

**METAL·LOTIONEÏNES:
UNA FAMÍLIA EXCEPCIONAL DE METAL·LOPROTEÏNES**

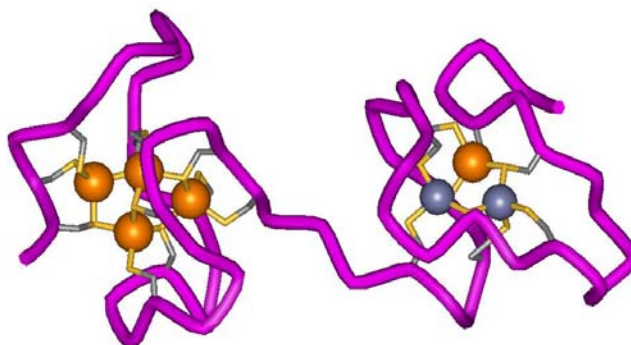
Pilar González Duarte

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona

08193 Bellaterra (Barcelona)

Les metal·lotioneïnes (MT) constitueixen una àmplia família de proteïnes amb propietats sorprenents des del punt de vista biològic i químic. El seu nom respon a dues d'aquestes propietats: l'elevat contingut en residus de cisteïna i l'excel·lent capacitat per a enllaçar ions metàl·lics. Si bé en forma nativa les MT es troben enllaçades a zinc(II) i/o coure(I), la naturalesa i el nombre d'àtoms metàl·lics que poden incorporar, així com l'estereoquímica de coordinació al seu voltant, no són de fàcil sistematització. Aquestes característiques són fonamentals per a les diverses funcions de les MT, no totalment establertes, però certament relacionades amb l'homeòstasi de metalls essencials i amb la protecció cel·lular envers agents oxidants. La importància d'aquestes funcions explica l'elevat nombre de publicacions en aquest camp, en conjunt més de vint mil.

En aquesta exposició es centrarà l'atenció en l'estudi del contingut metàl·lic de diverses MT i la corresponent distribució en els diferents dominis de la proteïna. La combinació de diverses tècniques espectroscòpiques ha permès una anàlisi detallada del seu comportament en presència de Zn, Cd, Hg, Cu i Ag. La diversitat observada en l'estequiometria i el grau d'estructuració de les espècies metall-MT està d'acord amb les característiques estructurals dels tiolats metàl·lics, que es veuen ampliades en les MT per l'embolcall de la cadena proteica. La figura mostra l'estructura 3D de l'única MT de mamífer caracteritzada per difracció de raigs X, Cd₅Zn₂-MT 2 (Robbins *et al.*, *J. Mol. Biol.*, núm. 221, 1991, p. 1269-1293).



**L'ESPECTROSCÒPIA ANALÍTICA:
UNA EINA PER A RESOLDRE PROBLEMES**

Miguel de la Guardia i Salvador Garrigues

Departament de Química Analítica, Universitat de València

Edifici Jeroni Muñoz, c/ Dr. Moliner, s/n, 46100 Burjassot (València)

L'espectre electromagnètic ofereix possibilitats excepcionals per a la identificació i la quantificació de components inorgànics i orgànics en tot tipus de mostres.

Malgrat l'ús exhaustiu de l'ultraviolat visible en la major part de la bibliografia analítica, tant per a l'anàlisi elemental mitjançant espectrometria d'absorció i emissió atòmica com per a l'anàlisi orgànica, les possibilitats que ofereix l'infraroig són cada vegada més grans a causa de la gran quantitat d'informació qualitativa, quantitativa i estructural que proporcionen l'FT-IR i el Raman. A més, l'ús de l'espectroscòpia analítica com a sistema de detecció en cromatografia permet potenciar la selectivitat de les determinacions i dotar els laboratoris de sistemes d'anàlisi multianalític, fins i tot sense disposar d'instruments d'altas especificacions.

Es presenta el panorama actual de les tècniques espectroscòpiques i les seves possibilitats i limitacions per a la resolució de problemes analítics, insistint no tan sols en l'ús dels sistemes de mesura sinó en la integració dels processos de tractament de la mostra, la mesura i l'explotació de les dades.

Temes actuals com l'anàlisi de la composició elemental de mostres sòlides i en dissolució al nivell de traces i ultratraces, l'espoliació de contaminants metàl·lics o el control de la producció industrial es poden abordar des de l'espectrometria d'emissió òptica, l'ús de la cromatografia líquida amb detectors atòmics i el maneig dels sistemes de calibració multivariada aplicats als senyals analítics. Tot això des de la perspectiva d'un criteri basat en el reconeixement de la natura atòmicomolecular de la matèria.

Un altre aspecte interessant és l'ús de la radiació electromagnètica per a la degradació en línia de residus contaminants, dins del marc dels anomenats *mètodes nets d'anàlisi*.

**MÚSCULS ARTIFICIALS, SENSORS FÍSICS, QUÍMICS
I AMB «SENTIT» DEL TACTE. ALTRES DISPOSITIUS BIOMIMÈTICS**

Toribio Fernández Otero

Centre d'Electroquímica i Materials Intel·ligents, ETSII, Universitat Politècnica de Cartagena
Passeig d'Alfons XIII, 48, 30203 Cartagena (Múrcia)

La natura seguirà sent una font d'inspiració inesgotable per a aquells científics que tinguin bona formació bàsica, capacitat crítica, que sàpiguen fer-se preguntes fonamentals per al desenvolupament de la ciència i sàpiguen on i amb quins mitjans mirar. El desenvolupament de nous materials orgànics conductors —polímers, ful·lerens, nanotubs, ftalocianines, etc.— ha posat en mans dels científics un nou univers de materials fascinants, tant per la seva síntesi com per les seves propietats o per les noves aplicacions que se'n deriven.

Per primer cop a la història de la humanitat, tenim uns materials les propietats dels quals podem canviar de manera voluntària i controlada en més de vuit ordres de magnitud (un factor de 10^8). Els polímers conductors poden oxidar-se i reduir-se de manera reversible. Durant els primers estadis de l'oxidació, el material passa progressivament de no conductor a tenir una conductivitat similar a les dels metalls (de 10^{-7} a 10^3 S/cm; els ordres concrets depenen de cada polímer i contraió). Això està donant lloc a una nova electrònica de components plàstics i flexibles, sobre suport rígid o flexible, silici o plàstic.

El polímer oxidat és una sal no estequiomètrica d'un polímer i el corresponent contraió. La composició d'aquesta sal pot variar de manera progressiva i controlable electroquímicament des de polímer pur (0 % de contingut de contraió) fins a un 40-60 %, depenent del contraió, en l'estat més oxidat. Qualsevol propietat d'un material que variï amb la composició tindrà per tant un ampli rang de variació i control. Varien amb la composició: el volum (propietats electroquimiomecàniques), el color (electrocromiques), l'estat d'oxidació (càrrega emmagatzemada), la porositat (electroporoses) o el contingut iònic (transductors ió-electró). El material és multifuncional: una sola reacció provoca la variació de múltiples propietats. El material és biomimètic: les propietats esmentades mimetitzen músculs, reproduïxen pells mimètiques, òrgans elèctrics, membranes cel·lulars, transmissions nervioses.

Veurem com s'estan començant a desenvolupar alguns dispositius artificials, el comportament molecular dels quals recorda els biològics, així com els camps que queden oberts i inexplorats en una aventura apassionant del coneixement per a les pròximes dècades.

ESTUDI MITJANÇANT LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSITAT DE DIFERENTS FORMES POLIMÒRFIQUES DE LA SÍLICE

C. Arasa, P. Gamallo i R. Sayós.

Departament de Química Física i Centre de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona.

En aquest treball hem estudiat les propietats estructurals de quatre formes polimòrfiques de la sílice, en concret de la β -cristobalita, l' α -quarz, la β -quarz i la β -tridimita. D'aquestes formes polimòrfiques hem calculat les propietats físiques del sòlid (p. ex., paràmetres de cel·la, volum mínim, *bulk modulus*, ...), utilitzant un model de *bulk* i d'aquesta manera les hem pogut comparar i veure quina d'elles és l'estructura més estable. El mateix procediment s'ha seguit per als tres grups espacials de la β -cristobalita que s'han proposat experimentalment. Tots els resultats s'han comparat amb altres estudis teòrics [1,2] i amb dades experimentals [3], observant un bon acord amb els nostres resultats.

Els càlculs els hem realitzat amb el programa VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [4], que és un paquet que permet realitzar Dinàmica Molecular amb càlculs basats en la Teoria del Funcional de la Densitat (DFT) i amb ones planes, amb una energia de tall de 400 eV. A més, hem utilitzat els pseudopotencials dels àtoms tant en l'aproximació local de la densitat (LDA), com en la del gradient generalitzat (GGA) amb el funcional Perdew Wang 91 (PW91).

En aquest treball també hem iniciat un estudi preliminar d'adsorció d'oxigen atòmic sobre sílice. En concret, s'ha començat amb β -cristobalita, ja que de les diferents formes polimòrfiques de la sílice és la que més ens interessa a nosaltres, ja que és estable fins a la temperatura de fusió de 1713°C. Per a aquest estudi hem utilitzat un model de capes, amb l'aproximació GGA (PW91), i tenint en compte l'adsorció en la posició *on top* sobre l'àtom central de la primera capa de silicis.

[1] Th. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, J. G. Ángyán; *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 3833 (1999).

[2] A. Kawamoto, *Atomic scale modeling of silicate interface properties for high-k gate dielectric applications*, Stanford Univ. (2001).

[3] R.W.G. Wyckoff; *Crystal Structure*, (Interscience, New York 1965), 2^{ed}.

[4] G. Kresse, J. Furthmüller; *Phys. Rev. B* **54**, 11196 (1996).

EFFECTE DELS CONTRAIONS EN LA RUPTURA HETEROLÍTICA DE L'ENLLAÇ H-H

Maria Besora¹, Agustí Lledós¹, Feliu Maseras¹, Manuel G. Basallote²

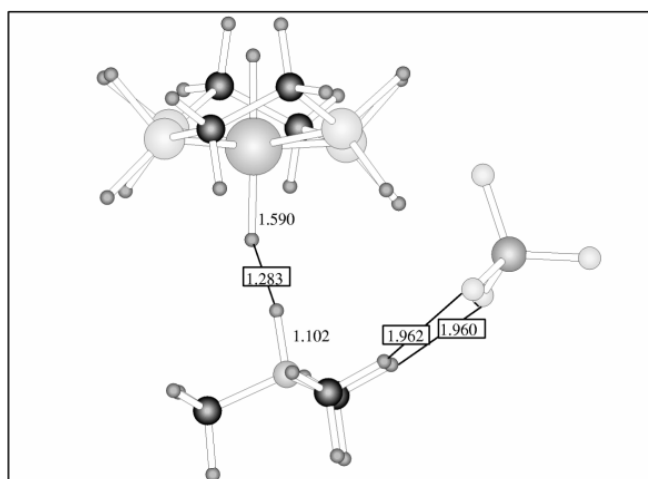
¹ Unitat Química Física, Edifici Cn, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra 08193, Països Catalans.

² Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Puerto Real, 11510 Cádiz, Espanya.

El complex de dihidrogen $\text{trans-[FeH}(\eta^2\text{-H}_2\text{)(dppe)}_2\text{]}^+$ reacciona amb la base NEt_3 , donant la ruptura heterolítica del dihidrogen $\eta^2\text{-H}_2$ per obtenir l'hidrur $\text{cis-[FeH}_2\text{(dppe)}_2\text{]}$ i $[\text{HNEt}_3]^+$. Experimentalment, s'ha observat que hi ha un important efecte del contraïó que fa que la reacció sigui més ràpida o més lenta segons l'anió que s'usi.

La formació de parells iònics estables entre anions i complexos amb lligands hidrur i dihidrogen ha estat demostrada en diversos treballs força recents (1). El que manca per estudiar és la importància que tenen aquests anions en les propietats cinètiques de la reacció de desprotonació.

En aquest treball es pretén explicar l'efecte que té el contraïó sobre la reacció, mitjançant l'ús de tècniques computacionals. Els càlculs han estat duts a terme usant el model $\text{trans-[FeH}(\eta^2\text{-H}_2\text{)(dpe)}_2\text{]}^+$ i incloent els efectes de disolvent.



1. (a) Xu, W.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Inorg. Chem* **1996**, 35, 1549 (b) Belkova, N. V.; Besora, M.; Epstein, L. M.; Lledós, A.; Maseras, F.; Shubina, E. S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**; 125, 7715

MESURES CONTÍNUES DE FORMA I CAMINS DE MÍNIMA DISTORSIÓ

Jordi Cirera^a, David Casanova^a, Miquel Llundell^b, Pere Alemany^b i Santiago Alvarez^a.

^aDepartament de Química Inorgànica, ^bDepartament de Química Física i Centre Especial de Recerca en Química Teòrica(CeRQT).

Universitat de Barcelona. Diagonal 647, Barcelona.

Les mesures contínues de simetria (CSM) [1] i de forma (CShM)[2] constitueixen una eina molt valuosa per a l'anàlisi de les tendències estructurals en grans famílies de compostos de metalls de transició. Aquesta metodologia ens ha permès mesurar el grau de distorsió de l'estructura d'un compost determinat respecte de la geometria de coordinació ideal [3]-[4], així com comparar en una mateixa escala una gran varietat de motius estructurals presents en aquests compostos. Les mesures de forma d'una estructura particular respecte de dos poliedres alternatius es poden representar en un mapa de forma que permet reconèixer de manera visual el tipus de distorsió que presenta.

Una de les característiques dels mapes de forma és el que anomenem camí de mínima distorsió [2]. Aquest camí defineix la interconversió entre dos poliedres de referència mantenint al màxim la forma. Un estudi teòric ens ha permès generalitzar la formulació d'aquests camins de mínima distorsió per la interconversió de dos poliedres qualsevol amb el mateix nombre de vèrtexs. Es mostraran resultats pels alguns processos d'interconversió característics, com la pseudorotació de Berry o el gir de Bailar, comparant els resultats obtinguts amb les dades experimentals disponibles a les bases de dades estructurals.

REFERÈNCIES

- [1] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843. M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575.
- [2] D. Casanova, J. Cirera, M. Llundell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, pendent de publicació.
- [3] D. Casanova, J. M Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1281.
- [4] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, en premsa.

**ESTUDIS TEÒRICS DE MECANISMES MOLECULARS DE REACCIONS
CATALITZADES PER ENZIMS MITJANÇANT UNA METODOLOGIA QM/MM.
APLICACIÓ A LA LDH I LA DHFR"**

Silvia Ferrer¹, Iñaki Tuñón¹, Estanislao Silla¹, Vicent Moliner², Sergio Martí²

Dpt. Química Física, Unitat de Efectes del Medi, Universitat de València¹

Dpt. Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Castelló²

En la comunicació ens centrarem en l'ús dels mètodes híbrids QM/MM per a estudiar la reactivitat química en medi enzimàtic. S'exposaran dos exemples de reaccions en enzims: el lactat dehidrogenasa i el dihidrofotat reductasa. Els resultats demostraran la importància dels efectes del medi en una reacció.

Per a estudiar la reactivitat associada a biomolècules com ara els enzims és necessari la construcció de la superfície d'energia potencial (PES). La localització de punts estacionaris com són els reactius, productes, estats de transició o intermedis de reacció no és tasca senzilla per sistemes amb gran nombre d'àtoms. Aplicant la metodologia QM/MM podem definir una petita part del sistema, on tindrà lloc el trencament i formació d'enllaços, que tractarem amb mecànica quàntica (QM); i tractarem la resta d'àtoms amb la mecànica molecular (MM). Així, la major part dels àtoms que formen la proteïna són descrits amb MM mentre que un petit grup d'àtoms que formaran el substrat, cofactor i alguns aminoàcids del centre actiu de l'enzim s'inclouran a la part QM.

Els programes utilitzats en aquests treballs són GRACE [1] combinat amb el programa CHARMM [2]. La combinació dels programes ens permet la possibilitat de localitzar i caracteritzar una estructura de transició per a un sistema enzimàtic amb un entorn completament flexible i realista.

Bibliografia:

- [1] A. J. Turner, V. Moliner, I. H. Williams, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 1323.
- [2] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus., *J. Comput. Chem.* 1983, **4**, 187.; CHARMM24b2, M. Karplus, Harvard University, 1996.

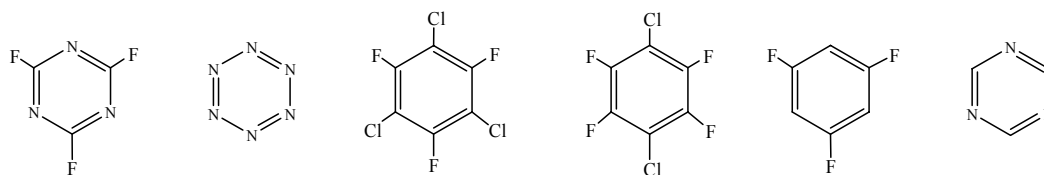
ESTUDI TEÒRIC DE LA NATURALES FÍSICA DE LES INTERACCIONS ANIÓ- π

Carolina Garau, Antonio Frontera, David Quiñonero, Pere M. Deyà

Departament de Química, Universitat de les Illes Balears, 07122, Palma de Mallorca

Les interaccions anió- π s'han descrit entre anions i anells aromàtics deficients en electrons, els quals presenten un quadrupol de signe positiu.¹ Després del descobriment de l'existència d'aquestes interaccions com a enllaços no covalents inter o intramoleculars, hom pot preguntar-se quin tipus d'interacció es tracta. Per tal d'esclarir-ho, s'ha dut a terme una anàlisi de la naturalesa de la interacció utilitzant l'anàlisi *Atoms in Molecules*.² Per avaluar la contribució de cadascuna de les components a l'energia total d'interacció s'ha fet ús del Potencial d'Interacció Molecular (MIP).³ Les components que contribueixen a la força d'enllaç es troben lligades a les propietats de l'anell aromàtic. Concretament s'ha trobat⁴ que, per a les molècules presents a la figura, la magnitud del moment quadrupolar (Q_{zz}) i la polaritzabilitat molecular ($\alpha_{||}$) correlacionen amb les components electrostàtica i de polarització (calculades a partir de la funció d'ona obtinguda al nivell HF/6-31++G**//MP2/6-31++G**), respectivament.

$$E_{\text{MIP}} = E_{\text{electrostàtica}} + E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{polarització}}$$



¹ D. Quiñonero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389.

² R. F. W. Bader *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.

³ F. J. Luque, M. Orozco *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 866.

⁴ C. Garau, A. Frontera, D. Quiñonero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà *Chem. Phys. Chem.* a premsa.

ESTUDI TEÒRIC DEL MECANISME DE LA REACCIÓ ENTRE H₂COO i NO

A. Mansergas, J. M. Anglada

IIQAB-CSIC, C/Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona

Tant l'òxid de carbonil (H₂COO) com el monòxid de nitrogen (NO) són espècies importants en la química de l'atmosfera. El NO i en general els òxids de nitrogen (NO_x) tenen una importància cabdal en la distribució de l'ozó en la troposfera, ja que formen part del seu cicle catalític de formació-destrucció, i per tant regulen la seva concentració. Els processos que transformen NO a NO₂ (com la reacció estudiada) fan augmentar els nivells d'ozó, com es pot trobar en àrees urbanes contaminades. De fet, la concentració d'ozó troposfèric és una de les mesures que s'utilitzen per quantificar el grau de contaminació en àrees urbanes.

La presència de H₂COO a la troposfera té el seu origen en la reacció d'ozonòlisi del isoprè, del qual és un producte. L'isoprè és un diè que s'emet a la troposfera en quantitats que oscil·len els 500 milions de tones cada any, i el seu origen és principalment biogènic (fotosíntesi), tot i que també està originat per activitats humanes (vehicles de motor).

En aquesta comunicació es presenta l'estudi teòric del mecanisme de reacció entre H₂COO i NO, que pot ser una via de conversió de NO a NO₂. Malgrat l'importància d'aquesta reacció, no hi ha cap estudi teòric a la literatura que s'en ocupi. Els diferents punts estacionaris s'han trobat utilitzant el funcional B3LYP i el funcional CASSCF, mentre que les energies d'activació i reacció s'han determinat per càlculs puntuals CCSD(T) i CASPT2, efectuats a les geometries optimitzades als nivells B3LYP i CASSCF respectivament.

Zhang, D., Zhang, R. (2002), *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 2692.

Wayne, R. P. (2000), *Chemistry of Atmospheres (Third Edition)*, Oxford University Press.

Gutbrod, R. *et al.* (1997), *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7330-7342.

ESTUDI DINÀMIC MECANO-QUÀNTIC DEPENDENT DEL TEMPS DE LA REACCIÓ DE TRANSFERÈNCIA DE PROTÓ $\text{Ne} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{NeH}^+ + \text{H}$

Jordi Mayneris, Miquel González.

Departament de Química Física i Centre Especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona i Parc Científic de Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona.

En aquest treball s'ha estudiat la dinàmica de la reacció $\text{Ne} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{NeH}^+ + \text{H}$. Aquesta reacció constitueix un sistema prototípic pel que fa a les reaccions de transferència de protó. A més del seu interès fonamental, degut a que la presència de dos àtoms d'hidrogen possibilita una forta interacció entre teoria i experiment pel que fa a la cinètica i dinàmica de reacció; aquest sistema també és d'interès pràctic en el camp dels plasmes. D'altra banda, la reacció és moderadament endotèrmica ($12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) i implica una única superfície d'energia potencial ($^2A'$).

S'ha emprat el mètode “time dependent real wave packet” (TDRWP) [1-4] per estudiar la dinàmica de la reacció. Així, s'han propagat paquets d'ona corresps. als estats vibracionals de l' H_2^+ ($v=0-4, j=0$) utilitzant coordenades de reactius i s'ha realitzat l'anàlisi a la zona asimptòtica mitjançant el mètode de flux.. A partir del càlcul de probabilitats de reacció per a tots els valors del moment angular total reactius s'han obtingut les seccions eficaces i les constants de velocitat.

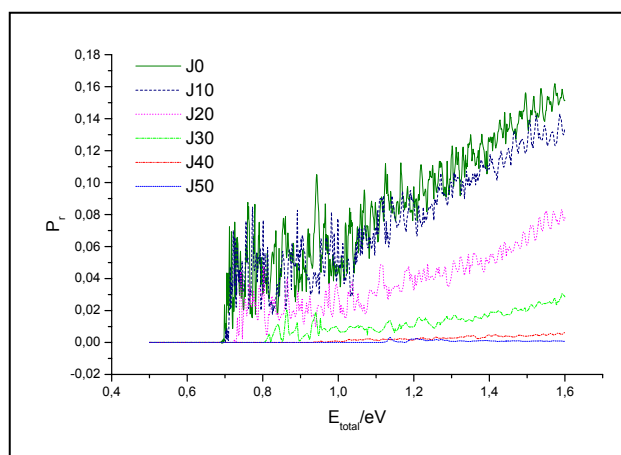


Figura 1. Probabilitat de reacció per H_2^+ ($v=0, j=0$) en funció de l'energia total considerant diversos valors de J .

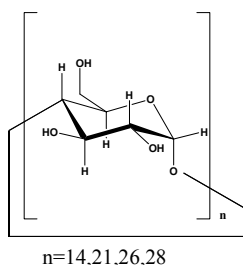
- [1] S. K. Gray, G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **108** 950 (1998).
 [2] C. Oliva, M. González, R. Sayós, P. Defazio, C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.* **117** 3647 (2002).
 [3] I. Miquel, M. González, R. Sayós, G. G. Balint-Kurti, S. K. Gray, E. M. Goldfield, *J. Chem. Phys.* **118** 3111 (2003).
 [4] P. Gamallo, M. González, R. Sayós, C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.* **119** 7156 (2003).

SIMULACIONS DE DM DE SISTEMES CICLODEXTRÍNICS

Kepa Burusco, Miguel de Federico, Itziar Maestre, Javier Pérez, Carlos Jaime

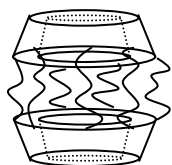
Departament de química. Universitat Autònoma de Barcelona

Les ciclodextrines són oligosacàrids cíclics d' α -D-glucopiranosos units per enllaços $\alpha(1-4)$ glucosídics. Les ciclodextrines comunes són les que contenen 6, 7, i 8 unitats de monòmer, les quals també es denominen α -, β - i γ - ciclodextrines respectivament. Una de les propietats més rellevants d'aquestes ciclodextrines és l'alta capacitat de reconeixement molecular mitjançant la formació de complexos d'inclusió.⁵ Aquest fet és responsable que les aplicacions d'aquestes abarquen camps molt diversos com la indústria farmacèutica, la tèxtil, l'alimentària o la cosmètica.⁶ En els darrers anys han aparegut a la bibliografia diverses modificacions de les ciclodextrines, moltes de les quals proporcionen un augment del reconeixement molecular.⁷ En el nostre grup de recerca estudiem diversos sistemes químics mitjançant mètodes de mecànica i dinàmica molecular, en els que sempre és present algun tipus de ciclodextrina o derivat.



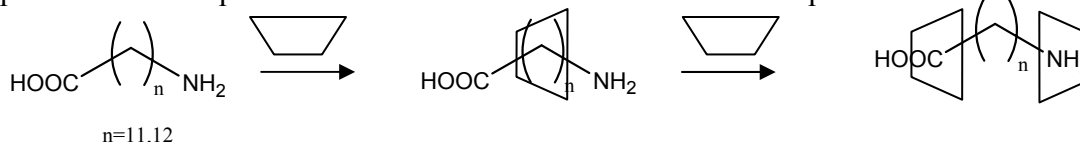
comunes en la solubilitat en aigua. D'altra banda, s'estudia el comportament estructural i energètic de les ciclodextrines gegants amb 14, 21, 26 i 28 unitats de monosacàrid. Aquestes estan obrint pas al reconeixement molecular de noves famílies de substrats.

També es realitzen estudis de diversos carcerands on es modifiquen tant el tipus de ciclodextrina, com el nombre i el tipus de cadenes d'unió, per estudiar posteriorment les seves capacitats complexants.



Finalment, es realitzen estudis dels equilibris de formació de [2] i [3]pseudorotaxans formats per una α -ciclodextrina i α,ω -aminoàcids, per tal

d'explicar les forces que controlen la selectivitat i les constants d'equilibri.



⁵ Duchêne, D., *New trends in cyclodextrins and derivatives*, Paris, Editions de Sante, 1991.

⁶ Szejtli Jozsef, *Journal of materials chemistry*, **1997**, 7(4), 575.

⁷ a) Breslow, R.; Zhang, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8495 b) Liu, Y.; Han, B.H.; Sun, S.X.; Wada, T.; Inoue, Y., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1487.

**TÈCNICA DE FEIXOS MOLECULARS CREUATS PER A L'ESTUDI DE
COL·LISIONS IÓ-ÀTOM. EXPERIMENT I TEORIA.**

Joan Sogas, Marta Sabidó, Jaime de Andrés, Josep Maria Lucas,
Margarita Albertí i Antonio Aguilar

Departament de Química Física – CeRQT/Parc Científic de Barcelona
Universitat de Barcelona

El treball que es presenta pretén donar una visió general d'una de les branques de la recerca que es porta en el Grup de Cinètica i Dinàmica de Reaccions Elementals de la Universitat de Barcelona: les col·lisions interatòmiques mitjançant la tècnica de feixos moleculars.

La importància d'aquesta tècnica es troba en què permet estudiar, a nivell experimental, reaccions que tenen lloc dins de plasmes, reaccions atmosfèriques, reaccions de combustió, reaccions químiques d'interès en l'astrofísica, etc.

El constant progrés en les tècniques de buit i en els aparells de detecció, així com la unió amb tècniques làser, ha fet que en l'actualitat tant es pugui controlar l'orientació i l'alineament de reactius com estudiar l'orientació de productes.

En el nostre cas particular, en els darrers anys s'han estudiat un gran nombre de sistemes formats per ió – àtom alcalí [1]. En l'actualitat s'ha substituït l'àtom alcalí per un àtom alcalinoterri [2], i també s'han fet els primers intents de cara a tractar reaccions que involucrin un ió més una molècula. Mitjançant aquesta tècnica s'obté el valor de les seccions eficaces dels processos que tenen lloc entre els diferents estats electrònics dels àtoms participants.

En el treball es mostrarà la línia experimental incloent el dispositiu emprat i els passos seguits fins a obtenir el valor de la secció eficaç, així com també la posterior interpretació i comparació d'aquests resultats mitjançant els càlculs que a nivell teòric es porten a terme.

Referències

- [1] J. de Andrés et al., *Chem. Phys.* **281** (2002) 33-47 i referències a l'interior.
- [2] J. de Andrés et al., *Chem. Phys. Lett.* **xx** (2003) xxx (acceptat)

ESTUDI COMPARATIU DE L'ADSORCIÓ DE 1,3-BUTADIÈ, 1-BUTÈ I 2-CIS/TRANS-BUTENS EN LES SUPERFÍCIES DE Pt(111) I Pd(111) MITJANÇANT MÈTODES DFT

Ana Valcárcel¹, Anna Clotet¹, Josep M. Ricart¹, Françoise Delbecq², Philippe Sautet²

¹ Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Pl. Imperial

Tàrraco 1, E-43005 Tarragona.

² Laboratoire de Chimie, UMR 5182, Ecole normale supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, França.

L'estudi de la interacció de les molècules de 1,3-butadiè, 1-butè i 2-cis/trans-butens sobre les superfícies de Pd i Pt s'ha dut a terme emprant la teoria del funcional de la densitat i models periòdics. Els resultats energètics i estructurals són força similars en ambdues superfícies metàl·liques. Pel 1,3-butadiè, el mode d'adsorció més estable és l'anomenat 1,2,3,4-tetra- σ mentre que altres estructures prèviament proposades en la literatura científica són considerablement menys favorables. En la superfície de Pt(111), aquesta assignació ha estat corroborada mitjançant l'anàlisi dels espectres de vibració. Malgrat les similituds trobades en energia i mode d'adsorció, la geometria de la molècula adsorbida és molt més propera a la de la molècula lliure en el cas de Pd(111). L'estructura més favorable pels isòmers del butè és la di- σ . Com en el cas del diè, la distorsió respecte la geometria en la fase gas és menor en la superfície de pal·ladi. Aquest fet, ajuda a entendre els resultats espectroscòpics i reconciliar les diferents propostes existents. A més a més, aquest treball ha posat de manifest que la diferent reactivitat observada en les superfícies de Pt i Pd per a la hidrogenació del 1,3-butadiè no pot derivar-se de la diferent estabilitat relativa de les molècules de 1,3-butadiè i 1-butè com havia estat proposat anteriorment.

DIHIDROXILACIÓ ASIMÈTRICA D'1-FERROCENILALQUENS

Agustí Bueno Perisé, Rosa M. Moreno Flores, Albert Moyano Baldoire.

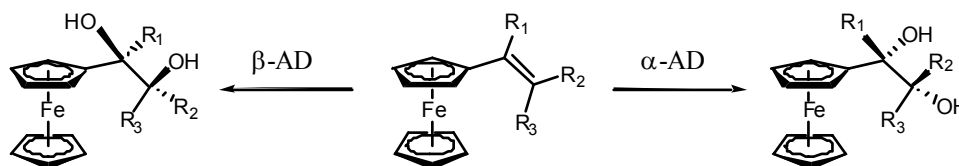
Unitat de Recerca en Síntesi Asimètrica. Departament de Química Orgànica.

Facultat de Química. Universitat de Barcelona.

Als darrers anys s'han realitzat notables esforços per a fer de la Catàlisi Asimètrica un mètode versàtil i rendible per a obtenir substàncies quirals amb elevada puresa enantiomèrica. L'objectiu de la recerca en aquest camp es centra en l'obtenció de catalitzadors per a reaccions que, partint de reactius aquirals, ens proporcionin uns productes quirals amb un elevat excés enantiomèric.

Entre altres exemples de Catàlisi Asimètrica, trobem la Dihidroxilació Asimètrica (AD), que en funció del sistema catalític emprat, permet l'obtenció enantioselectiva d'un enantiòmer, o un altre, del producte de dihidroxilació d'una olefina aquiral.

Per una altra banda, una família de compostos que està despertant un gran interès en quant a les seves possibles aplicacions són els derivats del ferrocè.



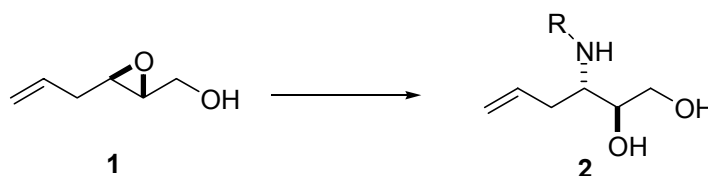
En la present comunicació s'exposaran els treballs realitzats pel nostre grup de recerca en la Dihidroxilació Asimètrica de compostos del tipus 1-ferrocenilalquè amb diversos graus de substitució i la posterior transformació dels diols obtinguts en compostos del tipus 2-amino-2-ferrocenilalcohol d'elevada puresa enantiomèrica. Hom comentarà també, la possible utilització d'aquests compostos enantiopurs en Catàlisi Enantioselectiva.

SÍNTESI ENANTIOSELECTIVA DE PRODUCTES NATURALS A PARTIR D'EPOXIALCOHOLS INSATURATS

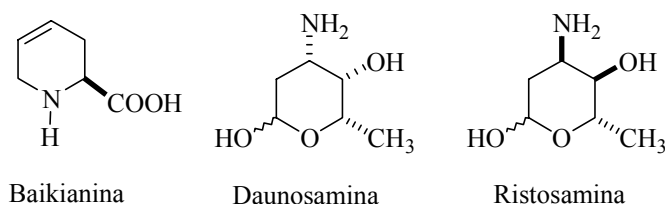
Xavier Ginesta, Miquel A. Pericàs, Antoni Riera

Parc Científic de Barcelona i Departament de Química Orgànica. Universitat de Barcelona

En els últims anys en el nostre grup s'ha treballat en el desenvolupament de síntesis de diversos aminoàcids partint d'epoxialcohols enantiomericament enriquits fàcilment accessibles a partir de l'epoxidació de Sharpless. El pas clau en aquests casos era la obertura regioselectiva de l'epòxid utilitzant un equivalent sintètic d'amoniac. Donat que l'obertura de l'epòxid es completament estereoespecífica, el control de la regioquímica permet establir de forma inequívoca la configuració de l'aminoalcohol. D'aquesta manera, partint de l'epoxialcohol **1**, es pot accedir fàcilment a l'aminoalcohol **2**. Utilitzant el nucleòfil adequat i aprofitant la presència d'insaturacions en el nostre epòxid de partida podem accedir a un ampli ventall de productes naturals.



En aquesta comunicació descriurem els nostres esforços en la síntesi de productes biològicament actius utilitzant la metodologia mencionada anteriorment. Això ens ha permès accedir tant a aminoàcids cíclics derivats de l'àcid pipercolic (baikianina, àcid hidroxipipercolic, etc.)[1], com a aminosucres presents en antibiòtics antitumorals (daunomicina, ristosamina, etc.)[2].



Baikianina

Daunomicina

Ristosamina

[1] Ginesta, X; Pericàs, M.A; Riera, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 779-782

[2] Ginesta X, Pastó M, Pericàs M.A, Riera A *Org. Lett.*, **2003**, 5, 3001-3004

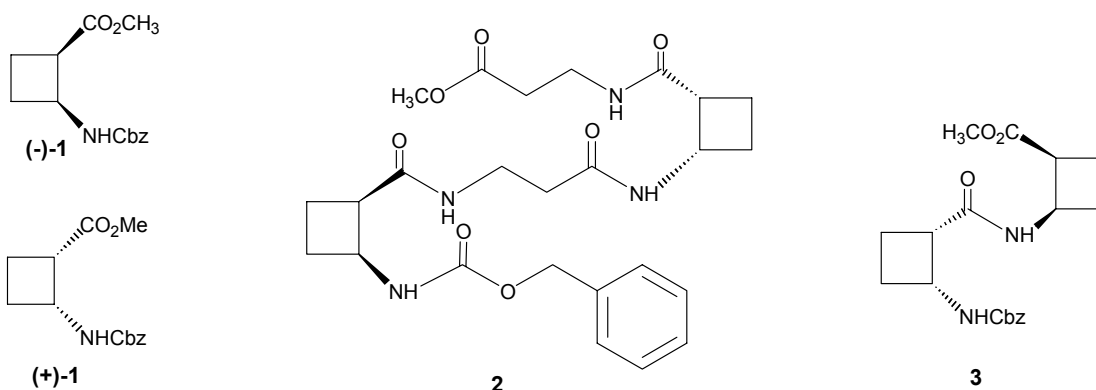
SÍNTESI I ESTUDI ESTRUCTURAL DE β -AMINOÀCIDS I β -PÈPTIDS CICLOBUTÀNICS

Sandra Izquierdo, Vicenç Branchadell i Rosa M^a Ortuño

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

Una de les línies de recerca que es desenvolupen en el nostre laboratori té com a objectius la síntesi i l'estudi estructural de β -aminoàcids i β -pèptids ciclobutànics. Així, s'han preparat els dos aminoàcids enantiomèrics (-)-**1** i (+)-**1**, els quals estan protegits ortogonalment i són addients per a la seva incorporació en diferents tipus de pèptids.

Per exemple, s'ha sintetitzat el tetrapèptid **2** que conté, de manera alternada, dos residus derivats de (-)-**1** i dos residus de β -alanina. D'altra banda, el dipèptid **3** conté dos residus derivats de (+)-**1** directament acoblats. Aquests compostos estan molt restringits conformacionalment degut a la presència de l'anell ciclobutànic i presenten estructures secundàries definides. Aquestes han estat establertes amb l'ajut de les tècniques de RMN i càlculs de Dinàmica Molecular.



Referències:

*Martin-Vilà, Marta; Muray, Elena; Aguado, Gemma P.; Alvarez-Larena, Angel; Branchadell, Vicenç; Minguillon, Cristina; Giralt, Ernest; Ortuño, Rosa M. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, 11(17), 3569.

*Izquierdo, Sandra; Martin-Vilà, Marta; Moglioni, Albertina G.; Branchadell, Vicenç; Ortuño, Rosa M. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, 13(22), 2403.

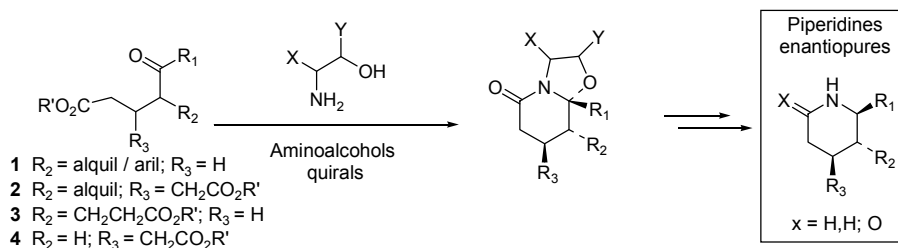
REACCIONS DE CICLOCONDENSACIÓ D'AMINOALCOHOLS QUIRALS I DERIVATS DE δ -OXOÀCIDS RACÈMICS O PROQUIRALS.

Mercedes Amat,^{a*} Oriol Bassas,^a Núria Llor,^a Joan Bosch,^{a*} Mireia Pastó,^b Miquel A. Pericàs^b

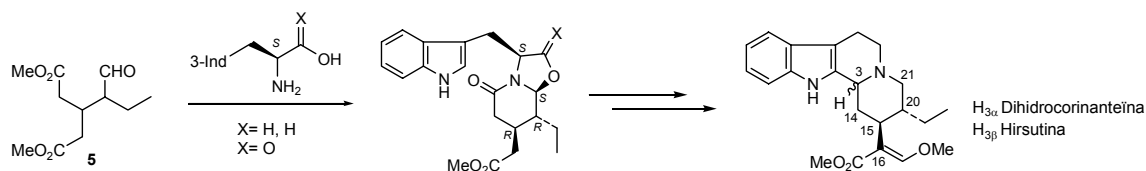
^aLaboratori de Química Orgànica, Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona

^bParc Científic de Barcelona/Departament Química Orgànica, Universitat de Barcelona

En treballs recents hem descrit que la ciclocondensació de l'(*R*)-fenilglicinol amb derivats de δ -oxoàcids (aldehids quan $R_1 = H$ o cetones quan $R_1 =$ alquil o aril) racèmics (**1** i **2**) o bé proquirals (**3** i **4**) constitueix un excel·lent procediment per a la preparació enantioselectiva de lactames bicíclics amb substituents a les diverses posicions carbonades de l'anell de piperidina¹. A partir de substrats racèmics aquest procés comporta una resolució cinètica dinàmica, mentre que a partir de cetoàcids proquirals es produeix la discriminació de cadenes enantiotòpiques. Les anteriors lactames constitueixen precursors versàtils per a la preparació enantioselectiva de derivats de la piperidina. En aquest treball es presentaran els resultats observats en reaccions de ciclocondensació dels anteriors δ -oxoàcids racèmics o proquirals amb aminoalcohols diferents de l'(*R*)-fenilglicinol.



D'altra banda, hem explorat la utilització del triptòfanol i l'aminoàcid triptòfan en reaccions de ciclocondensació anàlogues a les anteriors. En aquest cas, la reacció amb l'aldehid racèmic **5** genera lactames bicíclics, la transformació de les quals en alcaloides indòlics derivats de l'indolo[2,3-*a*]quinolizidina, tals com la hirsutina i la dihidrocorinanteïna, es troba actualment en fase d'estudi.



1. a) Amat M.; Cantó M.; Llor N.; Ponzo V.; Pérez M.; Bosch J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 335-338. b) Amat M.; Cantó M.; Llor N.; Escolano C.; Molins E.; Espinosa E.; Bosch J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5343-5351.

SÍNTESI DE NOUS INHIBIDORS DE IPLA₂

Xavier Matabosch Geronès, Jesús Joglar Tamargo, Amadeu Llebaria.Soldevila

Departament de Química Orgànica Biològica (IIQAB-CSIC)

Jordi Girona 18-26, 08034-Barcelona (Espanya).

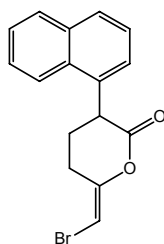
L'esquizofrènia és un trastorn psicòtic greu. Clínicament es caracteritza per diferents signes i símptomes que impliquen múltiples processos psicològics, com els trastorns del contingut i del curs del pensament, idees delirants, al·lucinacions, apatia, empobriment de l'expressió verbal, incongruència de les respostes emocionals...

Diferents evidències experimentals fan pensar en una base genètica modificada per factors ambientals. Però en la majoria de les hipòtesis per definir aquesta malaltia no s'indica quina és la proteïna o proteïnes que es troben alterades. Horrobin i col·laboradors van proposar que estava provocada per una anomalia en el metabolisme fosfolipídic. Els fosfolípids formen part de la membrana cel·lular i creen l'ambient fisicoquímic que determina l'estructura terciària de les proteïnes de l'entorn.

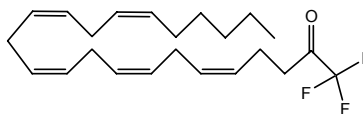
Els fosfolípids poden ser degradats per fosfolipases (PLAs) alliberant àcids grassos que juguen un paper molt important en sistemes de transducció de senyal ja que són els precursors d'eicosanoids, prostaglandines ...

En estudis amb pacients d'esquizofrènia s'ha observat un augment de l'activitat PLA, principalment del subgrup VI (iPLA₂, la qual allibera els àcids grassos de la posició sn-2 del glicerol) provocant l'alteració de la membrana fosfolipídica.

L'objectiu d'aquest treball és la síntesi de nous inhibidors reversibles i selectius d'iPLA₂. Per la síntesi dels futurs inhibidors s'han dissenyat diferents anàlegs a un inhibidor selectiu d'aquesta PLA (BEL) i a les trifluorometilcetones (inhibidors d'una altra PLA) .



BEL



Trifluorometilcetones

SÍNTESI DE 4-CLORO-5,6-DIHIIDROPIRIDO[2,3-*d*]PIRIMIDIN-7(8*H*)-ONES ASSISTIDA PER MICROONES

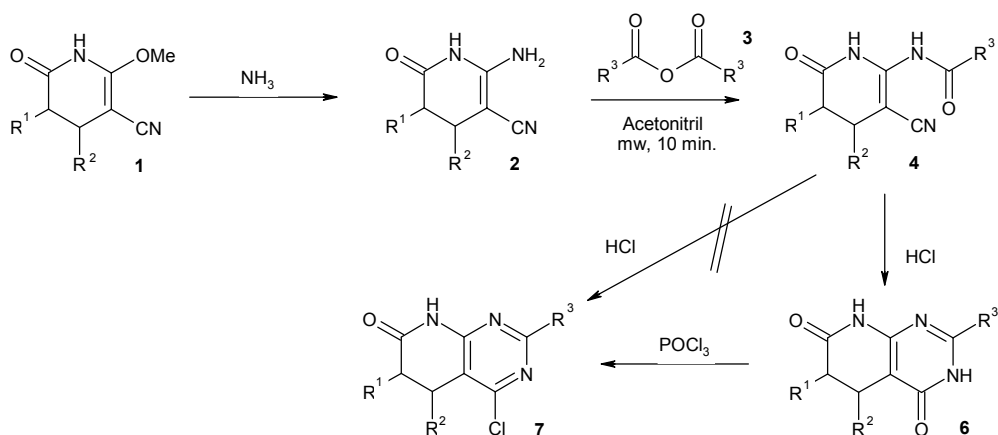
Núria Mont,¹ Laura Fernández-Megido,² Jordi Teixidó,¹ C. Oliver Kappe,²
José I. Borrell.¹

¹Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarria (IQS), Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, E-08017-Barcelona, Spain.

²Institute of Chemistry, Karl-Franzens-University Graz, Graz, Àustria.

Durant la passada dècada el Grup d'Enginyeria Molecular de la Universitat Ramon Llull ha estat treballant amb piridones **1**, obtingudes per condensació d'un èster α,β -insaturat i malononitril en NaOMe/MeOH, com a materials de partida per a la síntesi de pirazolo[3,4-*b*]piridines, 1,6-naftiridines, i pirido[2,3-*d*]pirimidines.

Observant les estructures d'alguns inhibitors de Tirosina Kinases, es va decidir sintetitzar pirido[2,3-*d*]pirimidines on $R^3 = H$, alquil, aril, heteroaril i que presentessin un halogen a la posició C4 susceptible d'una substitució nucleòfila ulterior. El desenvolupament del corresponent esquema retrosintètic mostrà com a material de partida les amines **2**, prèviament descrites pel nostre grup per reacció d'**1** amb NH_3 . El tractament de **2** amb anhídrids d'àcid (**3**) durant 10 minuts assistit per microones rendeix les corresponents amides (**4**) amb bons rendiments. D'acord amb el descrit a la literatura, la reacció de les molècules **4** amb HX (X= Cl, Br) rendeix les corresponents 4-oxopirido[2,3-*d*]pirimidines **6**, en comptes dels esperats 4-halo derivats. No obstant això, les 4-cloropirido[2,3-*d*]pirimidines (**7**) poden ésser obtingudes de forma pràcticament quantitativa a partir de **6** per tractament amb $POCl_3$.



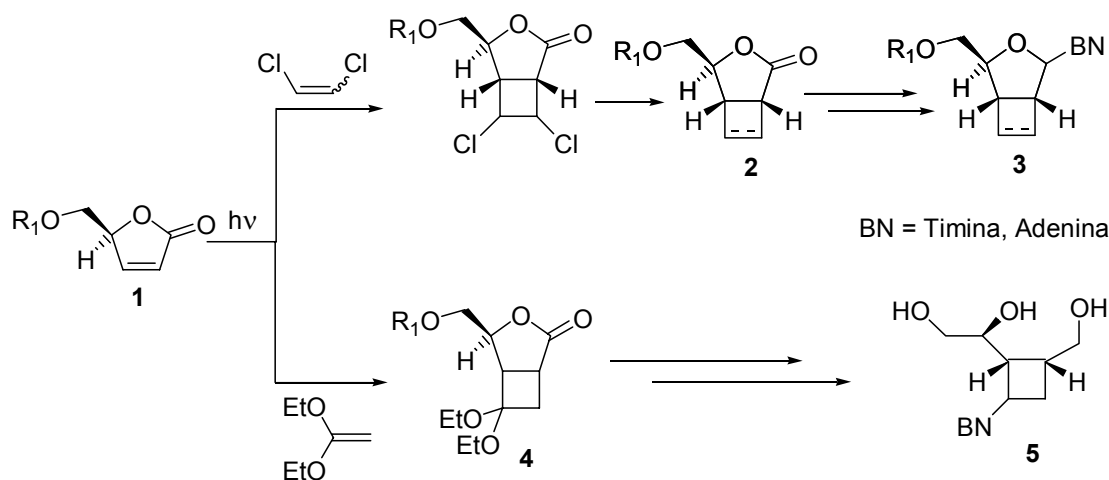
SÍNTESI ESTEREOSELECTIVA D'ANÀLEGS CICLOBUTÀNICS DE NUCLEÒSIDS

Ramon Alibés, Marta Figueredo, Josep Font, Pere de March i Albert Rustullet

Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona.

El disseny d'agents antivirals més potents i selectius és una fita important dins de la química mèdica.⁸ En la recerca d'agents terapèutics contra els virus d'herpes i el HIV s'ha prestat especial atenció als anàlegs carbocíclics de nucleòsids naturals.⁹

El nostre grup de recerca ha dissenyat una nova ruta sintètica dirigida cap a la preparació d'anàlegs ciclobutànics de nucleòsids. Les síntesis previstes tenen com a pas clau la fotocicloaddició [2+2] de 2(5*H*)-furanones enantiopures **1** a 1,2-dicloroetilè o a dietilacetal de cetena. S'ha realitzat un estudi fotoquímic per tal d'optimitzar les condicions de reacció per cadascun dels alquens utilitzats.



A partir dels fotocicloadductes **2** es pot accedir als nucleòsids conformacionalment rígids del tipus **3**. Per altra banda, la continuació de la ruta sintètica a partir de **4** ens condueix a anàlegs ciclobutànics de nucleòsids del tipus **5**.

⁸ a) Brothwick, A.; Biggadike, K. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 571. b) Huryn, D. M.; Okabe, M. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1745. c) *Nucleosides and Nucleotides as Antitumor and Antiviral Agents*; Chu, C. K., Baker, D. C., Eds.: Plenum: New York, **1993**.

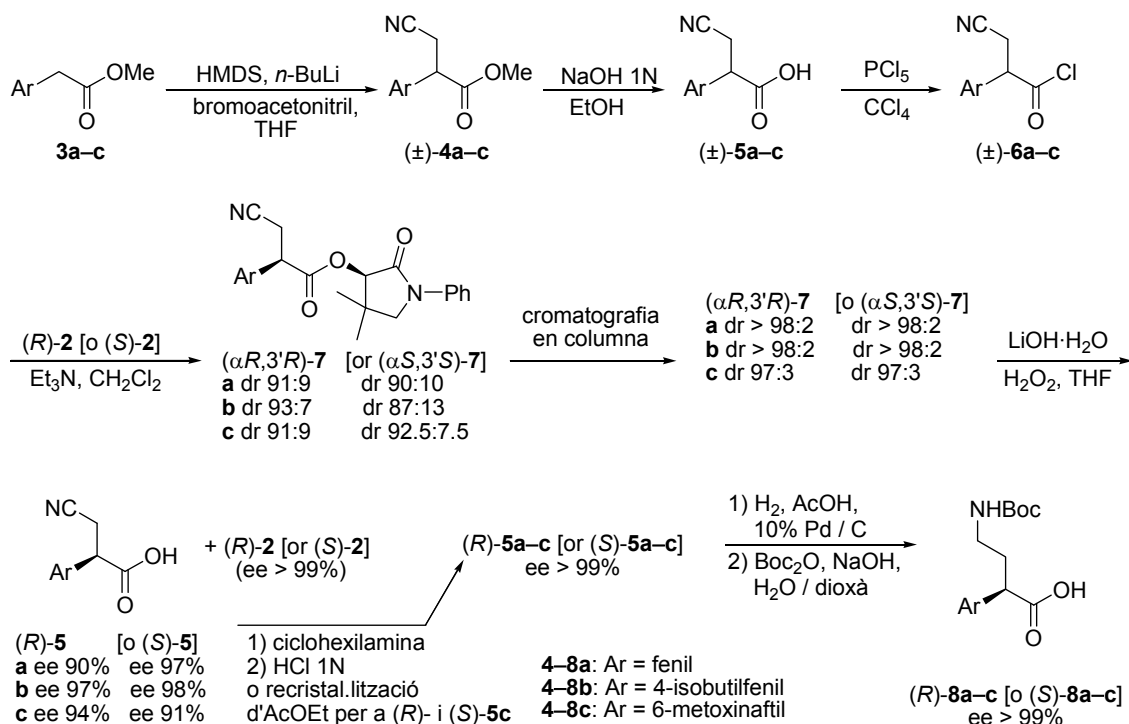
⁹ a) Zahler, R. et al. **1989**, *30*, 6453 b) Bisacchi, G.S. et al. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1415. c) Huet, F. et al. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2166.

APLICACIÓ DE LA (*R*)- I (*S*)-*N*-FENILPANTOLACTAMA EN LA PREPARACIÓ D'ÀCIDS α -ARIL- γ -AMINO BUTÍRICS ENANTIOPURS

Pelayo Camps*, Diego Muñoz-Torrero, Laura Sánchez

Laboratori de Química Farmacèutica, Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona.

L'esterificació dels clorurs d'àcids α -aril- β -cianopropiònics racèmics amb (*R*)- o (*S*)-fenilpantolactama, (*R*)- o (*S*)-**2**, com a auxiliar quiral en presència de Et₃N resulta en la formació predominant dels ciano èsters de pantolactama de configuració (α *R*,3'*R*) o (α *S*,3'*S*) respectivament, amb rendiments quantitius i amb relacions diastereomèriques fins a 93:7. La separació dels ciano èsters diastereo enriquits per cromatografia en columna seguida d'hidròlisi del ciano èster diastereopur resultant en condicions essencialment de no racemització permet l'obtenció dels àcids α -aril- β -cianopropiònics en forma enantiopura, els quals són convertits amb elevats rendiments en els derivats de l'àcid (α *R*)- i (α *S*)-*N*-tert-butoxicarbonil- α -aril- γ -aminobutíric (GABA) amb potencial interès biològic.



CATALITZADORS MACROCÍCLICS TRIOLEFÍNICS DE Pd(0) RECUPERABLES: FORMACIÓ DE MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNIC-INORGÀNICS.

Belén Blanco^a, Ahmad Mehdi^b, Marcial Moreno-Mañas^a, Roser Pleixats^a, Catherine Reyé^b

^aDepartament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Cerdanyola, Barcelona.

^bLaboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide, CNRS/UMR 5637, Université de Montpellier II, Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier (Cedex 5) (França).

belen.blanco@uab.es

En el grup de recerca s'havien descobert uns complexos de Pd(0) macrocíclics triolefínics de 15 membres¹ (figura 1). Es va estudiar la síntesi² i capacitat coordinant³ dels lligands macrocíclics i l'activitat catalítica i reutilització dels seus complexos⁴.

Els polímers inorgànics presenten avantatges: elevades superfícies específiques i elevada estabilitat química i tèrmica⁵. Es presentaran diferents maneres de preparar materials híbrids orgànic-inorgànics contenint aquest tipus de lligands macrocíclics: cogelificació amb TEOS (procés sol-gel)⁶, o ancoratge a un gel de sílice mesoporós (SBA-15). Per poder preparar aquests materials s'han sintetitzat macrocicles que contenen un grup trietoxisilil (figura 2). La complexació del Pd(0) es pot fer abans o després de la formació del material. S'ha assajat l'activitat catalítica i reutilització d'aquests materials en reaccions d'acoblament de Suzuki.

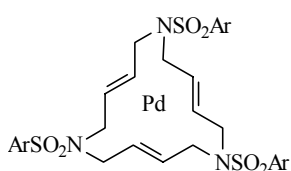


Figura 1

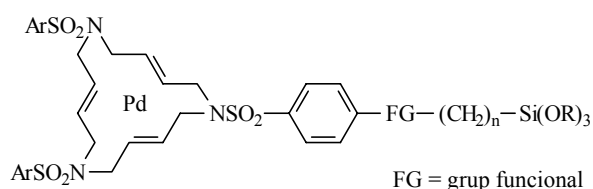


Figura 2

¹S. Cerezo, J. Cortès, J.M. López-Romero, M. Moreno-Mañas, T. Parella, R. Pleixats, A. Roglans; *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14885.

²S. Cerezo, J. Cortès, D. Galvan, C. Marchi, E. Molins, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, J. Torrejón, A. Vallribera; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 329.

³S. Cerezo, J. Cortès, E. Lago, E. Molins, M. Moreno-Mañas, T. Parella, R. Pleixats, J. Torrejón, A. Vallribera; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1999.

⁴J. Cortès, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 239.

⁵a) E. Lindner, T. Schmeller, F. Auer, H. Mayer; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *37*, 2154. b) P.M. Price, J.H. Clark, D.J. Macquarrie; *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2000**, 101.

⁶R.J.P. Corriu, D. Leclercq; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420.

HIDRURS CLÚSTER HETEROBIMETÀL·LICS AMB UNITATS [W₃Cu] I [W₃Pd] COORDINATS A DIFOSFINES

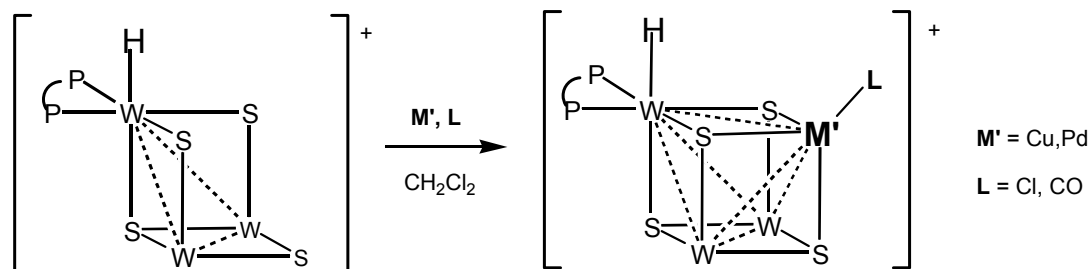
Marta Feliz, Eva Guillamón, Rosa Llusar i Cristian Vicent.

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Avda/Sos Baynat s/n, Box
224, 12071 Castelló, Spain.

E-mail: feliz@exp.uji.es

La química de clústers trinuclears i tetranuclears amb unitats [M₃Q₄] i [M₃M'Q₄] (M=Mo, W; M'=metall; Q=calcogen), ha experimentat grans avanços als darrers vint anys,^{[1], [2]} tot i això, el nombre de complexos hidrur amb els cores abans citats, està restringit als clústers trinuclears catiónics [W₃S₄H₃(difosfina)₃]⁺ (difosfina=dmpe, depe).^[3]

En aquest treball, presentem la síntesi dels clústers hidrur heterobimetàl·lics [M₃M'Q₄] (M'=Cu, Pd), preparats mitjançant el procediment de construcció per blocs [3 + 1] partint del trímer [W₃S₄H₃(dmpe)₃]Cl d'acord amb el següent esquema de reacció:



Les distàncies d'enllaç intermetàl·liques W-W, W-Cu i W-Pd als productes finals, són 2.763, 2.840 i 2.906 Å respectivament, mentre que la distància W-W al clúster de partida és 2.751 Å. És a dir, el trímer de partida no experimenta canvis significatius a les distàncies intermetàl·liques en introduir l'heterometall.

D'altra banda, cap assenyalar que la reacció té lloc sense canvis a l'estat d'oxidació del metall. Els canvis al comportament redox i electroquímic, així com la reactivitat, seran discutits atenent a la naturalesa de l'heterometall incorporat.

[1] R.Llusar, S. Uriel, Eur. J. Inorg. Chem. **2003**, 1271-1290.

[2] R. Hernández-Molina, M. Sokolov, A. G. Sykes, Acc. Chem. Res. **2001**, *34*, 223.

[3] F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, JI Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 4332.

LLIGANDS POLIMACROCÍCLICS I ELS SEUS COMPLEXOS HOMO I HETEROMETÀLLICS

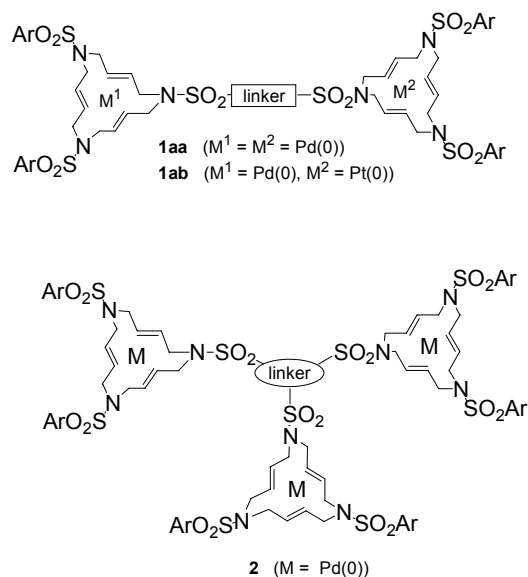
Judit Masllorens i Anna Roglans.

Departament de Química, Universitat de Girona

Campus de Montilivi, s/n – 17071 – Girona

L'ús de macrocicles com a lligands per ions metàl·lics obre les portes a la síntesis de molècules amb un alt grau de complexitat, com per exemple, complexos oligo- i polimetàl·lics.^[1] Entre altres aspectes, el treball realitzat en el camp de la síntesi de complexos metàl·lics polinuclears ha mostrat un gran potencial gràcies a la combinació de les capacitats de les diferents entitats metàl·liques, i d'una manera especial, en el camp de la catàlisi.^[2]

El present treball es centra en la síntesi i caracterització dels complexos polimacrocíclics homo i heterometàl·lics de Pal·ladi(0) i Platí(0), 1 i 2, que es mostren en la figura. S'estudien així mateix les propietats d'aquests complexos i les seves aplicacions.



Referències

[1] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, (Eds.: J.M. Lehn, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. McNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**.

[2] J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.

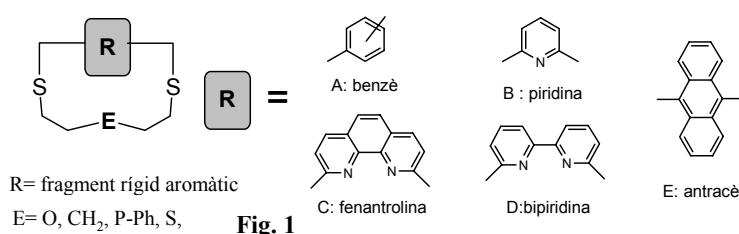
MACROCICLES FUNCIONALITZATS AMB CONJUNTS D'ÀTOMS DONADORS DE CARÀCTER TOU; PROPIETATS ELECTROQUÍMIQUES I LUMINESCENTS.

Manuel de Miguel, Silvia Jurado, Mateu Pla, Abel Tamayo, Lluís Escriche, Jaume Casabó.

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona

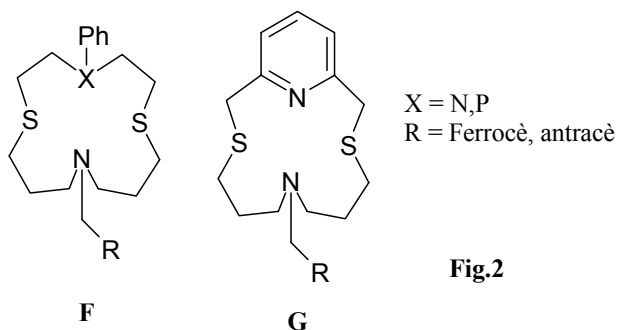
El nostre grup d'investigació s'ha interessat en el camp del transport i la detecció selectiva d'espècies iòniques en dissolució, utilitzant lligands macrocíclics com a sensors integrats en membranes de transport específiques i selectives.

Els lligands que ens han interessat presenten l'estructura bàsica indicada a la Figura 1 i reuneixen les condicions necessàries per



poder aplicar les estratègies bàsiques de disseny de compostos macrocíclics. Per una banda, la variació de la funció donadora central **E** permet modular la capacitat coordinant dels macrocicles, mentre que la modificació del fragment aromàtic **R**, permet modular la rigidesa del macrocicle i fins i tot, introduir alguna funció donadora pròpia d'aquest fragment. Els estudis s'han centrat en famílies de compostos, basades en un fragment rígid de tipus aromàtic **R** diferent (A, B, C, D i E) (Figura 1).

D'altra banda, aprofitant la presència de funcions amina secundària s'han preparat macrocicles funcionalitzats exocíclicament amb grups ferrocè i antracè. Les propietats electroquímiques i luminescents d'aquests grups permeten utilitzar els macrocicles on s'integren en processos de detecció en dissolució, tot aprofitant l'alteració que es produeix en l'estructura electrònica del sistema un cop s'ha format el complex corresponent. Inicialment s'han preparat i estudiat els macrocicles de tipus F i G (Fig. 2).

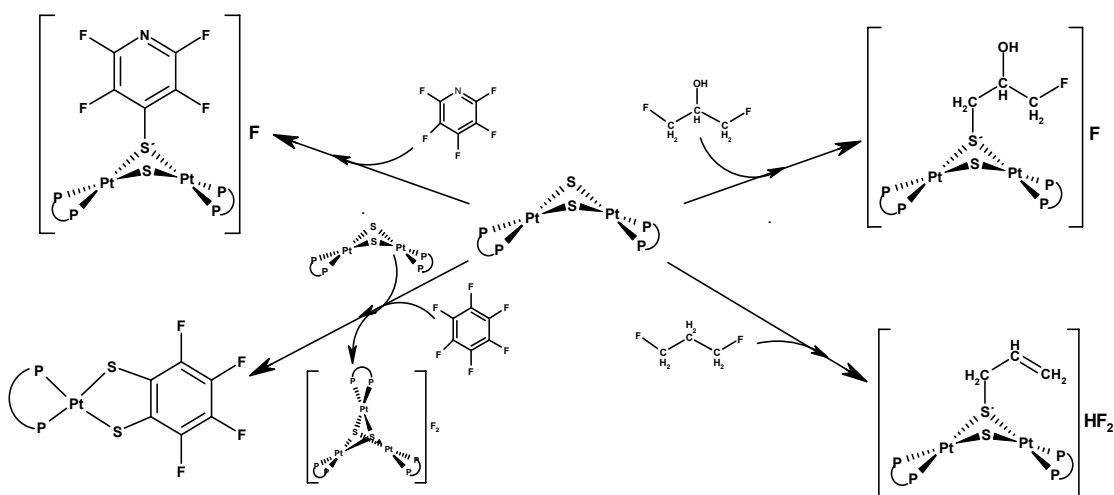


UN NOU MÈTODE PER ACTIVAR L'ENLLAÇ C-F: L'ATAAC NUCLEÒFIL DE L'ANELL $\{\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{Pt}\}$

Ainara Nova, Rubén Mas-Ballesté, Fernando Novio, Agustí Lledós, Pilar González-Duarte
Dept. Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona

L'activació de l'enllaç C-F és un tema d'interès en els camps de l'agricultura, la farmàcia i la química mediambiental. En conseqüència, la recerca de nous mètodes per trencar o formar enllaços C-F de forma selectiva és actualment un àmbit d'investigació amb un gran atractiu. En aquest treball es descriu l'activació de l'enllaç C-F en quatre compostos amb característiques electròniques diferents. L'estratègia utilitzada es basa en la nucleofilicitat de l'anell $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$, la qual permet la transformació de l'enllaç C-F en C-S, i consegüent alliberament de l'anió fluorur, tal com s'indica en l'esquema adjunt.

La reactivitat de l'anell $\{\text{Pt}_2\text{S}_2\}$ en compostos de fórmula general $[\text{L}_2\text{Pt}(\mu\text{-S})_2\text{PtL}_2]$, L_2 = fosfina quelant, envers agents electròfils, tal com elements metàl·lics,¹ solvents clorats² i el mateix protó,³ és excepcionalment rica. Com ampliació de treballs anteriors del grup relatius a l'activació de l'enllaç C-Cl, s'ha aconseguit l'activació de l'enllaç C-F.



- 1.- P. González-Duarte, A. Lledós, et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3103.
- 2.- P. González-Duarte, A. Lledós, et al., *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 3218.
- 3.- a) P. González-Duarte, A. Lledós, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 2776.
b) P. González-Duarte, A. Lledós, et al. *Chem. Eur. J.*, 2003, 9, 5023.

NOUS COMPLEXOS AMB LLIGANDS CARBENS EN COORDINACIÓ TRIPOIDAL

Elena Mas-Marzá, Macarena Poyatos Lorenzo

Dpt. Química Inorgànica i Orgànica, Universitat Jaume I, Avgda. Sos Baynat s/n 12071-
Castelló

Durant els últims anys els lligands carbè N-heterocíclic (NHCs) derivats de sals d'imidazoli han provocat un gran interès al introduir una espectacular eficiència en catàlisi homogènia.

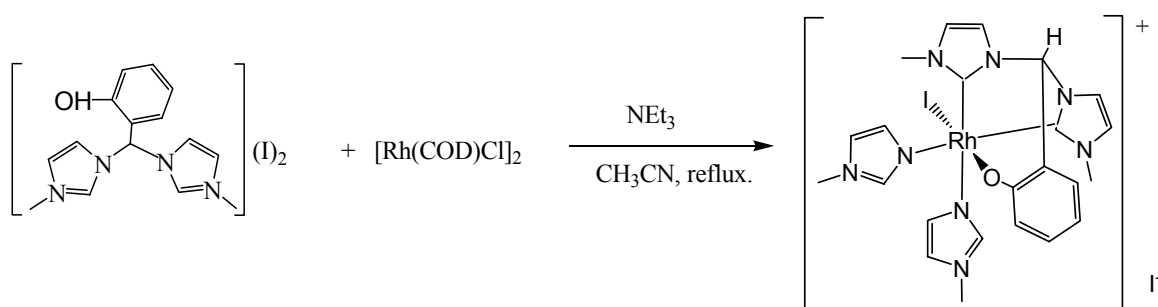
L'objectiu principal del nostre grup d'investigació és l'obtenció de lligands carbè, la seua coordinació a metalls de transició com Pd, Ru, Rh i Ir, i l'avaluació de les propietats catalítiques dels complexos sintetitzats.

Els lligands bis- i poli- carbè han donat lloc a l'obtenció de complexos amb elevada estabilitat tèrmica, conseqüència de l'efecte quelat.

Els carbens descrits fins ara són bidentats o amb coordinació tipus pinça (tridentat *mer*) i han mostrat una elevada reactivitat en diverses reaccions catalítiques (acoblements de Heck, Suzuki, Sonogashira; hidroformilació, transferència d'hidrogen...)¹

Per altra banda, la coordinació d'aquests lligands amb tipologia *fac* ha estat menys estudiada² i només trobem exemples per a Ag, Fe i Tl a la bibliografia. En aquest sentit, el nostre treball està enfocat al disseny de nous lligands *fac* i la seua coordinació a metalls del grup del Pt.

Les propietats catalítiques d'aquest nou compost en transferència d'hidrogen han estat



estudiades.

(1) Poyatos, M.; Mas-Marza, E.; Mata, J. A.; Sanau, M.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1215.

(2) Hu, X. L.; Tang, Y. J.; Gantzel, P.; Meyer, K. *Organometallics* **2003**, 22, 612.

**ESTUDI DE PROCESSOS D'AUTOENSAMBLATGE PER A LA FORMACIÓ DE
POLÍGONS MOLECULARS QUADRATS I TRIANGULARS
DE PAL·LADI I PLATÍ**

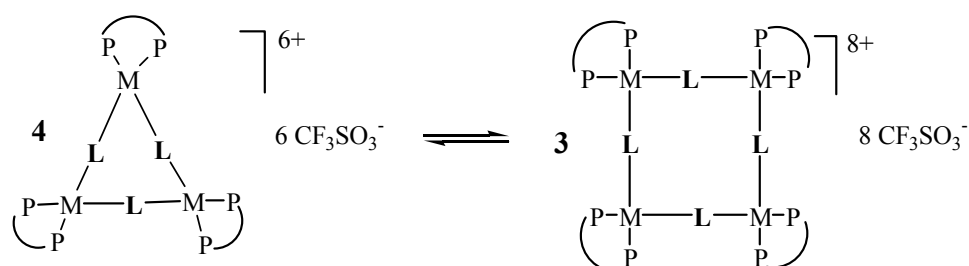
Montserrat Ferrer, Mounia Mounir, Laura Rodríguez, i Oriol Rossell.

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona. Martí i Franquès 1-11. 08028-
Barcelona. E-mail: laura.rodriguez@qi.ub.es

La Química Supramolecular és un camp interdisciplinari que inclou trets químics, físics i biològics d'espècies químiques anomenades supramolècules, que s'obtenen a partir de molècules més senzilles a través d'enllaços febles intermoleculares.

Des de fa una dècada aproximadament l'ús de metalls de transició ha facilitat el desenvolupament de processos d'autoensamblatge els quals han donat lloc a una gran varietat d'espècies macrocícliques de formes geomètriques molt diverses.

L'estudi que es presenta es basa en la formació d'espècies moleculars mitjançant un procés d'autoensamblatge entre els fragments metàl·lics (difosfina)Pd(II) i (difosfina)Pt(II) i els compostos 1,4-bis(4-piridil)butadií i 1,4-bis(4-piridil)tetrafluorobenzè. Els primers, fan el paper de cantonades en un polígon, mentre que el segons, el de les arestes del mateix. El resultat d'aquestes reaccions ha estat la formació d'un equilibri entre les espècies quadrada i triangular, tal i com es mostra al següent esquema:



S'ha observat que aquest equilibri depèn de diferents factors com són la concentració del metall en la solució, la temperatura, el metall i la difosfina donant lloc a una o altra espècie com a majoritària.

Alguns d'aquests compostos s'han emprat en estudis de reconeixement molecular mitjançant luminiscència.

SÍNTESI I ESTUDIS MAGNÈTICS DE COMPLEXOS POLINUCLEARS DE LA 1^a SÈRIE DE TRANSICIÓ I LLIGANDS DICARBOXILATS.

Baldomá, Raúl[†]; Monfort, Montserrat[†]; Ribas, Joan[†]; Solans, Xavier[‡].

[†]*Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona .*

[‡]*Departament de Cristal·lografia i Mineralogia, Universitat de Barcelona.*

Un dels camps de més interès dins la Química de Coordinació és l'estudi de l'acoblament magnètic de complexos de metalls de transició, que donen lloc als materials coneguts com "Single Molecular Magnets" o als coneguts com "Molecular-based magnets". Un dels lligands més emprats per a obtenir aquests compostos són els derivats policarboxilats on els grups funcionals siguin propers per tal d'afavorir la coordinació entre els diferents centres metàl·lics i, conseqüentment l'acoblament magnètic, com, per exemple, l'àcid *meso*-1,1-ciclobutandicarboxílic (H₂cbda).

S'han obtingut diferents compostos, un d'ells és un compost bidimensional i ferromagnètic on cada un dels grups carboxilat actua com a lligand bidentat sobre dos ions Cu^{II} diferents; la pentacoordinació del metall està completada per una molècula d'aigua. Aquest producte s'ha utilitzat com reactiu de partida per a síntesis posteriors, amb el fi de substituir la molècula d'aigua per altres lligands, com la 2,2'-bipiridina (bpy), la 4,4'-bipiridina (bipy), la fenantrolina (phen) i amines alifàtiques.

Utilitzant la bpy s'ha obtingut un compost dinuclear neutre amb doble pont carboxilat, presentant un acoblament ferromagnètic; amb la bipy s'ha obtingut una estructura bidimensional formada per dos tipus de cadenes, presentant acoblament antiferromagnètic. Amb la phen s'ha obtingut un compost mononuclear, que mitjançant ponts d'hidrogen, forma una superestructura bidimensional. Un altre compost supramolecular s'ha obtingut partint del Cu(ClO₄)₂ i desprotonant l'àcid amb la bpy. S'obté l'àcid semidesprotonat, possibilitant la formació de ponts d'hidrogen entre les entitats mononuclears. Per altra banda, s'han portat a terme diferents síntesis amb amines alifàtiques, com la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (tmen), donant una altra estructura supramolecular, però no per ponts d'hidrogen sinó mitjançant àtoms de sodi, provinents de l'hidròxid utilitzat per a desprotonar l'àcid.

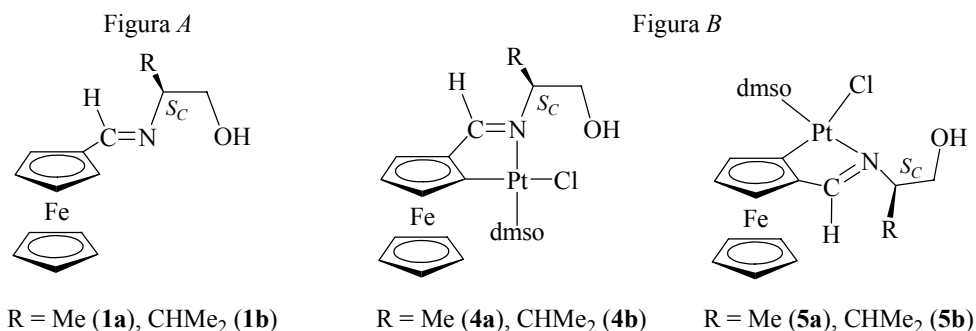
SÍNTESI DE COMPOSTOS DE PLATÍ(II) AMB GRUPS FERROCENIL ÒPTICAMENT PURS

Pérez, S.^a, López, C.^a, Caubet, A.^a, Solans, X.^b, Font-Bardía, M.^b

^a Departament de Química Inorgànica. Facultat de Química. Martí i Franquès, 1-11. 08028-Barcelona i ^b Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona.

La síntesi i l'estudi de les potencials aplicacions de compostos de platí(II) òpticament purs han suscitat un gran interès en els últims anys, però se'n coneixen molt pocs que presentin quiralitat plana derivada de la metal·lació d'un grup ferrocenil.

En aquesta comunicació es presenten els resultats obtinguts de les reaccions de les bases de Schiff: (*S_C*)-[(η⁵-C₅H₅)Fe{(η⁵-C₅H₄)-C(H)=N-CH(R)-CH₂OH}] {R = Me (**1a**) o CHMe₂ (**1b**)} (figura A) amb sals de platí(II) sota diferents condicions experimentals. Aquests estudis han permès aïllar i caracteritzar tres tipus de complexes de platí(II) òpticament purs: (*S_C*)-[Pt{(η⁵-C₅H₅)Fe{(η⁵-C₅H₄)-C(H)=N-CH(R)-CH₂OH}]Cl₂(dmsO)] (**2**), (*S_C*)-[Pt{(η⁵-C₅H₅)Fe{(η⁵-C₅H₄)-C(H)=N-CH(R)-CH₂O}]Cl(dmsO)] (**3**), i els dos diastereòmers (*S_p*, *S_C*) i (*R_p*, *S_C*) dels derivats ciclo-metal·lats: [Pt{[(η⁵-C₅H₃)-C(H)=N-CH(R)-CH₂OH]Fe(η⁵-C₅H₅)}Cl(dmsO)] {R = Me (**4a** i **5a**, respectivament) o CHMe₂ (**4b** i **5b**, respectivament)} (figura B). Tots els compostos s'han caracteritzat per les tècniques habituals: anàlisi elemental, espectrometria de masses i espectroscòpiques d'infrarroig i de ressonància magnètica nuclear tant mono- com bidimensional.



REACCIÓ DEL CAOLÍ AMB HIDROGENSULFAT DE SODI A TEMPERATURA ELEVADA

Fernando G. Colina, Ivan Caballero i José Costa

Universitat de Barcelona. Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia.

Un elevat nombre de treballs descriuen processos per produir alumini a partir de caolí fent servir sals inorgàniques, com per exemple NaHSO_4 ¹. El mètode ha estat considerat en aquest treball com una via per produir una matèria primera adient per a la obtenció de zeolita X.

S'ha emprat caolí procedent de St. Austell (Cornwall, Regne Unit). El caolí es mesclà amb diferents quantitats de NaHSO_4 i les mostres es varen introduir a un forn, treballant en un rang de temperatures entre 200°C i 1000°C. L'alumini present als productes de reacció va ser analitzat mitjançant un mètode descrit a la bibliografia².

La conversió d'Al augmenta exponencialment fins assolir un màxim a una temperatura de reacció de 700°C, i decreix a partir d'aquest valor de la temperatura. Els valors de la conversió de Ti són menors que en el cas de l'Al, mostrant un màxim a 400°C, disminuint progressivament aquest valor a mesura que augmenta la temperatura. La conversió de Fe mostra un màxim al mateix rang de temperatures que al cas de l'Al. La calcinació prèvia del caolí només produeix augments molt petits en la conversió. Entre el productes de reacció obtinguts es poden destacar $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ i $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ tot i que es van trobar altres productes depenent de la temperatura de treball.

REFERÈNCIES

- [1] M. Martínez-Lope, M.E. García-Clavel i M.T. Casais-Alvarez "Solubilization Reaction of the Alumina from Kaolin by Solid State Reaction" *Termochim. Acta* 177, 77-82 (1991).
- [2] Colina, F.G., Esplugas, S. i Costa, J. "A New Procedure for Simultaneous Quantitative Determination of Water-Soluble Metals in Products of Reaction of Clays with Inorganic Salts". *Clays Clay Miner.* 50(3), 403-408 (2002).

RECOBRIMENTS METÀL·LICS I CERÀMICS PER FBR-CVD

J. Pérez-Mariano, L. López, C. Colominas

Laboratori de Materials, GEM-IQS

La relació d'un material amb el seu entorn és un fenomen majoritàriament de superfície i, per tant, el rendiment d'un material es pot millorar fent tractaments de superfície o aplicant recobriments, sense necessitat de modificar-ne l'estructura de base. Per a la síntesi de recobriments hi ha diferents mètodes, tant físics com químics. Al Laboratori de Materials del GEM-IQS es treballa amb una variant de la deposició química des de la fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) en la qual s'utilitza un llit de partícules fluidificades (*Fluidized Bed Reactor*, FBR) per tal de tenir unes altes transferències de massa i calor i, en alguns casos, per tal de generar els reactius *in situ*. Amb aquesta aproximació es milloren algunes de les limitacions dels processos de CVD convencionals, com la necessitat de molt altes temperatures, inhomogeneïtats que comporten variacions en el gruix de les capes i, a vegades, dificultat en mantenir el substrat a una temperatura uniforme.

S'ha estudiat la síntesi de recobriments per difusió tant de silici (Si) com d'alumini (Al). La presència de Si en acers aleats millora la resistència a la corrosió i a l'erosió, però fragilitza el material. Si tan sols s'hi aplica com a recobrint, s'aconsegueixen aquestes bones característiques sense modificar les propietats mecàniques material de base. D'altra banda, els recobriments d'Al estan encaminats a resistència a la corrosió en entorns agressius, com per exemple ambients oxidants a temperatures elevades.

Els recobriments ceràmics presenten un seguit de propietats – com una duresa elevada, un baix coeficient de fricció, protecció contra la corrosió o fins i tot aïllament elèctric- que els fan interessants per un ampli ventall d'aplicacions, com eines de tall, protecció d'elements que operen a alta temperatura en ambients agressius, biomaterials... S'ha treballat en la síntesi d'alguns dels recobriments ceràmics més utilitzats, el nitrur de titani (TiN) i el nitrur de silici (Si₃N₄), i en el futur s'estudiarà la deposició de recobriments més complexes, com els de TiAlN o TiSiN, que milloren la resistència a la oxidació a altes temperatures respecte del TiN.

ORGANITZACIÓ I PROPIETATS ELECTRÒNIQUES DE DERIVATS TETRATIAFULVALÈ EN UNA INTERFASE SOLID-LÍQUID

Elba Gomar¹, Mohamed M. S. Abdel-Mottaleb², Steven De Feyter², Concepció Rovira¹,
David B. Amabilino¹, Frans C. De Schryver²

¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC). Campus Universitari, 08193
Bellaterra, Spain, e-mail: gomar@icmab.es

² Katholieke Universiteit Leuven, Departement Scheikunde, Celestijnenlaan 200 F, B-3001
Heverlee (Leuven), Belgium

La comprensió de la conducció electrònica a través i entre molècules és molt important en electrònica molecular, electroquímica, i bioquímica. L'autoensamblatge pot ser utilitzat per dipositar molècules en una monocapa per tal d'accedir a les propietats electròniques d'aquestes molècules. Hem fet servir la microscopia d'escombrat d'efecte túnel (*scanning tunneling microscopy, STM*) per investigar l'organització bidimensional de derivats del tetratiafulvalè (TTF) neutres amb quatre cadenes alquílques en una interfase grafit-líquid (Figura-1) i caracteritzat electrònicament les unitats TTF per espectroscopia d'escombrat d'efecte túnel (*scanning tunneling spectroscopy, STS*). Les corbes I(V) obtingudes mostren una forta asimetria amb un increment del corrent d'efecte túnel a potencials positius (Figura-2).

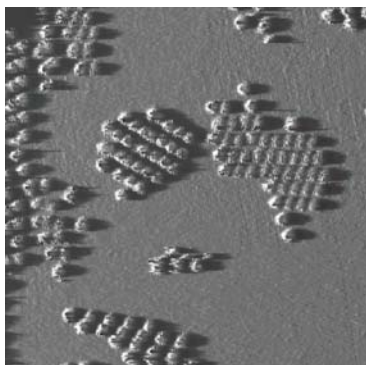


Figura-1

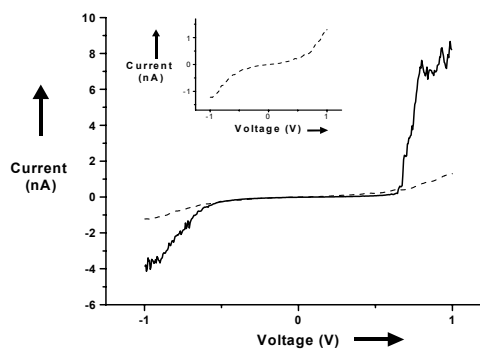


Figura-2

MODIFICACIÓ DE SILICATS LAMINARS PER A LA SEVA UTILITZACIÓ EN LA SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITES

Montse Cendra; Berta Vega ; Javier Clotet ; Núria Tricàs; Núria Agulló*¹

GEM – Laboratori de Ciència dels Materials

Institut Químic de Sarrià - Universitat Ramon Llull

La importància comercial que presenten els materials polimèrics dins la societat actual, ha portat a una intensa investigació tant en el seu reforçament com en el seu reciclatge. El reforçament de la matriu polimèrica es du a terme mitjançant l'incorporació de càrregues, que per interacció amb el polímer, milloren les propietats finals del material.

En el nostre grup s'està treballant sobre la modificació de les càrregues per millorar la interacció amb el polímer. Així, s'ha estudiat la influència de la modificació superficial de negres de carboni mitjançant plasma fred, des de dos punts de vista: l'efecte sobre el poder reforçant i l'influència del tractament en el procés de vulcanització. D'altra banda, s'està estudiant el reforçament que ofereixen alguns tipus de silicats laminars, que permeten aconseguir dispersions a nivell nanomètric, és el que es coneix amb el nom de *nanocomposites*.

El present treball es centra en l'estudi de la modificació dels silicats laminars per a la seva compatibilitat amb matrius polimèriques, intentant aconseguir una dispersió òptima. Per aconseguir aquesta fita, és necessari que els silicats laminars puguin intercanviar els cations interlaminars per cations alquilamonis. D'aquesta manera es produeix un canvi en el caràcter organofílic del silicat que facilita la interacció amb el polímer.

S'utilitza el silicat sintètic *laponite*, que permet l'intercanvi dels cations interlaminars Na^+ pels cations alquilamonis. D'aquesta manera es produeix un canvi en el caràcter organofílic del silicat que facilita la interacció amb el polímer. S'estudia el procés d'intercanvi iònic amb tres tipus de cations alquilamonis diferents (hexadecyl-trimethylammoniumbromid, Aliquat 336, Jeffamine D2000) i el seu comportament sota les condicions òptimes en les que es produeix l'intercanvi.

DESENVOLUPAMENT DE NOUS BIOMATERIALS PER ENGINYERIA DE TEIXITS

L.Francesch¹, E.Genové¹, M.Sotomayor¹, E.Garreta¹, J.Pérez¹, E.Blanch¹, A.Marín¹,
D.Gasset¹, A.Paz¹, C.Semino^{1,2}, M.Balcells^{1,2}, R.Förch³, C.Colominas¹, S.Borrós^{1*}

¹ Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Barcelona² Massachusetts Institute of
Technology, Cambridge, MA, USA. ³ Max Planck Institut für Polymer Forschung,

L'Institut Químic de Sarrià juntament amb investigadors del Massachusetts Institute of
Technology, i d'altres Institucions prestigioses, han creat un nou centre de bioenginyeria, amb
el propòsit d'ampliar la recerca adreçada als biomaterials i a la biomedicina. Aquest centre
multidisciplinar, combina diverses àrees científiques com l'enginyeria química, la química, la
ciència dels materials, i la biologia cel.lular i molecular per tant de desenvolupar noves
metodologies i sistemes amb posterior aplicació en enginyeria de teixits, en medicina
regenerativa i obtenció de dispositius mèdics (*Medical Devices*).

Dins d'aquests centre, un primer projecte es basa en la regeneració de teixit ossi i cartilaginós.
Es preten obtenir estructures d'hidroxiapatita tridimensional per tal d'aconseguir un material
que mimetitzi les propietats tant biològiques com mecàniques d'aquests teixits *in vivo*. Per
una altra banda, s'utilitza la modificació superficial de polímers, mitjançant la química
combinatòria i tècniques de *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD), per tal
d'obtenir nous materials modificats amb el propòsit de biocompatibilitzar polímers i afavorir
l'adhesió i proliferació cel.lular als mateixos.

Destaca també el disseny, síntesi i caracterització de nous hidrogels termosensibles. En aquest
projecte, emprant una aproximació combinatòria s'ha desenvolupat una biblioteca de
hidrogels per a sistemes d'alliberament de medicaments controlat.

Per últim, s'estudia una classe de biomaterials formats per pèptids auto-ensamblants, que
formen hidrogels (disolució de 10 mg/mL en aigua). Aquests materials formen una xarxa de
nanofibres, dins dels quals es pot encapsular cèl.lules en un ambient realment
tridimensional. Aquests materials s'utilitzaran en l'estudi de metàstasi del càncer, en
creixement de tumors sòlids, i en diferenciació de cèl.lules mare adultes.

MÈTODES DE QUÍMICA SUAU: APROXIMACIÓ VERSÀTIL PER A L'OBTENCIÓ DE MATERIALS SENSIBLES AMB PROPIETAS INUSUALS

David Muñoz Rojas, Judith Oro, J. Fraxedas, Eva Tejada Rosales, Pedro Gómez Romero, Nieves Casañ Pastor*.

Institut de Ciència de Materials, CSIC. Campus UAB, 08193 Bellaterra.

A diferència del que succeeix quan es treballa amb química “humida”, normalment en dissolució aquosa on les espècies tenen llibertat de moviment, quan es tracta de la química de l'estat sòlid, les condicions que calen per dur a terme les diverses reaccions són extremes, es a dir, elevades pressions i temperatures, la qual cosa comporta una elevada despesa tant en equips com energètica. Aquestes condicions son necessàries a causa de les fortes interaccions inter-atòmiques presents al si dels sòlids i que dificulten el moviment dels àtoms. L'alternativa a procediments tant complexos i costosos es troba en el que s'anomenen els “mètodes de química suau”, amb els quals compostos que normalment s'obtenien en les condicions dràstiques abans esmentades, es poden obtenir a baixes pressions, fins i tot a pressió atmosfèrica, i a baixes temperatures. Les condicions dels mètodes de química suau poden arribar a ser equivalents a la química en dissolució i arribar a temperatures de 500 graus i alguns bars de pressió.

Però els mètodes de química suau no només són interessants de cara a obtenir un determinat producte amb menor despesa energètica i menors requeriments tècnics. Un altre factor que els fa enormement útils és el fet que permeten obtenir compostos que no podrien obtenir-se pels mètodes tradicionals de química d'estat sòlid ja que es tracta de fases metastables que descomposen o bé es deu a que els productes de partida són inestables i descomposen abans d'arribar a reaccionar. Un exemple clar són els compostos de plata, especialment òxids.

En el present treball es mostrarà, d'una banda, l'ús de tècniques de química suau com: coprecipitació, oxidació electroquímica en estat sòlid, ozonització, síntesi hidrotermal i intercanvi iònic, en l'obtenció d'òxids, i d'altra banda, i com a exemple, es presentaran els òxids $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, primer òxid mixte de coure i plata conegut (tant natural com sintètic), i $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, el qual presenta una distribució de càrrega gens habitual i unes interessants propietats, entre d'altres exemples.

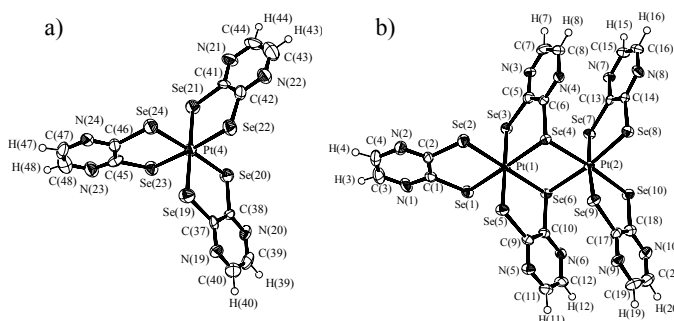
* nieves@icmab.es

CONSTRUCCIÓ ESGRAONADA DE NOUS COMPLEXES OLIGOMÈRICS DE Pt^{IV} AMB LLIGANDS 1,2-DISELENOLENS

Xavi Ribas,^a João C. Dias,^b Jorge Morgado,^{b,c} Klaus Wurst,^d Manuel Almeida,^b Teodor Parella,^e Jaume Veciana,^a Concepció Rovira^a

^a Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra, Spain, ^b Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, P-2686-953 Sacavém, Portugal, ^c Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Tecnico, Av. Rovisco Pais, P-1049-001 Lisboa, Portugal, ^d Institut für Allgemeine Anorganische und Theoretische Chemie, Universitat Innsbruck, Innrain 52a, Innsbruck, Austria, ^e Servei de RMN, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, E-08193, Spain

La química dels lligands basats en el Seleni ha vist incrementat el seu estudi en la darrera dècada degut a les distintes propietats que s'auguren a aquests compostos en comparació amb els seus anàlegs de Sofre. En el camp dels conductors moleculars, els complexos bis(ditiolens) amb metalls de transició i estructura pla-quadrada són àmpliament usats com a building blocks, però exemples amb bisdiselenolens són encara molt escassos. Només recentment han aparagut complexos de Cu^{III} i Au^{III} amb lligands pirazina.1,2-diselenolens (pds).¹ En aquests exemples amb Se com a àtom de coordinació, els processos redox estan centrats en la unitat MSe₄ i no extesos als lligands. En aquesta comunicació fem extensible la química del lligand pds al Pt com a metall de transició. Es descriurà per primera vegada la síntesi d'una nova família de complexos oligomèrics de Pt^{IV} amb lligands 1,2-diselenolens, s'exposarà la seva caracterització mitjançant estudis de PGSE RMN en solució, i es descriuran les estructures de RX dels complexos Pt^{IV}Se₆ (**1**) i Pt^{IV}₂Se₁₀ (**2**).



¹ Robertson, N.; Cronin, L. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 227, 93-127

EL MÈTODE DELOS[®]: PRODUCCIÓ ECO-EFICIENT DE MATERIALS FINAMENT DIVIDITS

Santi Sala¹, Nora Ventosa¹, Jaume Veciana¹

¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la UAB, 08193, Bellaterra

El desenvolupament de processos fonamentats en la reducció de càrrega contaminant causada per la utilització de dissolvents orgànics, està tenint un interès creixent en els últims anys. Una família de processos que estarien inclosos dins d'aquesta tendència són tots aquells basats en la utilització de fluids comprimits com a medi dissolvent. Aquests fluids, que a pressió atmosfèrica es troben en estat gasós, adquireixen l'habilitat de dissoldre un nombre important de compostos quan es troben sotmesos a determinades pressions. L'exemple més conegut d'aquest tipus de medis dissolvents és el CO₂ supercrític, el qual presenta unes qualitats de no toxicitat, possibilitat de reciclatge i elevada disponibilitat que li atorguen el paper de màxim candidat a substituir els dissolvents convencionals.

Un exemple de procés basat en la utilització de fluids comprimits és el nou mètode de cristal·lització a altes pressions DELOS[®].¹ Aquest mètode té com a objectiu la producció de materials finament dividits amb mides de partícula dins dels rang micro- o nanoscòpic, amb distribució de mides el més estretes possibles i amb control de la forma cristal·lina del sòlid obtingut. Els dissolvents utilitzats en el mètode DELOS[®] són els anomenats dissolvents expandits amb CO₂ i es caracteritzen pel fet que una elevada quantitat de CO₂ es troba condensada en la fase líquida d'un dissolvent convencional donant lloc a una nova mescla homogènia, on el dissolvent convencional ha sigut substancialment substituït.

En el present treball es presenten els estudis a nivell macroscòpic i a nivell microscòpic que han portat al desenvolupament del nou mètode DELOS[®]. Aquests estudis han consistit en un anàlisi termodinàmic de l'efecte de refredament associat al procés, en la descripció de comportaments de solubilitat en dissolvents expandits amb CO₂ i en un anàlisi de l'efecte de co-solvència del CO₂ sobre el solut a cristal·litzar per mitjà de mesures a nivell molecular d'espectroscòpia de IR.

1. Ventosa, N.; Veciana, J.; Rovira, C.; Sala, S. *PCT patent Appl.* PCT/ES01/00327 **Agost 2000**.

PREPARACIÓ I CRISTAL·LOQUÍMICA DE NOUS OXINITRURS DE TUNGSTÈ AMB PROPIETATS ELÈCTRIQUES.

J. Fernández-Urban, L. Mestres, M.L. Martínez-Sarrión, M. Plana.

*Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028
Barcelona.*

L'aire està format en un 79% per nitrogen, malgrat això l'escorça terrestre està fonamentalment constituïda per òxids. Molts investigadors han estudiat el comportament químic i les propietats dels òxids, en canvi, històricament la química dels nitrurs ha estat un camp poc explorat que ha despertat cert interès en els darrers anys.

Per la preparació de nitrurs s'utilitzen diversos mètodes, essent l'amonòlisi de compostos precursors un dels més emprats. Aquesta reacció es basa en la descomposició a certes temperatures de l'amoníac gas que origina espècies capaces de reduir i nitrurar simultàniament¹. Quan els precursors utilitzats són òxids i la substitució de l'oxigen pel nitrogen és parcial, s'obtenen els oxinitrurs. Aquests són materials importants tecnològicament en camps tan diversos com la catàlisi², els pigments inorgànics³ i bloquejants de raigs ultraviolats, aplicacions elèctriques⁴ o magnètiques. En tots ells, el rol del nitrogen és cabdal en l'aparició de la propietat desitjada.

Gràcies a l'amonòlisi, s'han preparat nous oxinitrurs de tungstè de fórmula general $\text{Sr}(\text{Ca})_{1-x}\text{Ln}_{2x/3}\text{W}(\text{O},\text{N})_{4-y}$ a partir d'òxids quaternaris. Aquests presenten el tungstè en dos estats d'oxidació responsable de l'aparició de conductivitat electrònica a temperatures moderades. L'acció simultània de l'amoníac gas com a reductor i nitrurant s'ha fet palesa en la preparació d'aquestes noves fases.

¹N.Diot, O.Larcher, R.Marchand, J.Y.Kempf and P.Macaudière, *J.Alloys Compds.* **2001**, 323-324, 45-8.

²C.C.Yu, S.Ramanathan and T.Oyama, *J.Catal.* **1998**, 173, 1-9.

³M.Jansen and P.Letschert, *Nature* **2000**, 404, 980-2.

⁴I.D.Fawcett, K.V.Ramanujachary and M.Greenblatt, *Mat.Res.Bull.* **1997**, 32(11), 1565-70.

MATERIALS D'ALLIBERACIÓ CONTROLADA PER APLICACIONS MÈDIQUES

Marc Campillo i Funollet,¹ Manuel Valiente Malmagro,¹ Carlos A. Muñoz²

¹ Centre Grup de Tècniques de separació en Química, Departament de Química Analítica,
Facultat de ciències, Universitat Autònoma de Barcelona,
Bellaterra, Catalunya

² Biomaterials Center. Loma Linda University, Loma Linda, CA. USA

La dosificació dels principis actius dels fàrmacs resulta clau per aconseguir que els tractaments siguin eficients. Els materials d'alliberació controlada permeten subministrar al pacient la dosi adequada de medicament en el lloc adequat de l'organisme. Amb el disseny de materials adequats, es pot aconseguir aportar el principi actiu quan es donen unes condicions concretes o bé aportar-lo de forma contínua durant un període de temps.

En el cas dels biomaterials dissenyats per ser aplicats a la cavitat oral, destaquen aquells que són capaços d'alliberar fluorur. L'ió fluorur afavoreix els processos de remineralització dental i prevé la desmineralització. Així, amb un subministrament adequat de fluorur, s'aconsegueix el conegut efecte cariostàtic d'aquest ió.

El que es pretén amb aquest treball és estudiar l'efecte que té sobre l'alliberació de fluorur d'una resina de bescanvi iònic la combinació amb diferents materials comercials utilitzats en les restauracions dentals. Aquests materials s'utilitzen aplicant-los directament sobre la dent lesionada. Per tant, en cas d'aconseguir un subministrament de fluorur adequat, aquest es produiria justament a la zona desmineralitzada.

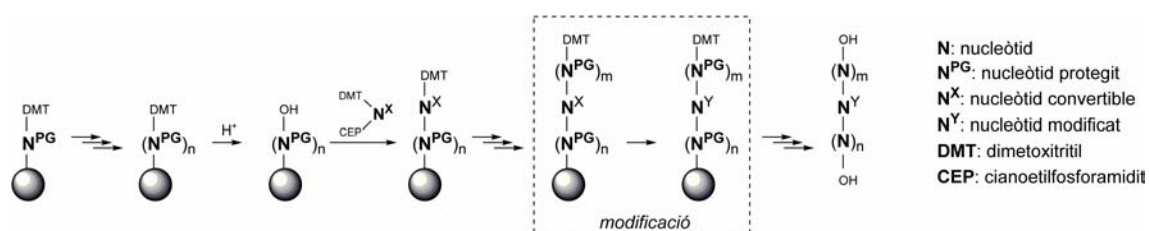
S'ha pogut observar un gran efecte del medi on la resina es troba encapsulada sobre la velocitat d'alliberació. Així, la velocitat d'alliberació de l'ió varia substancialment segons el material amb què es troba mesclada la resina. S'estudiarà aquest tipus de comportament en relació amb la naturalesa de la matriu encapsuladora.

APLICACIÓ DELS *N*-NITRONUCLEÒSIDS A LA SÍNTESI D'OLIGONUCLEÒTIDS MODIFICATS.

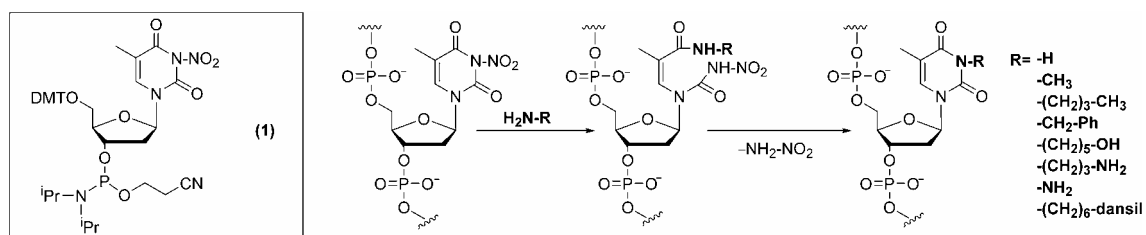
Olga Gorchs, Marta Hernández, Lourdes Garriga, Anna Grandas i Jaume Farràs.

Departament de Química Orgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona.

La síntesi d'oligonucleòtids modificats es pot dur a terme utilitzant dues aproximacions diferents. La primera passa per preparar els corresponents fosforamidits modificats i incorporar-los directament en la cadena d'oligonucleòtid en creixement. La segona segueix l'aproximació del "nucleòtid convertible" que consisteix en incorporar fosforamidits que es puguin modificar en les últimes etapes de la síntesi. D'aquesta manera es pot accedir a tota una varietat de substrats a partir d'un precursor comú:



Seguint aquesta estratègia en el nostre grup de treball hem preparat el fosforamidit (1) derivat de la *N*-nitrotimidina¹ que permet introduir modificacions als anells de timidina a través d'un mecanisme d'obertura i ciclació de la nucleobase:²



Atès que les reaccions de modificació es duen a terme en l'etapa final de la síntesi, un dels avantatges d'aquesta metodologia és que permet incorporar directament molècules polifuncionals tot minimitzant les etapes de protecció i desprotecció requerides. Aquesta estratègia també permet preparar oligonucleòtids que contenen timidines marcades en posicions específiques utilitzant ¹⁵NH₃ com a reactiu en l'etapa de modificació.

¹Ariza, X.; Bou, V.; Vilarrasa, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3665

²Gorchs, O.; Hernández, M.; Garriga, L.; Pedroso, E.; Grandas, A.; Farràs, J.; *Org. Lett.* **2002**, *4*, 182

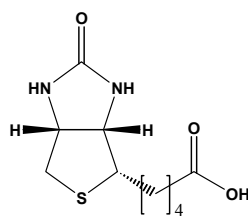
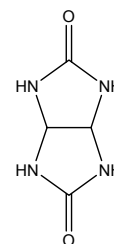
SÍNTESI I ESTUDIS DE NOUS LLIGANDS D'AVIDINA I ESTREPTAVIDINA

Pedro Hidalgo¹, Maria Lluïsa Perez² i Joan-Antoni Farrera¹

¹ Departament de Química Orgànica. Facultat de Química, Universitat de Barcelona.

² Laboratori de Química Orgànica. Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona

En els últims anys s'han desenvolupat diferents tècniques amb aplicacions en el camp biomèdic basades en fenòmens de reconeixement molecular i autoassociació de compostos biològics. Un dels sistemes més emprats és el de la biotina (**1**) o vitamina H, i les proteïnes Estreptavidina i Avidina, degut a l'elevada constant d'associació entre la proteïna i el substrat (amb un valor de l'ordre de 10^{13} M^{-1}). Aquest valor és un dels més grans que s'ha trobat per complexes de compostos amb baix pes molecular sense que hi hagin involucrades interaccions iòniques, fent aquesta unió pràcticament irreversible. Alguns estudis desenvolupats amb diferents derivats de la biotina posen de manifest que el grup ureido és el que té la major contribució a l'elevat valor de la constant. Degut a això, altres compostos amb el grup ureido són units per ambdues proteïnes amb diferents afinitats. Un exemple d'això és el glicoluril (**2**), que té una constant d'associació de $4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. En aquest context estem estudiant compostos derivats de l'estructura tipus glicoluril que es puguin unir a les proteïnes avidina i estreptavidina amb diferents valors de constants d'associació.

**1****2**

DISSENY DELS PRIMERS ANÀLEGS DEL KM-01, MIMÈTICS DE LA BRASSINOLIDA, AMB POSSIBLE ACTIVITAT BRASSINOESTEROIDE

Iban Jové, Carme Brosa

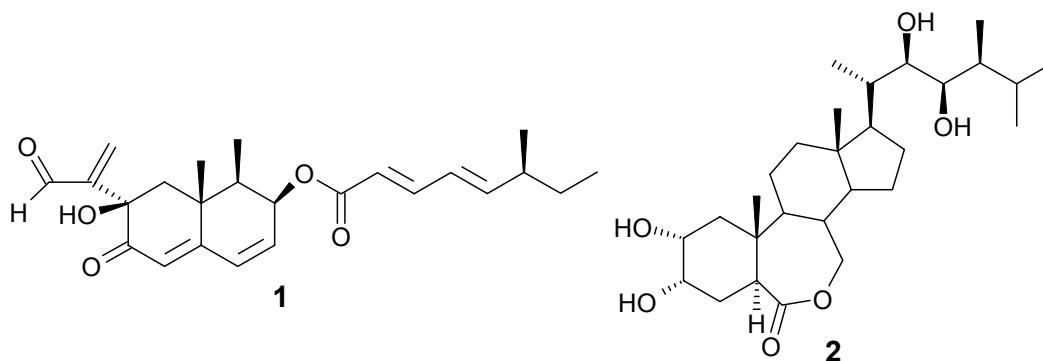
Departament de Química Orgànica i Bioquímica, IQS CETS, Universitat Ramon Llull,
Barcelona.

Els brassinoesteroides (BRs) són un conjunt de fitohormones que actuen com a reguladors del creixement vegetal, millorant el rendiment de les collites i vencent l'estrès provocat per factors mediambientals adversos. Actualment, s'estan centrant els esforços en la síntesi d'anàlegs BRs amb una bona relació activitat cost-sintètic.

Per tant, seguint en aquesta mateixa línia, i després de l'aparició del primer i únic antagonista de l'activitat brassinolida conegut fins al moment (el KM-01(**1**)), l'equip va realitzar un estudi comparatiu de l'estructura i propietats d'aquest inhibidor amb la brassinolida (**2**). Així, es van determinar les zones comunes entre les dues molècules, i les específiques de cada una d'elles. Amb els resultats obtinguts d'aquest estudi, s'està treballant en l'obtenció d'una nova família d'anàlegs del KM-01 (**1**) que incorporin els requisits estructurals que li manquen per a poder actuar com a mimètic actiu de **2**.

En aquest sentit, s'està realitzant un estudi computacional per a poder determinar els mimètics més interessants amb possibilitat de desencadenar activitat brassinoesteriode i també s'estan sintetitzant alguns d'aquests anàlegs.

En la comunicació, es presentarà la metodologia a seguir per transformar l'antagonista KM-01(**1**) en un mimètic actiu, així com la ruta sintètica per a poder obtenir aquests nous anàlegs.



CITOCROM C: NOVES APLICACIONS EN BIOTECNOLOGIA I SALUT

Noemí Marina, Rafel Campos, Gema Malet, Enrique Pérez-Payá, Jordi Bujons

Departament de Química Orgànica Biològica, IIQAB-CSIC

El citocrom c (Cc) es una proteïna que es localitza a l'espai intermembrana del mitocondri i que, fins fa poc, es creia implicada exclusivament en la cadena de transport electrònic.

Recentment s'ha descobert que aquesta hemoproteïna juga també un paper central com a regulador de les vies apoptòtiques depenents de mitocondri¹. En efecte, davant d'un estímul proapoptòtic, el Cc pot ser transportat al citosol on interacciona amb un receptor, l'Apaf-1 (*apoptotic protease activating factor-1*), induint la seva oligomerització per donar lloc a un complex anomenat apoptosoma. Aquest complex multimèric és capaç de promoure l'activació de la procaspasa-9 i iniciar així la cascada d'activació de caspases i l'apoptosi.

D'altra banda, des de fa temps es coneix que Cc presenta una certa capacitat peroxidàsica i monoxigenàsica². Les propietats d'elevada estabilitat enfront de dissolvents orgànics, i a temperatura i pH extrems, fan d'aquesta proteïna un atractiu punt de partida per desenvolupar nous biocatalitzadors d'oxidació.

El nostre grup ha iniciat recentment estudis sobre la interacció Cc-Apaf-1 per tal d'obtenir informació que permeti conduir al disseny de molècules capaces d'actuar com a reguladors de la apoptosi. Així mateix, per tal de millorar les propietats catalítiques de Cc s'estan estudiant variants obtingudes per mutagènesi dirigida, i hemopèptids derivats de Cc, en reaccions d'oxidació de diversos substrats. En aquesta comunicació es presentaran els resultats obtinguts en aquests camps.

1. Liu, X., *et al.*, *Cell*, **1996**, 86, 147-157.

2. Vazquez-Duhalt, R. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, **1999**, 7, 241-249.

**NOUS INHIBIDORS DE L'AMILOIDOSI RELACIONADA AMB LA
TRANSTIRETINA.**

Teresa Mairal, Gemma Arsequell, Gregorio Valencia, *José Barluenga.

Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona (CSIC).

*Universidad de Oviedo.

El plegament aberrant de determinades proteïnes i la seva agregació per donar lloc a fibril·les insolubles és un fenomen comú al grup de malalties conegudes com amiloides (p.e. Alzheimer i Parkinson). El mecanisme molecular pel qual les proteïnes amiloides perden la configuració nativa i es depositen en forma de fibril·les amiloides és desconegut. Tampoc ha estat possible demostrar que aquests depòsits siguin els veritables causants d'aquestes malalties però hom creu que estratègies terapèutiques viables podrien ésser les dirigides a previndre la precipitació o bé l'eliminació dels agregats amiloides. La transtiretina (TTR) és una d'entre les aprox. 20 proteïnes amiloides conegudes. En la forma nativa d'homotetràmer la seva funció es de transport de les hormones tiroidees i el retinol. En la forma patològica fibril·lar es deposita en òrgans perifèrics vitals com ara el cor i el fetge. Aquestes patologies associades a la TTR reben el nom de amiloidosi sistèmica senil (ASS) i polineuropatia familiar amiloide (FAP). L'única teràpia actual per la FAP és el trasplantament de fetge, ara bé, l'evidència de que certes molècules (certs NSAID's, fenoxacines i benzoxazoles) poden previndre la dissociació i agregació de la TTR *in vitro* ha obert una primera via pel desenvolupament de fàrmacs. En aquest treball, s'ha volgut demostrar la hipòtesi de que afegint àtoms de iode a aquestes molècules hom podria potenciar la seva activitat. La racionalitat de la proposta rau en que les hormones tiroidees son les úniques molècules que tenen àtoms de iode i aquests son essencials per mantindre l'afinitat per la TTR. Utilitzant com a eina el reactiu de iodació electrofílica aromàtica IPy₂BF₄, s'han pogut sintetitzar una serie d'anàlegs iodats i no-iodats d'un dels inhibidors ja coneguts, el diflunisal (àcid 2',4'-difluoro-4-hidroxi-[1,1'-bifenil]-3-carboxílic). L'activitat com a inhibidors de les molècules d'aquesta sèrie formada per un total de 28 productes s'ha evaluat utilitzant un nou assaig dissenyat per aquest propòsit. Els resultats permeten concloure que la presència d'un àtom de iode condueix a derivats molt més actius.

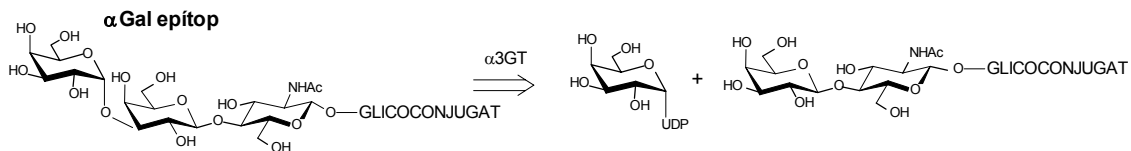
GLICOSILTRANSFERASES: BIOSÍNTESI DE XENOANTÍGENS I MECANISMES DE REACCIÓ

Ana Monegal Granados, Antoni Planas Sauter

Laboratori de Bioquímica, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon LLull

Les glicosiltransferases són els enzims responsables de la síntesi d'oligosacàrids i glicoconjugats en els sistemes vius. La part glicosídica d'aquestes mol·lècules està implicada en importants processos biològics com són les interaccions i el reconeixement cel·lular, cosa que ha potenciat el desenvolupament de la glicobiologia com a un nou camp d'elevat interès mèdic. Diverses tècniques han permès obtenir les glicosiltransferases en forma soluble i quantitat suficient, però els estudis mecanístics disponibles són escassos i no es coneix el tipus de mecanisme pel qual actuen.

La α -1,3-galactosiltransferasa (α 3GT) és un enzim que es troba en tots els mamífers exceptuant determinats primats i l'home. El producte que sintetitza és reconegut per l'home com a l'epítip causant del rebuig hiperagut en xenotrasplantaments.



El xenotrasplantament, o trasplantament d'òrgans animals a l'home, s'ha proposat com una estratègia per suplir la mancança d'òrgans humans en cas de superar el rebuig immunitari que desencadena. Donades les seves potencials aplicacions mèdiques, aquest treball pretén aprofundir en el mecanisme de reacció de la α 3GT. A partir de les estructures cristal·logràfiques, i d'alineaments de seqüència amb proteïnes de la mateixa família es van seleccionar una sèrie de residus com a potencials residus catalítics, que van ser mutats i estudiats cinèticament. La funció d'aquests ha estat analitzada mitjançant la metodologia de rescat químic, utilitzada en glicosidases per a la identificació dels residus nucleòfil i àcid/base general. Els resultats obtinguts per l'enzim α 3GT suposen la primera evidència experimental de la presència d'un residu que actua de nucleòfil en una reacció catalitzada per una glicosiltransferasa amb retenció de configuració.

**SÍNTESI Y ACTIVITAT ATRAIENT DE LA FEROMONA SEXUAL DE LA PLAGA
DEL MONIATO *Cylas formicarius elegantulus*.**

Tania Sureda¹, Carmen Quero¹, Rubén Avilés², M. Pilar Bosch¹, Angel Guerrero¹

¹ Departament de Química Orgànica Biològica. IIQAB (CSIC). Jordi Girona 18-26. 08034-
Barcelona.

² INIFAT. Avenida Rancho Boyeros. Santiago de las Vegas. Ciudad Habana. Cuba.

El corcó del moniato *Cylas formicarius elegantulus* (Coleòptera: Curculionidae) és una de les plagues més devastadores del tubercle i, com tal, és un veritable factor limitant tant per la producció com per l'emmagatzematge del mateix. Les pèrdues que ocasiona per la pròpia infestació així com les malalties derivades del seu atac s'estimen entre el 60 i el 95% de la collita. A més, el tractament de la plaga amb insecticides químics convencionals no ha resultat efectiu degut al desenvolupament de resistències als mateixos per part de l'insecte. En conseqüència, la utilització de la seva feromona sexual podria ser de gran ajuda para establir no només els nivells d'infestació presents al cultiu, sinó també pel control directe de la plaga. La feromona va ser aïllada i identificada en 1986 per Heath y col.¹ com el (*E*)-2-buteniato de (*Z*)-3-dodecenilo.

Al present treball es descriu una nova síntesi de la feromona sexual del corcó de moniato amb una elevada puresa estereomèrica així com l'avaluació de la seva activitat biològica al laboratori en comparació amb la feromona comercialment assequible. També es presenten els resultats altament prometedors de la seva activitat atraient en laboratori i camp.

(1) Heath, R. R.; Coffelt, J.A.; Sonnet, P.E.; Proshold, F.I.; Dueben, B.; Tumlinson, J.H. *J. Chem. Ecol.* **1986**, *12*, 1489-1506.

PRIMERA REACCIÓ D'HIDROBORACIÓ CATALÍTICA ASIMÈTRICA DE PERFLUOROALQUENS

Anna M^a Segarra, M^aElena Fernández

Dpt. de Química Física i Inorgànica. Universitat Rovira i Virgili, Pl. Imperial Tàrraco 1.

La substitució d'un hidrogen per un fluor sovint augmenta les propietats biològiques de les molècules orgàniques.¹ L'interès sintètic dels compostos fluorats es reforça al ser utilitzats, cada cop més, en la química analítica i de polímers. Tot i que en la bibliografia hi ha pocs exemples, la reacció d'hidroboració de perfluoroalquiletilens es presenta com un bon mètode per a la síntesi de compostos fluororgànics.

La regioselectivitat esperada pot ser modificada de forma significativa davant l'efecte directe de substituents electronegatius en els 1-alquens-2-substituïts; tant en la reacció catalitzada per metalls de transició² com en l'hidroboració no catalítica. No obstant, hi ha altres factors que han de ser considerats en el control de la regioselectivitat per a la reacció d'hidroboració de les fluoroolefines com són l'agent d'hidroboració, la temperatura de reacció i la natura electrònica del complex de rodi que actua com a precursor del sistema catalític.

S'ha vist que el control de la regioselectivitat mitjançant l'elecció apropiada de les condicions de reacció per a un conjunt d'olefines terminals fluorades, permet la síntesi de l'isòmer fluoroalquilborà d'interès. Però, no ha estat desenvolupada una versió catalítica asimètrica d'aquest procés per tal d'obtenir el producte quiràl. Així, doncs, s'ha desenvolupat per primera vegada un estudi sistemàtic de la reacció d'hidroboració asimètrica de perfluoroalquiletilens catalitzada amb complexos de rodi³ modificats amb lligands bidentats del tipus Binap i Quinap en presència de catecolborà i pincacolborà.

- [1] P.V.Ramachandran, H.C.Brown, *in Enantiocontrolled Síntesis of Fluoro-Organic Compounds: Stereochemical Challenges and Biomedical Targets*, V.A.Soloshonok Ed., John Wiley and Sons Ltd, 1999.
- [2] P.V.Ramachandran, M.P.Jennings, H.C.Brown, *Org.Letters*, 1999, **38**, 2052.
- [3] A.M.Segarra, C.Claver, E.Fernández, *Chem.Commun.*, (acceptat).

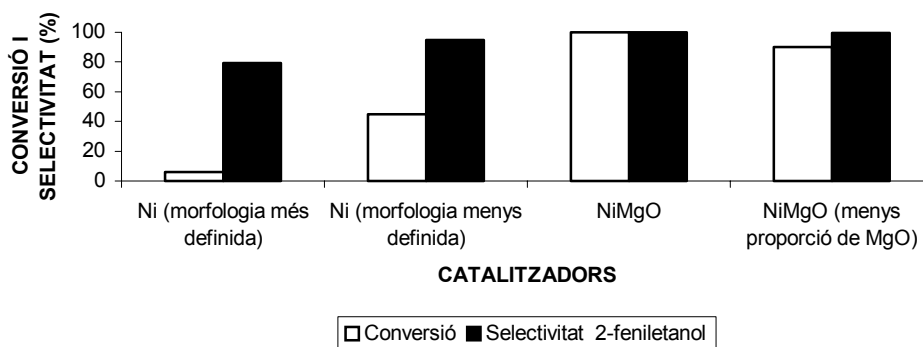
CATALITZADORS DE Ni/MgO PER UNA PRODUCCIÓ NETA DEL 2-FENILETANOL

Olga Bergadà¹, Pilar Salagre¹, Yolanda Cesteros¹, Francisco Medina² i Jesús E. Sueiras²

¹Facultat de Química. Pl. Imperial Tàrraco 1, 43005 Tarragona

²ETSEQ. Av. Països Catalans 26, 43007 Tarragona

La hidrogenació catalítica de l'òxid d'estirè per l'obtenció selectiva del 2-feniletanol (utilitzat en la indústria del perfum) es proposa com una alternativa per solucionar els importants problemes medioambientals i econòmics que presenten els mètodes tradicionals. L'addició de solucions bàsiques al medi de reacció quan s'utilitzen catalitzadors de Ni, Pd o Pt aporta una millora en la selectivitat cap a 2-feniletanol encara que també pot afavorir reaccions no desitjables de condensació. En aquest treball ens proposem estudiar la influència de les propietats superficials de catalitzadors de Ni massics preparats a partir de diferents precursors en la reacció d'hidrogenació en fase líquida de l'òxid d'estirè així com, provar l'efecte de l'addició d'un component sòlid amb propietats bàsiques (la magnèsia) al catalitzador, mitjançant la utilització de catalitzadors Ni/MgO en diferents proporcions.



En el gràfic anterior, s'observa que una morfologia més definida en els catalitzadors de Ni massics dona lloc a una menor conversió probablement degut a la formació de productes de condensació que bloquejarien els centres actius del catalitzador. Els catalitzadors amb MgO mostren una elevada conversió i selectivitat cap al 2-feniletanol arribant al 100% per al que conté més MgO. La presència de MgO aporta la basicitat adequada per evitar la formació de productes de condensació i augmentar la selectivitat cap al nostre producte d'interès, el 2-feniletanol.

CARBONIL·LACIÓ CATALÍTICA D'HETEROCICLES AROMÀTICS.

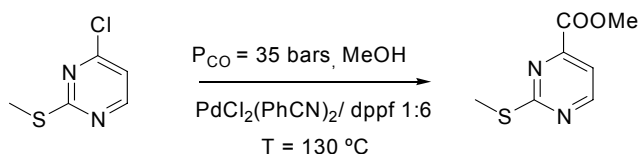
Verònica Cáliz Gómez¹, Alfons Polo¹.

Universitat de Girona¹

Les reaccions de carbonil·lació d'heterocicles aromàtics¹ proporcionen una important via d'accés als compostos carboní·lics, essent les més utilitzades la hidroesterificació i la hidroamidació, per la seva compatibilitat amb nombrosos grups funcionals.

En aquest sentit en el nostre grup hem estat treballant en la carbonil·lació catalítica en dissolució de substrats tipus pirimidícs² utilitzant alta pressió de monòxid de carboni i catalitzadors de pal·ladi. S'han realitzats processos d'optimització per aquestes reaccions mitjançant un estudi de la cinètica de la reacció.

Els substrats en estudi ha estat pirimidines comercials que contenen un grup funcional d'ancorament a un suport sòlid. La finalitat dels nostres estudis és trobar una ruta sintètica adaptable a la síntesi en fase sòlida.



També s'han sintetitzat d'altres substrats pirimidínics que contenen, a banda de l'ancorament, d'altres grups funcional³.

Les carbonil·lacions d'altres heterocicles, com poden ser tiazoles, presenten una importància elevada ja que ofereixen la possibilitat d'obtenir aminoàcids de manera directa a partir del corresponent derivat halogenat.

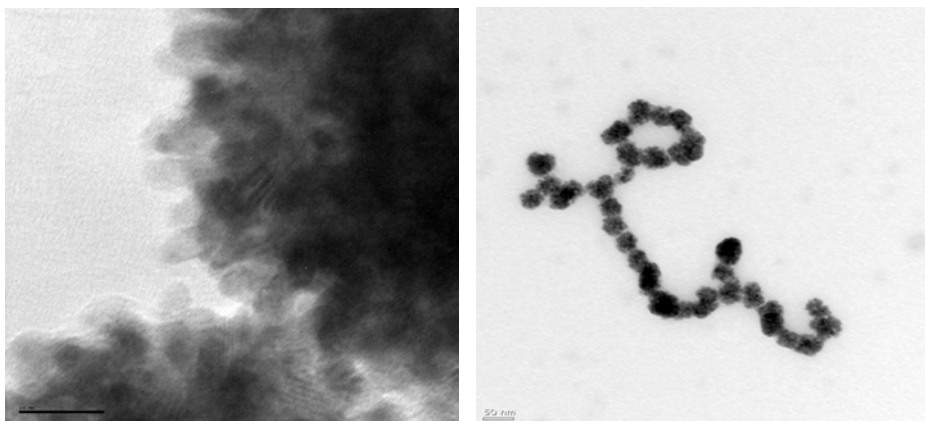
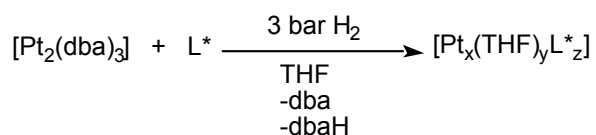
1. (a) R. Bernardini, T. Caronna, R. Galli, F. Minisci, M. Peruchinunno, *Tetrahedron Lett.* (1973) 645. (b) F. Minisci, *Top. Curr. Chem.*, 62 (1976) 41. (c) F. Coppa, F. Fontana, E. Lazzarini, F. Minisci, G. Pianese, L. Zaho, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1992) 3057. (d) R. Jaouhari, P. H. Dixneuf, S. Lécolier, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1987) 6315.
2. M. Beller, W. Margerlein, A. F. Indolese, C. Fischer, *Synthesis-Stuttgart* (2001) 1098.
3. N. Chantani, T. Fukuyama, H. Tatamidani, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Org. Chem.*, 65 (2000) 4039.

NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES: SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I APLICACIONS CATALÍTIQUES

David Picurelli, Montserrat Gómez, Guillermo Muller i Isabelle Favier

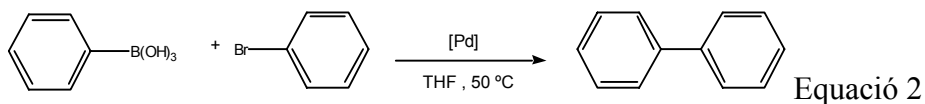
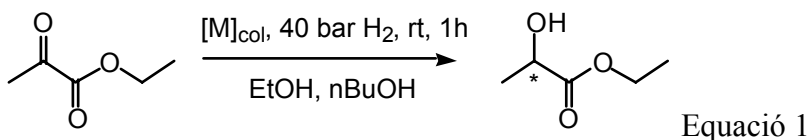
Dept. Química Inorgànica, Universitat de Barcelona

El present Treball exposa la síntesi de nanopartícules metàl·liques, tant de Pt com de Pd estabilitzades amb lligands orgànics i/o polímers quirals i aquirals, a partir de diferents precursors metàl·lics; la caracterització dels quals s'efectuà mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (TEM), anàlisi elemental (AE) i espectroscòpia d'infraroig (IR).



Nanopartícules de Pd - $\text{Ø}_m = 40 \text{ nm}$

Aquestes nanopartícules s'empraren com a catalitzadors en diferents tipus de reaccions enantioespecífiques com ara: la hidrogenació del piruvat d'etil (equació 1) i l'acoblament de Suzuki (equació 2), fent-se a més un estudi TEM post-catàlisi per tal de controlar la "supervivència" de les nanopartícules.



PREPARACIÓ I ESTUDI DE NOUS MATERIALS BASATS EN $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$

Bàrbara Samaranch Claramunt, Narcís Homs Martí, Pilar Ramírez de la Piscina Millán

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona.

C/ Martí i Franquès, 1-11 08028 Barcelona

S'han sintetitzat una sèrie de materials de composicions variables del sistema $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$. Aquests materials han estat caracteritzats per diverses tècniques com son l'anàlisi química, la difracció de raigs-X en pols (DRX), la espectroscòpia Raman, la determinació de l'àrea superficial B.E.T., la espectroscòpia fotoelectrònica de raigs-X (XPS) i dos mètodes encaminats a conèixer la seva acidesa superficial, un per seguiment mitjançant espectroscòpia infraroja de la adsorció i posterior desorció de la molècula sonda lutidina, i un altre mitjançant el seguiment del seu comportament catalític en la reacció de deshidratació del 2-propanol. Pels suports que contenen al voltant d'un 20% en pes de MoO_3 , es conclou dels resultats de DRX i espectroscòpia Raman que el ZrO_2 es troba en fase tetragonal. Amb aquests suports aconseguim també les majors àrees superficials, arribant a un valor de $137 \text{ m}^2/\text{g}$ per al suport que conté un 17% en MoO_3 . Els resultats obtinguts en la determinació de la acidesa superficial, pels dos mètodes abans esmentats, son molt concordants, mostrant que la acidesa augmenta fins arribar a un màxim coincident un altre cop amb els suports que contenen al voltant d'un 20% en pes de MoO_3 i disminueix, al aparèixer una nova fase de $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$.

Posteriorment s'han preparat catalitzadors metàl·lics suportats en aquests materials, monometàl·lics (Pt) i bimetàl·lics (Pt i Sn). S'ha estudiat el seu comportament catalític en la reacció de transformació de l'hexà, aquesta reacció es característica del processos de reformat catalític, pels quals obtenim benzines d'alta qualitat a partir de la nafta bruta. S'ha observat que els catalitzadors monometàl·lics que contenen aproximadament un 20% en pes de MoO_3 presenten una elevada selectivitat, fins al 90%, cap a productes isòmers de l'hexà. Els catalitzadors bimetàl·lics que contenen una petita quantitat d'estany, encara presenten una selectivitat més elevada, i també tenen més activitat en aquest procés.

APLICACIONS DELS PROCESSOS DE MEMBRANA PER A LA RECUPERACIÓ I PURIFICACIÓ D'OLIGOSACÀRIDS D'INTERÈS A PARTIR DE RESIDUS DE BIOMASSA VEGETAL

Àngels Cano i Òdena, Cristina Palet i Ballús

Centre Grup de Tècniques de separació en Química, Departament de Química Analítica,
Facultat de ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Catalunya

El desenvolupament de processos de membrana dins del Centre Grup de Tècniques de Separació en Química de la Universitat Autònoma de Barcelona ha estat un camp de recerca d'especial rellevància en la història de recerca del grup. Actualment hi ha diversos projectes implicats en el disseny i l'ús de noves tecnologies de membranes.

D'entre ells, el més recent és el disseny i ús de membranes enzimàtiques. L'objectiu d'immobilitzar un enzim en una membrana rau en el fet que s'incrementa la seva resistència front a canvis en paràmetres com la temperatura i pH de treball. Aquest fet es deu a que l'estructura del centre actiu és reforçada en el procés d'immobilització. També és possible la seva reutilització, cosa que en solució implicaria una etapa de separació complexa posterior a la reacció enzimàtica. D'altra banda, es pretén el disseny de membranes amb les característiques necessàries per separar selectivament les espècies d'interès obtingudes de la reacció enzimàtica (oligosacàrids amb grau de polimerització entre 2 i 12).

S'han plantejat diferents estratègies d'immobilització de l'enzim en el suport. Inicialment s'intentà immobilitzar l'enzim per atrapament en la matriu polimèrica corresponent (immobilització física). Els experiments realitzats confirmen el que es podia preveure: la desactivació o pèrdua d'activitat de la proteïna a conseqüència de l'ús de dissolvents orgànics. Tanmateix, s'han estudiat les característiques d'aquestes membranes obtingudes per diferents estratègies de preparació, i s'han avaluat les seves propietats de transport. Actualment s'està treballant en la immobilització química de l'enzim a partir d'enllaç covalent, establert aquest entre els grups funcionals de les cadenes laterals dels aminoàcids de la proteïna i certs grups funcionals que s'introdueixen al polímer en etapes prèvies a la preparació de la membrana. Un cop obtingudes, es realitzaran assaigs per determinar tant les seves propietats catalítiques per la hidròlisi d'oligosacàrids, com la capacitat per la separació dels sucres formats per tal de recuperar-los. També es determinarà la seva morfologia i característiques físiques.

SÍNTESI DE POLÍMERS AMB EMPREMTA MOLECULAR I APLICACIÓ A L'EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA DE MOSTRES AMBIENTALS I BIOLÒGIQUES

Ester Caro, Rosa M. Marcé, Francesc Borrull

Grup de “Cromatografia. Aplicacions Mediambientals”.

Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili, Imperial Tarraco 1, 43005 Tarragona

Els polímers amb empremta molecular (MIPs) són macromolècules entrecreuades fetes a mida que presenten selectivitat per un analit concret, el qual és present durant la síntesi del polímer. D'aquesta manera, l'analit deixa la seva empremta en el polímer formant cavitats de reconeixement molecular, a través de les quals el MIP és capaç de reconèixer selectivament a aquest compost. En alguns casos, el MIP també presenta reactivitat creuada, i per tant pot reconèixer selectivament una família de compostos.

El camp d'aplicació d'aquests polímers és molt divers (columnes cromatogràfiques, sorbents en sistemes d'extracció en fase sòlida, catalitzadors, sensors, etc...), però el seu ús com a sorbents en sistemes d'extracció en fase sòlida (SPE) és el més aplicat en els darrers anys, ja que, degut a l'elevada selectivitat que presenten, solucionen algunes de les limitacions dels sorbents comercials emprats habitualment com la manca de selectivitat, ja que molts d'ells retenen no només l'analit d'interès sinó que també a altres compostos presents a la mostra, fet que esdevé un inconvenient quan es treballa amb mostres de matriu complexa com l'ambiental i la biològica.

En aquesta comunicació, es presenten diversos MIPs que han estat sintetitzats en presència de compostos com el 4-nitrofenol, el 4-clorfenol, l'àcid 1-naftalensulfonic, l'ibuprofen, l'oxitetraciclina o el naproxen. Aquests MIPs s'han utilitzat com a sorbents en processos d'extracció en fase sòlida (MISPE) per tal d'extreure de manera selectiva els compostos anteriors de mostres ambientals o biològiques.

DISTRIBUCIÓ DE CONTAMINANTS ORGÀNICS AL DELTA DE L'EBRE I ESTIMACIÓ DE LLUR EMISSIÓ A LA MEDITERRÀNIA OCCIDENTAL

Anna I. Gómez, E. Jover, S. Díez, J. Albaigés i J.M. Bayona.

*Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona, IIQAB-CSIC. c/Jordi Girona,
18-26, 08034-Barcelona.*

La conca hidrogràfica de l'Ebre és d'uns 84.000 km² i la seva aportació al nord-oest del Mediterrani està a l'entorn dels 9 km³ anuals. Degut a què el Mar Mediterrani és un mar semitancat que presenta un feble règim de mareas, la zona de descàrrega de l'Ebre forma un delta on, l'aigua marina pot remontar riu amunt produïnt un perfil vertical altament estratificat. Aquest cos d'aigua marina penetrant riu amunt per la zona més profunda es denomina **falca salina**; la formació i posició de la qual depenen de les condicions del cabal i del relleu del llit del riu. El contacte entre aigua dolça del riu i salada marina indueix a grans canvis de la força iònica, la composició química, l'especiació de la matèria orgànica i la distribució d'organismes. Així doncs, el principal objectiu d'aquest treball és la caracterització i la dinàmica de les dues masses d'aigua existents en els darrers 30 km del riu, així com l'estudi de la influència de la falca salina sobre la distribució d'algunes famílies de contaminants orgànics dins l'ecosistema deltaic.

A fi de caracteritzar la falca salina, s'han realitzat mesures en continu de paràmetres globals (p. ex. conductivitat, temperatura, oxigen dissolt,...) tot obtenint perfils verticals de la columna d'aigua durant 3 campanyes de mostreig durant el decurs de 2002 a 2003. A més, en les dues masses d'aigua, s'han realitzat anàlisis químiques a nivell molecular tot emprant la cromatografia de gasos acoblada a diferents detectors (ECD, MS i ECD/NPD). Per una banda, s'han analitzat diverses famílies de compostos lipídics i traçadors moleculars amb l'objectiu d'esbrinar l'origen de la matèria orgànica. Per altra part, s'han realitzat anàlisis de PCBs i diversos plaguicides organoclorats, compostos amb elevada ubiqüitat i persistència al medi. Finalment, s'han estudiat diferents compostos fitosanitaris (atrazina, diazinon, molinat,...) que tenen elevada importància a un sistema agrícola com és el Delta de l'Ebre. Les dades obtingudes ens permeten fer estimacions de la càrrega contaminant que aporta el riu a la Mediterrània Occidental.

ANÀLISIS DE CONTAMINANTS ORGÀNICS EN AIGÜES RESIDUALS D'INDÚSTRIES PAPERERES

Anna Latorre, Sílvia Lacorte i Damià Barceló

Departament de Química Ambiental IIQAB-CSIC, Barcelona

Durant els últims anys hi ha hagut un considerable augment d'estudis sobre el possible impacte de les aigües residuals que provenen de les indústries papereres, així com la reducció d'emissions al medi aquàtic. Els efluent i l'aigua de recirculació que provenen d'aquestes indústries són mesclades complexes d'un gran nombre de compostos d'extremada diversitat, que provenen tant de les matèries primeres com dels additius utilitzats en els processos de producció de paper (tensioactius, agents blanquejants o biocides). Aquests compostos es dissolen o dispersen a les aigües de procés, podent provocar problemes a la maquinària. A més, poden provocar una disminució de la qualitat del paper degut a la formació de taques o deposicions. Per tant, s'han d'establir sistemes de tractament efectius per les aigües a fi de minimitzar l'emissió de compostos tòxics al medi ambient.

Per intentar resoldre aquests problemes s'han de caracteritzar les aigües de procés, identificant i determinant els contaminants orgànics que poden afectar a la qualitat del paper o bé contribuir a la toxicitat de les aigües.

En aquest treball s'han desenvolupat diferents metodologies analítiques, basades en l'extracció en fase sòlida (SPE) o líquid-líquid (LLE), seguides per cromatografia de gasos o líquids acoblades a l'espectrometria de masses (GC-MS o LC-MS, respectivament), per l'anàlisi de cada família de compostos. Les anàlisis químiques es van complementar amb estudis de toxicitat, utilitzant el test ToxAlert.

Aquestes metodologies es van aplicar a mostres reals, corresponents a diferents processos de producció de paper, permetent avaluar els sistemes de tractament de les aigües residuals.

Agraïments: Aquest treball ha estat finançat per la Unió Europea dins del marc del programa Energy, Environmental and Sustainable Development (CLOSEDCYCLE, Contract Number EVK1-CT-2000-00749).

**CARACTERITZACIÓ DE L'ACIDESA RESIDUAL DE FASES ESTACIONÀRIES
DE CROMATOGRÀFIA DE LÍQUIDS EN FASE INVERSA**

Alberto Méndez¹, José M. Herrero-Martínez¹, Elisabeth Bosch¹, Martí Rosés¹, Uwe D. Neue²

¹ Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028

Barcelona, Espanya

² Waters Corporation, 34 Maple St., Milford, MA 01757, USA

No es coneixen prou bé encara els processos responsables de la retenció de les substàncies en cromatografia de líquids en fase inversa. Se sap que el procés de partició és el mecanisme principal però també que altres processos secundaris d'interacció contribueixen a la retenció. En el cas de columnes de base sílice, un dels processos secundaris més significatius és degut a la presència de grups silanol residuals del procés d'enllaç de la fase estacionària al suport de sílice. La seva caracterització és per tant de gran interès per establir la qualitat de les columnes ofertades per diferents cases comercials.

L'avaluació de l'acidesa i l'abundància relativa dels diferents grups silanol residuals que podem trobar a la sílice es pot fer aprofitant el bescanvi iònic que es produeix entre un analit carregat positivament i els cations de la solució amortidora retinguts pels silanols ionitzats, ja que el grau d'ionització d'aquests depèn del pH de la fase mòbil.

En el present estudi es van caracteritzar deu columnes de diferents cases comercials, incloent-hi suports no derivatitzats i derivatitzats amb cadenes C18, amb i sense procés d'endcapping, amb suports de sílice de diversa puresa inicial, sílices convencionals, híbrides i monolítiques. L'estudi de diferents fases estacionàries mostra l'evolució cronològica dels materials suport a fases menys àcides i amb menor nombre de silanols a la superfície.

**METODOLOGIES ANALÍTIQUES BASADES EN L'ESPECTROMETRIA DE
MASSES PER A L'ANÀLISI D'HERBICIDES EN MOSTRES AMBIENTALS**

Oscar Núñez, Encarnación Moyano i Maria Teresa Galceran

Departament de Química Analítica. Facultat de Química. Universitat de Barcelona. Martí i
Franquès, 1-11. 08028 Barcelona

La creixent dependència de l'agricultura moderna en l'ús d'herbicides per al control de males herbes i l'increment de la producció ha portat a una gran preocupació sobre l'efecte dels seus residus en el medi ambient. Degut a la toxicitat d'aquests compostos, la Organització Mundial de la Salut (OMS) n'ha classificat alguns d'ells com a perillosos pels humans i diversos Organismes Internacionals han regulat els nivells màxims permesos. Així, en el cas de les aigües de beguda, la Unió Europea estableix un límit màxim de 0,1 µg/L per herbicida individual i de 0,5 µg/L pel contingut total d'herbicides.

Entre ells, els herbicides d'amoni quaternari coneguts com a quats tenen gran importància econòmica (un d'ells, el paraquat, és emprat en més de 130 països). Una de les línies de recerca del nostre grup és el desenvolupament de metodologies analítiques per a l'anàlisi d'aquests compostos en mostres d'aigua basades en tècniques de separació com la cromatografia de líquids (LC) i l'electroforesi capil·lar (CE) acoblades a l'espectrometria de masses (MS). Així, hem desenvolupat un mètode LC-MS per a l'anàlisi dels quats emprant espectròmetres de masses amb diferents analitzadors. Per tal de disminuir els límits de detecció obtinguts i arribar als nivells legiscats hem desenvolupat un mètode de preconcentració *on-line* automatizat acoblat a LC-MS. Atès el caràcter catiónic d'aquests compostos, també ens hem proposat utilitzar CE-MS, amb un espectròmetre de masses de trampa d'ions, per a la seva anàlisi. En la presentació es comparen els resultats obtinguts emprant els diferents analitzadors (triple quadrupol, trampa d'ions i temps de vol) així com els paràmetres de qualitat dels mètodes LC-MS i CE-MS.

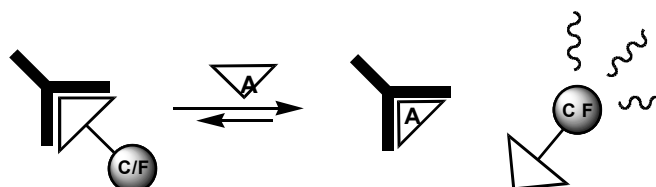
Per últim, també presentarem l'estudi de les rutes de fragmentació d'aquests compostos per a la seva caracterització combinant la informació obtinguda amb els diferents analitzadors utilitzats.

DESENVOLUPAMENT D'UN SENSOR MOLECULAR PER A LA DETERMINACIÓ DE SULFATS EN MOSTRES NATURALS

M^a Nieves Piña Capó, Carmen Rotger Pons, Antoni Costa Torres

Universitat de les Illes Balears. Crta Valldemossa Km 7,5. 07122 Palma de Mallorca.

La monitorització òptica d'anions inorgànics com sulfat, fosfat, carbonat, nitrat, etc., no es possible atès que aquestes espècies no absorbeixen ni emeten cap radiació dins l'interval ultraviolat-visible que sigui utilitzable amb aquesta finalitat. Una manera per tal d'enfrontar aquest repte amb una visió supramolecular consisteix en dissenyar molècules funcionals proveïdes d'un centre actiu i un cromòfor que produeixi un senyal òptic proporcional com a resposta a la presència d'un determinat anió objectiu. Si bé de manera més habitual el centre actiu i el cromòfor s'uneixen mitjançant enllaç covalent, alternativament es possible plantejar una associació no permanent entre els dos components per donar un parell receptor-cromòfor que actuarà com un sensor òptic. En aquest treball es descriuen una sèrie de parells conjugats amb capacitat de resposta òptica en front d'anions sulfat o hidrogenfosfat. Els sensors es formen a partir de receptors de base esquaramida com a centre actiu conjugats amb marcadors cromofòrics o fluorofòrics d'estructura comercial.



En el centre actiu del conjunt sensor les esquaramides es combinen amb grups amoni quaternari per donar receptors que es complexen amb anions de manera molt efectiva. Per exemple, les constants d'associació en complexos d'estequiometria 1:1 entre receptors i els anions sulfat o hidrogenfosfat són de l'ordre (10^4 - 10^6 M⁻¹) en dissolvents polars i pròtics com ara MeOH o mescles EtOH-H₂O. A la funció de reconeixement mencionada s'afegeix la capacitat dels receptors esquaramídics per modificar els equilibris àcid-base d'alguns indicadors d'estructura dianiónica. En una altra aproximació s'aprofita la capacitat d'atenuació de les esquaramides per modular la intensitat del senyal fluorescent del sensor. Ambdós efectes s'han utilitzat per a la determinació quantitativa d'anions.

**DESENVOLUPAMENT DE MÈTODES DE PRECONCENTRACIÓ PER
L'HERBICIDA GLIFOSAT I EL SEU METABOLIT AMPA**

Carolina Rios, Victòria Salvadó, Manuela Hidalgo

Dept. Química, Universitat de Girona, Av. Montilivi s/n, 17071 Girona

El glifosat, N-(fosfonometil) glicina, és un dels herbicides més utilitzats arreu del món degut a la seva baixa toxicitat i al seu ampli espectre d'aplicació. A conseqüència del gran ús que se'n fa és necessari monitoritzar aquest compost i el seu principal metabolit, l'àcid aminometilfosfònic (AMPA) en el medi ambient. S'han descrit diversos mètodes instrumentals basats en cromatografia de gasos (GC) i de líquids (HPLC) essent aquesta darrera l'opció més favorable degut al caràcter polar dels analits. Per assolir nivells de concentració baixos és necessària, però, la preconcentració dels analits.

En aquest treball s'estudien diferents alternatives amb aquest objectiu. S'ha avaluat la tècnica de membrana líquida suportada (SLM) que consisteix en una dissolució orgànica, que conté un portador (en el nostre cas un bescanviador d'anions comercial), impregnada en un suport polimèric microporós que es situa entre dues solucions aquoses: la de càrrega que conté els analits inicialment, i la receptora que rep els analits després del seu transport a través de la membrana. El sistema proporciona bons resultats pel glifosat, però no per l'AMPA que es veu més afectat per la competència d'altres anions presents a la dissolució de càrrega.

Per millorar els resultats s'aplica una tècnica més selectiva, la cromatografia d'afinitat amb ió metàl·lic immobilitzat (IMAC), basada en la interacció entre els analits i un metall (en aquest estudi pal·ladi) immobilitzat a una resina a través d'un grup funcional d'aquesta. En aquest cas s'obté la retenció quantitativa d'ambdós analits i recuperacions superiors al 80 % i el 60 % pel glifosat i per l'AMPA, respectivament.

I finalment una altra opció és l'acoblament de dues columnes de cromatografia líquida. A la primera columna es duu a terme la purificació de la mostra i a la segona columna es produeix la separació dels analits. Amb aquest acoblament es millora la selectivitat (a la segona columna no hi arriben els interferents) i la sensibilitat gràcies a la introducció de volums grans de mostra i es poden disminuir els límits de detecció.

QUIMIOMETRIA DE SEGON ORDRE EN DADES CROMATOGRÀFIQUES.

APLICACIÓ A PICS AMB MOLTA DERIVA DE LÍNIA BASE

Enric Comas, Joan Ferré, F. Xavier Rius
Grup de Quimiometria i Qualimetria. Universitat Rovira i Virgili

Quan la cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) s'empra per determinar analits a concentracions molt baixes (ppb) és habitual preconcentrar la mostra abans de la separació. Quan s'empra extracció en fase sòlida (SPE) per preconcentrar pesticides presents en aigües de riu o residuals, el procés de preconcentració no és selectiu pels analits d'interès i un gran pic degut als àcids húmics i fúlvics apareix a l'inici del cromatograma. Si els pesticides a quantificar són molt polars, coelueixen solapats en aquesta banda i dificulten la seva quantificació amb l'habitual calibratge univariant. Es produeixen errors degut a la incertesa en fixar la base del pic per calcular la seva àrea. A més, hi ha un problema de selectivitat donat que no es possible saber si el pic només conté el pesticida d'interès.

Aquesta situació sovint es pot solventar modificant instrumentalment les condicions de la separació o químicament afegint sulfit sòdic a la mostra, la qual cosa fa que els àcids húmics i fúlvics elueixin de manera més separada. L'efecte del sulfit depèn de la matriu de la mostra i no sempre és efectiu. Una altra solució és descompondre matemàticament el pic mesurat en la contribució deguda a l'analit i altres contribucions. Per a fer això, cal enregistrar l'espectre de l'eluent a cada temps de retenció, de forma que per cada pic analitzat s'obté una taula (una matriu) de respostes. Això es coneix com a dades de segon ordre i els mètodes que permeten quantificar emprant aquestes dades s'anomenen mètodes de calibratge de segon ordre. L'objectiu d'aquest treball és comparar tres mètodes de calibratge de segon ordre, GRAM, ALS i PARAFAC per solucionar el problema de la quantificació en pics que presenten molta deriva. Es mostren, en cada cas, quines són les precaucions que cal tenir en compte per a poder aplicar aquests mètodes de manera rutinària.

**DERIVATS DE POLISACÀRIDS COM A SELECTORS QUIRALS EN LA
SEPARACIÓ D'ENANTIÒMERS PER CROMATOGRÀFIA DE REPARTIMENT
CENTRÍFUG (CPC).**

Eva Pérez Palomar, Cristina Minguillón Llombart

Laboratori de Química Farmacèutica, Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona. Avda.
Diagonal s/n, 08028 Barcelona.

BIOSYNER (IRBB-PCB), Parc Científic de Barcelona. C/ Josep Samitier 1-5, 08028
Barcelona.

En el context de les tècniques preparatives per a la separació d'enantiòmers, la cromatografia en contracorrent (CCC) i les seves variants, com la cromatografia de repartiment centrífug (CPC), representen la possibilitat d'obtenir compostos enantiopurs amb un cost inferior al de la cromatografia líquida preparativa convencional [1]. Tot i així les separacions d'enantiòmers per CCC són encara escasses, probablement degut, entre altres, al camp d'aplicació restringit dels selectors quirals utilitzats [2]. Els derivats de polisacàrids han demostrat la seva àmplia aplicabilitat com a selectors quirals en HPLC [3]. No obstant, la seva solubilitat en diversos dissolvents orgànics és limitada i solen originar dissolucions d'una viscositat considerable. En aquest estudi es pretén adaptar aquests derivats, a fi de modificar la seva solubilitat i el seu repartiment en sistemes bifàsics de tipus orgànic/aquós, per a poder ser utilitzats com a selectors quirals en CPC. La influència d'aquestes modificacions en la capacitat de discriminació quiral, així com l'efecte de la composició i el pH del sistema bifàsic de dissolvents, han estat avaluats en els intents de separació de racèmics de caràcter àcid i bàsic [4]. S'ha aconseguit la resolució dels enantiòmers del pindolol, un fàrmac β -blocador de caràcter bàsic, utilitzant tris(3,5-dimetilfenilcarbamat) de cel.lulosa com a selector quiral.

[1] P. Franco, C. Minguillón, "Techniques in Preparative Chiral Separations" Cap.1 en "Chiral Separation Techniques, a Practical Approach", Ed. G. Subramanian, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

[2] L. Oliveros, C. Minguillón, P. Franco, A. P. Foucault, "Enantioseparations in countercurrent chromatography and centrifugal partition chromatography" Cap 11 en "Countercurrent Chromatography, the Support-free Liquid Stationary Phase", Ed. A. Berthod, Elsevier, Amsterdam, **2002**.

[3] E. Yashima, *J. Chromatogr. A*, **2001**, *906*, 105-125.

[4] E. Pérez, C. Minguillón, Comunicació presentada al "27th Symposium on High Performance Liquid Chromatography and Related Techniques, HPLC 2003". Niça, **2003**.

LA CROMATOLOGRAFIA DE GASOS AMB DETECCIÓ OLFACIMÈTRICA (GCO): UNA EINA IMPRESCINDIBLE EN L'ANÀLISI QUÍMICA DE LES AROMES DELS ALIMENTS

M. Pilar Martí, Montserrat Mestres, Olga Busto i Josep Guasch

Departament de Química Analítica i Química Orgànica (Unitat d'Enologia, CeRTA)

Facultat d'Enologia de Tarragona. Universitat Rovira i Virgili.

Avda. Ramón y Cajal, 70. 43005 Tarragona. e-mail: qaenol@fe.urv.es

Aroma i qualitat són dos paràmetres molt relacionats en gran nombre d'aliments. La cromatografia de gasos és la tècnica més adequada per a l'anàlisi de la mescla de compostos volàtils que conformen l'aroma. No obstant, la informació que s'obté utilitzant detectors convencionals (FID, MSD, etc.) queda incompleta ja que no tots els compostos presents a la fracció volàtil d'un aliment presenten olor.

La cromatografia de gasos amb detecció olfactimètrica (GCO), que té com a particularitat la utilització del nas humà com a detector cromatogràfic, s'ha desenvolupat amb la finalitat d'identificar i caracteritzar els compostos que presenten olor d'aquells que no en presenten i que, per tant, són els que tenen interès a l'hora de caracteritzar l'aroma. A més a més de la identificació dels compostos olorosos, la GCO permet, mitjançant diverses tècniques, obtenir informació de la intensitat aromàtica de cada compost. Una de les més àmpliament utilitzades és l'*Aroma Extract Dilution Analysis* (AEDA) que permet obtenir una estimació de la potència aromàtica de cada compost. No obstant, per a poder determinar la contribució de cada component a l'aroma, cal comparar la concentració en la qual es troba al vi amb el seu llindar de detecció sensorial. El quocient entre aquests dos valors és el que s'anomena valor d'aroma (OAV). Els compostos amb un $OAV > 1$ són els que contribuiran a l'aroma.

En aquest treball es presenta la caracterització de l'aroma d'un vi de la D.O.Q. Priorat de la varietat Garnatxa mitjançant la GCO i utilitzant la microextracció en fase sòlida (SPME) com a tècnica d'extracció de l'aroma. Una vegada determinats els compostos amb més intensitat aromàtica mitjançant la tècnica AEDA, s'ha dut a terme l'anàlisi quantitativa i el càlcul del valor d'aroma per cadascun d'ells per tal d'avaluar la seva contribució a l'aroma del vi estudiat.

SÍNTESI I ESTUDI DE DOS NOUS AGENTS DE SOLVATACIÓ QUIRAL DE LA FAMÍLIA DELS ARILCARBINOL

Miriam Perez, Carla Estivill, Martina Palomino, Pau Nolis, Albert Virgili

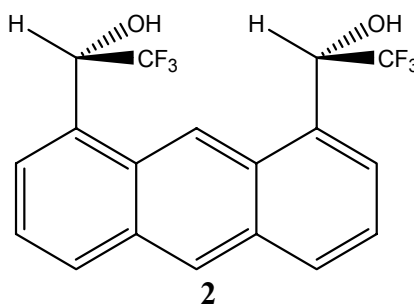
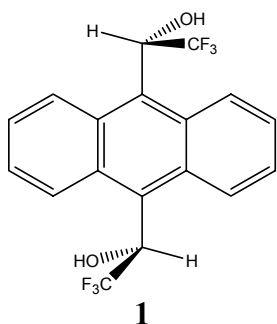
Departament de Química Orgànica, UAB

El nostre grup de recerca desenvolupa la síntesi de nous agents de solvatació quiral (CSAs). Un cop sintetitzats es prossegueix a estudiar-ne l'eficiència mitjançant tècniques de ressonància magnètica nuclear (RMN).

Els CSAs es caracteritzen per ser molècules enantiomèricament pures, capaces d'actuar com a auxiliars quirals, formant complexos diastereomèrics amb els components d'una mescla d'enantiòmers. Mitjançant l'estudi de l'espectre de ^1H RMN d'aquests complexos diastereomèrics podrem avaluar l'excés enantiomèric de la mescla d'estudi, així com l'estructura dels complexos formats.

Recentment en el nostre grup s'ha aconseguit la síntesi enantioselectiva de dos nous CSAs de la família dels arilcarbinols (**1** i **2**). El caràcter bifuncional dona a aquests compostos una gran capacitat associativa. S'ha realitzat un ampli estudi mitjançant RMN i s'ha trobat que el seu comportament com a CSA és molt satisfactori.

- α,α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol (**1**)
- α,α' -bis(trifluorometil)-1,8-antracendimetanol (**2**)



Altres objectius actuals del grup són:

- Estudiar els complexos bimodals dels anteriors amb diversos substractes.
- Sintetitzar enantioselectivament nous CSAs amb la funció amina.
- Desenvolupar nous CSAs macrocíclics amb una cavitat quiral que permeti una major complexació dels enantiòmers, per tant, una major diastereodiferenciació.
- Buscar altres aplicacions d'aquests alcohols, en concret, s'està estudiant la seva capacitat d'actuar com a auxiliar quirals en reaccions de Diels-Alder.

APLICACIÓ DE LA QUIMIOMETRIA ALS PROCESSOS DE PLEGAMENT DE PROTEÏNES MITJANÇANT TÈCNIQUES ESPECTROSCÒPIQUES

Susana Navea Vázquez¹, Anna de Juan Capdevila¹ i Romà Tauler Ferrer²

¹Dept. Química Analítica. Universitat de Barcelona

²IIQAB-CID, CSIC, Espanya

Les proteïnes són biomolècules complexes que només presenten activitat biològica en el seu estat natiu, d'estructura ben determinada. Les proteïnes no es pleguen a l'atzar i hi ha diversos mecanismes postulats per aquest procés:

- a) Conformació desordenada → Conformació nativa
- b) Conformació desordenada → Intermediari → Conformació nativa

El seguiment del plegament de les proteïnes recollint els espectres complets de les solucions d'aquestes biomolècules en el decurs del procés i la posterior anàlisi de les mesures mitjançant mètodes quimiomètrics de resolució de corbes proporcionen una descripció més completa del procés que els mètodes bioquímics tradicionals basats en la deconvolució dels espectres individuals o en el seguiment només d'una longitud d'ona.

Com a models per a provar l'estratègia d'investigació proposada s'han estudiat els processos de desnaturalització amb la temperatura de les proteïnes α -lactoalbúmina, α -apolactoalbúmina i β -lactoglobulina utilitzant diverses tècniques espectroscòpiques com l'UV-visible, la fluorescència, el dicroïsmo circular i l'espectroscòpia d'infraroig. Els resultats obtinguts s'han analitzat mitjançant el mètode de resolució multivariant de corbes per mínims quadrats alternats (MCR-ALS).

MCR-ALS permet l'anàlisi simultània de diversos experiments seguits amb diferents tècniques espectroscòpiques i proporciona els perfils de concentració i els espectres purs de les conformacions presents al llarg del procés. Els perfils de concentració resultats proporcionen informació sobre el mecanisme del procés i l'evolució de cada conformació proteica present. Els espectres resultats ens permeten la identificació i caracterització de cada conformació. Aquest tipus d'informació també s'obté per a conformacions d'intermediaris, que no es poden aïllar experimentalment.

MESURA DE FRICCIÓ AMB MICROSCOPIA DE FORÇA LATERAL (LFM)

Gerard Oncins Marco, Fausto Sanz Carrasco

Centre de Bioelectrònica i Nanobiociència i Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Espanya.

La microscopia de forces atòmiques (AFM) és una eina indispensable en l'estudi dels materials a escala nanomètrica, tant en aire com en líquid. La tècnica mesura les forces que s'estableixen entre la mostra d'estudi i una sonda que l'escaneja.

Dins l'interès creixent en l'estudi de les propietats nanomecàniques dels materials, el nostre grup de recerca estudia la resistència tant a esforços de compressió (nanoindentació)¹ com de tracció (estirament de molècules). La microscopia de forces laterals (LFM) complementa aquesta informació mitjançant el càlcul del coeficient de fricció entre la sonda i la superfície, paràmetre directament relacionat amb les forces d'interacció laterals entre ambdós materials. D'aquesta manera es pot discernir de manera quantitativa quines superfícies mostren més o menys fricció, permetent estudiar el comportament de les forces d'adhesió o de fricció en funció de la temperatura, la humitat i la naturalesa dels materials o capes presents tant en la mostra com en la sonda.

El treball que es presenta fa ús de la LFM per mesurar quantitativament el coeficient de fricció de la mica. L'estudi de la seva evolució en funció de la presència d'una monocapa orgànica en la superfície (fig. 1a) o, en medi líquid, en funció de la força iònica del medi (fig. 1b) anticipa l'establiment de models que expliquin el comportament de la fricció a escala nanomètrica.

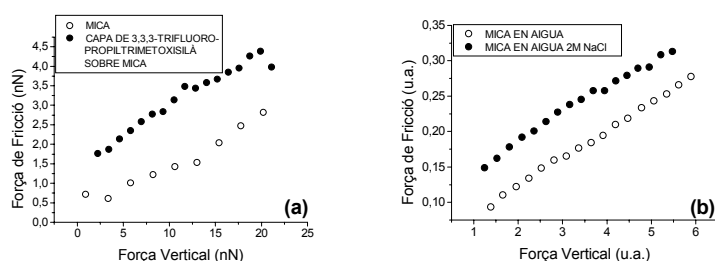


Figura 1. Mesura de la força de fricció envers la força vertical sobre mica: (a) afegint una monocapa autoorganitzada (SAM); (b) en líquid, canviant la força iònica del medi.

[1] J.Fraxedas et al., PNAS, 99 (8), 5228, (2002).