm 0,005$  mol.Einstein<sup>-1</sup>, e o de geração de oxigênio singlete ( $\phi\Delta$ ) igual a 0,11. A atividade fotodinâmica relativa, medida através do teste com ácido úrico<sup>(3)</sup>, foi de  $5600 \text{ cm}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Os resultados mostraram que a nova clorina pode ser considerada promissora para uso como fotossensibilizador para TFD.

(1) K. M. Kadish, K. M. Smith e R. Guilard, "The porphyrin Handbook", Academic Press, vol.6 (2000).

(2) Silva, A. M. G.; Tomé, A. C.; Neves, M. G. P.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Perrone, D.; Dondoni, A.; *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 603.

(3) Fischer, F.; Granchew, G.; Sinn, H-J.; Maier-Borst, W.; Lorenz, W. J.; Schlag, P. M.; *Clinica Chimica Acta*, 274 (1998) 89.

\*Agradecimentos: FCT e GRICES (Portugal); CAPES, CNPq e FAPESP (Brasil) pelas bolsas e auxílios concedidos.

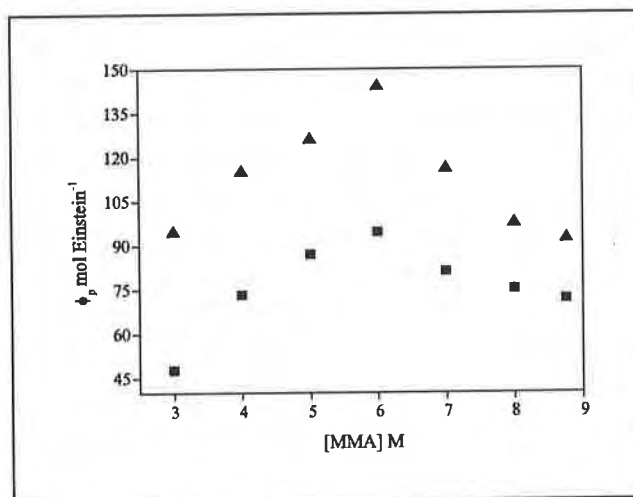
**EFEITO DO 1-DODECANOTIOL NA COPOLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA (MMA) E DIMETACRILATO DE TRIETILENO GLICOL (TEGDMA) FOTOINICIADA POR  $\text{FeCl}_3$**

**Isabel C. Rigoli, Carla C. S. Cavalheiro, Miguel G. Neumann**

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.  
E-mail: irigoli@iqsc.usp.br

**Palavras chave:** Copolimerização, Monômeros difuncionais e Cloreto de Ferro(III).

O presente trabalho compreende estudos do efeito do agente de transferência de cadeia 1-dodecanotiol na copolimerização do metacrilato de metila (MMA) e dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA) fotoiniciada por  $\text{FeCl}_3$  em soluções de metanol e MMA. A concentração do iniciador foi mantida constante ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) e a concentração do monômero TEGDMA de 0,2 M e do MMA de 3,0 – 8,75 M. As cinéticas de copolimerização foram acompanhadas por dilatométrica na ausência e presença do agente de transferência de cadeia 1-dodecanotiol à temperatura constante de  $25,00 \pm 0,01$  °C. As velocidades de fotopolimerização, ( $R_p$ ), e os rendimentos quânticos de fotopolimerização, ( $\phi_p$ ), obtidos na ausência ( $\blacktriangle$ ) e presença ( $\blacksquare$ ) do 1-dodecanotiol apresentaram o mesmo perfil, ou seja, aumentaram até à concentração de MMA 6,0 M e a partir desta diminuiu (figura ao lado). A diminuição no rendimento quântico pode estar associada à contribuição do agente de transferência de cadeia na cinética de polimerização, uma vez que o grau de polimerização é função de todas as reações envolvidas no processo de terminação. Dessa forma, o 1-dodecanotiol age, nesse sistema, como um inibidor ou retardador do processo de copolimerização.



Agradecimentos: Fapesp, CNPq

## DEGRADACION FOTSENSIBILIZADA Y TERMICA DE BIXINA

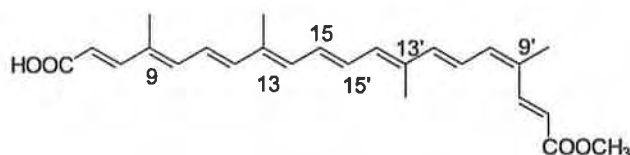
Alessandro O. Ríos,<sup>1,2</sup> Mariana A. Montenegro,<sup>1</sup> Adriana Z. Mercadante<sup>2</sup>  
y Claudio D. Borsarelli<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencias Químicas. Facultad de Agronomía y Agroindustrias. Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina. E-mail: mariana@unse.edu.ar

<sup>2</sup> Departamento de Ciência dos Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas, San Paulo, Brasil. E-mail: azm@fea.unicamp.br

**Palabras claves:** cinética, degradación, carotenoides

Bixina es el principal carotenoide presente en las semillas del árbol del Achiote (*Bixa orellana* L.), que se encuentra en las regiones tropicales de América Central y del Sur, África y Asia. Los extractos de las semillas del Achiote, tanto orgánicos como acuosos, son de color anaranjado-rojizo y son ampliamente utilizados como colorantes en alimentos, tales como lácteos, de panadería, bebidas, etc. La importancia de estos extractos radica en su bajo costo relativo y a su inocuidad desde el punto de vista toxicológico.



**Bixina** (metil 9'-*cis*-6,6'-diapocaroteno-6,6'-dioico)

Es interesante notar que bixina es uno de los pocos carotenoides de conformación *cis* que se encuentran naturalmente, además de presentar un grupo terminal carboxilo. Estos aspectos pueden influir sobre la reactividad de bixina bajo diversas condiciones.

En tal sentido, presentaremos resultados recientes sobre la **isomerización fotosensibilizada de bixina**, en donde el estado triplete del carotenoide juega un importante rol como aceptor de energía y precursor de la isomerización; y sobre la cinética y mecanismo de la **degradación térmica de bixina** en medio acuoso.

## SÍNTESIS FOTOINICIADA Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE GELES INTELIGENTES.

**Claudia R. Rivarola y César A. Barbero**

Programa de Desarrollo de Materiales Avanzados  
Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto (Córdoba). Argentina.  
E-mails: [crivarola@exa.unrc.edu.ar](mailto:crivarola@exa.unrc.edu.ar), [cbarbero@exa.unrc.edu.ar](mailto:cbarbero@exa.unrc.edu.ar).

**Palabras clave:** Fluorescencia,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , polímeros termosensibles.

En la actualidad, se está desarrollando el estudio de las propiedades de polímeros o geles inteligentes para diferentes aplicaciones en biomedicina. Básicamente, se aprovechan para solubilizar compuestos orgánicos (huésped) dentro del polímero, y utilizar éste como transportador de drogas. Los polímeros inteligentes tienen características específicas, las cuales permiten que frente a cambios externos (temperatura, pH, fuerza iónica, etc.) exhiban separación de fases reversible, en medio acuoso.

La poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) se caracteriza por ser un polímero termosensible, que presenta una temperatura de transición de fase de alrededor de 32°C, y a temperaturas superiores se observa separación de fase por aglomeración de las colas hidrofóbicas del polímero. Como este proceso es reversible, puede aplicarse tanto para liberar como para atrapar drogas, dependiendo de las características de ambos (polímero-droga).

El principal objetivo de este trabajo, es estudiar la capacidad de interacción entre el polímero y una droga patrón fluorescente, aplicando las técnicas de espectroscopia de absorción, espectroscopia de emisión en estado estacionario y resuelto en el tiempo (SPC), anisotropía, etc.

Inicialmente se estudia la polimerización fotoiniciada de los monómeros simples, comonómeros y agentes de entrecruzamiento. La formación de geles entrecruzados por polimerización fotoiniciada es de gran interés para la producción de estructuras tridimensionales por fotolitografía. Se presenta información sobre la polimerización radicalaria de diferentes monómeros, fotoiniciada por el sistema  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ -N,N-dimetilanilina (DMA) en medio acuoso. Se sintetizan polímeros de N-isopropilacrilamida (NIPAM) y ácido 2-acrilamida-2-metil propano sulfónico (AMPS) y los geles respectivos, entrecruzados con N,N'-metilenbisacrilamida (BIS). También se producen copolímeros de NIPAM y AMPS en diferentes proporciones.

Los resultados obtenidos muestran que es posible la formación de los polímeros bases y de los geles entrecruzados, a través de la fotoiniciación. Se observan también cambios en las propiedades fotoquímicas de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  en presencia del polímero respecto a las soluciones acuosas, las cuales pueden ser atribuidos a diferentes tipos de interacciones con los polímeros sintetizados.

**PERFIL TERMODINAMICO DE REACCIONES DE TRANSFERENCIA  
ELECTRONICA EN MICELAS USANDO ESPECTROSCOPIA OPTOACUSTICA  
INDUCIDA POR LASER<sup>1</sup>**

**Alberto C. Rizzi<sup>\*</sup> y Silvia E. Braslavsky<sup>\*</sup>**

<sup>\*</sup>Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie (formerly Strahlenchemie)  
Postfach 10365, D-45413 Mülheim an der Ruhr, Germany  
braslavskys@mpi-muelheim.mpg.de

**Palabras clave:** transferencia electrónica, optoacústica, micelas

Se estudiaron tres tríadas en las que se fotoinducen transferencias electrónicas (*photoinduced electron transfer, PET*). Las tríadas contienen una porfirina (P) unida por un lado a diferentes aceptores (A) de electrones y por el otro a un caroteno (C) que actúa como dador secundario de electrones. El objetivo del estudio es analizar el perfil termodinámico resuelto en el tiempo en este tipo de reacciones con compuestos polares no solubles en agua y obtener información sobre los cambios de volumen estructurales ( $\Delta V_{str}$ ) y de entalpía ( $\Delta H_{str}$ ) que se producen en las sucesivas transferencias y reorganizaciones de cargas.

Fulereo ( $C_{60}$ ), quinona (Q) y naftoquinona (NQ) se usaron como aceptores (A) de electrones. Luego de la absorción de luz, se produce una transferencia de electrones en el singlete excitado  $C^{-1}P-A$  para producir  $C-P^{+}-A^{-}$ , el que a su vez produce  $C^{+}-P-A^{-}$ . Dependiendo de la naturaleza del solvente, este estado reorganiza sus cargas evolucionando hacia el estado fundamental o produciendo el estado triplete del caroteno, el que luego también decae al estado fundamental.

La espectroscopía optoacústica inducida por laser (*LIOAS*) es una técnica apropiada para estudiar aspectos dinámicos de reacciones *PET* ya que brinda información sobre los cambios termodinámicos que acompañan la formación y decaimiento de estados metaestables con tiempos de vida relativamente cortos (~20 ns a 5  $\mu$ s).

Las mediciones de *LIOAS* se realizaron usando micelas acuosas en cuyo interior se encontraban las tríadas disueltas en benzonitrilo. Así, las micelas actúan como nanoreactores en los que se produce la reacción fotoquímica y las contribuciones debidas a  $\Delta H_{str}$  y  $\Delta V_{str}$  a la señal de *LIOAS* se separan variando la temperatura, sin afectar con ello el entorno inmediato de las tríadas. El perfil de la señal optoacústica fue analizado con un modelo multiexponencial para la evolución de la presión en el medio. Los cambios conformacionales y termodinámicos son diferentes para las tres tríadas.

<sup>1</sup> Este trabajo es parte de una colaboración con A. Moore, T. Moore y D. Gust, Arizona State University, USA.

## PHOTOPHYSICAL STUDY OF HYDROPHOBIZED CHITOSAN IN AQUEOUS SOLUTION

Máira R. Rodrigues<sup>1</sup>, Carla C. S. Cavalheiro<sup>2</sup>, Miguel G. Neumann<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D)  
Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, Brazil. e-mail: mrr@univap.br

<sup>2</sup>Instituto de Química de São Carlos (IQSC)  
Universidade de São Paulo, São Carlos, Brazil. e-mail: neumann@iqsc.sc.usp.br

**Keywords:** chitosan, drugs delivery, pyrene, critical aggregation concentration.

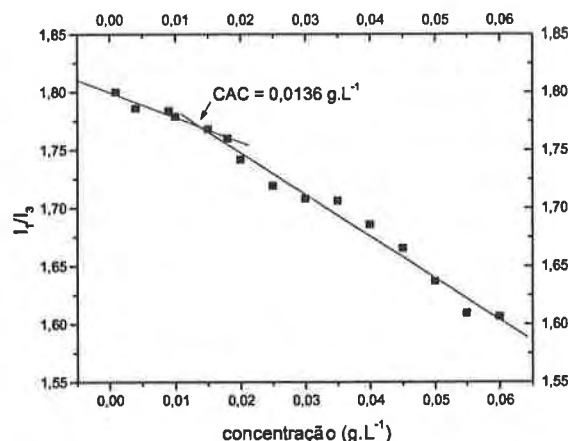
Polysaccharides has been the subject of many investigations in recent years due to their surface-active properties and potential pharmaceutical, biochemical, medical applications, and in particular, due the possibility to use as drugs delivery.

The study of modified polysaccharides shows that the introduction of hydrophobic groups bound to the polysaccharide chain can lead to the formation of large aggregates, which seems to be similar to surfactant micelles and can be formed above of the critical aggregation concentration (CAC).

Chitosan is a natural polymer obtained by the hydrolysis of chitin, a native polymer present in shellfish. Recently, much attention has been given to chitosan as a functional polymer because it has several useful properties such as nontoxicity, biocompatibility, biodegradability, antimicrobial activity, and chemical reactivity.

The present work investigates the aggregation process of hydrophobized chitosan using the fluorescent probe pyrene. The chitosan derivatives had been prepared by the reaction with stearyl chloride.

The pyrene fluorescence studies showed that for substituted chitosan CACs can be identified when the polymer concentration is increased (Figure 1). The interchain interactions are responsible for the formation of hydrophobic aggregates and the aggregation depends on the degree of substitution.



**Figure 1.**  $I_1/I_3$  ratio of the vibronic band intensities of pyrene ( $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) as a function of substituted chitosan concentration:

## CONFORMATIONS OF THE DRUG NABUMETONE IN MEDIA OF HYDROPHOBIZED DEXTRAN

Máira R. Rodrigues<sup>1</sup>, Carla C. S. Cavalheiro<sup>2</sup>, Miguel G. Neumann<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D)  
Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, Brazil. e-mail: mrr@univap.br

<sup>2</sup>Instituto de Química de São Carlos (IQSC)  
Universidade de São Paulo, São Carlos, Brazil. e-mail: neumann@iqsc.sc.usp.br

**Keywords:** dextran, drugs delivery, nabumetone, photophysical behaviour.

Future biomaterials applications will rely on scaffolds and drug delivery devices that interact with living systems in a specifically designed manner.

Naturally occurring polysaccharides such as pullulan, amylopectin, chitosan, hyaluronic acid and dextran have been modified to obtain amphiphilic polymers capable of forming micellar structures and binding organic solutes in the hydrophobic domain. In the specific case of dextran, the hydrophobic modification has been used to modify the surface of nanospheres and microparticles to make possible the use as drug delivery systems.

The structure of aggregates of the hydrophobized dextran with lauroyl chloride has been investigated using the nabumetone photophysical probe, NAB (Figure 1), a nonsteroidal drug (NSAID) of the 2,6-disubstituted naphthylalkanone class and that has both anti-inflammatory and analgesic properties.

The studies on the photophysical behaviour of NAB showed a weak fluorescence in aqueous solutions, and a behaviour rather different from that in media of hydrophobized dextran (Figure 2).

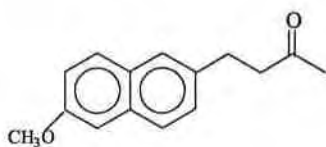


Figure 1. Molecular structure of NAB.

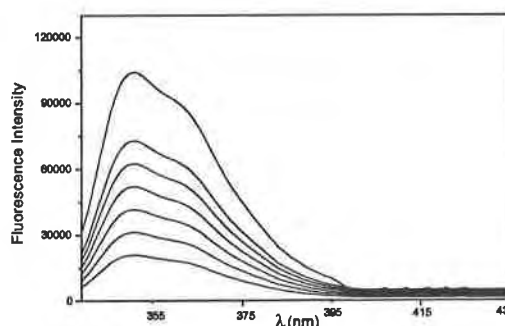


Figure 2. Fluorescence spectrum of NAB with the growing concentrations of the hydrophobized dextran.

**Acknowledgements:** FAPESP



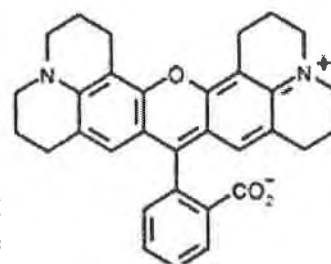
## PHOTOPHYSICS OF RHODAMINE 101 LINKED TO CELLULOSE

Hernán B. Rodríguez and Enrique San Román

INQUIMAE / DQIAyQF, FCEyN, UBA. Ciudad Universitaria, Pabellón II, C1428EHA Buenos Aires, Argentina. E-mail: hbr@qi.fcen.uba.ar

**Keywords:** Rhodamine 101, microcrystalline cellulose, photophysics

Rhodamine 101 (R101),  $\Phi_F = 1.0$  in ethanol, has advantages as a fluorescence standard in solution over Rhodamine B, a classical fluorescence standard.<sup>1</sup> As it lacks from groups undergoing torsional movements, its fluorescence quantum yield is expected to be independent of the environment. However, experiments carried out on R101 adsorbed on microgranular cellulose showed that  $\Phi_F$  decreases as the dye penetrates into the solid matrix.<sup>2</sup> To observe the effect of chemical binding on the photophysical properties of the dye, R101 was attached to the surface of microcrystalline cellulose (Sigma, pH 5-7, mean size 20  $\mu\text{m}$ ). Anchoring was achieved by esterification in heterogeneous conditions in dicyclohexylcarbodiimide for "in situ" activation of the dye carboxyl group.



pyridine, using dicyclohexylcarbodiimide for "in situ" activation of the dye carboxyl group. Chemical binding was assayed by desorption tests in ethanol and compared with similar samples containing R101 adsorbed on the same supporting material.

Solid samples were studied by diffuse and total reflectance and by steady-state fluorescence spectroscopy. Reflectance spectra were corrected for the emission of the dye, emission spectra were corrected for reabsorption and reemission, and absolute fluorescence quantum yields were calculated. For this sake, methods and models previously developed in our laboratory<sup>3,4</sup> were applied. Remission function and emission spectra show a bathochromic shift of  $(10 \pm 2)$  nm, as compared with adsorbed R101, with no noticeable change in their shape. Absolute fluorescence quantum yields are lower than one,  $0.82 \pm 0.04$ , remaining essentially constant between 500 and 600 nm. This material has potential utility as fluorescence reference in heterogeneous media as well as in energy transfer studies.

<sup>1</sup> T. Karstens, K. Kobs, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1871-1872

<sup>2</sup> A. Iriel, M.G. Lagorio, L.E. Dicelio, E. San Román, "Adsorbed Rhodamine 101: a fluorescence standard for the solid phase", to be published

<sup>3</sup> M. G. Lagorio, L. E. Dicelio, M. I. Litter, E. San Román, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, **94**, 419-425

<sup>4</sup> M. Mirenda, M.G. Lagorio, E. San Román, *Langmuir*, 2004, **20**, 3690-3697

**PROPIEDADES FOTOFISICAS DE FTALOCIANINAS DE ZINC(II)  
INCORPORADAS EN VEHICULOS PARA ADMINISTRACION TOPICA**

**Myriam E. Rodriguez<sup>a,b</sup>, Josefina Awruch<sup>b</sup>, Fernando Iñón<sup>a</sup>, Delia Bernik<sup>a</sup>,  
Lelia E. Dixelio<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE).  
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y  
Naturales. UBA. Ciudad Universitaria. Pabellón II. 1428. Buenos Aires. Argentina.

E-mail: mrodri@qi.fcen.uba.ar, dbernik@qi.fcen.uba.ar, led@qi.fcen.uba.ar,

<sup>b</sup>Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UBA. Junín 956. 1113.  
Buenos Aires. Argentina. E-mail: jawruch@ffyb.uba.ar

**Palabras clave:** ftalocianinatos de zinc(II), cáncer de piel, administración tópica, dermatopatías.

La aplicación tópica en terapia fotodinámica presenta algunas ventajas frente a la administración sistémica tales como: disminución de la sensibilización corporal, incremento del efecto local con la consiguiente reducción de la toxicidad sistémica, versatilidad en la elaboración de formulaciones para lograr un sistema dérmico o transdérmico y mayor aceptabilidad cosmética.

En el tratamiento de enfermedades de la piel tales como psoriasis, papiloma de virus humano, dermatitis, micosis dérmica y cáncer de piel, la administración tópica de fotosensibilizadores para terapia fotodinámica ha demostrado ser un tratamiento efectivo.

La tendencia actual en tecnología farmacéutica se basa en el desarrollo de sistemas de liberación controlada de medicamentos cada vez más perfeccionados, en los cuales el vehículo favorece la penetración, la liberación e incluso el destino farmacocinético del principio activo.

En este trabajo se estudian las propiedades fotofísicas de ftalocianinatos de zinc(II) con distinta anfifilicidad incorporados en cuatro formulaciones tópicas con el objetivo de incrementar su efectividad en el tratamiento de diferentes enfermedades de la piel. Las preparaciones tópicas están constituidas por Cremophor RH<sup>®</sup> 40 (aceite hidrogenado de castor), Lutrol<sup>®</sup> F127 (copolímero de polioxietilen-polioxipropileno), RH<sup>®</sup> 40 y Lutrol<sup>®</sup> F127, y crema base de uso farmacéutico. Se evalúa la formulación que mejor se asocia con cada colorante disminuyendo la alta tendencia de estos a la agregación a través de la medición de sus parámetros fotofísicos.

Se analizaron los espectros de absorción utilizando un arreglo instrumental con esfera integradora y espectro de fluorescencia por técnicas de *front face*, calculándose los rendimientos cuánticos de estos sistemas. Dado que la formulación influye decisivamente en la velocidad de liberación del fármaco en cuestión, se evalúa la factibilidad de liberación del mismo en un sistema en flujo automatizado.

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA DEGRADACION DE ACIDO FORMICO MEDIANTE LAS REACCIONES DE FENTON Y FOTO-FENTON****Germán H. Rossetti<sup>1,2</sup>, Enrique D. Albizzati<sup>2</sup>, y Orlando M. Alfano<sup>1</sup>**<sup>(1)</sup>INTEC, Universidad Nacional del Litoral(UNL)-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: alfano@intec.unl.edu.ar<sup>(2)</sup>Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mails: roseti@fiquis.unl.edu.ar; albizzati@fiquis.unl.edu.ar**Palabras clave:** foto-Fenton, ácido fórmico, fotorreactores.

La reacción de Fenton es un sistema químico que utiliza agua oxigenada y sales ferrosas para generar radicales hidroxilo (HO ) altamente reactivos; estos radicales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva con la mayor parte de los compuestos orgánicos. La capacidad de oxidación de la mezcla de Fenton puede ser aumentada con radiación UV (foto-Fenton) para incrementar la producción de los radicales hidroxilo.

En trabajos previos se ha presentado y validado un modelo cinético para la degradación del ácido fórmico por medio de las reacciones de Fenton y foto-Fenton (con radiación UV artificial). En base a un esquema de reacción, se han deducido las expresiones de las velocidades de reacción del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno.

Con el objeto de analizar la degradación de este contaminante en función de la temperatura, en este trabajo se realizaron corridas experimentales a diferentes niveles térmicos (25, 40 y 55 °C) y con diferentes relaciones molares iniciales de peróxido de hidrógeno y contaminante ( $r = 3, 5$  y  $8$ ). Se mantuvieron constante las concentraciones de ácido fórmico ( $2,1 \cdot 10^{-3}$  M) y de ion férrico ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  M). Los experimentos se realizaron en un fotorreactor tanque agitado que opera en forma discontinua y a temperatura constante, calentado con un serpentín conectado a un baño termostático.

Los resultados experimentales mostraron que la reacción de foto-Fenton produce siempre un incremento en la conversión del contaminante, respecto a la reacción de Fenton. Por ejemplo, para  $r = 3$ , este aumento es significativo a 25 °C (168,1%), mientras que a 55 °C este incremento es poco importante (8,5%). Para  $r = 8$ , el incremento de conversión es menos significativo: 60,7% a 25°C y solo 3,3% a 55 °C.

Finalmente, a partir de los valores experimentales de las concentraciones y del modelo cinético propuesto, se obtuvieron los factores preexponenciales y las energías de activación de los parámetros cinéticos del sistema. Para ello se utilizó un algoritmo de regresión no lineal (método de Levenberg-Marquardt). Estos resultados resultan de utilidad para el diseño y análisis de un fotorreactor de descontaminación con radiación solar y para la determinación de la temperatura de operación más apropiada.

## IMPORTANCIA RELATIVA DE LAS DISTINTAS FUENTES DE RADICALES HIDROXILO EN LA ATMÓSFERA DE SANTIAGO DE CHILE.

María A. Rubio, Eduardo Lissi y Alvaro Ruiz

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

Email: [mrubio@lauca.usach.cl](mailto:mrubio@lauca.usach.cl)

**Palabras clave:** smog fotoquímico; radicales hidroxilo; fotólisis.

El smog fotoquímico se caracteriza por un notable aumento en la concentración atmosférica de oxidantes, en particular ozono y PAN. La acumulación de estos compuestos esta determinada por la oxidación del NO a NO<sub>2</sub>, proceso que ocurre mediante un mecanismo en cadena en el que el paso inicial es el ataque de un hidrocarburo por el radical hidroxilo. La velocidad del proceso está determinada por la velocidad de producción de estos radicales. Los procesos que los generan son fotoquímico (Dióxido de nitrógeno, ozono, formaldehído y ácido nitroso) y térmicos (peroxi acetilnitrato, PAN). En el presente trabajo hemos realizados medidas simultaneas de todos estos precursores y estimaciones del flujo actínico para determinar la importancia relativa de las distintas iniciaciones y su variación durante el desarrollo de los eventos de contaminación fotoquímica en el centro de Santiago de Chile. Para estos efectos se realizaron dos campañas de una semana (25-30 noviembre 2003 y 8-15 enero 2004). Las evaluaciones realizadas permiten concluir que al inicio del evento la fuente de HO más importante es la fotólisis del HONO. Posteriormente, es también importante la fotólisis del formaldehído y, cuando se acumula el ozono, su fotólisis y la descomposición del PAN. Las velocidades de producción de radicales alcanzan valores superiores a 10<sup>7</sup> radicales/mL seg.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por FONDECYT (proyecto 1040032) y por CONAMA-RM.

## COMPUESTOS CARBONÍLICOS EN LA ATMÓSFERA DE SANTIAGO DE CHILE. PRODUCTOS Y FUENTES DEL SMOG FOTOQUÍMICO.

**Maria A. Rubio<sup>1</sup>, Dietrich von Baer<sup>2</sup>, Eduardo Lissi<sup>1</sup>, Alvaro Ruiz<sup>1</sup>, Jimena Maira<sup>1</sup>  
y Natalia Zamorano<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile  
email: mrubio@lauca.usach.cl

<sup>2</sup> Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción.

**Palabras clave:** smog fotoquímico; carbonilos; formaldehído; acetaldehído.

Los compuestos carbonílicos son importantes constituyentes de la atmósfera urbana. En episodios de smog fotoquímico, ellos son precursores y productos del evento. Nosotros hemos realizado una campaña (Centro de Santiago, 25-30 noviembre 2003) destinada a medir la distribución de compuestos carbonílicos en la atmósfera urbana empleando cartuchos LpDNPH y análisis por HPLC luego de su derivatización con 2,4-dinitrofenil hidracina. Se encuentran excelentes correlaciones entre algunos de los compuestos medidos: formaldehído/acetaldehído/propionaldehído y butiraldehído/crotonaldehído, sugiriendo orígenes comunes. Comparación de los perfiles diarios con los de un contaminante primario (tolueno) y uno fotoquímico (PAN) permiten concluir que el formaldehído tiene un 37 % de origen primario y un 27 % de contribución fotoquímica. Los niveles de formaldehído (promedio semanal del máximo 4.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) son similares a los de acetaldehído y permiten predecir que ambos constituyen fuentes importantes de radicales en los episodios de smog fotoquímico observados durante los meses de verano en Santiago de Chile.

**Agradecimientos:** Este trabajo fue financiado por CONAMA-RM y FONDECYT (1040032)

**INTERRELACIÓN ENTRE LOS NIVELES URBANOS DE NO, NO<sub>2</sub> Y OZONO.  
¿UN EJEMPLO DE ESTADO FOTOESTACIONARIO?**

**Maria A. Rubio<sup>1</sup>, Eduardo Lissi<sup>1</sup>, Ernesto Gramsch<sup>2</sup>, Victoria Caroca<sup>1</sup>  
y Guillermo Villena<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Facultad de Química y Biología, USACH, Chile. E-mail: elissi@lauca.usach.cl

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias, USACH, Chile

**Palabras clave:** smog fotoquímico; NO<sub>x</sub> ; Ozono; flujo actínico.

Los niveles atmosféricos de NO, NO<sub>2</sub> y ozono están estrechamente relacionados. En particular, un modelo simple de estado foto-estacionario permite predecir que los niveles de ozono estarán determinados por la relación NO<sub>2</sub>/NO y el flujo actínico. Nosotros hemos puesto a prueba esta hipótesis en dos lugares de la ciudad de Santiago. Uno de ellos está ubicado en la entrada de las masas de aire (Cerrillos). El otro está ubicado en la zona receptora del smog fotoquímico generado con la contaminación matinal del centro de Santiago (Las Condes). En estos lugares la red oficial de monitoreo mide continuamente los niveles de NO, NO<sub>2</sub> y ozono. Nosotros hemos medido y/o estimado los flujos actínicos para la fotólisis del NO<sub>2</sub>. En la presente comunicación se discutirán los resultados obtenidos en ambas estaciones para distintas épocas del año y la concordancia de los valores obtenidos con los predichos por el modelo simple de estado fotoestacionario.

**Agradecimientos:** Este trabajo fue auspiciado y financiado por CONAMA RM.

**CONTRASTE ENTRE LA REDUCCION INDUCIDA FOTOQUIMICA Y ELECTROQUIMICAMENTE EN EL DIPYRIDIL[3,2-A:2'3'-C]PHENAZINE, DPPZ**

**Gustavo T. Ruiz<sup>1</sup>, Paula Juliarena<sup>1</sup>, Reynaldo Lezna<sup>1</sup>,  
Mario R. Féliz<sup>1</sup> y Guillermo Ferraudi<sup>2</sup>**

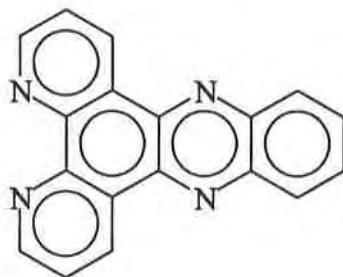
<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
Argentina. E-mail: [gruiz@inifta.unlp.edu.ar](mailto:gruiz@inifta.unlp.edu.ar)

<sup>2</sup>Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Indiana, USA

**Palabras clave:** Fotoquímica orgánica, Fotofísica, Dipiridofenazina

Las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del dipirido[3,2-a:2'3'-c]fenacina, dppz, fueron investigadas en solución homogénea por técnicas fotoquímicas resueltas en el tiempo y en estado estacionario. La irradiación de dppz en CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN ó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> genera fluorescencia de vida muy corta con lifetime  $\tau \sim 20$  ns. Los rendimientos cuánticos de emisión fueron determinados irradiando a 350 nm,  $\phi = 2.5 \times 10^{-4}$ , y a 400 nm,  $3.2 \times 10^{-3} < \phi < 2 \times 10^{-2}$ . Los espectros de absorción de los transientes de vida larga, con lifetime del orden del microsegundo, fueron asociados con dos estados excitados tripletes. Las reacciones de éstos con especies donoras de electrones y la incapacidad para producir una eficiente abstracción de átomos de H sugiere que estos estados excitados son de naturaleza  $\pi\pi^*$ . El radical dppz<sup>•-</sup> producto de las reacciones de transferencia de electrones del estado excitado, y aquel producido por la reducción del dppz por e<sup>-</sup><sub>solv</sub> y radicales CH<sub>2</sub>OH<sup>•</sup> generados por pulso radiólisis, tienen el mismo espectro UV-Vis. Sus espectros difieren, sin embargo, con el espectro de los radicales obtenidos por reducción electroquímica del dppz. Las propiedades fotofísicas del dppz y las diferencias entre las especies radicales fueron discutidas en términos del conjunto de orbitales  $\pi^*$  de más baja energía.

**DPPZ**



## DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS USING EXTRACTS OF JAVA PLUM, JABOTICABA AND CALAFATE

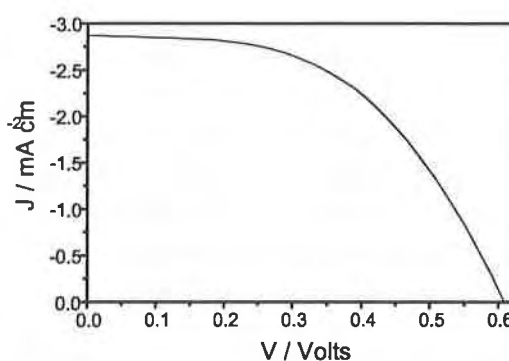
André Sarto Polo and Neyde Yukie Murakami Iha

Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Conversão de Energia Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900, São Paulo, Brazil. e-mail: neydeiha@iq.usp.br

**Key words:** Dye-Sensitized Solar Cell, Natural Dyes, Energy Conversion.

Successful conversion of visible light into electrical output was achieved by using natural dyes as wide-bandgap semiconductor sensitizers in dye-sensitized solar cells. Blue-violet anthocyanins obtained from fruit extracts of Jaboticaba (Jaboticaba, *Myrtus cauliflora* Mart), Java Plum (Jambolão, *Eugenia jambolana* Lam) and Calafate (Calafate, *Berberies buxifolia* Lam) were employed as light absorbing dyes.

Solar cells with TiO<sub>2</sub> sensitized by these natural dyes have good light harvesting properties and inject electrons efficiently into semiconductor conduction band. The performance of solar cells employing these natural sensitizers was evaluated by short circuit current ( $J_{sc}$ ), open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), maximum power output ( $P_{max}$ ) and fill factor obtained from current-voltage profiles for each dye.



*Current-potential profile obtained with a solar cell sensitized by Calafate*

### *Photoelectrochemical parameters obtained for solar cells sensitized by natural extracts*

Fruit Extracts	$J_{sc} / \text{mAcm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	$P_{max} / \text{mWcm}^{-2}$	fill factor
Jaboticaba	2.8	0.59	0.78	0.48
Java Plum	2.5	0.44	0.47	0.42
Calafate	2.9	0.61	0.89	0.51

The use of these natural dyes provide a low cost production of solar cells and when employed for educational purposes emphasizes several concepts (materials, semiconductors, molecular devices etc.), and important for environmental chemistry/renewable and clean energy.

Acknowledgements: FAPESP, CNPq and Asahi Glass Co.



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL.  
MODELO CINÉTICO Y EVALUACIÓN DE PARÁMETROS.**

**María L. Satuf, Rodolfo J. Brandi, Alberto E. Cassano, Orlando M. Alfano**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química  
(Universidad Nacional del Litoral y CONICET)  
Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina Fax: +54-342-455 9185  
E-mail: [alfano@intec.unl.edu.ar](mailto:alfano@intec.unl.edu.ar)

**Palabras clave:** 4-Clorofenol, fotocatalisis,  $\text{TiO}_2$ , radiación UV, cinética.

Los clorofenoles son compuestos ampliamente utilizados en la industria y constituyen una importante fuente de contaminación ambiental. Más específicamente, el 4-Clorofenol (4-CP) está involucrado en la síntesis y transformación de numerosos pesticidas, tinturas y fármacos. Debido a su toxicidad y resistencia a la biodegradación, resulta difícil de eliminar del medio ambiente. La degradación fotocatalítica constituye una tecnología promisoriosa para destruir esta clase de compuestos clorados aromáticos, debido a que permite lograr su eliminación completa del medio, convirtiéndolos en dióxido de carbono, iones cloruro y agua.

En el presente trabajo se propone un modelo cinético que representa la reacción de degradación de 4-CP en solución acuosa utilizando radiación ultravioleta (UV) y  $\text{TiO}_2$  en suspensión. Para su estudio, se empleó un reactor cilíndrico irradiado en ambas caras con lámparas de luz UV, el cual opera como un reactor de lecho suspendido perfectamente agitado dentro de un sistema de recirculación accionado por una bomba.

Se propone como vía principal de iniciación de la descomposición de 4-CP, el ataque por parte de radicales hidroxilo (OH) fotogenerados. El modelo cinético incorpora la velocidad de la etapa de iniciación de la reacción, para lo cual se requiere la evaluación del campo de radiación en el interior del reactor. La resolución numérica, utilizando el Método de la Ordenada Discreta, del campo radiante permite conocer la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) en cada punto del reactor. Se obtuvieron, de este modo, perfiles de LVRPA en función de las coordenadas espaciales del reactor y de la concentración de catalizador.

El estudio experimental se llevó a cabo bajo diferentes condiciones operativas, modificando variables tales como: radiación incidente, concentración de catalizador y pH. A partir de los datos experimentales y el modelo teórico, se obtuvieron los valores de los parámetros involucrados en la expresión cinética propuesta.

## CHAIN PROPAGATION IN THE PHOTOSTIMULATED REACTION OF 1-BROMONAPHTHALENE WITH SULFUR CENTERED NUCLEOPHILES IN DMSO

Luciana C. Schmidt, Juan E. Argüello, Valentina Rey and Alicia B. Peñéñory

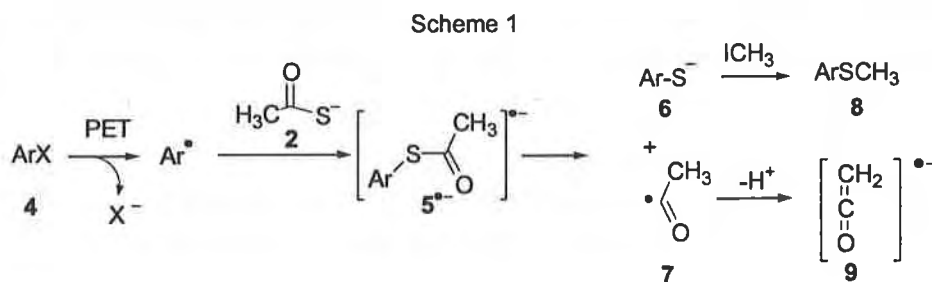
Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba (5000), Argentina. E-mail: [penenory@dqo.fcq.unc.edu.ar](mailto:penenory@dqo.fcq.unc.edu.ar)

**Palabras clave:** photoinduced electron transfer, aromatic substitution, reactivity

The reactivity of  $\cdot\text{SCNH}(\text{NH}_2)$  (1),  $\text{CH}_3\text{COS}^-$  (2) and  $\text{PhCOS}^-$  (3) in photoinduced substitution reactions with 1-bromonaphthalene (4) was studied in DMSO. The photostimulated reaction of ion 1 with 4 renders after quenching with MeI 1-(methylthio)naphthalene (50%), bis (1-naphthyl) sulfide (22%) and naphthalene (9%). This reaction does not occur in the dark and is inhibited in the presence of DTBN.

The thioacetate ion (2) was unreactive towards 4 as electron donor under photostimulation, but in the presence of potassium *ter*-butoxide or the enolate anion of cyclohexenone under irradiation (entrainment conditions), it gave 1-(methylthio) naphthalene (40%), bis (1-naphthyl) sulfide (14%) and naphthalene (6%), after quenching with MeI. Similar results were obtained with the ion 3. The lack of reaction in the dark and the inhibition of the photoinduced one by the presence of di-*tert*-butylnitroxide (DTBN) and *p*-dinitrobenzene (*p*-DNB) are evidence of a radical chain mechanism for these substitution reactions. To account for the chain reaction, a radical anion intermediate 9 is possible from deprotonation of 7 which by electron transfer to 4 keeps the catalytic cycle, as evidenced by the quantum yield dependence with the base concentration (Scheme 1).

By using hydrogen abstraction from DMSO as competitive reaction, the absolute rate constants for the addition of ions 1, 2 and benzene thiolate ions to 1-naphthyl radicals have been determined to be  $1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  and  $5.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  respectively.



**ESTUDIO DE LUMINISCENCIA DE TRIS(2,2'-BIPIRIDINA)RUTENIO(II) EN FILMS DE SILICATOS EN PRESENCIA DE NITROFENOLES****Alejandro Senz<sup>a)</sup>, Mauricio Hamity<sup>b)</sup> y Héctor E. Gsponer<sup>c)</sup>**

Departamento de Química, FCEFQyN. Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta 36 Km 601, 5800, Río Cuarto, Argentina, E-mail: <sup>a)</sup> [asenz@exa.unrc.edu.ar](mailto:asenz@exa.unrc.edu.ar); <sup>b)</sup> [mhamity@exa.unrc.edu.ar](mailto:mhamity@exa.unrc.edu.ar); <sup>c)</sup> [hgspomer@exa.unrc.edu.ar](mailto:hgspomer@exa.unrc.edu.ar)

**Palabras claves:** Luminiscencia, Rutenio(II)-bipiridina, films.

Se estudió la inhibición de la luminiscencia de tris(2,2'-bipiridina)rutenio(II) ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) incluído en films de silicatos por nitrofenoles disueltos en solución acuosa a pH 2 en contacto con el film. La preparación del material del film se realizó por el proceso sol-gel y el precursor utilizado fue metiltrimetoxisilano. El depósito del material sobre una de las caras de un vidrio portaobjeto limpio y previamente tratado con ácido HCl se obtuvo por el método de spin-coating. Posteriormente, los films fueron secados en estufa a 70 °C por 18 horas.

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

La inhibición de la luminiscencia de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  en agua a pH 2 por nitrofenoles fue estudiada y se encuentra que es un proceso dinámico y oxidativo, la transferencia de electrones ocurre desde el complejo al nitrofenol. El gráfico de Stern-Volmer de intensidades o de tiempos de vida es lineal (1). En el presente estudio tal gráfica de Stern-Volmer se curva hacia el eje de concentración de inhibidor, lo cual está de acuerdo con lo observado por varios autores y que da cuenta de la heterogeneidad del film. Las curvas se ajustan con dos términos de Stern-Volmer. Una de las constantes de quenching ( $K_{\text{SV1}}$ ) es aproximadamente igual a cero y la correspondiente fracción de la emisión total ( $f_1$ ) cercana al 90%. Resultados similares a éstos se han encontrado para otros derivados fenólicos en trabajos anteriores (2, 3). La otra constante ( $K_{\text{SV2}}$ ) obtenida en este estudio para nitrofenoles toma valores del orden de la constante de inhibición obtenida en agua a pH 2.

- 1) A. Senz and H. E. Gsponer, *J. Colloid Interface Sci.* **195**, 94 (1997).
- 2) S. López, A. Senz and H. E. Gsponer, *J. Colloid Interface Sci.* **246**, 122 (2002).
- 3) M. Altamirano, A. Senz and H. E. Gsponer, *J. Colloid Interface Sci.* **270**, 364 (2004).

## QUENCHING DE LUMINISCENCIA DE TRIS(2,2'-BIPIRIDINA)RUTENIO(II) EN FILMS DE SILICATOS POR FENOL Y CLOROFENOLES

**Alejandro Senz<sup>a)</sup> y Héctor E. Gsponer<sup>b)</sup>**

Departamento de Química, FCEFQyN. Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta 36 Km 601, 5800, Río Cuarto, Argentina, E-mail: <sup>a)</sup> [asenz@exa.unrc.edu.ar](mailto:asenz@exa.unrc.edu.ar) ;

<sup>b)</sup> [hgsponer@exa.unrc.edu.ar](mailto:hgsponer@exa.unrc.edu.ar)

**Palabras claves:** Luminiscencia, Rutenio(II)-bipiridina, films.

Se estudiaron materiales poliméricos 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 metiltrióxosilano. El film se obtuvo por centrifugación del material depositado sobre una cara de un vidrio portaobjeto limpio y previamente tratado con ácido HCl. Los films fueron secados en estufa a 70 °C por 18 horas.

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

En un trabajo anterior (1), demostramos que la cinética de decaimiento de la luminiscencia del complejo en el film 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.

En este trabajo también se obtuvieron dos términos de Stern-Volmer en el ajuste de los gráficos de  $I^0/I$  de medidas estacionarias para el quenching de luminiscencia del complejo de Rutenio incluido en el film por fenol y clorofenoles disueltos en solución acuosa a pH 12. Una de las constantes de quenching ( $K_{sv1}$ ) es aproximadamente igual a cero y la correspondiente fracción de la emisión total ( $f_1$ ) cercana al 90%. Resultados similares a éstos se han encontrado para otros derivados fenólicos en trabajos anteriores (1, 2). La diferencia observada con respecto a esos mismos trabajos, es que en este trabajo la otra constante ( $K_{sv2}$ ) es mayor que la constante de quenching que se obtiene en agua a pH 12.

- 1) S. López, A. Senz and H. E. Gsponer, *J. Colloid Interface Sci.* 246, 122 (2002).
- 2) M. Altamirano, A. Senz and H. E. Gsponer, *J. Colloid Interface Sci.* 270, 364 (2004).

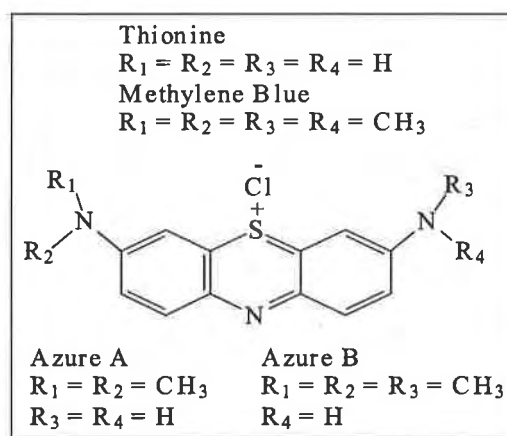
## SOLVENT EFFECT ON PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF PHENOTHIAZINES

Camila P. Severino<sup>1</sup>, Divinomar Severino<sup>1</sup> and Maurício S. Baptista<sup>2</sup><sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, Brazil.  
severino@iqfu.ufu.br<sup>2</sup>Instituto de Química, Departamento de Bioquímica, Universidade de São Paulo, Brazil.  
baptista@iq.usp.br**Keywords:** Singlet Oxygen, Quantum Yields, Structure Effect.

Phenothiazine derivatives such as methylene blue (MB), azure A, azure B and thionine are positive dyes studied widely in biological systems as phototherapeutic agent models and as solar energy converters due to their appropriated photophysical properties<sup>1</sup>. The use of these dyes as photosensitizers of singlet oxygen in Photodynamic Therapy (PDT), as well as the mechanism of tumoral cells destruction cause hard investigation<sup>2</sup>.

Some works have taken into consideration the effect of substituent position on the spectral properties of phenothiazines<sup>3</sup>. The observed changes could be explained by a significant difference in the charge distribution between the ground and excited states of the solute, often followed by intense modifications in dipole moments<sup>4</sup>.

Photophysical properties of MB, azure A, azure B and thionine were studied in several solvents. Singlet oxygen generation suffer a pronounced effect of solvent (from 0.040 in water to 0.601 in DMSO for MB). It was also observed a structural effect on fluorescence quantum yield (from 0.056 for azure B to 0.271 for thionine both in methanol). Photophysical properties were availed in nine solvents and the data suggest that solvent properties and dye molecular structure are very important on photophysical of phenothiazine dyes.



1 MUROV, S.L.; CARMICHAEL, I.; HUG, G.L. *Handbook of photochemistry*. 2<sup>nd</sup> ed., New York: Marcel Dekker, 1993.

2 GABRIELLI, D.; BELISLE, E.; SEVERINO, D.; KOWALTOVSKI, A.J.; BAPTISTA, M.S. *Photochem. Photobiol.* 79(3), 227, 2004.

3 PARKANYI, C.; BONIFACE, C.; AARON, J.J.; MAAFI, M. *Spectrochim. Acta* 49A(12), 1715, 1993.

4 MARCUS, Y. *The properties of solvents*. England: John Wiley & Sons Ltd, 1999.

## AN IMPROVED FLASH-INDUCED TECHNIQUE FOR MEASUREMENTS OF OXYGEN EVOLUTION IN PREPARATIONS OF PHOTOSYSTEM II

Dmitriy N. Shevela, Andrew A. Khorobrykh, Gennady M. Ananyev and Vyacheslav V. Klimov

Laboratory of Photosynthetic Water Oxidation, Institute of Basic Biological Problems, RAS, Pushchino, Moscow region, 142290 Russia E-mail: shevela@issp.serpukhov.su

**Key words:** Flash-induced O<sub>2</sub> oscillation patterns, Mn cluster, Water-Oxidizing Complex, Photosystem II, Photosynthesis.

The active site of the water-oxidizing complex (WOC) of Photosystem II (PS II) is thought to be a cluster of four Mn atoms. From measurements of flash-induced O<sub>2</sub> evolution, it was concluded that the WOC complex can exist in five oxidation levels, termed S<sub>n</sub> states, where S<sub>0</sub> is the most reduced and S<sub>4</sub> the most oxidized state. During sequential absorption of photons by PS II the Mn cluster undergoes four one-electron oxidation steps, S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-S<sub>2</sub>-S<sub>3</sub>-S<sub>4</sub>, coupled to oxidation of two H<sub>2</sub>O molecules and release of O<sub>2</sub> on each fourth flash. This Mn cluster and the essential cofactors (Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) required for this reaction continue to attract intense research interest since many fundamental mechanistic aspects, such as the chemical nature of the intermediary redox states and the structure of the catalytic Mn cluster still remain to be clarified. Although now there are a great deal of techniques, which allow studying molecular details of water oxidation, O<sub>2</sub> flash yield measurements remain perspective for understanding of this reaction. In this work we present a modified set-up with Joliot-type electrode covered with a very thin (~1 micron) membrane that permits to measure flash-induced O<sub>2</sub> oscillation patterns in the presence of exogenous electron acceptors without their interaction with Pt-electrode. Thus, the main advantage of this home-built electrode is the possibility to use it (in contrast to earlier used electrodes) for measurements not only membrane thylakoids and subchloroplast fragments of PS II but also core complexes of PS II (the minimal oxygen – evolving complex). This set-up also allows to investigate reversible shift of the Mn cluster to “super reduced” S-states (when Mn(III) and Mn(IV) within the WOC is converted to Mn(II) using the known approach of hydrazine treatment) and the nature of the Mn cluster chemical transitions in the presence of exogenous electron acceptors.

## ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS COMPÓSITOS SnS/TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Ana C. B. Silva, Fabiano Magalhães, Maria T. C. Sansiviero,\* e Rochel M. Lago

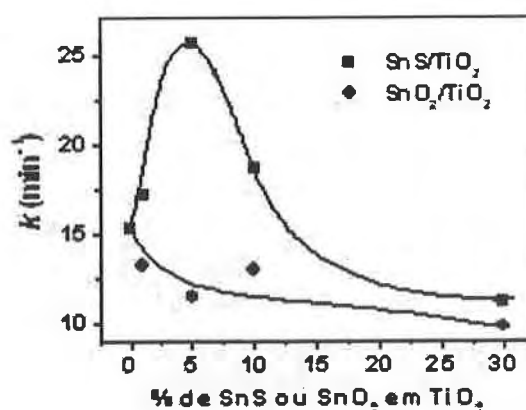
Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901 Brasil

[mtcaruso@ufmg.br](mailto:mtcaruso@ufmg.br)

**Palavras chave:** óxido de estanho, sulfeto de estanho e fotocatalise

Neste trabalho compósitos SnS/TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, foram preparados, caracterizados e estudados como fotocatalisadores para a oxidação do corante têxtil Vermelho Drimaren. Os compósitos SnS/TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> foram preparados a partir de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa e dos precursores Bu<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>S<sub>6</sub> e SnCl<sub>2</sub> respectivamente. Estes fotocatalisadores foram preparados com os seguintes teores de SnS ou SnO<sub>2</sub>: 1, 5, 10 e 30 %. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por área superficial BET, Raman, Mossbauer de Sn e por difração de raios-X (DRX). Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em um reator provido de uma lâmpada de Hg de 15 W e um béquer de 600 mL para descolorir soluções 0,05 g L<sup>-1</sup> do corante de vermelho drimaren. As medidas de área superficial BET para todos os compósitos SnS/TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentaram uma significativa diminuição com o aumento dos teores de SnS e SnO<sub>2</sub>. Os resultados das análises Mossbauer, Raman e DRX confirmaram a presença de SnS e SnO<sub>2</sub> nos catalisadores preparados. Os experimentos de descoloração de soluções do corante vermelho drimaren com todos os compósitos testados apresentaram curvas de reações de primeira ordem com relação à concentração do corante.

Os valores de k obtidos para as reações utilizando os compósitos 1, 5 e 10 % SnS/TiO<sub>2</sub> mostraram um aumento em suas atividades catalíticas em relação ao TiO<sub>2</sub> puro para descolorir soluções do corante vermelho drimaren. E a reação utilizando o compósito 30 % SnS/TiO<sub>2</sub> mostrou uma brusca queda em sua atividade catalítica. E as fotoreações realizadas utilizando os compósitos SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentaram uma diminuição na atividade catalítica.



**Agradecimentos:** À CNPq-CTHidro, CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

**LA INTENSIFICACION DE LA FOTOOXIDACION DE LA GLUCOSA 6 FOSFATO DESHIDROGENASA, SENSIBILIZADA POR RIBOFLAVINA, POR EL ACIDO TRANS UROCANICO.**

**Eduardo Silva<sup>a</sup>, Leonardo Herrera<sup>a</sup>, Ana María Edwards<sup>a</sup>, Julio de la Fuente<sup>b</sup> y Eduardo Lissi<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile, <sup>b</sup>Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, <sup>c</sup>Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile

**Palabras clave:** Fotosensibilización, riboflavina, glucosa 6 P deshidrogenasa, ácido urocánico

El ácido trans-urocánico (UCA), que es uno de los componentes mayoritarios de la piel con la propiedad de absorber radiación UV, puede ser convertido fotoquímicamente en su forma cis y esta ha sido asociada a fenómenos de inmuno supresión.

En el presente trabajo se estudió la fotoinactivación sensibilizada por riboflavina (RF) de la glucosa 6 fosfato deshidrogenasa (G6PD) en la presencia y ausencia de ácido trans-urocánico. La inactivación que experimenta la enzima cuando es irradiada en presencia de RF, se origina en la oxidación de la G6PD por efecto de la acción de la <sup>3</sup>RF en una reacción de fotosensibilización de Tipo I, cuya eficiencia se ve incrementada cuando los experimentos son realizados a bajas concentraciones de oxígeno. La adición de histidina al medio de reacción no produce efecto alguno en la inactivación de la enzima, lo que permite descartar la participación de oxígeno singlete en este proceso. En contraste a lo observado con la histidina, la presencia de UCA produjo un aumento muy significativo en la fotoinactivación de G6PD mediada por RF, acompañada de la simultánea descomposición del derivado imidazólico. Ambos procesos fueron aún más eficientes cuando se disminuía la concentración de oxígeno en el medio de reacción. Una gran descomposición de UCA fue encontrada cuando este compuesto fue irradiado en la ausencia de la enzima, y el efecto fue también inversamente proporcional a la concentración de oxígeno en el medio. UCA produce también un decrecimiento en la descomposición que experimenta el sensibilizador por efecto de la luz en todos los experimentos realizados en la presencia de este compuesto. En la ausencia de oxígeno se observó una baja descomposición de UCA acompañada por una cantidad reducida del sensibilizador modificado. La extensión de la modificación de RF irradiada sola o en la presencia de G6PD fue significativa y casi total cuando los experimentos se efectuaron en ausencia de oxígeno. Los resultados mostrados en este estudio, indican que la incrementada inactivación de G6PD mediada por RF en la presencia de UCA es debida a una secuencia de reacciones complejas iniciadas con la transferencia de un electrón desde UCA a la <sup>3</sup>RF. La oxidación de la flavina semireducida da origen a la generación de diferentes especies reactivas del oxígeno responsables del incremento en el efecto oxidativo. En la ausencia de oxígeno molecular, la concentración de la riboflavina excitada es el factor limitante de la reacción fotoquímica. Se pudo demostrar que la descomposición de UCA sensibilizada por RF no es debida al efecto del oxígeno singlete.

**Agradecimientos:** Este trabajo fue financiado por FONDECYT proyecto N° 1030033



## APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA EM EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE CORANTE EM ARGILA: ANÁLISE DE ISOTERMAS

Eliana C. F. Spaziani; Carla C. S. Cavalheiro, Fergus Gessner  
e Miguel G. Neumann

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil  
E-mail: efonseca@iqsc.usp.br

**Palavras chave:** argila, safranina, adsorção.

Neste trabalho são analisados diferentes modelos de adsorção para o sistema Safranina/Hectorita. Diferentes concentrações de corantes foram adicionadas a uma massa fixa de argila, em diferentes temperaturas. Ao atingir o equilíbrio as amostras foram centrifugadas e medidas as absorções do sobrenadante a partir das quais calculou-se as concentrações de corante adsorvido. Esses dados foram utilizados para construção de isotermas de adsorção correspondentes as várias temperaturas. Experimentos anteriores comprovaram que a argila suprime a fluorescência do corante quando este está adsorvido, assim, através de experimentos de fluorescência garantiu-se que as medidas de absorção do sobrenadante não continham partículas de argila. Essa medida é bastante útil porque garante a precisão na determinação das concentrações do corante no sobrenadante.

Para o sistema estudado os resultados mostraram que a capacidade de adsorção da safranina diminui com o aumento da temperatura, e o equilíbrio de adsorção é alcançado em 24 h. As isotermas de adsorção de safranina sobre SHCa-1 foram medidas e ajustadas para as isotermas de Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura, Langmuir e Freundlich, porém os dados experimentais desviam significativamente para os dois últimos modelos. O desvio encontrado para a isoterma de Langmuir pode ser explicado porque este se ajusta a superfícies homogêneas e argilas possuem superfície heterogênea. Apesar do modelo de Freundlich descrever a heterogeneidade da superfície, para concentrações mais altas de corante o modelo não pode ser aplicado, pois não prediz a agregação do corante. Isso explicaria o bom ajuste dos modelos de Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura para os dados experimentais, pois ambos consideram uma segunda camada de adsorção, distinguindo a adsorção química da adsorção física. A agregação do corante sobre argila foi confirmada através da metodologia de determinação do ponto de saturação de partículas de argila em suspensão por corantes catiônicos, baseada em medidas de intensidades de fluorescência do corante. Quando a saturação da argila é alcançada existe uma quantidade significativa de agregados de corantes formados na superfície da argila.

Agradecimentos CNPq, FAPESP.

## FOTOFÍSICA DE FTALOCIANINATOS DE ZINC(II) CON OCHO ATOMOS DE AZUFRE LIGADOS AL MACROCICLO

**Cristian A. Strassert<sup>1,2</sup>, Josefina Awruch<sup>1</sup> y Lelia E. Dicelio<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UBA. Junín 956. 1113. Buenos Aires. Argentina. E-mail: jawruch@ffyb.uba.ar, castrassert@yahoo.com.ar

<sup>2</sup>Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE). Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA. Ciudad Universitaria. Pabellón II. 1428. Buenos Aires. Argentina. E-mail: led@qi.fcen.uba.ar

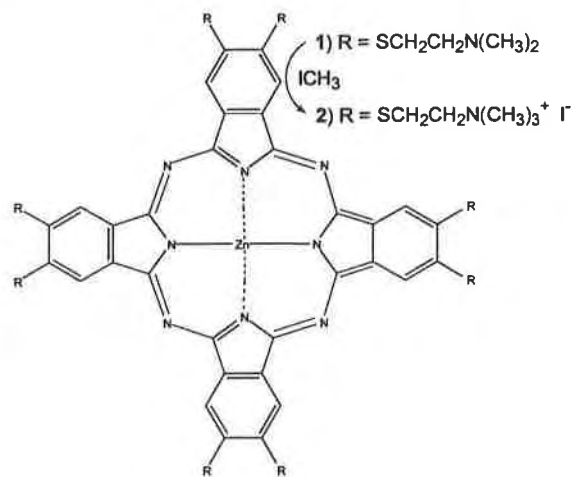
**Palabras clave:** Ftalocianinas de zinc(II), espectroscopia, octasustitución.

Dos ftalocianinatos de zinc (II) tialquil octasustituídos, que presentan distintas propiedades anfífilas fueron sintetizados y sus propiedades fotofísicas estudiadas para su aplicación como potenciales agentes para terapia fotodinámica. Utilizando un o-dinitrilo sustituido por dos grupos 2-(N,N-dimetilamino)etanotiol se prepararon la ftalocianina 1 soluble en THF, cuya cuaternización dio lugar a la ftalocianina hidrofílica 2.

Se observó que 1 presenta un espectro de absorción visible cuya banda Q muestra un desplazamiento batocrómico de 20nm respecto de otros ftalocianinatos de zinc(II) octasustituídos con grupos alquilo o alcoxilo, no presentando efectos de agregación significativos en THF hasta una concentración de  $10^{-5}$ M. El espectro de fluorescencia presenta un corrimiento hacia el rojo de 40nm respecto de sus análogos octasustituídos con grupos alquilo o alcoxilo. A partir de experimentos de emisión fluorescente, flash fotólisis y espectroscopia optoacústica inducida por láser se determinaron rendimientos cuánticos de fluorescencia ( $\Phi_F = 0.25$ ) y de estado triplete ( $\Phi_T = 0.69$ ), energía ( $E_T = 1.07$ eV) y tiempo de vida ( $\tau_T = 200\mu s$ ) del estado triplete, así como la fracción de energía total absorbida emitida como calor, conocida como prompt heat ( $\alpha = 0.37$ ).

Experiencias similares fueron llevadas a cabo con 2, demostrando que aun a diluciones muy altas ( $10^{-9}$ M), este colorante se encuentra agregado, a pesar de las ocho cargas positivas permanentes que porta el macrociclo. A concentraciones del orden de  $10^{-7}$ M no se ha podido cuantificar el rendimiento cuántico de triplete, siendo el rendimiento cuántico de fluorescencia del orden de 0.02.

Actualmente se llevan a cabo ensayos fotobiológicos en diversas líneas celulares neoplásicas.



PROPERTIES OF A NEW NON-IONIC WATER-SOLUBLE N-ALKYL  
OCTASUBSTITUTED ZINC(II) PHTHALOCYANINE

Cristian A. Strassert<sup>a,b</sup>, Natalia B. Rumie Vittar<sup>c</sup>, Myriam E. Rodriguez<sup>a,b</sup>, Marcos M. Faig<sup>a</sup>, María F. Jaime Andreu<sup>a</sup>, Eleonora Mengoni<sup>b</sup>, Viviana Rivarola<sup>c</sup>, Lelia E. Dicelio<sup>b</sup>, Josefina Awruch<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UBA. Junín 956. 1113. Buenos Aires. Argentina. E-mail: jawruch@ffyb.uba.ar

<sup>b</sup>Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE). Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA. Ciudad Universitaria. Pabellón II. 1428. Buenos Aires. Argentina. E-mail: led@qi.fcen.uba.ar

<sup>c</sup>Departamento de Biología Molecular. Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta 8 Km 601, 5800. Río Cuarto. Córdoba. Argentina. E-mail: vrivarola@exa.unrc.edu.ar

**Keywords:** Hydrophilic zinc(II) phthalocyanine, photophysics, photocytotoxicity.

A novel, non-ionic water soluble 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(3-aminopropoxy) phthalocyaninato zinc (II), has been synthesized. The synthetic approach proved to be useful for the introduction of eight peripheral alkylamino groups which provide water solubility to the dye. Strong aggregation is evidenced by dependence on the concentration of the absorption spectrum shape as well as by low fluorescence and low triplet and singlet oxygen quantum yields. A high fraction of the absorbed energy was released as prompt heat ( $\alpha = 1.0 \pm 0.1$ ) in photoacoustic experiments. The association constant between human serum albumin and the dye was found to be  $K_a = 5.0 \pm 0.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ . Attempts to incorporate this new compound into liposomes to investigate its affinity for lipidic environments failed as no fluorescence was observed either for phthalocyanine in buffer phosphate or in the presence of liposomes.

Photocytotoxicity was calculated by employing a concentration of  $5 \times 10^{-7} \text{ M}$  against the Hep-2 cell-line. The cell viability was measured after a 24 h incubation and 15 min irradiation resulting in 100% cell mortality.

The low photophysical performance of this new dye seems to show no correlation with its photocytotoxic properties. Further photobiological assays are currently being performed, since it is not clear which mechanisms could be involved in cell damage.

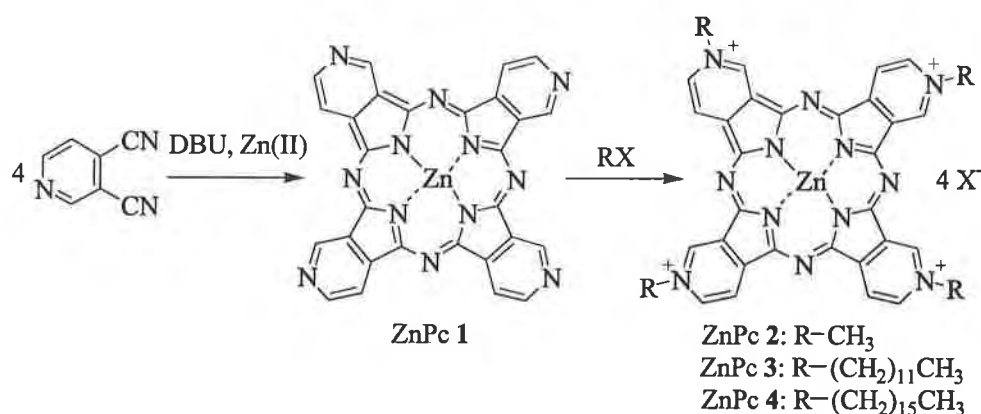
## FTALOCIANINAS CATIÓNICAS CON USO POTENCIAL EN TERAPIA FOTODINÁMICA

Carlos A. Suchetti y Edgardo N. Durantini

Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Agencia Postal N° 3, X5804BYA  
Río Cuarto, Argentina. E-mail: edurantini@exa.unrc.edu.ar

**Palabras clave:** ftalocianina, terapia fotodinámica, oxígeno singlete.

Las ftalocianinas y sus derivados presentan importantes aplicaciones como agentes fotosensibilizadores. Estos compuestos muestran una banda de absorción intensa ( $\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) en la región denominada ventana fototerapéutica (~600-800 nm). La variación en el carácter anfílico de la estructura y la presencia de cargas positivas pueden ser utilizadas para favorecer la interacción y selectividad por los sistemas biológicos. En particular, los sensibilizadores catiónicos son de interés en la fotoinactivación de bacterias Gram-negativa mediante terapia fotodinámica PDT). Con estas consideraciones ha sido sintetizada la ZnPc 1 mediante la reacción de 3,4-piridinedicarbonitrilo y acetato de Zn(II) catalizado por 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene en n-pentanol. El tratamiento posterior de la ZnPc 1 con halogenuros de alquilo produce las ftalocianina catiónica 2, 3 y 4.



Las características espectroscópicas de absorción y fluorescencia de las ftalocianinas fueron comparadas con Zn(II)ftalocianina en diferentes medios microheterogéneos y biológicos, mientras que el efecto fotodinámico fue evaluado mediante la fotodescomposición de 9,10-dimetilantraceno. Estas propiedades señalan a las ftalocianinas catiónicas como sensibilizadores apropiados para tratamientos fotodinámicos mediante PDT en la fotoinactivación de bacterias.

## FOTOFÍSICA DE B-CARBOLINAS HALOGENADAS

Olga I. Tarzi y Rosa Erra-Balsells

CIHIDECAR-CONICET

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Pabellón 2, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina.

E-mail: oitarzi@qo.fcen.uba.ar

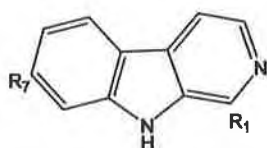
**Palabras clave:**  $\beta$ -carbolinas, fotofísica, HAE.

Desde hace un tiempo en nuestro laboratorio hemos venido estudiando la fotoquímica de diversos compuestos heterocíclicos aromáticos nitrogenados, en particular de algunas b-carbolinas (piridoindoles) comerciales (ver esquema 1).

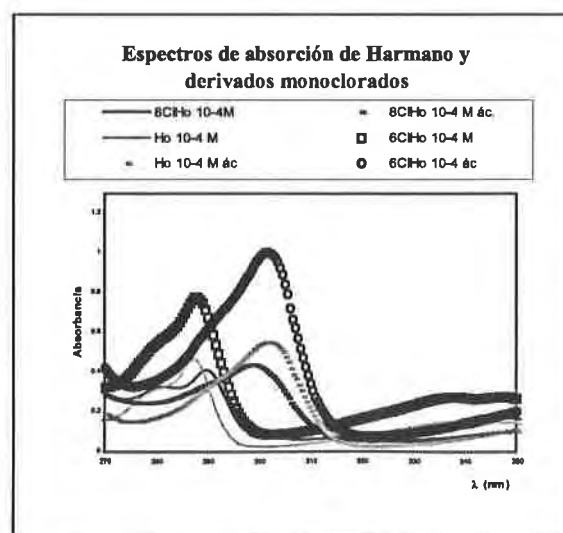
Dado el posible efecto de los halógenos en la naturaleza y multiplicidad de los estados electrónicos excitados a poblarse, se decidió estudiar las propiedades fotofísicas de los derivados clorados y bromados mediante el uso de técnicas espectroscópicas en estado estacionario. Se obtuvieron los espectros de absorción, emisión y excitación en solución líquida, en medios ácido y neutro, así como sus respectivos rendimientos cuánticos de fluorescencia y tiempos de vida.

Dada la particularidad de esta familia de compuestos, en los que la incorporación de halógenos en su estructura no inhibe completamente la desactivación emisiva desde el estado excitado  $S_1$ , se estudió además, en forma comparativa, el efecto de la concentración de analito en el fenómeno de absorción-excitación-emisión.

Esquema 1



Compuesto	R1	R7
Nor-Harmano	H	H
Harmano	Me	H
Harmina	Me	MeO



**REMEDICATION OF PHENOL-CONTAINING WASTEWATERS BY  
PHOTOCHEMICAL OXIDATION IN SOLAR REACTORS: STUDY OF  
FEASIBILITY TOWARDS LARGE-SCALE APPLICATION**

**Antonio Carlos S.C. Teixeira<sup>1</sup>, Kátia R.B. Nogueira<sup>1</sup>, Amilcar M. Junior<sup>2</sup>,  
Roberto Guardani<sup>1</sup> and Cláudio A.O. Nascimento<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Chemical Engineering Department, Polytechnique School, University of São Paulo, São Paulo, Brazil.  
E-mail: [coler@usp.br](mailto:coler@usp.br)

<sup>2</sup>Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, Brazil.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes, Phenol, Solar Reactors, Wastewater.

The photo-Fenton reaction combines an iron (II) salt, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UV-visible radiation to produce highly reactive hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>), which may readily oxidize hazardous pollutants found in industrial wastewaters. In this work, the solar driven photo-Fenton oxidation of phenol in aqueous solutions was studied in a parabolic-trough solar reactor. The effects of initial phenol concentration, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(II) concentrations, solar radiation, residence time, and operation mode (batch or semi-continuous) were investigated. The degradation was monitored by measurements of total organic carbon (TOC), chemical and biochemical oxygen demand (COD and BOD<sub>5</sub>), phenol concentration, and light absorption spectrophotometry.

On clear sunny days, more than 85% of the phenol was oxidized to other organic compounds in less than 30 minutes, depending on its initial content and on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration. This results from the role played by photons on the Fe(II) recovery from Fe(III). The formation of catechol, hydroquinone and benzoquinone has been confirmed by HPLC analysis; changes in composition are also reflected by the evolution of UV-visible absorption peaks about 210 and 330 nm. When [Fe(II)] and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] are augmented, the decline in COD and TOC is noticeably accelerated, with more than 90% of the TOC being removed after ca. 90 minutes. An important interaction between manipulated (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(II) concentrations; residence time) and non-manipulated variables (direct and diffuse components of solar radiation) has been detected.

The results confirm that the use of solar light would helpfully lower energy costs in view of large-scale industrial application. Also, the increase in BOD<sub>5</sub> after short irradiation times indicates the formation of more readily biodegradable compounds, and may suggest the use of the solar photo-Fenton reaction as a pre-treatment process, combined to conventional biological processes.

**PARTICIPACIÓN DE ESPECIES DE Cr(V) EN PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE UN ELECTRÓN EN LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) SOBRE TiO<sub>2</sub>.**

**Juan J. Testa<sup>1</sup>, María A. Grella<sup>2</sup> y Marta I. Litter<sup>3</sup>**

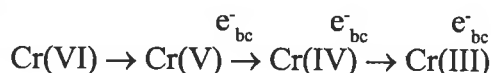
<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850, 1063 Buenos Aires, Argentina. E-mail: agustesta@ciudad.com.ar

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidad Nacional de Mar del Plata, Funes 3350, B7602AYL Mar del Plata, Argentina. E-mail: magrela@mdp.edu.ar

<sup>3</sup>Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina. E-mail: litter@cnea.gov.ar

**Palabras clave:** Fotocatálisis Heterogénea, TiO<sub>2</sub>, Cr(VI).

Debido a su aguda toxicidad y alta movilidad en agua, la concentración de Cr(VI) en agua potable debe ser controlada. Uno de los métodos preferidos para el tratamiento es la reducción a Cr(III), mucho menos tóxico, el cual puede llevarse a cabo por fotocatalisis heterogénea. Sin embargo, las características del mecanismo completo de la reducción fotocatalítica heterogénea de Cr(VI) sobre semiconductores no han sido todavía dilucidadas. Generalmente, los artículos indican solamente el proceso global, suponiendo implícitamente una reacción de transferencia de tres electrones, posibilidad bastante improbable considerando la frecuencia de la absorción fotónica. En trabajos recientes, hemos propuesto que el proceso real ocurre a través de pasos de transferencia consecutivos de un electrón:



En este trabajo se presentan evidencias de la participación de Cr(V) en la reducción fotocatalítica heterogénea de Cr(VI) sobre TiO<sub>2</sub> obtenidas a través de experimentos de irradiación ( $300 \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$ ) llevados a cabo dentro de la cavidad de un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica. En presencia de EDTA se detectaron acuo- (o peroxo-) complejos de Cr(V) y complejos con EDTA, mientras que en presencia de oxalato se identificaron los complejos  $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O})(\text{Ox})_2]^-$ ,  $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{OH}_2)(\text{Ox})_2]^-$  y  $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})_2(\text{Ox})]^-$ . El análisis cinético de la evolución temporal de las especies de Cr(V) indicó, además, una degradación fotocatalítica efectiva de complejos de Cr(V)-oxalato por electrones de la banda de conducción. Dado que también fue detectada una especie de Cr(V),  $[\text{Cr}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  en ausencia de donores, se sugiere que estos procesos consecutivos de transferencia de un electrón pueden representar un comportamiento general para la reducción de Cr(VI) sobre partículas de TiO<sub>2</sub> irradiadas bajo luz UV.





## INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE LA AMINA EN LA EFICIENCIA DE POLIMERIZACION DEL METACRILATO DE METILO FOTOINICIADA POR CARBONILOS AROMATICOS - AMINAS.

**Cristián Valderas<sup>a</sup>, María Victoria Encinas<sup>a</sup>, Ester Norambuena<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile,

E-mail: [mencinas@lauca.usach.cl](mailto:mencinas@lauca.usach.cl).

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación, Santiago, Chile,

**Palabras clave: fotoreducción; fotopolimerización; tioxantona.**

Desde las últimas 3 décadas la fotoreducción de cetonas por aminas ha sido tema de numerosos estudios. Este interés es en parte debido a las numerosas aplicaciones, en particular se puede señalar la fotoiniciación de la polimerización de monómeros vinílicos vía radicales. En general, se acepta que los radicales activos son los radicales  $\alpha$ -amino alquil, que provienen de la interacción del estado triplete excitado del carbonilo con la amina.

En este trabajo estudiamos la polimerización de monómeros vinílicos fotoiniciada por 2-clorotioxantona en la presencia de aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias.

La velocidad de polimerización ( $V_p$ ) aumenta con la concentración de amina hasta llegar a un valor máximo. La concentración en el máximo esta relacionada con fracción de tripletes que son desactivados por la amina. A mayores concentraciones la velocidad disminuye levemente, debido a la desactivación del estado singlete de la cetona por la amina, proceso que no conduce a polimerización.

La  $V_p$  máxima depende de la estructura de la amina, siguiendo el siguiente orden: trietilamina  $\sim$  n-hexilamina  $>$  dibutilamina

Los radicales producidos en la interacción de la cetona con la amina fueron identificados por espectroscopía ESR usando como atrapador de radicales el nitrosobenceno. Estos estudios mostraron que en el caso de la amina terciaria y primaria, los radicales formados son los radicales centrados en el  $\alpha$ -C, en cambio para la di-n-butil amina la interacción hiperfina indica la presencia del radical centrado en el N. Luego el orden en eficiencia de fotoiniciación muestra que la reactividad de los radicales frente al doble enlace del monómero es menor de los radicales centrados en N que para los centrados en el C. Además, la reactividad relativa de estos radicales depende de la densidad electrónica en el doble enlace del monómero.

**Agradecimientos:** el financiamiento de FONDECYT (#1030003).

**DETERMINATION OF ENVIRONMENTALLY IMPORTANT METAL IONS BY FLUORESCENCE QUENCHING IN ANIONIC MICELLES**

**Leonardo V. Vargas<sup>1</sup>, Juergen Sand<sup>1</sup>, Haidi D. Fiedler<sup>1</sup>, Evandro Sapelli<sup>1</sup>,  
Gizelle C. Bedendo<sup>1</sup>, Frank H. Quina<sup>2</sup> and Faruk Nome<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI)  
Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa  
Catarina, Florianópolis, SC 88040-900, Brasil. E-mail: fiedler@qmc.ufsc.br

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP 05513-970, Brasil. E-mail:  
quina@iq.usp.br

**Palabras clave:** Aqueous micelles, fluorescence suppression, metal ions, naphthalene.

The determination of metal ions has received much attention, particularly in the context of studies of metallic species in natural waters and within biological samples. The well known properties of micellar solutions, and previous work on fluorescence quenching of micelle-solubilized probes by counterions, suggest that analytical methods based on fluorescence suppression may be efficient in micellar solutions, where increases in local concentration and medium effects may accelerate quenching. These observations prompted us to study the effect of metal ions on the suppression of naphthalene fluorescence in anionic micellar solutions, which may be an analytical method of general application. Physicochemical treatment of the data, in micellar systems, is simplest when the probe is fully partitioned into the micellar phase. One of the salient features of the proposed method is addition of nitric acid, which guarantees the stability of the metal ions in solution and promotes fluorophor deactivation in the aqueous phase. The effective partitioning of the probe and the shielding effect of the micelle, allows to calculate the cmc, and the binding constant of naphthalene to SDS micelles ( $K_N = 160 \text{ M}^{-1}$ ). The effect of addition of metal ions to aqueous SDS is consistent with the Stern-Volmer equation,  $(F_0/F) = 1 + K_{SV} [M^{n+}]/[C_D]$  and, the best signal to noise ratios at low  $[M^{n+}]$  are obtained with the lowest  $C_D$  values. The data for a series of metal ions allowed us to calculate the Stern-Volmer constants, which decrease in the order:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$  and directly reflect the sensitivity of the method. Diamagnetic ions such as  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  did not affect the fluorescence of the micellar incorporated naphthalene. The proposed fluorescence suppression method shows good reproducibility for a variety of added metal ions and represents a simple and fast spectrofluorometric method for their determination, that can be conveniently adapted to flow or other in line processes.

## ESTUDIOS FOTOFÍSICOS EN MICROEMULSIONES PREPARADAS CON LECITINA DE SOJA

**Marcela S. Altamirano y Carlos M. Previtali**

Departamento de Química Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales  
Universidad Nacional de Río Cuarto Tel: 54-358-4676157 – Fax: 54-358-4676233  
E-mail: maltamirano@exa.unrc.edu.ar

**Palabras clave:** Microemulsiones, Lecitina de Soja, Fluorescencia, Pirenos, Indoles.

La inhibición de la fluorescencia en microemulsiones ó micelas inversas del tipo agua en aceite ha sido extensamente estudiado. Esta ha demostrado ser una poderosa herramienta para localizar moléculas disueltas en estos sistemas y además para caracterizar propiedades de las interfases.

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos por medidas estáticas y dinámicas, de la inhibición de la fluorescencia de pireno (Py) y su derivado catiónico, pirenmetiltrimetilamonio (PMTMA) por indol y alguno de sus derivados metilados en microemulsiones formadas por lecitina de soja (principalmente constituida por fosfatidilcolina 96% ), isoocetano conteniendo 10 % de propanol y agua.

Los resultados muestran que las constantes de inhibición de la fluorescencia en general son mayores para 1,2-dimetilindol (DMI), que para indol. En el caso de la inhibición por DMI, se observa la banda de emisión de fluorescencia característica de un excíplejo. Los gráficos de Stern-Volmer realizados con medidas de tiempos de vida, presentan, en el caso de indol, una curvatura positiva similar a la que presenta en solvente homogéneo en tanto que para DMI son rectos.

Los estudios también se realizaron modificando el contenido de agua en la microemulsión. Se observó que las constantes de inhibición de fluorescencia aumentan levemente a medida que se incrementa el contenido de agua.

Se estudió además la partición de indol y 1,2-dimetilindol en las distintas microfases del sistema. Los resultados indican que dimetilindol se encuentra en mayor proporción en el solvente orgánico, mientras que indol está más repartido en la interfase de la microemulsión.

**LIGANDS ADDITION IN AXIAL POSITIONS OF SILICON (IV)  
PHTHALOCYANINE**

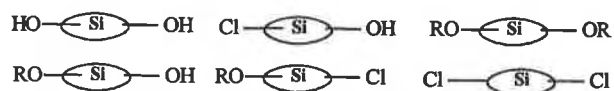
**Vinícius C. C. Vieira, Deidiane C. Silva, Antonio E. H. Machado and  
Divinomar Severino**

Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, Brazil.  
severino@iqufu.ufu.br

**Keywords:** Organic Synthesis, Cholesterol, Axial Ligands.

Recent studies about phthalocyanines have taken into consideration the silicon phthalocyanines due to possibility of addition ligands in axial positions (on perpendicular to macrocycle plane). These bonds could improve the dye selectivity<sup>1-3</sup> and avoid aggregates formation that in solution promotes Q band and fluorescence depletion.

In this study cholesterol and terbutoxide substituted silicon phthalocyanines were synthesized. The reaction stayed under reflux for 3 hours and a blue solid has been obtained, that corresponds to a possible isomer series (Scheme 1).



**Scheme 1.** Representation of phthalocyanines with different ligands in axial positions at macrocycle plane.

The drug action depends on its interactions with cellular membrane and its cellular distribution. Ligands of lipophilic character and voluminous become these interactions easier and prevent self-aggregation<sup>4</sup>. The reaction with cholesterol is slower and the products are stable. Taking away the chlorine groups like axial ligands cause spectral shift from 697 to 670 nm and singlet oxygen quantum yield increases (from 0.25 to 0.40).

1 ROSENTHAL, I.J. *Photochem. Photobiol.* 53(6), 859, 1991.

2 (a) MIRANDA, J.A.; MACHADO, A.E.H.; OLIVEIRA, C.A. *J. Porphyr. Phthal.* 6, 43, 2002. (b) MACHADO, A.E.H. *Quim. Nova* 23(2), 237, 2000.

3 MOSER, J.G. *Photodynamic therapy – 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> generation photosensitizers*. Harwood Academic Publishers, The Netherlands, 1998.

4 SEVERINO, D.; JUNQUEIRA, H.C.; GUGLIOTTI, M.; GABRIELI, D.S.; BAPTISTA, M.S. *Photochem. Photobiol.* 77(5), 459, 2003.

## ESTUDIOS FOTOFISICOS DE COLORANTES OXACINICOS EN DIFERENTES SOLVENTES.

Loreto Villegas, María Victoria Encinas

Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.  
Mencinas@lauca.usach.cl

**Palabras claves:** oxacinas, efecto solvente, fotofísica

Los colorantes oxacínicos son ampliamente usados para caracterizar sistemas biológicos. Estos usos se basan en su alta fluorescencia en la región del visible.

En este trabajo se estudia la fotofísica de los colorantes oxacínicos resorufina y "nile blue" (NB) en solventes de distintas propiedades y a distintos pH.

La titulación tanto de la absorbancia como de la fluorescencia de la resorufina dió un valor de pK de 5.8, que corresponde a la protonación del oxígeno fenoxacínico. Para el NB se encontró un valor de pK de 9.9 que se asigna a la deprotonación del grupo amino. Para ambos colorantes se encontró que a el pH en que es favorable la deslocalización electrónica que involucra al sustituyente con el sistema oxacínico es la especie que presenta una alta fluorescencia. Luego a pH fisiológico esta será la especie altamente fluorescente para ambos colorantes.

También se encontró para estos colorantes que el espectro de emisión presenta importantes cambios con las propiedades del solventes. La longitud de onda en el máximo presenta corrimientos al azul en solventes próticos, en tanto que el espectro de absorción casi no varia. Estos corrimientos fueron interpretados en términos de parámetros solvatocrómicos del solvente, mostrando una gran influencia el poder donador de protones del solvente.

Por otro lado la constante de velocidad radiativa no varia con el solvente, en tanto que la constante de velocidad para los procesos no radiativos aumenta en los solventes próticos. Estos resultados se discuten en términos de interacciones específicas entre el solvente y el fluoróforo, y en términos de los sustituyentes en el sistema oxacínico.

**Agradecimientos:** Se agrade el financiamiento otorgado por CONICYT (beca tesis # AT403155) y FONDECYT (#1030003).

## DETERMINACIÓN DEL DAÑO AL ADN POR QUINOLONAS IRRADIADAS MEDIANTE ENSAYO COMETA

José Miguel Vivanco <sup>1</sup>, Georgina Sánchez<sup>1</sup>, Jorge Escobar <sup>2</sup>, María Eliana Hidalgo<sup>3</sup> y Enrique Cabrera<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Farmacia, Universidad de Valparaíso, Chile.

E-mail: georgina.sanchez@uv.cl

<sup>2</sup> Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.

E-mail: escobarj@terra.cl

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso, Chile.

E-mail: maria.hidalgo@uv.cl, enrique.cabrera@uv.cl

**Palabras clave:** quinolonas, ADN, fototoxicidad.

Se ha demostrado que las quinolonas se degradan por efecto de la luz con pérdida de su actividad antimicrobiana, generando especies activas o radicalarias, tal es el caso del ácido Nalidixico para el cual ha sido identificado un dímero producto de su interacción con la luz. Existe evidencia que algunas fluoroquinolonas (lomefloxacino, fleroxacino, enoxacino), producen daño en la membrana celular y división del ADN, posterior a su fotosensibilización. El mecanismo que opera en el daño a membranas esta mediado por radicales hidroxilo mientras que el daño al ADN se debe a la generación de un carbeno, producto de la salida del átomo de fluor en posición C<sub>8</sub>(2) y C<sub>6</sub>(5). Este fenómeno explicaría el potencial genotóxico de quinolonas de segunda y tercera generación en algunos modelos celulares. Se conoce muy bien los efectos de los radicales libres en estructuras del organismo como el ADN, en especial el que acompaña a la utilización terapéutica los antineoplásicos, pero se sabe muy poco acerca del efecto de fármacos de uso común a este nivel. En el presente trabajo se evaluó el potencial genotóxico de las quinolonas: Ofloxacino, Acido Nalidixico, Ciprofloxacino (antimicrobianos de frecuente uso en terapéutica) irradiadas con luz UV, utilizando el ensayo cometa, sobre células de la línea Jurkat. Se estableció un grupo control no irradiado, grupo irradiado sin quinolonas, irradiado en presencia de quinolonas (Ofloxacino  $2.76 \times 10^{-5}$  M, ácido nalidíxico  $2.15 \times 10^{-4}$  M, ciprofloxacino  $2.01 \times 10^{-5}$  M) y un control positivo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 µM. Los resultados muestran que existen diferencias significativas entre el grupo control (positivo, negativo sin irradiar e irradiado) y los grupos de quinolonas irradiadas, lo que indicaría que, a la dosis de irradiación empleada para alcanzar el 50 % de fotodegradación (ofloxacino 720 mJ/cm<sup>2</sup>, ácido nalidíxico 960 mJ/cm<sup>2</sup>, ciprofloxacino 360 mJ/cm<sup>2</sup>, equivalente a un día despejado en el mes de verano en la V región de Chile), el daño al ADN se incrementa por la fotodescomposición de las quinolonas. Las drogas sin irradiar también exhiben genotoxicidad significativamente diferente al control negativo.

PHOTOCHEMISTRY OF *TRANS*-[RuCl(NO<sup>+</sup>)(DPPE)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>:  
A PHOTOCHEMICAL NITRIC OXIDE PRECURSOR

Gustavo Von Poelhsitz<sup>1</sup>, Rose M. Carlos<sup>1</sup>, Miguel G. Neumann<sup>2</sup>, Alzir A. Batista<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UFSCar

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.

E-mail: [gustavo@dq.ufscar.br](mailto:gustavo@dq.ufscar.br)

<sup>2</sup>USP-IQSC

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

**Key words:** nitric oxide, ruthenium(II) complexes, spectroscopy

Nitric oxide plays a fundamental role in many physiologic processes such as regulating of cardiovascular function, signalling between nerves and many others<sup>1</sup>. This stimulates search for compounds able to generate NO or reactive NO donors<sup>1</sup>. Here we report photochemical studies of the *trans*-[RuCl(NO<sup>+</sup>)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**1**)<sup>2</sup>, dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, complex using spectroscopic (<sup>31</sup>P NMR, EPR, FTIR, UV-Vis) and electrochemical (C.V. and NO selective electrode sensor) techniques to probe the spectra of photoproducts and possible reactive intermediates.

The absorption spectrum of (**1**) exhibits characteristics  $\pi$ - $\pi^*$  bands at 312 nm of the dppe ligand as well as a shoulder at 350 nm which occurs at a  $\lambda$  comparable to the MLCT/MC transitions seen in other ruthenium nitrosyl complexes. Thus, by analogy to these systems we suggest that this absorption involves at least one MLCT,  $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ , and one MC, d-d, transitions. Upon photolysis with 350 nm light in CH<sub>3</sub>CN compound (**1**) undergo NO dissociation to give the ruthenium(II) solvento ( $\lambda_{\text{max}} = 258$  nm) and Ru(III) products detected by EPR spectroscopy. Free NO was confirmed by NO selective electrode sensor. Analogous 350 nm photolysis of (**1**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution, generates a new species similar to that of Ru<sup>II</sup>-NO<sup>0</sup> which was confirmed by EPR ( $g_x = 1.985$ ;  $g_y = 2.016$ ;  $g_z = 1.870$ ). These results are relevant to possible applications of photochemistry for nitric oxide delivery to biological targets in conditions where either a reduction agent is present or absent and to the mechanisms by which NO reacts with metal centers to form metal-nitrosyls bonds.

1 - a) Ignarro, L.J. Ed. Academic Press; "Nitric Oxide: Biology and Pathology", San Diego, 2000. b) Ford, P. C.; Lorkovic, I. M. *Chem. Rev.* 2002, 102, 993-1017.

3 - Zampieri, R. C.; Von Poelhsitz, G.; Batista, A A; Nascimento, O. R.; Ellena, J.; Castellano, E. E. *J. Inorg. Biochem.* 2002, 92, 82-88.

**Acknowledgments:** CAPES, FAPESP and CNPq

**RADICAL PAIRS IN PEG-BASED SURFACTANTS AS PROBES FOR THE WATER-IN-CO<sub>2</sub> MICROENVIRONMENT**

**Ryan C. White, Thomas K. Chen, Malcolm D.E. Forbes**

Kenan Laboratories, Department of Chemistry University of North Carolina at Chapel Hill Chapel Hill NC, 27599 USA

Water-in-CO<sub>2</sub> emulsions and microemulsions (W/C) are becoming more utilized as environmentally benign non-toxic solvents in chemical processes, particularly for polymer processing and the semiconductor industry. The nonionic non-fluorinated branched PEG-based surfactant Tergitol™ is an inexpensive means to make W/C microemulsions for precision cleaning and performing new types of reactions. Our lab has been actively studying PEG-based surfactants used in forming water-in-oil and oil-in-water microenvironments for photosensitized radical formation as a precursor for W/C systems. Time-resolved electron paramagnetic resonance (TREPR) can be used to study radical pairs within the PEG layer of regular phase and reverse phase micelles. Types of radicals formed as well as the chemically induced dynamic electron polarization (CIDEP) mechanisms give information on location and diffusion within these microenvironments. Our lab plans to observe radical pairs directly in W/C microemulsions using our high-pressure TREPR instrumentation. The background studies leading up to this work will be discussed.



## DEGRADATION AND REUSE OF INDUSTRIAL WASTEWATER BY UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> SYSTEM

**Isabela B. S. Will<sup>1</sup>, Emmanuelle P. Telemaco<sup>2</sup>, Osvaldo C. Filho, Roberto Guardani e Claudio A. O. Nascimento**

<sup>1</sup>University of São Paulo (EPUSP), Chemical Engineering Department, São Paulo, Brasil,  
E-mail: [will@lscp.pqi.ep.usp.br](mailto:will@lscp.pqi.ep.usp.br)

<sup>2</sup>Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Chemical Engineering Department, Natal, Brasil, E-mail: [emmanuelle@eq.ufrn.br](mailto:emmanuelle@eq.ufrn.br)

**Keywords:** Advanced oxidation process, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, wastewater treatment, reuse

The high costs of industrial water, mainly in the metropolitan region, have been an incentive to water reuse. There are many different technologies to wastewater treatment, but in case of hazardous compounds for which biological treatment is not efficient, advanced oxidation processes could be interesting. Advanced oxidation process generally implies the generation of hydroxyl radicals, which initiate the oxidative degradation by well-defined reactions with available organic substrates.

The aim of this work was to investigate the feasibility of a large-scale application of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system to a petrochemical industry wastewater containing polymers. The main purpose is to reuse water in the process, reducing water impounding and improving their utilization. Bench-scale experiments were performed in an annular photochemical reactor using artificial light sources (medium pressure mercury arc lamps 450, 250 and 80 W). The following parameters were investigated: initial total organic carbon, temperature and pH. Samples were withdrawn from the reactor at regular times and analyzed for dissolved organic carbon (DOC), inorganic (IC) and total (TC) carbon. Additionally, the feasibility of sunlight application was investigated in large-scale experiments.

The experimental results indicate that the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system is an effective treatment for industrial wastewater containing polymers. More than 90% of total organic carbon content of industrial wastewater could be converted to inorganic carbon using artificial light, within about 20 minutes of irradiation. Solar light can be used either as a complementary or an alternative light source. The wastewater after the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment was adequate to water reuse.

**PHOTO-FENTON PROCESS FOR WASTEWATER TREATMENT AND RECOVERY**

**Isabela B. S. Will**, Douglas N. Silva, José E. F. de Moraes, Roberto Guardani e Claudio A. O. Nascimento

\* University of São Paulo (EPUSP), Chemical Engineering Department, São Paulo, Brasil,  
E-mail: will@lscp.pqi.ep.usp.br

**Keywords:** photo-Fenton, advanced oxidation process, neural network, and wastewater treatment.

Advanced oxidation processes (AOP) have been attracting growing interest for the degradation of hazardous and non-biodegradable organic compounds. These processes are characterized by the use of hydroxyl radicals ( $\text{HO}\bullet$ ) as oxidant agent. This chemical specie is able to react with the most part of organic molecules.

The aim of this work was to investigate the feasibility of a large-scale application of the light-enhanced Fenton reaction to the treatment of phenol and gasoline in aqueous solutions, using solar light and UV lamps. Large-scale experiments were carried out using solar reactors of two different configurations: (1) a concentrating parabolic trough reactor (PTR) and (2) a non-concentrating thin-film reactor. Global solar irradiance was measured during the experiments. Additionally, bench-scale experiments were performed in an annular photochemical reactor using an artificial light source (medium pressure mercury arc lamp). Samples were withdrawn from the reactor at regular times, filtered and analyzed for total organic carbon and for light absorbance spectrum in the UV/visible. Moreover, a neural network soft-sensor was developed using UV/visible absorbance spectrum data sources for the monitoring of the photo-Fenton process.

The experimental results indicate that the photo-Fenton oxidation is an effective treatment process for wastewater containing phenol and gasoline even in solar reactors. Inference of TOC contents using neural network soft-sensor based on on-line absorbance spectrum measurements was efficient to process monitoring, reducing the time of the analyses and operational process cost.

## QUENCHING DE LA LUMINISCENCIA DE UN POLIELECTROLITO DE RE(I) POR COMPLEJOS DE CU(II)

Ezequiel Wolcan\* y Mario R. Féliz\*

\*Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
Argentina. E-mail: [ewolcan@inifta.unlp.edu.ar](mailto:ewolcan@inifta.unlp.edu.ar), [mfeliz@inifta.unlp.edu.ar](mailto:mfeliz@inifta.unlp.edu.ar)

**Palabras clave:** luminiscencia, polimeros, quenching.

Se han realizado numerosos estudios sobre procesos térmicos y fotoquímicos en polímeros inorgánicos en fase sólida y en solución<sup>1</sup>. El interés en las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de esos materiales está motivado por un número de potenciales aplicaciones a la catálisis y dispositivos ópticos. Nosotros hemos explotado las reacciones de sustitución de complejos Re(I) para la derivatización de una polipiridina con cromóforos  $-\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}^+$  (donde L es una azina bidentada) cuyas propiedades fotofísicas y fotoquímicas hemos ya estudiado<sup>2</sup>.

El agregado de  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{SO}_3$ ) a una solución del polielectrolito  $\{[(\text{vpy})_2\text{-vpyRe}(\text{CO})_3\text{bpy}^+]\}_{n-200}$  (vpy = vinil-piridina, bpy = 2,2'-bipiridina) en acetonitrilo produce la coordinación de  $\text{Cu}^{2+}$  a las piridinas libres del polímero con una estequiometría aproximada  $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{vpy})_2\text{-vpyRe}(\text{CO})_3\text{bpy}^+]\}_{n-200}$ .

Por otra parte, cuando se excita ópticamente al polímero con luz de 350 nm, la luminiscencia MLCT característica ( $\lambda_{\text{max}} \sim 550$  nm) de los cromóforos  $-\text{Re}(\text{CO})_3\text{bpy}^+$  es fuertemente quencheada por el agregado de  $\text{Cu}^{2+}$ . En particular, el quenching es mucho mayor con el agregado de  $\text{CuCl}_2$  que con el de  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . Esta mayor desactivación se correlaciona con la fotólisis del  $\text{CuCl}_2$  libre en solución y del  $\text{CuCl}_2$  coordinado al polielectrolito, en comparación con la ausencia de fotólisis a 350 nm de las soluciones de  $\{[\text{Cu}^{2+}(\text{vpy})_2\text{-vpyRe}(\text{CO})_3\text{bpy}^+]\}_{n-200}$  cuando los contraiones son  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  en lugar de  $\text{Cl}^-$ .

<sup>1</sup> D.A.Friesen, T. Kajita, E. Danielson, T.J. Meyer *Inorg. Chem* 37 (1998) 2762-2762.

<sup>2</sup> (a) E. Wolcan, G. Ferraudi. *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 9281-9286; (b) E. Wolcan, M.R.Feliz *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2 (2003) 412-417; (c) E. Wolcan, G. Ferraudi, M. R. Féliz, R.V. Gómez, L. Mickelsons, *Supramolecular Chemistry*, 15 (2003) 143-148.

## **INDICE POR AUTORES**

**A**

Abbruzzetti, S. -C22  
 Abuin, E. -P01  
 Adão, D. C. -P42  
 Alarcón, E. -P02  
 Albesa, I. -P27  
 Albizzati, E. D. -P128  
 Alexander, I. -C20  
 Alfano, O. M. -P64, P128, P134,  
 Aliaga, C. -P03  
 Allen, N. S. -C26  
 Altamirano, M. S. -P152  
 Alvarez, M. G. -P87  
 Amat-Guerri, F. -P84  
 Ananyev, G. M. -P139  
 Aramendía, P. F. -P10, P61, P94  
 Argüello, J.E. -P135  
 Aspeé, A. -C11, P02, P03, P05, P13  
 Assis, M. D. -P109  
 Atvars, T. D. Z. -P31, P34, P62, P63, P82  
 Avila, V. -P06  
 Awruch, J. -P127, P143, P144  
 Azcárate, M. L. -P26, P43

**B**

Baptista, M. S. -P138  
 Barbero, C. A. -P122  
 Barbieri, E. S. -C21, P07  
 Barbosa Guedes, C. L. -P42  
 Barbosa, D. S. -P08  
 Barboza, M. I. -P09  
 Bard, A. J. -P46  
 Barja, B. C. -P10  
 Batista, A. A. -P69, P156  
 Baumgarten, H. -C23  
 Becerra, N. -P11  
 Becker, M. I. -P106  
 Bedendo, G. C. -P151  
 Bedouch, M. B. -P24  
 Belau, L. -C23  
 Bentley, M. V. L. B. -P04  
 Bernik, D. -P127  
 Bertolotti, S. B. -P14, P15, P21, P39, P83,  
 P84, P87, P91  
 Bianco Prevot, A. -P16  
 Biasutti, M. A. -P45, P98  
 Bilmes, G. M. -P17, P86

Böhmer, M. -P94  
 Bonesi, S. M. -P29.  
 Bonfill, A. -C17  
 Borsarelli, C. D. -P09, P92, P95, P96, P121  
 Bossmann, S. H. -C17, P85, P103  
 Bracamonte, A. G. -P12  
 Brandi, R. J. -P68, P134  
 Braslavsky, S. E. -C01, P123  
 Braun, A. M. -C17, C18, P18, P72, P85,  
 P103, P149  
 Bridi, R. -P13  
 Bringas, C. -P14  
 Broglia, M. F. -P15  
 Brune, A. -P107  
 Bruni, Y. -P16  
 Bueno, C. -P14  
 Burda, C. -C13

**C**

Cabanzo, R. -P17  
 Cabrera, E. -P155  
 Cabrera, J. L. -P27  
 Cabrerizo, F. M. -P18, P19, P73, P149  
 Cabrerizo, R. -P19  
 Calzaferri, G. -C02  
 Camacho, M. L. -P102  
 Caminos, D. A. -P20  
 Cañete, M. -P47  
 Capparelli, A.L. -P16, P18, P19, P73, P149  
 Caregnato, P. -P21, P22  
 Carlos, R. M. -P65, P69, P156  
 Caroca, V. -P131  
 Carrillo L. R., G. -P22  
 Carvalho, C. E. M. -P83  
 Casale, C. -P23  
 Cassano, A. E. -P51, P64, P68, P134  
 Cássio, F. L. -P99  
 Castillo, C. -P23  
 Cavaleiro, J. A. S. -P119  
 Cavalheiro, C. C. S. -C04, P24, P40, P52,  
 P120, P124, P125, P142  
 Cerdá, M. F. -P25  
 Chen, T. K. -P157  
 Chiavassa, D. L. -P51  
 Chiavone Filho, O. -P74, P93  
 Churio, M. S. -C09, P28

Codnia, J. -P26, P43  
Comini, L. R. -P27  
Conde, F. R. -P28  
Coronado, E.A. -P37  
Correa, I. C. -C04  
Correa, N. M. -P45, P98  
Cors, A. -P29  
Cossiello, R. F. -P62  
Costa, T. M. H. -P50  
Criado, S. -P23, P84  
Curitol, M. -P70

#### D

da Hora Machado, A. E. -C27, P08, P53, P54, P55, P67, P75, P153  
da Silva, A. B. F. -P63  
Dalmaso, P.R. -P30  
Daneri, G. -P60  
Dántola, M. L. -P73  
de Andrade, M. L. -P31  
De la Fuente, J. R. -P32, P100, P101, P141  
de la Garza, L. -P107  
de la Nuez, L. R. -P11  
de Moraes, J. E. F. -P159  
de Oliveira, H. P. M. -P49, P62, P63, P75  
de Oliveira-Campos, A. M. F. -P75  
De Paoli, V. M. -P33  
De Paula, R. -P75  
de Pinto, I. S. -P95  
de Sá Quirino, L. S. -P117, P119  
Dias, V. D. -P34  
Díaz, Y. -C20  
Dibbern Brunelli, D. -P35, P36  
Dicelio, L. E. -P89, P127, P143, P144  
Diéguez, M. C. -P111  
Diéguez, M. -P90  
Durantini, E. N. -C10, P20, P87, P145

#### E

Edge, M. -C26  
Edwards, A. M. -P106, P141  
Encina, P.R. -P37  
Encinas, M. V. -P14, P108, P150, P154  
Enderlein, J. -P94  
Erra Balsells, R. -P17, P29, P73, P86, P113, P146  
Escalada, J. P. -P84  
Escobar, J. -P155 C. -P58

Estrada, W. -P115

#### F

Fabbri, D. -P16  
Faig, M. M. -P144  
Fariás, L. -P71  
Fariás, M. E. -P41, P59  
Féliz, M. R. -P132, P160  
Fernandes, M. R. -P49  
Fernandez Zenoff, V -P59  
Fernández, D. A. -P113  
Fernández, L. -P38  
Fernández, S, M. -P39  
Ferraro, M. -P111  
Feraudi, G. -C08, P132  
Ferreira de Mattos Silvares, A. - P85  
Ferreira, A. P. G. -P110  
Ferreira, G. C. -C04, P40  
Ferreira, S. K. -P67  
Ferrero, J.C. -P37  
Fiedler, H. D. -P151  
Filho, O. C. -P158  
Flores, M. R. -P41  
Flors, C. -C12  
Forbes, M.D.E. -C05, P157  
Frenada M., L. -P42  
Freytes, V. M. -P43  
Fuentealba, D. A.- P44  
Funes, M. -P45  
Fungo, F. -C10, P46

#### G

Galaz, S. -P47  
Galian, R. E.- P88  
Gallas, M. R.- P50  
Garcez, A. S. -P48, P104  
García Einschlag, F. -P16  
Garcia, J. R. -P49  
García, N. A. -P23, P39, P83, P84  
García-Garibay, M. A. -P61  
Gehlen, M. H. -P49, P50, P75, P110  
Gensch, T. -P94  
Gervaldo, J. R. -C10  
Gessner, F. -P142  
Gianotti, J. -P84  
Glieman, H. -P72  
Gogritchiani, E.- P103  
Goi, B. E. -P52

Gomes, A. J. -P53, P54, P55,  
Gomes, L. -P104  
Gómez, M. L. -P56, P91  
Gonçalves, C. C. -P116  
Gonçalves, R. J. -P57  
Gonzalez M. C. -P21, P22  
Gotardo, M. C. F -P109  
Gould, S. L. -P107  
Gramsch, E. -P131  
Grela, M. A. -P148  
Grimm, C. -C07  
Gsponer, H. E. -P136, P137  
Guardani, R. -P147, P158, P159  
Guerrero, J. -P71  
Günther, G. -P11  
Gust, D. -P107  
Gutiérrez, M. I. -P39  
Guzmán, D. C. -P58

#### H

Haas, Y. -C23  
Häder, D. P. - P81  
Hamity, M. -P136  
Heinz, C. P103  
Helbling, E. W. -C21, P07, P41, P57, P81  
Henríquez, C. -P02, P13  
Heredia J. -P59  
Hernández, K. L. -P60  
Herrera, L. -P141  
Hidalgo, M. E. -P155  
Hoijemberg, P. A. -P61  
Honório, K. M. -P63

#### I

Iamamoto, Y. -P102, P119  
Imoberdorf, G. -P64  
Inglez, S. D. -P65  
Iñón, F. -P127  
Irazoqui, H. -P64  
Iriel, A. -P66

#### J

Jaime Andreu, M. F. -P144  
Japas, M. L. -P61  
Jara, P. -P01  
Jorge, A. O. C. -P48, P104  
Jorge, R. -P117  
Jornada, J. A. H.- P50  
Juarranz, A. -P47

Juliarena, P. -P132  
Jullian M., C. -P32, P100, P101  
Junior, A.M. -P147

#### K

Kantor, M. -C17  
Karlen, S. -P61  
Khorobrykh, A. A. -P139  
Klimov, V. V. -P139  
Kodis, G. -P107  
Koshiyama, D. R. -P67  
Kremer, C. -P25

#### L

Labas, M. D. - P68  
Lago, R. M. -P79, P140  
Lagorio, M. G. -P118  
Lane, S.L. -P30  
Lanznaster, M. -P69  
Lemp, E. -C03, P11, P70  
Lemus, L. -P71  
Lezna, R. -P132  
Libkind, D. -P90, P111  
Lima Neto, B. S. -P65  
Lissi, E. -P01, P02, P13, P58, P129, P130,  
P131, P141,  
Litter, M. I. -C16, P148  
López Ortiz, F.- P88  
López, J. -P16  
López-Gejo, J. -P72  
Lorente, C. -P18, P19, P73, P149  
Luna, A. J. -P74  
Lunardi, C. N. -P55  
Lunardi, L. O. -P55

#### M

Machulek Jr, A. -P76, P77, P78, P93, P147  
Maduro, A. O. F.- P 79  
Maestrin, A. P. J. -P102, P117, P119  
Magalhães, F. -P79, P 140  
Magini, M. -P80  
Maira, J. -P130  
Manzano, F. A. -P26  
Marcoval, M. A. -C21, P81  
Martín Vargas, N. -P88  
Martín, C. A.- P51, P68  
Martins, T. D.- P82  
Mártire, D. O. -P21, P22  
Massad, W. -P39, P83, P84

McCaffrey, V.P. -C05  
McIntyre, R. B. -C26  
Meléndrez, M. -C03  
Mena, A. -P71  
Mengoni, E. -P144  
Mercadante, A. Z. -P09, P92, P121  
Mesaros, M. -P86  
Milanesio, M. E. -C10, P87  
Miranda, M. A. -C06, P88  
Mirenda, M. -P89  
Moliné, M. -P90  
Montejano, H. A. -P56, P91  
Montenegro, M. A. -P92, P121  
Moore, A. L. -P107  
Moore, T. A. -P107  
Moraes, J. E. F. -P76, P77, P78, P93  
Morales S., R.G.E. -P105  
Morales, M. L. -P44  
Morán Vieyra, F. E. -P95, P96  
Morelli Frin, K. -P97  
Mota, A. L. N. -P77, P93  
Moyano, F. -P98  
Muller, K. P. -P104  
Munhóz, M. F. B. -P99  
Murakami Iha, N.Y. -C24, P97, P133  
Muranaka, C. T. -P77, P93

#### N

Nart, F. C. -P49  
Nascimento, C. A. O. -C15, P74, P76, P77,  
P78, P85, P93, P147, P158, P159  
Nazareno, M. A. -P92  
Neira P, V. -P32, P100, P101  
Neri, C. R. -P102, P117, P119  
Neumann, M. G. -C04, P24, P40, P52, P69,  
P120, P124, P125, P142, P156  
Neves, M. G. P. M. S. -P119  
Niebler, S. C17, -P103  
Niederweis, M. -P103  
Nieto, J.D. -P30  
Nogueira, K. R.B. -P147  
Nome, F. -P151  
Nonami, H. -P86  
Nonell, S. -C12  
Norambuena, E. -P150  
Núñez Montoya, S. C. -P27  
Núñez, S. C. -P48, P104

Núñez-Vergara, L. J. -P112

#### O

Obal, G. -P25  
Ogilby, P. R. -C14  
Oliveira, A. M.A.G. -P75  
Oliveira, C. A. -P67  
Oliveros, E. -C17, P18, P85, P149  
Oriental, M. A. -P28  
Ortega, A. -C26  
Osorio, R.I. -P105  
Otero, Luis -C10

#### P

Pacheco, A. -P106  
Padrón, L. -C20  
Páez, P. L. -P27  
Pajares, A. -P84  
Palacios, R. E. -P107  
Palazzi, V. I. -P95  
Pávez, P. -P108  
Pelegrino, A. C. -P109  
Peñeñory, -P135  
Pereda, M. D. -P16  
Pereira, R. V. -P110  
Pérez Prieto, J. -P88  
Pérez, P. -P111  
Perussi, J. R. -P117  
Petroselli, G. -P73  
Pizarro-Urzúa, N. A. -P112  
Poblete, C. -P32, P101  
Ponce, M. A. -P113  
Porcal, G. -P14  
Postigo, A. -P114  
Pramauro, E. -P16  
Previtali, C. M. -P06, P14, P15, P23, P28,  
P56, P91, P152

#### Q

Quina, F. H. -P74, P76, P77, P78, P93, P99,  
P151  
Quintana, M. -P115  
Quintella, C. M. -P116  
Quiñones, R. A. -P60

#### R

Ramos, M. E. -P118  
Remorino, A. -P10  
Rey, V. -P135  
Ribeiro, A. O. -P48, P102, P104, P117, P119



Richter, P. -P81  
Rigoli, I. C. -P24, P52, P120  
Ríos, A.O. -P121  
Rivarola, C. R. -P122  
Rivarola, V. -P87, P144  
Rizzi, A. C. -P123  
Rodrigues, M. R. -P80, P124, P125  
Rodríguez, H. B. -P126  
Rodríguez, J. -P115  
Rodríguez, M. E. -P127, P144  
Rose M. C. -P65  
Rossetti, G. H. -P128  
Rubio, M. A. -P129, P130, P131  
Ruiz, A. -P129, P130  
Ruiz, G. T. -P132  
Rumie Vittar, N. B. -P144

### S

Saitz, C. -P32, P100, P101  
Sales, R.C. M. -P35, P36  
San Román, E. -P66, P89, P126  
Sanchez C., M. -C19  
Sánchez, G. -P155  
Sand, J. -P151  
Sandoval, G. -C26  
Sanrame, C. -P61  
Sansiviero, M. T. C. -P 140  
Santo, M. -P38  
Sapelli, E. -P151  
Sarto Polo, A. -P133  
Satuf, M. L. -P134  
Scaiano, J. C. -C11, C28, P03, P05  
Schimmel, T. -P72  
Schmidt, L.C. -P135  
Schroeder, J. -C07  
Schweke, D. -C23  
Senz, A. -P136, P137  
Serenio, L. E. -C10  
Serra, O. A.- P102, P117, P119  
Severino, C. P. -P138  
Severino, D. -P08, P75, P138, P153  
Shahin, N. -C17  
Shevela, D. N. -P139  
Silber, J. J. -C10, P38, P45, P87, P98  
Silva T. J. C. -P35, P36  
Silva, A. C. B.- P 140  
Silva, A. M. G. -P119

Silva, D. C. -P153  
Silva, D. N. -P159  
Silva, E. -P106, P141  
Silva, V. O. -P77  
Soares, A. -P53, P54, P55  
Sobarzo-Sanchez, E. -P32, P100, P101  
Solís, J.L. -P115  
Sommaruga, R. -P111  
Spaziani, E. C. F. -P142  
Stefani, Valter -P50  
Stockert, J. C. P47  
Strassert, C. A. -P143, P144  
Stratton, J. -C26  
Stuart, D. R. -P03  
Suchetti, C. A. -P145

### T

Taccone, R.A. -P30  
Tapia D, G. -P58  
Tarzi, O. I. -P86, P146  
Tcacenco, C. M.- P99  
Tedesco, A. C. -P04, P33, P109, P119  
Teixeira, A. C. S.C. -P147  
Telemaco, E. P. -P158  
Teruel, M.A. -P30  
Testa, J. J. -P148  
Thomas, A. H. -P18, P19, P73, P149  
Tomé, A. C. -P119  
Tomé, J. P. C. -P119  
Turchiello, R. F. -P04

### V

Valderas, C. -P150  
van Broock, M. -P90, P111  
Vargas Cortés, V. -C25, P105  
Vargas, F. -C20  
Vargas, L. V. -P151  
Vautier-Giongo, C. -P76, P78  
Veglia, A. V. -P12  
Vena, F. C. B. -P04  
Venegas, C. E. -P44  
Viappiani, C. -C22  
Vieira, V. C. C. -P153  
Vignoni, M. -P19  
Villafañe, V. E. -C21, P07  
Villanueva, A. -P47  
Villari, J. -P71  
Villata, L. -P16

Villegas, L. -P154  
Villena, G. -P131  
Vivanco, J. M. -P155  
von Baer, D. -P130  
von Poelhsitz, G. -P69, P156

W

Wagener, P. -C07  
Waissbluth, O. L. -P44  
Weiss, R. G. -P82  
Wetzler, D. E. -P61  
White, R. C. -P157  
Will, I. B. S. -P158, P159  
Wolcan, E. -P160  
Wolf, I. V. -P51  
Wong, K. -T. -P46  
Wörner, M. -C17, P103

X

Xavier, T. P. -P67

Y

Yamaki, S. B. -P34  
Yassuko Iamamoto -P102

Z

Zacarias, N. A. -P77  
Zagarese, H. E. -P111  
Zalazar, C. S. -P51  
Zamorano, N. -P130  
Zanocco, A. L. -C03, P11, P70  
Zerbs, J. -C07