

**EL CULTIU DE CÈL·LULES ANIMALS I LES SEVES
APLICACIONS BIOTECNOLÒGIQUES: UN EXEMPLE
D'APROXIMACIÓ INTEGRADA EN RECERCA MULTIDISCIPLINAR**

Francesc Gòdia

Grup de Recerca en Enginyeria Cel·lular, Tisular i Regenerativa

Departament d'Enginyeria Química

Universitat Autònoma de Barcelona

El cultiu de cèl·lules animals en sistemes *in vitro* i en bioreactors ha esdevingut una tecnologia molt potent per tal de desenvolupar i produir un ampli ventall de molècules complexes, amb aplicacions tant en el camp del diagnòstic com terapèutic en Biomedicina. El desenvolupament de processos basats en aquest tipus de cèl·lules requereix donar resposta a tots aquells aspectes bàsics del seu metabolisme, controlar de forma estricta les condicions a les que les cèl·lules estan exposades al llarg del cultiu, i al mateix temps evitar la generació de condicions adverses que puguin provocar la mort de les cèl·lules, particularment difícil d'evitar en aquest cas, al tractar-se d'un procés genèticament regulat, apoptosis, que la cèl·lula dispara al identificar una àmplia gama de possibles situacions adverses. Tots aquests factors acaben afectant tant la quantitat com la qualitat del producte que hom pot obtenir a partir de la utilització d'aquestes refinades factories cel·lulars.

En aquest desenvolupament s'han de tenir en compte aspectes de l'Enginyeria Bioquímica, de l'Enginyeria Cel·lular i l'Enginyeria Metabòlica, d'una forma integrada. A més, aquesta integració ha d'estar dirigida a la generació de solucions efectives per definir millors productes i millors processos, normalment vinculats a la definició d'estratègies de cultiu que maximitzin la concentració cel·lular al bioreactor, i normalment de la concentració de producte de forma paral·lela. L'anàlisi de fluxes metabòlics, de fisiologia cel·lular, modificació genètica, condicions de cultiu, estratègies d'operació de bioreactors, monitorització, control, etc., tots ells són elements que conformen els blocs que cal combinar en aquest esforç.

**PROPIEDADES DE NANOPARTÍCULAS. CUANDO EL TAMAÑO REALMENTE
IMPORTA**

Luis M. Liz-Marzán

Departamento de Química Física, Universidade de Vigo,
36310, Vigo

En esta charla se pretende dar una visión general de las grandes variaciones que se producen en las propiedades físicas y químicas de muchos materiales cuando el tamaño se reduce hasta la escala de los nanómetros, la cual se relaciona fundamentalmente con el enorme aumento de la relación superficie:volumen, pero en la cual influyen también otros fenómenos. Se dedicará una mayor atención a las propiedades ópticas de nanopartículas de metales y semiconductores, dado que permiten poner de manifiesto distintas fenomenologías (resonancia de plasmones superficiales y efectos cuánticos de tamaño) y al mismo tiempo la gran variación que se puede producir cuando en el mismo material se varía, no sólo el tamaño, sino también la forma de las partículas o incluso el medio en el que se encuentran.

Asimismo, se describirán algunos métodos para la formación de materiales nanoestructurados, así como su caracterización, enfocada a la comprensión de los efectos derivados de interacciones entre partículas, dentro de estos materiales. Se presentarán también ejemplos de aplicaciones que se han propuesto para algunos de los materiales anteriormente discutidos.

**PEPTIDOS SINTÉTICOS PARA EL RECONOCIMIENTO DE SECUENCIAS
ESPECÍFICAS DEL ADN**

José L. Mascareñas
Departamento de Química Orgánica
Universidad de Santiago de Compostela
15782, Santiago de Compostela
gojoselm@usc.es

El genoma contiene la información necesaria para el desarrollo y funcionamiento de un organismo vivo y actúa como almacén de dicha información, que, en su momento, podrá ser transmitida a la descendencia. Sin embargo, para que dicha información sea funcional y pueda convertirse en realidad viva, debe procesarse de forma adecuada en tiempo y espacio. Esta labor la llevan a cabo diferentes tipos de proteínas, entre las que se encuentran los factores de transcripción, que son las proteínas encargadas de inducir o inhibir los procesos de expresión genética.

Los factores de transcripción interaccionan con secuencias específicas del ADN con una gran selectividad y para ello se organizan en distintos tipos de motivos estructurales.

Existe un gran interés en el diseño de moléculas no naturales que de alguna forma puedan emular la afinidad y especificidad de unión al ADN de los factores de transcripción. Este tipo de moléculas serían relevantes no solo desde un punto de vista básico, como sondas para elucidar las bases estructurales del reconocimiento de la doble hélice del ADN, sino también como posibles herramientas terapéuticas o biomédicas. A pesar de que se han realizado progresos notables en la preparación de moléculas relativamente pequeñas capaces de interaccionar con el ADN de forma específica, el diseño y preparación de péptidos miméticos de los factores de transcripción ha experimentado un progreso más lento. En la exposición se discutirán alguno de los esfuerzos de nuestro grupo de investigación dirigidos al diseño de péptidos sintéticos capaces de reproducir las propiedades de reconocimiento de ADN de los factores de transcripción naturales, fundamentalmente de proteínas de tipo bZIP

**REGULACIÓ DINÀMICA INDUÏDA PEL LLIGAND DE LA CONVERSIÓ DE NO
EN ANIÓ NITRAT A LA PROTEÏNA HEMOGLOBINA TRUNCADA-N DE
MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS**

Axel Bidon-Chanal,¹ Marcelo A. Martí,² Alejandro Crespo,² Mario Milani,³ Modesto Orozco,⁴ Martino Bolognesi,³ F. Javier Luque,¹ and Darío A. Estrin²

1 Departament de Fisicoquímica, Facultat de Farmàcia, Univ. de Barcelona, Av. Diagonal 643, 08028, Barcelona, Spain.

2 Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física/ INQUIMAE-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 2, Buenos Aires, C1428EHA, Argentina.

3 Department of Biomolecular Sciences and Biotechnology, and CNR-INFM, Univ. of Milano, Milano, Italy.

4 Departament de Bioquímica i Biologia Molecular, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1, 08028 Barcelona, Spain, Unidad de Modelización Molecular y Bioinformática, Parc Científic de Barcelona, Josep Samitier 1-6, 08028 Barcelona, Spain and Computacional Biology Program. Barcelona Supercomputing Center. Edificio Nexos II. Barcelona 08028. Spain

Mycobacterium tuberculosis, l'agent causant de la tuberculosi en els humans¹, és forçat a entrar en estat de latència per l'òxid nítric produït pels macròfags durant el procés d'infecció². En resposta a l'estrés nitrosatiu, *M. Tuberculosis* ha desenvolupat un mecanisme de defensa mitjançant la forma oxigenada de l'hemoglobina truncada N (trHbN), que converteix l'òxid nítric en un producte inocu, l'anió nitrat, a través d'una reacció d'oxidació^{3,4}. Les estructures cristal·logràfiques de la trHbN mostren la presència d'un sistema de doble canal, que controla la migració de lligands al grup hemo^{5,6,7}, sent aquest el pas limitant de la reacció⁸. Per estudiar aquest sistema s'han dut a terme simulacions de dinàmica molecular per caracteritzar els factors que controlen la difusió de lligands diatòmics a través del sistema de canals apolars. Els resultats obtinguts suggereixen que la migració de O₂ en la *deoxy*-trHbN només pot succeir a través de la branca curta del túnel, i que la formació de l'enllaç entre l'oxigen y el grup hemo dona lloc a fluctuacions conformacionals i dinàmiques que promouen l'entrada de NO a través de la branca llarga del túnel. Es pot especular, doncs, que la trHbN ha desenvolupat un mecanisme de selecció/distinció per a la migració de O₂ i NO al grup hemo basat en un sistema de doble canal per assolir el màxim rendiment en la detoxificació de NO.

**DESENVOLUPAMENT DE MODELS DE QSAR AMB DESCRIPTORS
INDEPENDENTS DE L'ALINEAMENT (GRIND) PER A L'OBTENCIÓ DE NOUS
ANÀLEGS AMB ACTIVITAT BRASSINOESTEROIDE.**

Enric Capdevila¹, Carme Brosa¹, Ismael Zamora²

¹ Secció d'Esteroides, Departament de Química Orgànica i Bioquímica,
Institut Químic de Sarrià (URL)

² Lead Molecular Design, S.L., c/Vallès, 96-102, local 27, 08190, Sant Cugat del Vallès

Els brassinoesteroides (BRs) són fitohormones naturals que ofereixen un interessant potencial en la seva aplicació agrícola per millorar el rendiment i la qualitat de les collites.¹ El principal impediment en el seu ús recau en la seva obtenció, ja sigui per extracció del medi natural com per síntesi.

En l'equip s'han desenvolupat diferents models de QSAR emprant la metodologia GRID² que han permès extreure informació sobre els requisits estructurals necessaris per a que un BR desencadeni activitat biològica. Això ha possibilitat obtenir nous anàlegs brassinoesteroides actius. Els estudis s'han dut a terme de forma indirecta, és a dir, a partir de la comparació de les estructures de diferents lligands, degut a que encara no es disposa de l'estructura cristal·logràfica del receptor dels BRs, el BRI.³

Es presenta l'aplicació de nous models de QSAR desenvolupats fent servir descriptors GRIND,⁴ independents de l'alineament, en la realització d'un *Virtual Screening* sobre biblioteques virtuals de compostos comercials, que permetran obtenir noves estructures no esteroïdals amb potencial activitat promotora del creixement vegetal.

1. Khripach V.A., Zhabinskii V.N., de Groot A.E., *Brassinosteroids: A new class of plant hormones*, Academic Press California (1999)

2. Brosa C., *Structure-activity relationship in Brassinosteroids: Steroidal Plant Hormones* (Sakuray A., Yokota T., Clouse S. Eds) Chap. 9, Springer-Verlag Tokyo (1999)

3. Kinoshita, T., Caño-Delgado, A., Seto, H., Hiranuma, S., Fujioka, S., Yoshida, S., Chory, J., *Nature*, **433**, 167 (2005).

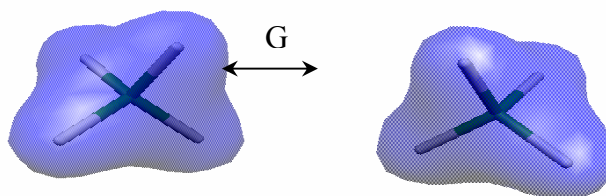
4. Pastor, M., Cruciani, G., McLay, I., Pickett, S., Clementi, S., *J. Med. Chem.*, **43**, 3233 (2000)

MESURES CONTÍNUES DE SIMETRIA ELECTRÒNIQUES: DEFINICIÓ I APLICACIONS

David Casanova^a, Pere Alemany^b and Santiago Alvarez^a

- a) Departament de Química Inorgànica and Centre de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028 Barcelona (Spain)
 b) Departament de Química Física and Centre de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028 Barcelona (Spain)

Les mesures contínues de forma i de simetria (CShM and CSM, respectivament), proposades per Avnir^{1,2,3} i col·laboradors, ens donen una estimació quantitativa de la distància d'una estructura problema a una determinada forma, com per exemple un políedre ideal. El formalisme de les CSM representa una eina de gran utilitat per l'anàlisi i la racionalització d'un conjunt gran d'estructures. La naturalesa, purament geomètrica, de les CSM, les quals es calculen només a partir de les posicions nuclears, presenten alguns inconvenients en els casos en què els efectes estereoquímics estan fortament lligats a factors electrònics. En aquests casos proposem l'ús de les mesures de simetria electròniques⁴ (ECSMs), les quals es basen en l'avaluació de la desviació de la densitat electrònica respecte un cert element de simetria G . En aquesta comunicació es presenten els algorismes bàsics en la determinació de les ECSMs, conjuntament amb alguns exemples d'aplicacions d'aquesta eina.



- (1) Avnir, D.; Katzenelson, O.; Keinan, S.; Pinsky, M.; Pinto, Y.; Salomon, Y.; Zabrodsky Hel-Or, H. In *Concepts in Chemistry: A Contemporary Challenge*; Rouvray, D. H., Ed.; Research Studies Press Ltd.: Taunton, England, 1996.
 (2) Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), *114*, 7843.
 (3) Alvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, (2002), 996-1009.
 (4) Grimme, S. *Chem.Phys.Let.*, *297* (1998), 15-22.

UN MODEL DETERMINISTA PER A LA DESCRIPCIÓ DE L'EFECTE TÚNEL I LES RESSONÀNCIES EN REACCIONS QUÍMIQUES

María F. González^{1,3}, Josep Maria Bofill^{2,3} i Xavier Giménez^{1,3}

(1) Departament de Química Física i (2) Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1. 08028 Barcelona, Espanya.

(2) Centre especial de Recerca en Química Teòrica, Parc Científic de Barcelona, Baldiri Reixac 10-12. 08028 Barcelona, Espanya.

És conegut que la descripció de fenòmens de natura microscòpica xoca sovint amb les dificultats derivades de l'origen probabilístic de la mecànica quàntica. Això és especialment cert en la descripció de l'efecte túnel i les ressonàncies, que ocorren amb molta freqüència en reaccions químiques. Seria desitjable disposar, doncs, d'un model que fos més intuïtiu per tal de explicar aquesta fenomenologia.

En el present treball, utilitzarem la formulació de Bohm de la Mecànica Quàntica a tal efecte. L'eina interpretativa a utilitzar serà el potencial total de Bohm, que correspon a l'addició del potencial clàssic més l'anomenat potencial quàntic, doncs senzills arguments formals mostren que és el veritable potencial que governa el comportament del sistema.

Observant el comportament d'aquest potencial total de Bohm, es mostrarà que l'efecte túnel, el seu procés invers, l'efecte antitúnel i les ressonàncies, es poden descriure mitjançant una imatge que no necessita recórrer al concepte de probabilitat, és a dir, el que denominem un model determinista.

En particular, l'efecte túnel, des del punt de vista del potencial total de Bohm, és conseqüència de barreres de potencial total de Bohm més baixes que les definides pel potencial clàssic; l'efecte antitúnel té lloc, per contra, per barreres més elevades que el potencial total a la mateixa regió.

Finalment, les ressonàncies es mostraran com a conseqüència de les oscil·lacions del potencial total que es generen arran la col·lisió de la molècula amb la barrera de potencial clàssica.

**APLICACIÓ DE LA METODOLOGIA QSPR A SISTEMES MULTICOMPONENTS:
CÀLCUL DE LES CONSTANTS D'ACIDES DE FENOLS EN DIFERENTS
SOLVENTS**

Jesús Jover, Ramón Bosque, Joaquim Sales

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona.

La metodologia Relacions Estructura-Propietat Quantitatives, coneguda per la seva sigla en anglès, QSPR, té com a objectiu principal la predicció de propietats físiques, químiques i biològiques de compostos químics a partir de la seva estructura molecular. Suposa que hi ha una relació directa, lineal o no, entre la propietat a estudiar i un o més descriptors que són representacions numèriques de les característiques estructurals del compost que contenen informació sobre la propietat. Aquesta aproximació ha estat aplicada a l'estimació de moltes magnituds com, per exemple, punts d'ebullició, densitats, tensions superficials, desplaçaments químics, temps de retenció, energies de dissociació, etc. Tots aquests estudis es refereixen a sistemes simples, en el sentit que només s'usen descriptors d'un dels components. En aquesta comunicació s'aplica, per primera vegada, la metodologia QSPR a sistemes multicomponents, amb l'ús simultani de descriptors dels dos elements del sistema. En concret, es presenten els resultats obtinguts en l'estudi dels valors de pK_a d'un conjunt de 94 fenols, que contenen substituents amb característiques electròniques i estèriques molt diferents, en 10 solvents també de naturalesa diversa –4 de pròtics i 6 d'apròtics– amb un total de 276 valors experimentals de pK_a . Els fenols es caracteritzen pels descriptors moleculars habituals, mentre que com a descriptors dels solvents s'han emprat algunes propietats físiques (polaritat, índex de refracció, etc.) i paràmetres de les escales de polaritat dels solvents més conegudes (escales de Kamlet-Taft, Reichardt, Koppel-Palm, etc). El model, deduït per regressió multilínia, conté 7 descriptors –5 dels solvents i 2 dels soluts– i és un bon model tant pel que fa a la seva capacitat predictiva ($R^2=0.933$; $F=735$; $sd= 1.43$) com a la interpretativa, ja que els descriptors permeten d'explicar amb molt bona aproximació, les complexes interaccions – específiques i no específiques– solut/solvent presents en el sistema estudiat.

ESTUDI TEÒRIC DE L'ADSORCIÓ DE TETRATIAFULVALÈ SOBRE LA SUPERFÍCIE (110) DE LA PLATA

Benjamí Martorell Masip, Josep Manel Ricart, Anna Clotet

Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili,

c/ Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona.

El tetratiafulvalè (TTF) és una molècula coneguda per la seva capacitat de donadora de càrrega. El TTF ha estat emprat en la síntesi de milers de sals de transferència de càrrega i de materials moleculars orgànics, des d'aïllants fins a superconductors [1]. El TTF ja ha estat estudiat teòricament en fase gas [2, 3, 4], però no encara adsorbit sobre cap superfície.

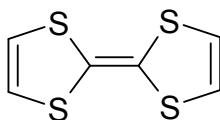


Figura 1. Molècula de TTF.

L'objectiu d'aquest treball és l'estudi teòric de l'adsorció de TTF sobre la superfície (110) de la plata, com un estudi previ a l'aplicació de la tècnica experimental STM-IETS al sistema [5, 6]. Es presentaran els resultats obtinguts respecte l'energia d'adsorció, el lloc i el mode d'adsorció, les freqüències de vibració del TTF (i del TTF totalment deuterat) i l'anàlisi de la interacció entre la superfície i el TTF. Es discutirà l'efecte del recobriment.

¹ T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic Superconductors*. Berlin, Springer (1998).

² C. Katan, *J. Phys. Chem. A* (1999), 103, 1407.

³ R. Pou-Amérgo et al., *J. Phys. Chem. A* (2002), 106, 631.

⁴ R. Liu, X. Zhou, H. Kasmai, *Spectrochimica Acta A* (1997), 53, 1241.

⁵ B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, *Science* (1998), 280, 1732.

⁶ J.I. Pascual et al., *Nature* (2003), 423, 525.

RECONeixEMENT MOLECULAR EN CICLODEXTRINES I [2]ROTAXANS

Javier Pérez Mirón¹, Kepa Koldo Burusco Goñi¹, Miguel de Federico de la Rúa¹,
Jacek Stolarczyk², Carlos Jaime Cardiel¹ i Donald Fitzmaurice²

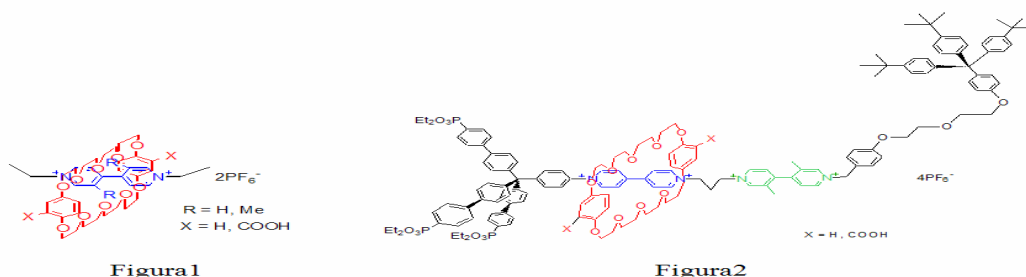
¹Universitat Autònoma de Barcelona; ²University College Dublin

El fenomen d'inclusió, transport assistit de molècules *guest* i de reconeixement molecular són força estudiats en camps com la química, farmàcia, bioquímica i ciències de materials. Aquest fenomen són els que el nostre grup de recerca ha anat estudiant des de fa anys. Els principals sistemes que s'han estudiat són els [2]rotaxans i els basats en ciclodextrines.

Les ciclodextrines són oligòmers cíclics de α -D-(+)-glucopiranosas. Les més habituals són les anomenades α -, β - i γ -CD (6, 7 i 8 unitats de glucopiranosas, respectivament). El nostre grup ha estat fent estudis amb ciclodextrines gegants, dímers de ciclodextrines (carcerands) i ciclodextrines modificades, utilitzant mètodes de mecànica i dinàmica molecular per tal de conèixer la seva capacitat per formar complexos d'inclusió [1].

Els [2]rotaxans són molècules formades per dues unitats independents, mecànicament unides. Una de les unitats és un macrocicle que és entravessat pel seu interior per una cadena que presenta algunes unitats aromàtiques (anomenades estacions) sobre les que es col·loca preferentment el macrocicle. A més, presenten uns grups als extrems de la cadena linial que bloquegen la sortida del macrocicle. A diferència dels [2]rotaxans, els [2]pseudorotaxans, no presenten aquests grups bloquejadors. Els [2]rotaxans presenten propietats interessants que fan que siguin actualment força estudiats en el camp de la nanoquímica.

En aquesta presentació es presentarà l'estudi realitzat sobre dos [2]pseudorotaxans (veure figura1), emprant dinàmica molecular i acetonitril com a solvent [2]. Existeix una bona correlació entre les propietats estructurals i dinàmiques trobades teòricament i les dades experimentals que es disposen. Actualment, s'està realitzant l'estudi dels [2]rotaxans que han estat prèviament caracteritzats estructuralment i funcional (veure figura2) [3-4]. Es volen estudiar, per dinàmica molecular, les propietats estructurals i dinàmiques d'aquests compostos en dissolució per tal de proposar noves estructures que presentin determinades característiques com a rotaxans.



[1] M. Zubiaur, M. De Federico, K. K. Burusco, I. Beá, A. Virgili, F. Sánchez, Carlos Jaime, *J. of Incl. Phenom.*, **2005**, 51, 241-247.

[2] X. Grabuleda, C. Jaime, P.A. Kollman, *J.Comp.Chem.*, **2000**, 21(10), 901-908.

[3] B. Long, K. Nikitin, D. Fitzmaurice, *J.Am.Chem.Soc.*, **2003**, 125(17), 5152-5160.

[4] B. Long, K. Nikitin, D. Fitzmaurice, *J.Am.Chem.Soc.*, **2003**, 125(50), 15490-15498.

**ESTUDI DE L'ACOBLEMENT D'INTERCANVI MAGNÈTIC EN SISTEMES
BINUCLEARS HETEROMETÀL·LICS**

Núria Queralt¹, Coen de Graaf¹ i Rosa Caballol¹

¹Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili,
c/. Marcel·lí Domingo s/n, 43007, Tarragona.

Es mostrarà un ampli ventall d'exemples del càlcul de la constant d'acoblement d'intercanvi magnètic, J , en sistemes ferrimagnètics amb una estructura general Mt^1-X-Mt^2 on els ions metàl·lics paramagnètics (Mt^1 , Mt^2) es troben units per lligands bisbidentats extensos com oxamido, oxamato i oxalato. Els càlculs s'ha efectuat mitjançant dos esquemes computacionals multiconfiguracionals diferents: el mètode CASPT2, que combina el mètode CASSCF amb el càlcul pertorbatiu a segon ordre, i el mètode *Difference Dedicated Configuration Interaction*, DDCI, mètode variacional dissenyat per al càlcul de diferències d'energies, com les constants d'acoblement magnètic, a partir de consideracions pertorbacionals. En la discussió de resultats es mostrarà com CASPT2 reproduïx l'acoblement experimental. A partir de la partició de l'energia CASPT2 establirem les contribucions físiques més importants a l'acoblement. De les poblacions de spin calculades amb DDCI veurem com la millora successiva de la funció d'ona ens permet analitzar les contribucions a la deslocalització de spin. Per últim avaluarem la dependència de l'acoblement magnètic entre dos centres Cu(II)Mn(II) amb l'electronegativitat dels àtoms del lligand pont.

MODELAT I APLICACIÓ DE LIQUIDS IÒNICS

Carlos Rey-Castro, Alexandra Lozano, Lourdes F. Vega*

Molecular Simulation Group, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMAB – CSIC). Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona (Espanya).

<http://www.icmab.es/molsim>; * lvega@icmab.es

Les característiques úniques dels líquids iònics (LIs), en estat líquid a temperatura ambient, i amb pressions de vapor pràcticament nul·les, els fan candidats idonis per a nombroses aplicacions industrials. Representen una nova generació de dissolvents amb propietats que poden “optimitzar-se” mitjançant l’adequada tria de la combinació catió/anió, que poden dissoldre una àmplia varietat de composts orgànics i inorgànics, tant polars com no-polars. Són no inflamables, amb elevada estabilitat tèrmica i posseeixen pressions de vapor negligibles, la qual cosa minimitza les emissions al medi ambient i l’exposició a agents tòxics en l’ambient laboral. Per a l’ús òptim dels esmentats líquids en determinades aplicacions és necessària una correcta caracterització dels mateixos, incloses les propietats estructurals, termodinàmiques i de transport d’aquests compostos i les seves mescles. No obstant, resulta inviable realitzar un estudi sistemàtic de les esmentades propietats a nivell experimental, donada la gran varietat de combinacions anió/catió que permeten obtenir LIs (més de dos mil de coneguts) per la qual cosa les tècniques de modelat molecular es presenten com una alternativa adequada i viable per a obtenir aquestes propietats.

L’objectiu global d’aquesta línia de recerca és avançar en la comprensió dels fenòmens que governen el comportament dels LIs a nivell microscòpic, tot predint-ne les propietats macroscòpiques que se’n derivin. Tal comprensió permetrà els seu ús òptim en determinades aplicacions industrials, amb especial èmfasi en l’extracció i reacció en aquest medi. Els objectius particulars d’aquest projecte són, per una banda, l’obtenció mitjançant eines de modelat molecular de propietats estructurals, termodinàmiques i de transport d’alguns LIs representatius, i per l’altra l’estudi de l’equilibri de fases de LI + fluid supercrític, i la seva relació amb l’estructura particular del LI.

Recerca finançada mitjançant els projectes CTQ2005-00296/PPQ (MEC) i SGR00288 (Generalitat de Catalunya). C. Rey agraeix un contracte postdoctoral I3P del MEC.

**ROL DELS ALUMINOSILICATS EN LA FORMACIÓ DE L'ENLLAÇ PEPTÍDIC.
ESTUDI TEÒRIC DELS MECANISMES**

Albert Rimola, Luis Rodríguez-Santiago, Mariona Sodupe

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona

El Grup d'Estudis Teòrics d'Activació de Biomolècules (GETAB) del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona estudia els efectes induïts en la reactivitat de molècules d'interès biològic deguts a *i)* la interacció de cations metàl·lics, *ii)* la radiació UV i ionitzant, i *iii)* l'adsorció en superfícies de minerals. Dins del grup es poden definir dues grans línies d'investigació. La primera tracta sobre l'activació de nucleobases, nucleòsids i nucleòtids, mentre que la segona línia es focalitza bàsicament en l'activació d'aminoàcids i pèptids. Recentment, un dels estudis que estem realitzant tracta sobre el paper catalític que poden realitzar les superfícies d'aluminosilicats en la reacció de formació de l'enllaç peptídic entre dos aminoàcids. En la present comunicació s'exposaran els resultats obtinguts per mitjà de càlculs químic quàntics en la reacció de condensació entre l'amoníac i la glicina com a model de la formació de l'enllaç peptídic sobre clusters de zeolita, on els suports poden contenir llocs de Lewis (Al^{3+}), llocs de Brønsted (amb el grup Al-OH-Si), o que contenen ambdós llocs. Les barreres d'energia dels diferents mecanismes catalítics seran comparades amb les obtingudes en fase gas (al voltant de 50 kcal/mol) i es mostrarà que en presència d'aigua les barreres disminueixen considerablement, fet que posa de manifest la important activitat catalítica d'aquests suports. Aquest estudi pot ésser important en diversos camps com la química prebiòtica, els sensors, o la proteòmica ja que pot aportar informació útil en el coneixement de la interacció entre molècules biològiques i substrats inorgànics.

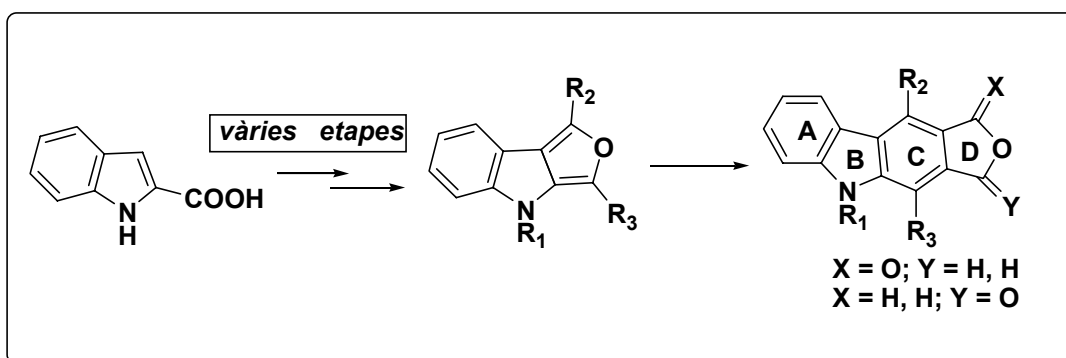
DISSENY I SÍNTESI DE LACTONES TETRACÍCLIQUES POTENCIALMENT ANTITUMORALS

J. Basset, M. Romero, M. D. Pujol*

Laboratori de Química Farmacèutica. Facultat de Farmàcia. Universitat de Barcelona. Av. Diagonal 643. E-08028-Barcelona.

Durant els últims anys, gran part de la investigació encaminada al disseny de fàrmacs antitumorals està dirigida a la obtenció de compostos relacionats amb productes naturals que permetin una teràpia més eficaç que l'actual.¹

Dins l'estudi que el nostre grup està realitzant sobre la preparació de compostos policíclics de naturalesa heterocíclica relacionats amb productes naturals d'activitat antitumoral demostrada,² presentem el disseny i síntesi de nous compostos indòlics que incorporen l'anell de butirolactona, a més a més de substituents alquílics en l'anell C del sistema policíclic.



L'aproximació sintètica a aquests compostos s'ha portat a terme a partir de l'àcid 2-indolcarboxílic mitjançant reaccions d'orto-litiació,³ formació d'un diè intermediari i posterior cicloadició de Diels-Alder. La descripció del procés, junt amb la consideració de la preparació dels compostos intermedis serà objecte de discussió.

Referències

1. Pierson, V.; Pierre, A.; Pommier, Y.; Gros, P. *Cancer Res.* **1998**, *48*, 1404-1409.
2. Romero, M.; Vázquez, M. T.; Pujol, M. D. *Biorganic & Medicinal Chemistry* **2004**, *12*, 949-956
3. Romero, M.; Pujol, M. D. *Synlett*, **2003**, 173-179

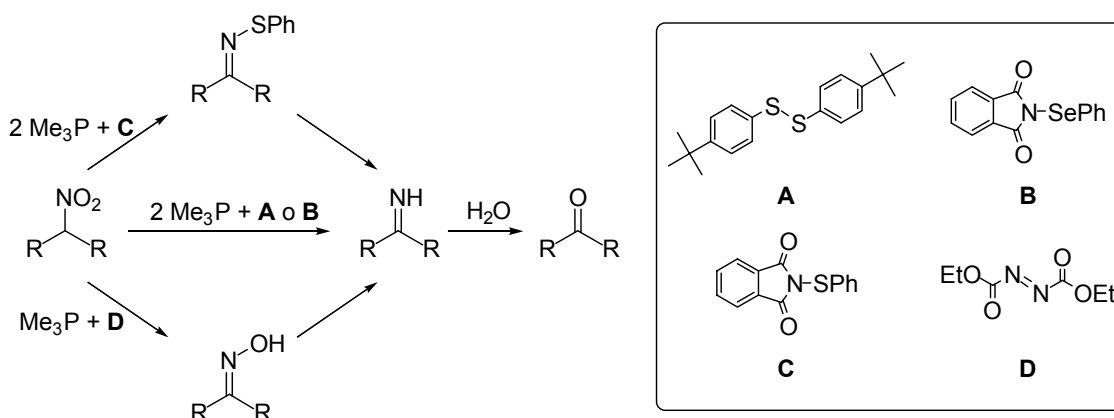
PROCEDIMENTS VERSÀTILS PER A LA TRANSFORMACIÓ DE NITRODERIVATS ALIFÀTICS

Jordi Burés i Jaume Vilarrasa

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

La importància dels grups nitro en síntesi orgànica convencional és indiscutible. Els nitroalcans alifàtics s'utilitzen com a intermedis valuosos tot i que no són gaire presents en productes naturals ni en fàrmacs. De fet, el grup nitro té una gran versatilitat, ja que pot transformar-se en un grapat d'altres grups funcionals. En el nostre grup de treball ja s'havien estudiat algunes d'aquestes conversions.

En la comunicació reportem la utilització de Me_3P amb una sèrie d'agents activants per tal de desoxigenar controladament els grups nitro secundaris. L'estudi del mecanisme de la reacció mitjançant tècniques d'RMN ens ha permès racionalitzar el camí de la reacció i poder-ne aprofitar tot el seu potencial. Amb els coneixements extrets hem variat l'agent activant de la fosfina i el nombre d'equivalents per convertir a voluntat els nitroalcans secundaris en oximes, imines, *N*-sulfenilimines o cetones.



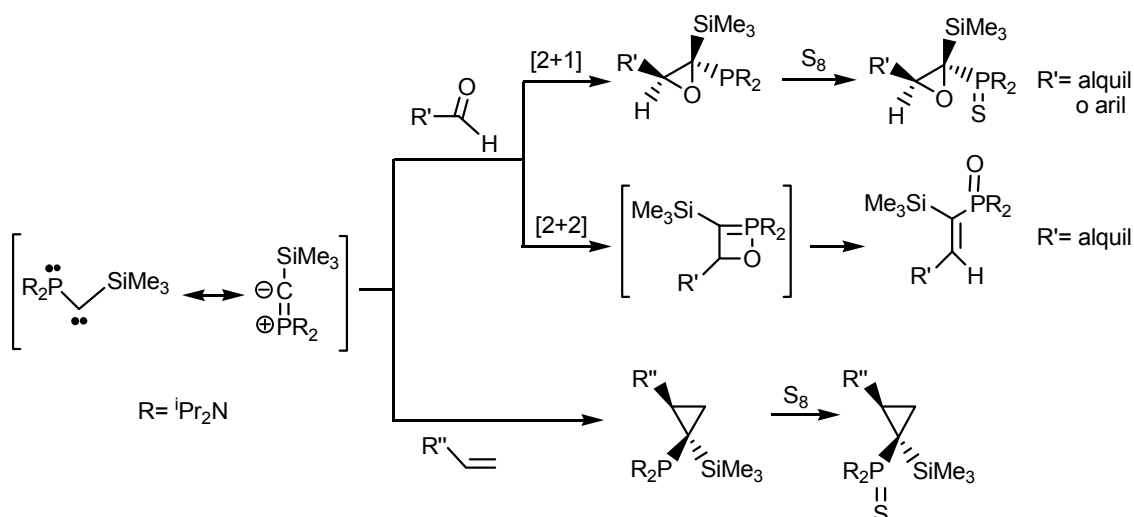
En tots els casos, les condicions de reacció són molt suaus i els mètodes prou robustos per a ésser utilitzats en etapes sintètiques avançades. Cal destacar l'ús del disulfur de bis(4-*tert*-butilfenil) per evitar la formació del pudent tiofenol com a coproducte en la conversió de nitroderivats a cetones, així com l'ús de l'*N*-(feniltio)ftalimida, que ens ha permès descriure el primer mètode de transformació directa de nitroalcans secundaris o cetoximes en *N*-sulfenilimines.

REACCIONS D'ADDICIÓ DE FOSFINODIAZOALCANES I FOSFINOCARBENS A DOBLES ENLLAÇOS C=C i C=O

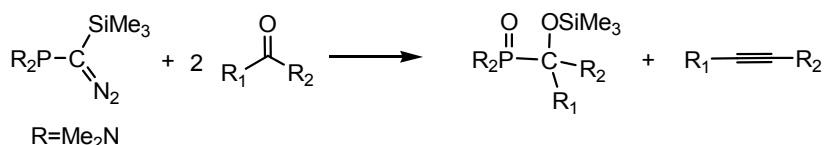
Ana M^a Cazorla, Ona Illa, Vicenç Branchadell i Rosa M^a Ortuño

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 objectiu l'estudi de les reaccions de fosfino(silil)carbens estables amb aldehyds per obtenir epòxids i amb olefines per obtenir ciclopropanos de manera estereoselectiva.



Un altre dels objectius és l'estudi de les reaccions de fosfino(silil)diazoalcanes amb compostos carbonílics per obtenir fosfonamides i compostos acetilènics.



També s'estudia la versió asimètrica d'aquestes reaccions així com les aplicacions sintètiques dels productes obtinguts.

Referències:

- * O.Illa, H.Gornitzka, A.Baceiredo, G.Bertrand, V.Branchadell, R.M.Ortuño. *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 7707.
- * O.Illa, H.Gornitzka, V.Branchadell, A.Baceiredo, G.Bertrand, R.M.Ortuño, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3147.

ALQUENS PIRAMIDALITZATS: INTERMEDIS CAP A LA SÍNTESI DE COMPOSTOS POLICÍCLICS COMPLEXOS.

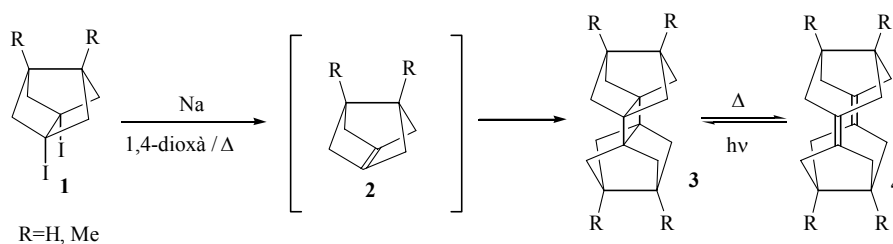
Pelayo Camps*, José A. Fernández, M. Rosa Muñoz, Santiago Vázquez*.

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

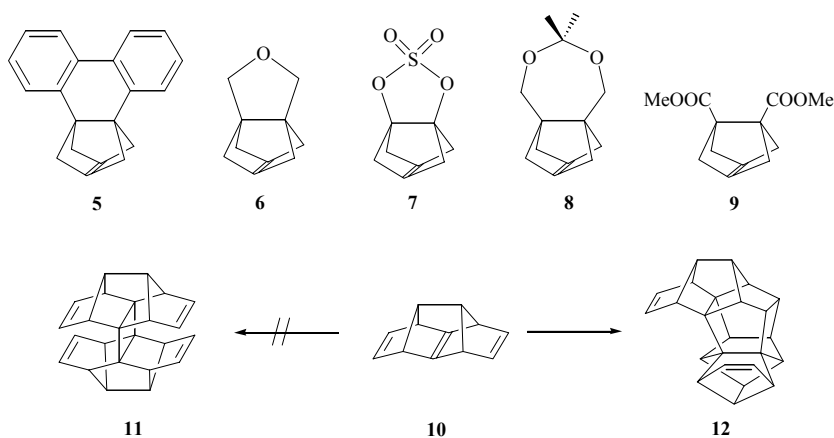
Av. Diagonal 643, Barcelona, 08028, Espanya.

Quan un doble enllaç es troba en posició cap de pont d'una estructura policíclica tensionada, aquest es pot distorsionar piramidalitzant-se mitjançant la rehibridació dels àtoms de carboni implicats.⁷

Els alquens altament piramidalitzats són molt inestables i presenten tota una sèrie de propietats i reactivitat inusuals. Prèviament, en el nostre grup s'havien preparat derivats del triciclo[3.3.0.0^{3,7}]octè que, reaccionen per donar dímers ciclobutànics, els quals experimenten un procés de retrocicloaddició [2+2] conduïnt a dímers diènics.



Per tal d'accedir a compostos policíclics més complexos s'han dut a terme diferents funcionalitzacions de l'esquelet tricíclic.⁸ Cal destacar que en el cas de **10** la dimerització transcorre, sorprenentment, a través d'un procés no concertat [2+2+2+2].⁹



⁷ Vázquez, S.; Camps, P. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5147-5208.

⁸ Camps, P.; Muñoz, M.R.; Vázquez, S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1945-1948.

⁹ Camps, P.; Fernández, J. A.; Vázquez, S.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *Angew. Chem.Int. Ed.* **2003**, *42*, 4049-4051.

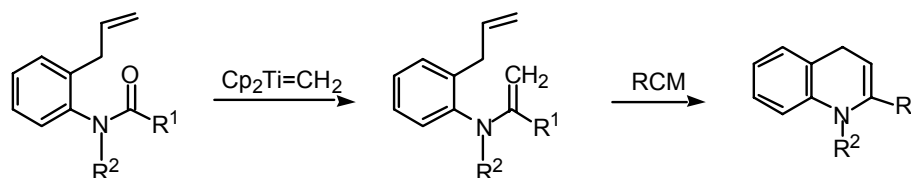
SÍNTESI D'HETEROCICLES NITROGENATS MITJANÇANT UNA SEQÜÈNCIA DE METILENACIÓ D'AMIDES-METÀTESI INTRAMOLECULAR D'ENAMIDES

Davinia García-Díaz, Tomàs Roca i M.-Lluïsa Bennasar

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

Els heterocicles nitrogenats constitueixen importants subestructures presents en una gran diversitat de fàrmacs i productes bioactius. Per tant, el desenvolupament de nous procediments sintètics que permetin un accés comú a diversos heterocicles continua essent objecte d'atenció per part dels químics orgànics sintètics. En aquest context, la reacció de RCM (ring-closing metathesis) s'ha emprat extensivament per a la preparació de sistemes cíclics nitrogenats de cinc o sis baules. No obstant això, existeixen pocs precedents a la literatura on aquesta reacció es du a terme a partir de dobles enllaços connectats directament a l'àtom de nitrogen, és a dir, a partir d'enamines o enamides. En aquesta comunicació s'exposaran els resultats obtinguts en el desenvolupament d'una seqüència sintètica inèdita que implica una reacció de metilenació d'*N*-acilamides mitjançant espècies carbèniques de titani, seguida d'una reacció de RCM de les enamides resultants.

La seqüència s'ha aplicat de manera preliminar a la construcció d'heterocicles nitrogenats senzills fusionats amb l'anell benzènic, com ara indoles, quinolines, isoquinolines i benzoazepines per tal de determinar l'abast i les limitacions del mètode (tipus de substituent sobre l'àtom de nitrogen, tamany de l'anell, etc). A continuació es representa el procés per a la síntesi d'1,4-dihidroquinolines:



SÍNTESI D'ANÀLEGS D'ESFINGOLÍPIDS MITJANÇANT QUÍMICA PARAL·LELA EN DISSOLUCIÓ

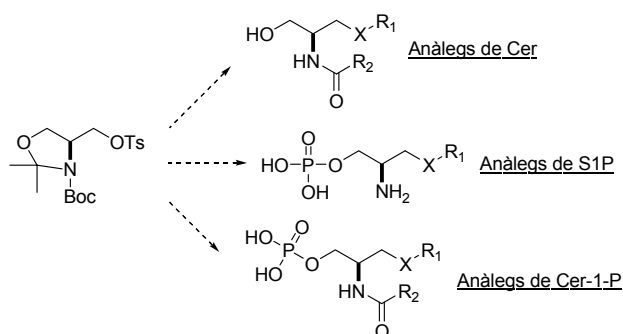
Santiago Grijalvo^{1,2,*}, Rosalía Pascual³, Obdulia Rabal³, Jordi Teixidó³, Antonio Delgado^{1,2}

¹ Universitat de Barcelona, Facultat de Farmàcia, Unitat de Química Terapèutica (Unitat Associada al CSIC), Avgda. Joan XXIII s/n 08028 Barcelona; ² Research Unit on BioActive Molecules (RUBAM), Departament de Química Orgànica Biològica, IIQAB-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona; ³ Grup d'Enginyeria Molecular (Institut Químic de Sarrià), Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08015 Barcelona.

*santiago.grijalvo@lycos.es

Els esfingolípid (SLs) constitueixen una gran família de compostos químics molt singulars pel que fa a les seves propietats i usos, a més presenten un gran interès industrial, químic i biològic. Des d'un punt de vista de la biologia, els SLs es troben implicats en processos de transducció de senyals, de reconeixement cel·lular, i com a receptors i segons missatgers en la cèl·lula.

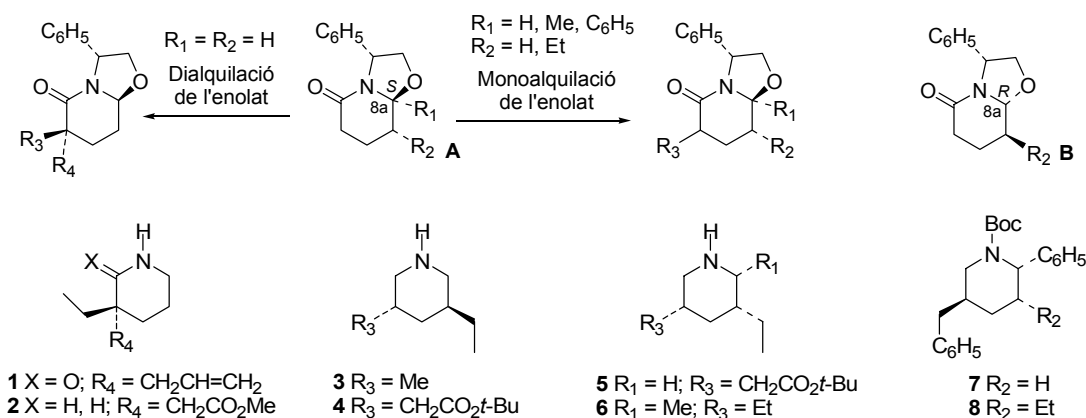
La ceramida (Cer) ocupa una posició central en el metabolisme dels SLs, a més de ser acceptor de carbohidrats, fosforilcolina i fosfat, essent precursor de SLs més complexes. En aquesta comunicació es presenta la síntesi de diferents biblioteques combinatòries d'anàlegs complexes com la ceramida-1-fosfat (Cer-1P) i l'esfingosina-1-fosfat (S1P). La diversitat estructural dels anàlegs presentats en aquesta comunicació van ser seleccionats pel software *Pralins*, desenvolupat pel grup d'Enginyeria Molecular de l'Institut Químic de Sarrià. Un cop coneguts els substituents escollits, es va posar a punt la síntesi. Es va triar el tossilat de l'alcohol de Garner com a producte principal per la síntesi de la resta de las biblioteques combinatòries.



REACCIONS D'ALQUILACIÓ D'ENOLATS DE LACTAMS BICÍCLICS QUIRALS. APLICACIONS A LA SÍNTESI ENANTIOSELECTIVA D'ALCALOIDES.

Mercedes Amat, Carmen Escolano, Oscar Lozano, Núria Llor, Arantxa Gómez-Esqué i Joan Bosch
Laboratori de Química Orgànica. Facultat de Farmàcia. Universitat de Barcelona. Av. Joan XXIII s/n, 08028-Barcelona

El desenvolupament de nous procediments generals que permetin accedir a derivats de la piperidina en forma enantiopura ha suscitat un elevat interès en l'àmbit de la síntesi de compostos nitrogenats bioactius, tant d'origen natural com sintètic, degut a l'elevada freqüència amb què es pot reconèixer l'esmentat heterocicle a la seva estructura. En aquest treball es descriuen els resultats observats en la introducció de substituents a la posició β de l'anell de piperidina mitjançant reaccions d'alquilació de l'enolat de lactams bicíclics senzills (**A** o **B**, $R_1=R_2=H$) o substituïts (**A**, R_1 i/o R_2 =alquil, aril; **B**, R_2 = alquil, aril). A més, s'han portat a terme reaccions de dialquilació de l'enolat de lactams senzills (**A**) amb l'objectiu de generar derivats amb carbonis quaternaris a la posició β de la piperidina.



Els anteriors treballs han permès obtenir piperidines enantiopures amb diversos patrons de substitució. Els compostos **1** i **2** són precursors a la síntesi formal enantioselectiva dels alcaloides (-)-rhazinilam i (+)-eburnamonina. Per altra part, a partir dels derivats **4** i **5** s'han preparat els alcaloides indòlics 20*S*- (+)-20*R*-dihidrocleavamina¹⁰, respectivament.

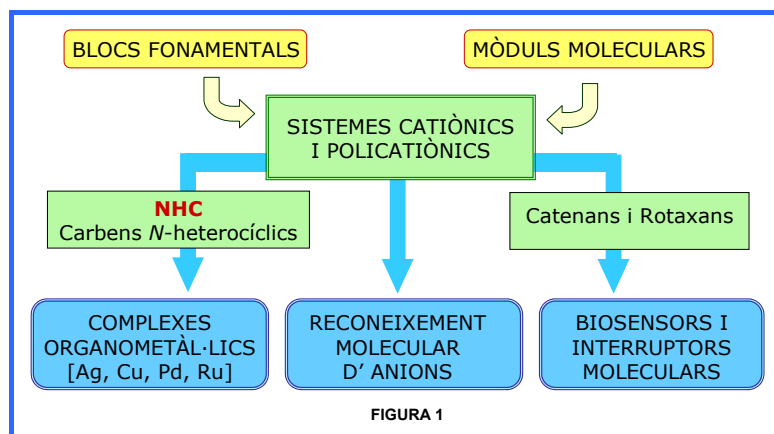
Agraïments: DGICYT (BQU2003-00505) i Generalitat de Catalunya (2001SGR-0084).

¹⁰ Amat, M.; Escolano, C.; Lozano, O.; Llor, N.; Bosch, J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3139.

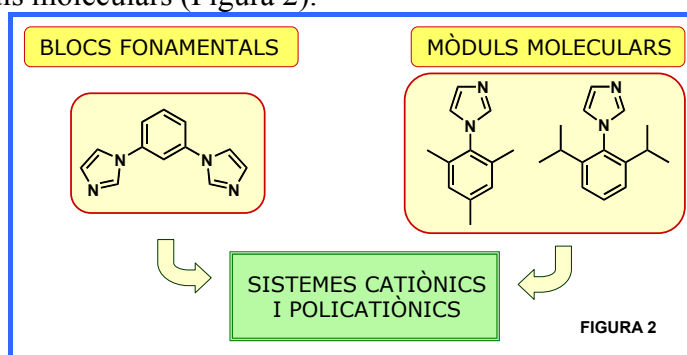
APROXIMACIONS SINTÈTIQUES DE *N*-ARILIMIDAZOLES IMPEDITS ESTÈRICAMENT MITJANÇANT REACCIONS D'ACOBLAMENT CATALITZADES PER COURE

Sandra Rodríguez, Cristina García de Miguel, Immaculada Dinarès i Ermitas Alcalde
Facultat de Farmàcia, Lab. de Química Orgànica. UB. 08028-Barcelona.

Des de fa temps el treball del nostre grup s'ha centrat en l'estudi de la química de sals quaternàries d'azolilazoli, principalment en sals d'imidazoli.^[1,2] En els darrers anys, la recerca s'han dirigit cap el disseny sistemes catiónics i policatiónics amb sals d'imidazoli com a subunitats. L'abast del estudi que es pretén realitzar amb aquests sistemes queda reflectit a la Figura 1.



Per assolir els objectius és bàsic disposar d'un mètode eficient per a la preparació de blocs fonamentals i mòduls moleculars (Figura 2).



Concretament ens proposarem la síntesi de *N*-arilimidazoles impedits estericament mitjançant reaccions d'acoblament catalitzades per coure.^[3]

[1] E.Alcalde, I.Dinarès, L.Pérez-García, *Il Farmaco*, **1996**, 51, 381-393.

[2] E.Alcalde, I.Dinarès, N.Mesquida, L.Pérez-García, *Trends in Heterocyclic Systems*, **2000**, 4, 379-403.

[3] E. Alcalde, I. Dinarès, S. Rodríguez, C. Garcia de Miguel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1637-1643.

Agraïments: El projecte ha estat subvencionat pel MEC (BQU2002-03470) i pel DURSI (G.C.) 01SGR0082. S.R. agraeix a la DGR (G.C.) per la beca FPI.

NOUS COMPLEXOS DE RU(II) AMB LLIGANDS TIOÈTER: GENERACIÓ I CONTROL D'INTERRUPTORS MOLECULARS FOTOINDUÏTS

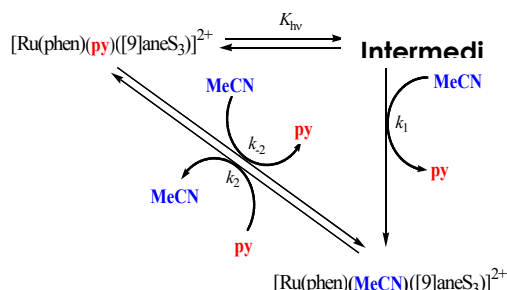
Xavier Sala¹, Montserrat Rodríguez¹, Isabel Romero¹, Antoni Llobet², Gabriel González³,
Manuel Martínez³

¹ Departament de Química, Universitat de Girona, Campus Montilivi, E-17071 Girona

² Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, E-08183
Barcelona

³ Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, E-08028 Barcelona

La demanda incessant de noves tecnologies cada vegada més sofisticades ha encoratjat els científics a desenvolupar vies més eficients d'escriure, emmagatzemar, llegir i transferir informació. El fet que les tècniques que s'utilitzen avui en dia per a aquest propòsit estiguin arribant al seu límit fa necessària l'aparició de nous sistemes per a la manipulació d'enormes quantitats de dades a escala nanomètrica. Així doncs, les màquines a nivell molecular¹¹ poden ser, en un futur no gaire llunyà, una solució efectiva a aquest problema. En aquesta comunicació es presenta la síntesi i caracterització d'una nova família de complexos de Ru(II) que tenen per fórmula $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{L})([9]\text{aneS}_3)]^{2+}$ (phen = 1,10-fenantrolina i L = H₂O, py, MeCN) i l'estudi mecanístic complet de la seva química de substitució.^{12,13} A través de la irradiació lumínica o l'energia tèrmica s'aconsegueix la interconversió reversible entre els complexos Ru-py i Ru-MeCN, generant-se així un interruptor a nivell molecular amb dues posicions estables.



¹¹ (Balzani, V.; Gómez-López, M.; Stoddart, J.F. *Molecular Machines*. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 405-414

¹² Sala, X.; Poater, A.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Parella, T.; Llobet, A.; Santos, M.T.; Solans, X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3, 612-618

¹³ Sala, X.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; González, G.; Martínez, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5403-5409.

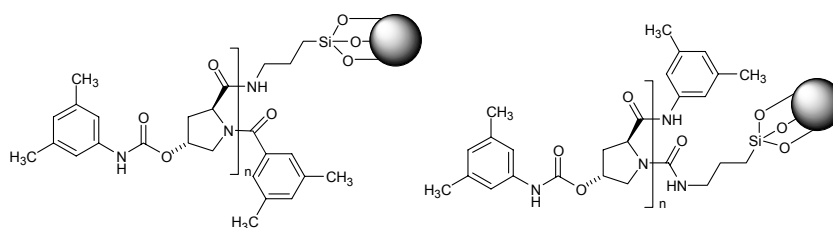
DERIVATS DE POLI-(4*R*)-HIDROXI-L-PROLINA: SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I UTILITZACIÓ COM A SELECTORS QUIRALS

Raquel Sancho, Anna Ma. Pérez, Cristina Minguillón.

Institut de Recerca Biomèdica – Parc Científic de Barcelona (IRB-PCB)

La creixent demanda de compostos enantiomèricament purs ha conduït al desenvolupament de diverses tecnologies estereoselectives de síntesi i separació entre les que la cromatografia líquida ocupa un lloc destacat. En el desenvolupament de materials selectius per a ser utilitzats en aquesta tècnica, l'elecció del selector quiral que es lligarà al suport sòlid es el punt clau. Els derivats de L-prolina s'han utilitzat extensament amb aquesta finalitat. Les particularitats químiques i estructurals d'aquest aminoàcid han proporcionat en ocasions valors elevats d'enantioselectivitat per certs racèmics. No obstant, el camp d'aplicació d'aquests selectores quirals sol ser molt limitat. Contrasta amb aquesta característica, comú a la majoria de selectores quirals de baix pes molecular, l'ampli camp d'aplicació que presenten certs derivats de polisacàrids com els 3,5-dimetilfenilcarbamats de cel·lulosa i amilosa, presents en fases estacionàries que es troben entre les més utilitzades en l'actualitat. Aquesta característica s'atribueix a l'estructura secundària helicoidal que adopten aquests compostos i que promou la presència de diversos microentorns quirals que es repeteixen al llarg de la molècula.

Els poliaminoàcids també adopten conformacions helicoidals. En el cas particular de l'aminoàcid prolina s'han descrit dues conformacions d'aquestes característiques (PPI i PPII) l'estabilitat de les quals es funció de l'entorn. En aquest context hem realitzat la síntesi i caracterització de derivats oligomèrics de prolina l'enantioselectivitat cromatogràfica dels quals, un cop lligats a gel de sílice, s'ha estudiat en comparació amb la d'anàlegs monomèrics. També s'ha estudiat la seva conformació i estan en curs estudis d'associació selector/enantiòmer.



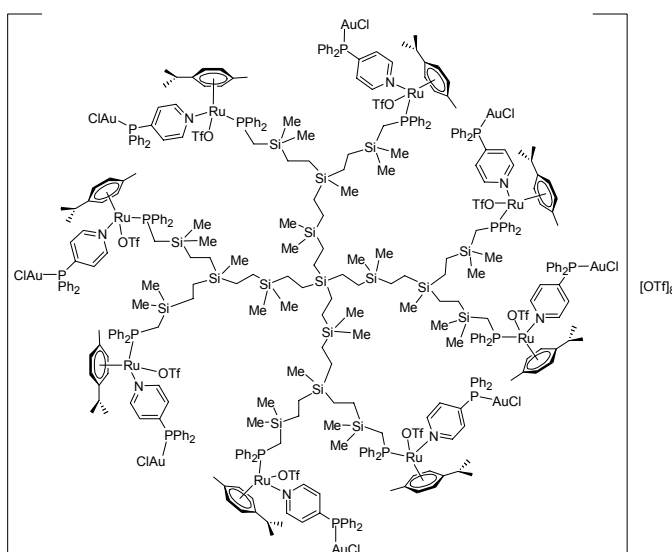
DENDRÍMERS AMB DUES CAPES METÀL·LIQUES

Inma Anguerell, Oriol Rossell, Miquel Seco

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona

La incorporació de fragments organometàl·lics i de metalls de transició als dendrímurs els hi confereix unes característiques específiques i apropiades per al seu ús en camps com la catalisi, la electroquímica i la fotoquímica. La introducció de dos o més metalls diferents pot multiplicar aquests efectes. Per aquest motiu, en els últims temps s'estan desenvolupant nous mètodes de síntesi d'aquests sistemes.

En aquesta comunicació es presenta la síntesi de dendrímurs amb esquelet carbosilà funcionalitzats a la perifèria amb dues capes de metalls. El mètode emprat es basa en la coordinació de fragments de $\text{RuCl}_2(p\text{-cimè})$ a les branques de dendrímurs amb grups fosfina terminals. L'abstracció dels lligands clor del metall, emprant AgCF_3SO_3 , i la incorporació de lligands bifuncionals, com la 4-piridildifenilfosfina, ha permès, en una etapa posterior, introduir un segon centre metàl·lic. Mitjançant aquest procediment s'han sintetitzat sistemes heterobimetàl·lics de Ru/Au, Ru/Pd i Ru/Rh. En la figura se'n mostra un exemple. A més a més, s'ha observat una migració inesperada del clorur unit als metalls perifèrics cap als àtoms interns de ruteni.



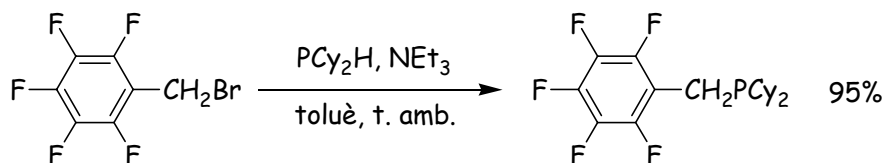
PREPARACIÓ DE FOSFINES AMB SUBSTITUENTS PERHALOGENATS. SÍNTESI DE NOUS METAL·LACICLES

Guillermo Muller, Cristina López

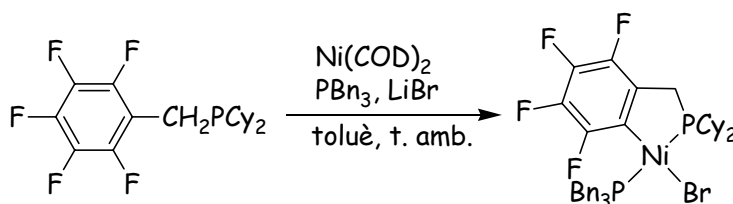
Departament de Química Inorgànica. Facultat de Química. Universitat de Barcelona

L'estudi de l'activació d'enllaços C-F i C-Cl ha esdevingut un camp d'interès creixent. Anteriorment dins el nostre grup de recerca ja s'havia dut a terme la síntesi de metal·lacicles de quatre i cinc baules, que suposava l'activació d'un enllaç C-Cl sobre un àtom de Ni(0) amb les fosfines (*o*-Cl)₆H₄PPh₂ i C₆Cl₅PR₂ (R = Ph, Et) [1, 2]. Amb l'objectiu d'estudiar més a fons el caràcter inert del quelat Ni(P-C) i les possibles aplicacions en catalisi, en aquest treball es comunica la síntesi de noves fosfines amb substituents perhalogenats i dels fosfaniquel·lacicles corresponents.

S'han sintetitzat diferents fosfines, *i. e.* C₆X₅CH₂PR₂ (X = F, Cl; R = Ph, Cy, ^tBu), mitjançant diferents mètodes però partint sempre de C₆X₅CH₂Br, una fosfina secundària i una base.



S'han preparat els corresponents fosfaniquel·lacicles de cinc baules mitjançant una addició oxidant de C-Cl o C-F sobre un precursor de Ni(0), de tipus [NiX(*o*-(C₆X₄)CH₂PR₂)(PBn₃)] i [Ni(*o*-(C₆X₄)CH₂PR₂)(η^3 -(1-metil·lil))]. L'estabilització d'aquests quelats va mostrar una forta dependència de dos factors: els grups R de la fosfina i els altres substituents en el complex de níquel.



[1] Font-Bardía, M; González-Platas, J.; Muller, G.; Panyella, D.; Rocamora, M.; Solans, X. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3075-3084.

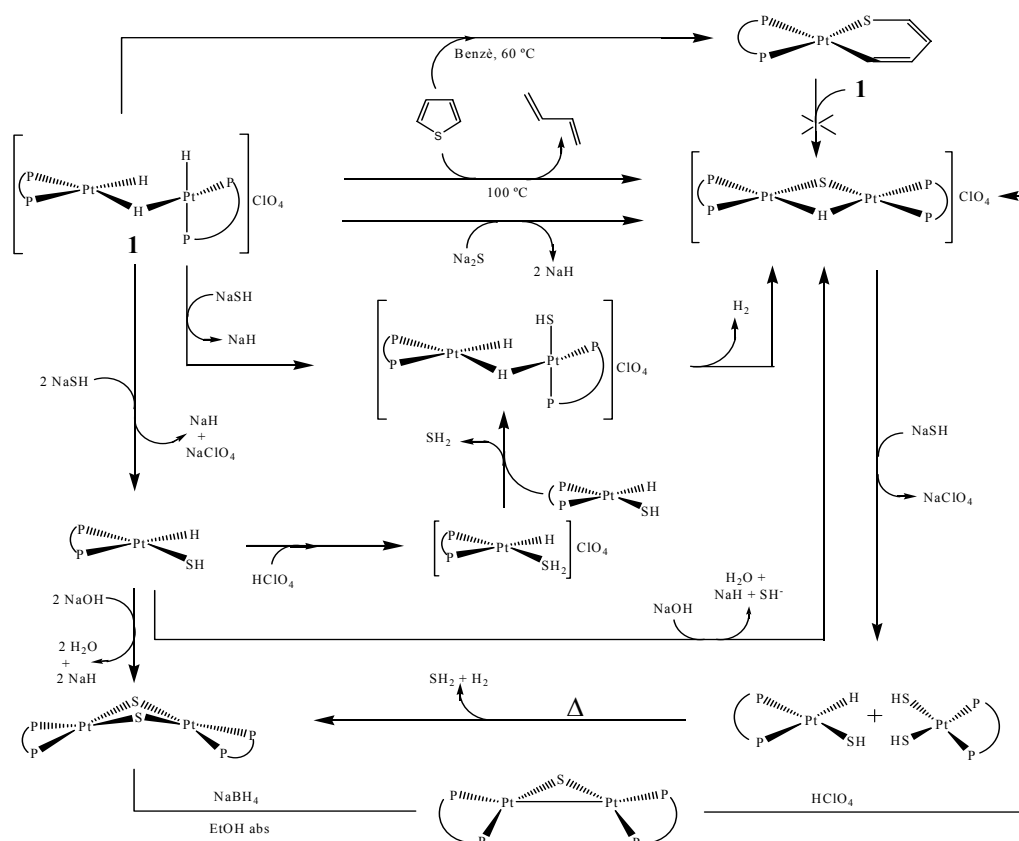
[2] Muller, G.; Panyella, D.; Rocamora, M.; Sales, J.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2959-2965.

GENERACIÓ I INTERCONVERSIÓ DE COMPLEXOS DE PLATÍ QUE CONTENEN ELS FRAGMENTES Pt-H, Pt-SH I Pt-S: PECES CLAU EN EL PROCÉS D'HIDRODESULFURACIÓ DEL PETROLI

E. Novio, P. González-Duarte, A. Lledós, R. Mas-Ballesté

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

Les reaccions de tiofens amb complexos de metalls de transició es consideren un bon model per esbrinar el mecanisme de les reaccions que acompanyen el procés d'hidrodesulfuració (HDS) del petroli en fase heterogènia.¹⁴ En aquest context, els complexos de platí, tenen una rellevància especial.¹⁵ D'acord amb l'esquema següent, partint d'un polihidrur dinuclear de platí(II), s'ha aconseguit l'activació de l'enllaç C-S del tiofè i s'ha analitzat la riquesa de comportament dels complexos de platí que contenen els fragments Pt-H, Pt-SH i Pt-S en funció de les condicions de la reacció.



¹⁴ Angelici, R. J. *Polyhedron*, **1997**, *16*, 3073.

¹⁵ (a) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics*, **1998**, *17*, 3411. (b) García, J. J.; Arévalo A.; Montiel V.; Del Río F.; Quiroz B.; Adams H.; Maitlis P. *Organometallics* **1997**, *16*, 3216-3220. (c) Iretskii, A.; Adams, H.; García, J. J.; Picazo, G.; Maitlis, P. M. *Chem. Commun.* **1998**, 61.

**AEROGELS DE SÍLICE I DE CARBÓ
NANOCOMPOSATS AMB Fe, Ni, Pd o Eu.**

Sandra Martínez,^a Adelina Vallribera,^a Cosmin L. Cotet,^b Mihaela Popovici,^c Laura Martín,^d
Anna Roig,^d Marcial Moreno-Mañas,^a Elies Molins^d and Ulrich Schubert,^e

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

^bFaculty of Chemistry and Chemical Engineering, Babes Bolyai University,
400028 Cluj-Napoca, Romania.

^cInstitute of Chemistry Timisoara of Romanian Academy, 24 Mihay Viteazul Blvd, RO-
300223, Romania.

^dInstitut de Ciència dels Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la UAB, 08193
Cerdanyola, Barcelona.

^eInstitut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060
Vienna, Austria.

Els aerogels són materials amb propietats molt especials degut a l'elevada porositat que presenten. Aprofitant aquesta característica i mitjançant el procés sol-gel s'han preparat diversos aerogels nanocomposats amb Fe, Ni, Pd o Eu. En el cas dels aerogels de sílice els gels s'han preparat a partir d'alcòxids de silici, mentre que en el cas dels aerogels orgànics s'ha utilitzat la polimerització d'un derivat del resorcinol i, a continuació, en els dos casos, els gels obtinguts s'han assecat en condicions supercrítiques. La introducció d'aquests metalls a l'interior de l'aerogel s'ha realitzat a través d'un procés de cogelificació, en el que la síntesi del gel i la del precursor metàl·lic té lloc simultàniament, o d'una impregnació, en la que la introducció del precursor metàl·lic té lloc després de la formació del gel.

A partir d'anàlisis com HRTEM i XRD es comprova com aquests metalls es troben en forma de nanopartícules i, en alguns casos, fins i tot, es produeix la reducció de l'ió metàl·lic.

Aquests aerogels han resultat bons catalitzadors recuperables i reutilitzables en reaccions com l'addició de Michael i la reacció de Mizoroki-Heck.

FORCES D'ATRACCIÓ DÈBILS EN EL REONEIXEMENT LLIGAND-SUBSTRAT. APLICACIÓ A LA REACCIÓ DE PAUSON-KHAND ENANTIOSELECTIVA.

Jordi Solà¹, Antoni Riera¹, Xavier Verdaguer¹, Miguel A. Maestro², ...

¹ Unitat de Recerca en Síntesi Assimètrica (URSA). Parc Científic de Barcelona i

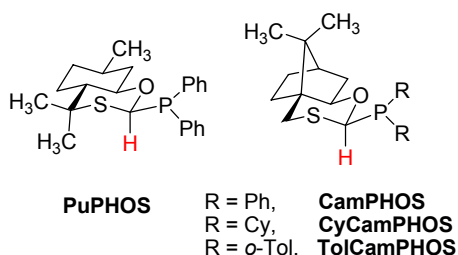
Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona

² Departamento de Química Fundamental, Universidade da Coruña

La presència de ponts d'hidrogen no clàssics del tipus C-H...X és important en diversos camps: formació d'estructures cristal·lines, plegament de les proteïnes i unió de fàrmacs entre d'altres. D'altra banda aquest tipus d'interaccions han estat poc estudiades en el camp de la síntesi asimètrica.

En el present treball s'estudia la interacció estabilitzant per pont d'hidrogen entre grup metí únic, unit a tres heteroàtoms (O, P, S), contingut en l'estructura dels lligands PuPHOS i CamPHOS el qual actua com a donador de pont d'hidrogen. Aquesta atracció dèbil provoca un augment de la diastereoselectivitat en el procés d'intercanvi entre els lligands estudiats i un complex de cobalt amb un grup acceptor de ponts d'hidrogen adequat fins a aconseguir un excés diastereomèric superior, en alguns casos, al 99%. Aquest contacte s'ha estudiat mitjançant anàlisi estructural per Raig X, estudis de ressonància magnètica nuclear de protó (¹H-RMN) i càlculs de mecànica quàntica. Aquests estudis demostren que aquesta interacció es troba en el rang d'enllaços C-H...O=C forts.

Finalment els complexos obtinguts s'han aplicat a la reacció de Pauson-Khand asimètrica per donar lloc als aductes de ciclació corresponents amb uns excessos enantiomèrics de fins al 99%.



SÍNTESI I REACTIVITAT DE NOUS MACROCICLES NITROGENATS POLIINSATURATS

Anna Torrent, Anna Pla-Quintana, Iván González i Anna Roglans* .

Departament de Química, Universitat de Girona

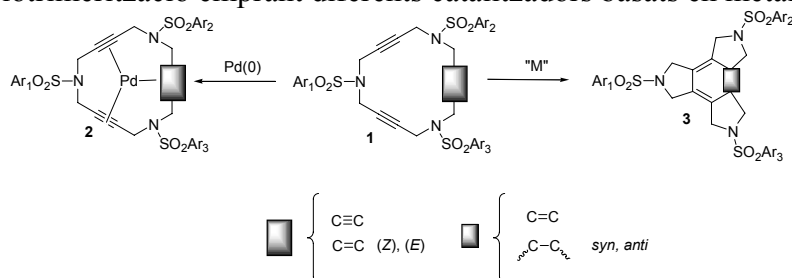
Campus de Montilivi, s/n – 17071 - Girona

Macrocicles nitrogenats que continguin triples i/o dobles enllaços a la seva estructura són poc corrents a la literatura química.¹⁶

L'habilitat que presenten els metalls de transició per coordinar-se a sistemes π -acetilènics és ben coneguda.¹⁷ Malgrat això, molt pocs complexos de Pd(0)-alquí han estat aïllats i caracteritzats.¹⁸

Per altra banda, la reacció de ciclotrimerització d'alquins [2 + 2 + 2] catalitzada per metalls de transició consisteix en un bon mètode per obtenir derivats benzènics polisubstituits en un únic pas de reacció.¹⁹

En el present treball s'han preparat i caracteritzat macrocicles nitrogenats poliinsaturats de quinze membres (**1**), contenint diferents unitats aríliques a la seva estructura. També s'ha estudiat la capacitat complexant d'aquests macrocicles amb pal·ladi (0) i les corresponents reaccions de ciclotrimerització emprant diferents catalitzadors basats en metalls de transició.²⁰



¹⁶ Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J.-M. *Aspects de la Chimie des Composés Macrocycliques*, InterEditions/Éditions du CNRS, Paris, **1991**.

¹⁷ Youngs, W. J.; Tessier, C. A.; Bradshaw, J. D. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3153.

¹⁸ Yamamoto, Y.; Nagata, A.; Nagata, H.; Ando, Y.; Arikawa, Y.; Tatsumi, K.; Itoh, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2469.

¹⁹ (a) Saito, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901. (b) Lautens, M.; Klute, W.; Tam, W. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49.

²⁰ (a) Pla-Quintana, A.; Roglans, A.; Torrent, A.; Moreno-Mañas, M.; Benet-Buchholz, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 2762. (b) Torrent, A.; González, I.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2033.

ADDICIÓ OXIDANT DE SALS DE BISIMIDAZOL A COMPLEXES DE Rh I Ir. GENERACIÓ DE CARBENS N-HETEROCÍCLICS.

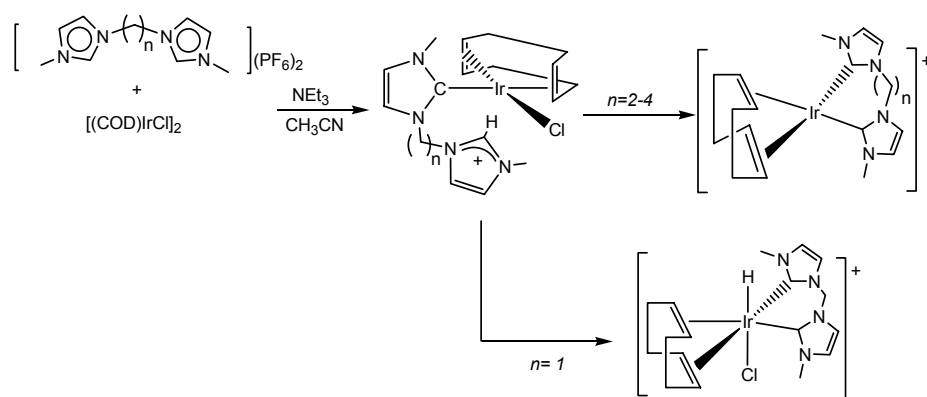
Mónica Viciano¹, Rosa Corberán¹, Eduardo Peris¹, Andrea Rossin², Gregori Ujaque.²

Dpt. Química Inorgànica i Orgànica, Universitat Jaume I, Castelló de la Plana.

Dpt. de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. Bellaterra (Barcelona).

Els carbens N-Heterocíclics (NHCs) derivats de sals d'imidazol ens proporcionen grans possibilitats en la preparació de catalitzadors efectius en catàlisi homogènia²¹.

L'estudi de sals de lligands quelat bisimidazol amb ponts d'unió (CH₂)_n de diferent longitud (n=1-4), ha evidenciat la gran diferència de reactivitat en produir-se la metal·lació a [(COD)RhCl]₂.²²



Recentment, el nostre grup d'investigació ha fet un estudi experimental i teòric amb càlculs DFT de la metal·lació de diverses sals de bisimidazol a [(COD)IrCl]₂ que determina la formació de compostos Ir(I) o Ir(III), analitzant el mecanisme de formació de carbens N-Heterocíclics.

A partir dels resultats obtinguts, proposem els aspectes mecanístics per a la formació d'espècies Ir(I) i Ir(III). El punt clau d'aquest mecanisme es basa en l'addició oxidativa del C2-H de la sal d'imidazol a Ir(I)²³.

²¹ Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2002, 41, 1291-1309.

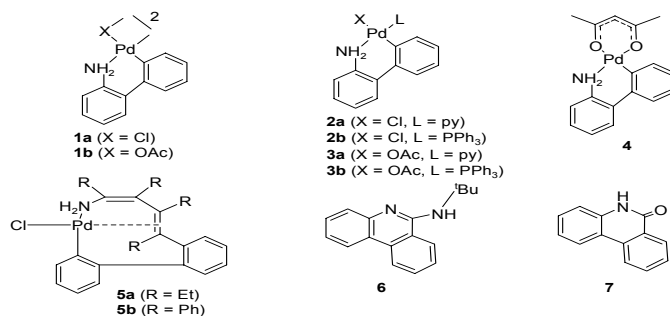
²² Mata, J.A.; Chianese, A.R.; Miecznikowski, J.R.; Poyatos, M.; Peris, E.; Faller, J.W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* 2004, 23, 1253-1263.

²³ Viciano, M.; Mas-Marzá, E.; Poyatos, M.; Sanaú, M.; Crabtree, R. H.; Peris, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 444.

REACTIVITAT DE COMPOSTOS CICLOPAL·LADATS DERIVATS DE LA 2-FENILANILINA

Joan Albert, Margarita Crespo, Lucía D'Andrea, Jaume Granell, Javier Zafrilla
Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647

La química dels compostos ciclometal·lats és una de les àrees més creixents en la química organometàl·lica moderna. L'activació intramolecular d'un enllaç C-H mitjançant un compost de coordinació d'un metall de transició ens proporciona noves rutes per a la síntesi orgànica. Anteriorment, s'ha descrit la síntesi amb rendiments elevats dels compostos $(\mu\text{-X})_2[1\text{-Pd-2-}\{\kappa^2\text{-N,CI-(2'-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{C}_6\text{H}_4]_2$ [X = Cl (**1a**) i X = OAc (**1b**)], així com dels monòmers ciclometal·lats resultants de la reacció amb bases de Lewis com la piridina, trifenilfosfina o acetilacetona, $[\text{Pd}(\text{C,N})\text{X}(\text{L})]$ (**2** i **3**) i $[\text{Pd}(\text{C,N})(\text{acac})]$ (**4**)¹. La reactivitat de l'enllaç $\sigma(\text{Pd-C})$ format permet introduir molècules orgàniques insaturades donant lloc a la formació de nous enllaços C-C². D'aquesta manera, el compost **1a** reacciona amb alquins disubstituïts per formar el compost **5a** en el cas del 3-hexí i el producte **5b** en el cas del difenilacetilè. D'altra banda, el compost **1b** reacciona amb *tert*-butil isocianur per formar el compost **6** i amb monòxid de carboni, donant lloc a la 6-fenantridinona (**7**), producte amb interessants aplicacions terapèutiques³.



¹ Albert, J.; Granell, J.; Zafrilla, J.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 690(2), 422-429. ² Ryabov, A. D. *Synthesis* **1985**, (3), 233-52. ³ Ferraris D.; Ko Y.; Pahutski T.; Ficco R. P.; Serdyuk L.; Alemu C.; Bradford C.; Chiou T.; Hoover R.; Huang S.; Lautar S.; Liang S.; Lin Q.; Lu May X-C; Mooney M.; Morgan L.; Qian Y.; Tran S.; Williams L. R; Wu Qi Yi; Zhang J.; Zou Y.; Kalish V. *Journal of Medicinal Chemistry* **2003**, 46(14), 3138-51

**ANÀLISI DE DEFECTES I MIDA DE PARTÍCULA EN MATERIALS SÒLIDS
MITJANÇANT DIFRACCIÓ DE RAIGS X SOBRE MOSTRES EN POLS**

Montse Casas-Cabanas^{1,2}, Maria Rosa Palacín¹, Juan Rodríguez-Carvajal²

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

(2) Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette
Cedex, França.

La caracterització microestructural dels materials sòlids és de gran importància a l'hora de comprendre llurs propietats físico-químiques, ja que aquestes estan sovint fortament correlacionades amb característiques com ara la mida de partícula o la presència de defectes. Es presenta un estudi comparatiu de dues aproximacions diferents per a l'estudi microestructural de materials poc cristal·lins emprant dades de difracció de raigs X sobre mostres en pols. La primera d'elles fa ús del nou programa FAULTS, que hem desenvolupat especialment per tal de poder quantificar el nombre de defectes d'apil·lament i que model·litza l'eixamplament dels pics degut a la petita mida de partícula amb un tractament isotròpic. La segona aproximació implica l'ús del programa FullProf, el qual considera eixamplaments de caràcter anisotròpic deguts a la petita mida de partícula i calcula els valors promitjos de la mida dels dominis de difracció i la seva morfologia. La validesa i l'aplicabilitat d'ambdues aproximacions es discutirà per comparació amb els resultats derivats d'un estudi alternatiu mitjançant microscopia electrònica de transmissió, prenent com a exemple l'hidròxid de níquel, que s'utilitza com a material d'electrode positiu en les bateries recarregables Ni/Cd, Ni/MH o bé Ni/H₂.

SÍNTESI, CARACTERITZACIÓ I ESTUDI MAGNÈTIC DE COMPOSTOS HETERONUCLEARS DE Cr³⁺ I Ln³⁺ AMB LLIGAND PONT CIANUR.

Marta Estrader¹, Carmen Díaz¹, Joan Ribas¹, Mercè Font², Xavier Solans².

¹ Departament de Química Inorgànica. Universitat de Barcelona¹.

² Departament de Cristal·lografia i mineralogia. Universitat de Barcelona².

En les últimes dues dècades ha augmentat l'estudi dels sistemes 3d-4f en el camp del magnetisme molecular degut que els ions lantànids paramagnètics presenten anisotropia magnètica. Aquesta anisotropia és necessària per tal que existeixi un ordenament magnètic en el material, però al mateix temps dificulta el seu estudi magnètic.

La reacció de [Cr(CN)₆]³⁻, Ln(NO₃)₃·nH₂O i 2,2'-bipiridina com a lligand bloquejant de l'ió Ln³⁺, dóna lloc a la formació de dos tipus de compostos monodimensionals de fórmula: *trans*-[Cr(CN)₄(μ-(CN)₂)Ln(H₂O)₃(bpy)₂]_n·4nH₂O·3,5nbpy (Ln³⁺=La, Ce, Pr) (Figura1) i *trans*-[Cr(CN)₄(μ-(CN)₂)Ln(H₂O)₄(bpy)]_n·3,5nH₂O·1,5nbpy (Ln³⁺=Nd-Lu)

(Figura2). Prèviament en el grup en utilitzar [Co(CN)₆]³⁻, diamagnètic, enlloc de [Cr(CN)₆]³⁻ es van obtenir els compostos anàlegs al segon tipus quan Ln³⁺=Eu-Lu. Aquesta isoestructuralitat permet fer una aproximació de la naturalesa de l'acoblament magnètic entre els ions Cr³⁺ i Ln³⁺. El compost Sm³⁺-Cr³⁺ presenta feble ordre magnètic per sota de 2 K (Figures 3 i 4).

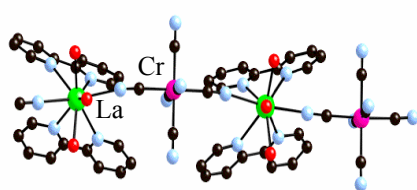


Figura 1

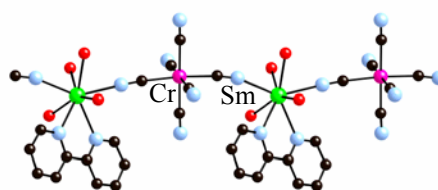


Figura 2

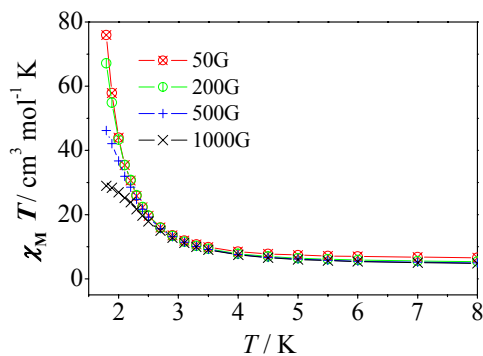


Figura 3

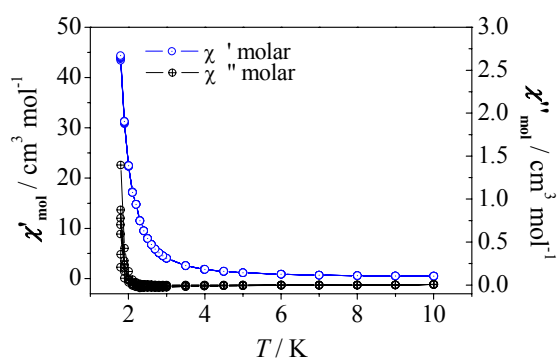


Figura 4

SÍNTESI ELECTROQUÍMICA DE *NANOWIRES*

Aleix G. Güell, Fausto Sanz

Departament de Química Física i CREBEC, Universitat de Barcelona, c. Martí i Franquès 1,
08028, Barcelona, Espanya

Les nanoestructures, definides com a estructures amb almenys una dimensió de l'ordre de nanòmetres, tenen un important creixement i interès en el món de la ciència i tecnologia per les seves especials i interessants propietats que difereixen del seu comportament en dimensions macroscòpiques. Podem trobar nanopartícules (0D), nanocables o *nanowires* (1D), o complexes arquitectures com xarxes 2D o 3D. Existeixen diverses metodologies per a la obtenció de nanoestructures 1D entre les quals presentem el mètode electroquímic de síntesi de *nanowires*, basat en l'ús dels esglaons de superfícies conductores com a plantilla o guia.

El mètode de “decoració d'esglaons de superfícies” consisteix en tres etapes: **activació** de la superfície o llocs de creixement, **nucleació** i **creixement**. A part de ser un mètode senzill, permet l'obtenció de nanowires d'un ampli rang de materials metàl·lics, òxids metàl·lics i semiconductors, i de gran longitud (més de 100 μm) impensables per als altres mètodes d'obtenció de nanoestructures 1D.

S'obtenen amb aquest mètode *nanowires* d'Au (per aplicacions en sensors biològics), Ag (per sensors de gasos), òxids de metalls (ZnO per a fotoconductivitat), i al·leacions (ZnSe, en aplicacions en electrònica).

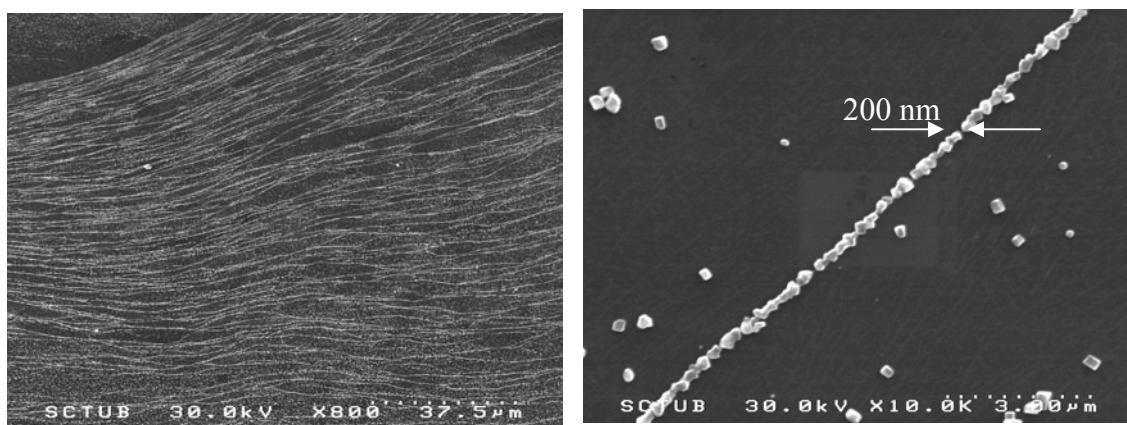


Figura: Nanowires de Cu

PREPARACIÓ DE CAPES PRIMES SUPERCONDUCTORES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ A PARTIR DE SOLUCIONS METAL·LORGÀNIQUES.

Anna Llordés¹, Susagna Ricart¹, Xavier Obradors¹, Teresa Puig¹, Neus Romà¹,
Alberto Pomar¹

¹Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC). Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra.

En el nostre grup de recerca s'estudia el cuprat superconductor d'alta temperatura crítica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), el qual té com característica important la capacitat de transportar corrent elèctric sota l'acció d'elevats camps magnètics, fent possible la seva aplicació en el camp de la biomedicina i en el transport d'energia.

La producció de cintes superconductores de segona generació mitjançant la tècnica de deposició de solució química (CSD) ha esdevingut molt prometedora i competitiva degut al seu baix cost en comparació amb les tècniques físiques utilitzades fins ara. L'obtenció de capes primes epitaxials de YBCO es duu a terme mitjançant un procés de descomposició metal·lorgànica a partir de trifluoroacetats metàl·lics (TFA-MOD). En el nostre laboratori s'ha optimitzat el procés d'obtenció d'aquests trifluoroacetats reduint dràsticament la presència d'aigua en la solució de partida, millorant així les propietats superconductores del material. A més, controlant la viscositat de la solució precursora mitjançant l'addició de polímers, s'ha augmentat el gruix de la capa final. Ambdues optimitzacions condueixen a capes primes amb altes densitats de corrent crític (comparables a les obtingudes amb els denominats mètodes físics; $J_c \approx 4\text{-}5 \text{ MA/cm}^2$ a 77K).

Per altra banda, per tal de mantenir aquestes propietats a elevats camps magnètics cal ancorar els vòrtex mitjançant defectes no superconductores de mida nanomètrica. Això s'ha aconseguit ja, mitjançant mètodes físics (PLD), però el seu inconvenient és l'elevat cost de producció. L'objectiu final del present treball és, doncs, nanoestructurar la capa d'YBCO amb nanopartícules no superconductores utilitzant tècniques de deposició química.

FILS MOLECULARS ORGÀNICS. EFECTE DE LA SEVA LONGITUD EN EL PROCÉS DE TRANSFERÈNCIA ELECTRÒNICA INTRAMOLECULAR.

Vega Lloveras Monserrat¹, José Vidal Gancedo¹, Jean François Nierengarten², Jaume Veciana Miró¹ i Concepció Rovira Angulo¹.

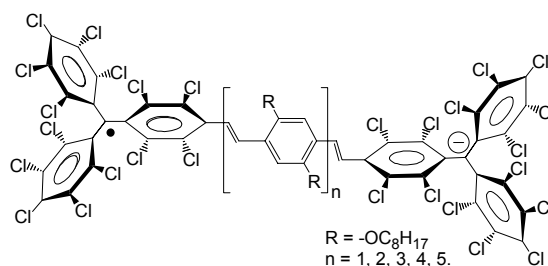
¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC). Campus de la UAB, Bellaterra.

² Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Strasbourg, France.

Un dels reptes de l'electrònica molecular és dissenyar i produir *fils moleculars* (fils conductors constituïts per una sola molècula). Una manera d'estudiar la conducció elèctrica a través d'un fil molecular és induir una *transferència electrònica intramolecular, TEI*. La importància d'aquests sistemes recau en la seva possible utilització en circuits integrats moleculars i en els avantatges tècnics que se'n poden derivar (miniaturització, velocitats de treball més elevades, ...) i des d'un punt de vista més teòric, per a poder entendre els paràmetres que governen la velocitat d'una TEI. Les *espècies de valència mixta*, en les quals es pot induir una TEI mitjançant un estímul òptic o tèrmic són idònies per a realitzar aquests estudis.

La nostra aproximació és utilitzar els radicals policlorotrifenilmetils (PTM), que presenten una gran estabilitat química i tèrmica, són espècies electroactives i els seus corresponents anions derivats són molt estables.

Hem sintetitzat molècules amb dues unitats de PTM unides pel mateix tipus de pont (oligo-*p*-divinilbenzens) però amb una longitud creixent (veure figura), per a poder estudiar en les seves corresponents espècies de valència mixta anions-radicals l'efecte de la distància en la velocitat de la TEI.



RECOBRIMENTS CERÀMICS TERNARIS D'ALTES PRESTACIONS DIPOSITATS MITJANÇANT FBR-CVD

L. López¹, C. Colominas¹, J. Abellà², F. Montalà³

¹Grup d'Enginyeria de Materials, GEMAT-IQS, Via Augusta 390, Barcelona 08017

²Laboratori de Mètodes Electromètrics, IQS, Via Augusta 390, Barcelona 08017

³Tratamientos Térmicos Carreras, Pol. Industrial Can Rosés, Rubí, Barcelona 08191

Els acers són àmpliament utilitzats en la vida quotidiana. Per a determinades aplicacions específiques com eines de tall o motors és necessari, però, millorar algunes propietats com la duresa, la resistència a l'oxidació a alta temperatura o en metalls fosos. Una de les possibilitats per millorar les seves característiques sense perdre les bones propietats estructurals dels acers és dipositar recobriments de gruixos de l'ordre de micres.

Els recobriments metàl·lics (Cr, Al o Ti, entre d'altres) o els ceràmics binaris basats en aquests metalls, com el nitrur de crom (CrN) o el nitrur de titani (TiN), s'han utilitzat extensament. Actualment s'estan estudiant recobriments ceràmics d'última generació amb dos o més metalls per tal de proporcionar encara millors propietats als acers. Alguns exemples d'això són la incorporació d'un segon metall al TiN a través de la substitució gradual dels àtoms de Ti de la cel·la cúbica del TiN per tal d'obtenir la ceràmica ternària $Ti_{1-x}M_xN$ (M=Al, Zr, Cr, etc.). Concretament els recobriments ceràmics avançats basats en capes de nitrurs de titani i alumini ($Ti_{1-x}Al_xN$) milloren la duresa i la resistència a la corrosió dels acers fins a uns 800°C i representen clarament una millora respecte el TiN. Un altre exemple d'ús industrial són les capes de nitrur de crom i alumini ($Cr_{1-x}Al_xN$) que presenten una resistència a la corrosió a temperatures encara més elevades i es basen en la incorporació de l'alumini en el CrN.

Al GEMAT-IQS es treballa en la deposició de recobriments ceràmics ternaris per la tècnica de la deposició química desde la fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) a pressió atmosfèrica en reactors de llit fluïditzat (*Fluidized Bed Reactor*, FBR). Aquest mètode té alguns avantatges sobre els processos CVD convencionals, com el d'evitar treballar amb sistemes de buit. En el present treball s'exposen els resultats obtinguts fins ara en la deposició i caracterització de capes de (Ti,Al)N per FBR-CVD.

**POLÍMERS CONDUCTORS BASATS EN BIIMIDAZOLE PER A MEMBRANES
POLIMÈRIQUES INTERCANVIADORES DE PROTONS EN CEL·LES DE
COMBUSTIBLE**

M. C. Ortega^{1,2}, J. I. Borrel², S. Nonell², J. Teixido², J. Riera¹

¹Grup ACES - Control Avançat de Sistemes d'Energia-, Institut de Robòtica i Informàtica Industrial (IRI), Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

²Grup d'Enginyeria Molecular (GEM), Institut Químic de Sarrià (IQS), Universitat Ramon Llull, Barcelona.

Un dels problemes que més preocupa actualment és el canvi climàtic associat, principalment, a l'emissió de gasos que provoquen l'efecte hivernacle com són el CO₂, el CH₄ i el N₂O, resultat de la contaminació pel consum de combustibles fòssils (actualment el 80% de la producció de l'energia mundial és extreta a partir d'aquests).

Una alternativa a les tecnologies convencionals (basades en combustibles fòssils) és l'ús de cel·les de combustible, que són molt eficients i ecològiques, ja que aquestes cel·les són dispositius electroquímics que converteixen l'energia d'una reacció química directament en energia elèctrica. La cel·la de combustible està constituïda bàsicament per un ànode, un càtode i un electròlit. L'electròlit pot ser una membrana intercanviadora d'ions entre ànode i càtode i constitueix una de les parts crítiques de la cel·la de combustible, ja que ha de presentar una alta conductivitat i una alta estabilitat tèrmica i mecànica.

La química de polímers conductors ha estat aplicada els últims anys a l'elaboració de membranes per a cel·les de combustible, com són el nafió i els polímers basats en polibenzimidazoles, oferint excel·lents propietats mecàniques però presentant alguns desavantatges. Dins d'aquests polímers conductors es pot citar que el nafió, per exemple, ha de treballar a baixes temperatures perquè aquestes membranes són molt sensibles a la humitat i són fràgils al ressecar-se. D'aquesta manera el desenvolupament de nous materials polimèrics intercanviadors de protons constitueix una oportunitat d'investigació.

El present treball consisteix en la síntesi i caracterització dels polímers conductors basats en el biimidazole. Aquests polímers són bons candidats com a polímers conductors degut a que contenen una proporció més elevada d'anells d'imidazole respecte als polibenzimidazoles a la cadena polimèrica i és esperable que presentin una major conductivitat protònica.

MICROONES: UNA SOLUCIÓ AL PROBLEMA MEDIAMBIENTAL DEL CAUTXÚ?

Berta Vega¹; Stanis Lincoln¹; Núria Agulló¹; *Salvador Borrós*¹

¹Grup d'Enginyeria de Materials (GEMAT), Institut Químic de Sarrià (IQS), Universitat
Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona

Avui en dia l'acumulació de pneumàtics representa un dels problemes mediambientals més importants relacionats amb el cautxú. Només a la Unió Europea s'estima un volum total acumulat de 3 bilions de pneumàtics. Aquestes deixalles contenen metalls pesats com el zenc i d'altres compostos orgànics, que amb el pas del temps, poden difondre i filtrar-se en el sòl, entrant així en el cicle de la vida. Actualment no existeix cap procés de reciclatge, sinó processos de reutilització que obtenen un material de baixa qualitat, susceptible de ser revulcanitzat per usos secundaris, però que no serveix per fer nous pneumàtics. La fita roman en el desenvolupament de processos de reciclatge reals, que facin possible el procés de devulcanització, és a dir, la reversió del procés de vulcanització. Mentre aquest objectiu no sigui assolit, la modificació de les formulacions de cautxús per reduir la toxicitat dels pneumàtics, sense empitjorar les seves propietats, pot esdevenir una solució parcial a aquesta problemàtica.

El present treball es planteja aquests dos objectius i utilitza com a eina les microones com a font d'energia alternativa a la calor convencional. Aquest tipus de radiació és coneguda per ser selectiva, eficaç i per aconseguir augments extraordinaris en les velocitats i rendiments dels processos. D'una banda i degut a la manca d'informació, s'ha estudiat la influència de les microones en els mecanismes dels processos de vulcanització i devulcanització. L'estudi mecanístic s'ha realitzat treballant amb escualè com a compost model de vulcanització de cautxú natural (*Model Compound Vulcanization*). L'evolució dels accelerants, el grau i la velocitat de reticulació i el procés de reversió s'han determinat utilitzant HPLC-UV, HPLC-MS, HPSEC i MALDI-TOF. D'altra banda, s'ha estudiat la possibilitat de substituir totalment o parcial l'òxid de zenc (ZnO) com a activador de la reacció, per a reduir l'impacte mediambiental de les deixalles de pneumàtics.

EXPRESIO DE LA TRANSGLUTAMINASA DE *Zea mays* AMB *E. coli*

Patricia Carvajal¹, Daniel Balasch¹, Enrique Villalobos², Alexandre Campos², José M^a Torné²,
Mireya Santos² i Eduard Barberà¹

¹ Institut Químic de Sarrià (IQS), Universitat Ramon Llull

² Institut de Biologia Molecular de Barcelona. Consorci CSIC-IRTA.

Les transglutaminases (TGases E.C. 2.3.2.13) són una família d'enzims intracel·lulars i extracel·lulars que catalitzen modificacions post-traduccionals calci-dependents de proteïnes mitjançant enllaços èpsilon-(gamma-glutamil) i la conjugació covalent de poliamines a proteïnes. Les TGases es troben àmpliament distribuïdes en bacteris, animals i plantes. Aquests enzims varen ésser detectats per primera vegada en animals, en els quals realitzen modificacions estructurals de proteïnes (Folk, 1980). La investigació de TGases en vegetals esta menys desenvolupada que en els sistemes animals. L'activitat tipus TGasa en plantes va ésser observada per primera vegada en pèsol (Ícekson & Apelbaum, 1987) i en meristemes apicals d'*Helianthus tuberosus* (Serafini-Fracassini *et al.*, 1988). El nostre grup aïllà per primera vegada en blat de moro dos clons de cDNA (TGZ15 y TGZ21), expressant una TGasa activa localitzada en cloroplasts (Villalobos *et al.*, 2004; Torné, *et al.*, PCT, 2002). En el present treball, es presenta la subclonació de 4 seqüències de transglutaminasa de blat de moro (TGZ) en el vector de expressió pET28 (Novagen). A fi d'estudiar l'expressió i la solubilitat d'una de les proteïnes (TGZ4p) a petita escala, es varen utilitzar cèl·lules de *E. coli* BL21 (DE3). La major part de la proteïna recombinant es va trobar localitzada en els cossos d'inclusió. S'ha trobat un medi sintètic (M9+glucosa) per a produir la proteïna a baix cost, així com la cinètica de creixement de las cèl·lules de *E. coli* en modalitat *batch* i, parcialment, en modalitat *fed batch*. Concloem que la purificació sota condicions desnaturalitzants en sistema FPLC es el procediment mes adequat per a obtenir proteïna relativament pura i en major quantitat. Durant l'estudi de renaturalització, i emprant una sèrie de tampons, varem seleccionar una combinació que permet recuperar la funcionalitat de l'enzim. Addicionalment, varem obtenir un anticòs específic contra la proteïna TGZ4p que s'utilitza per a l'immunolocalització subcel·lular d'aquesta proteïna en cèl·lules de *E. coli*.

DETERMINACIÓ DE VOLÀTILS DE PLANTA HOSTE I AVALUACIÓ DE LA SEVA ACTIVITAT ELECTROFISIOLÒGICA SOBRE *Cydia pomonella*.

Daniel Casado, César Gemeno, Jesús Avilla i Magí Riba

Centre UdL-IRTA de R+D, Avda. Alcalde Rovira Roure, 191, 25198, Lleida

La carpocapsa, *Cydia pomonella* (L.), és la plaga més important de la pomera a nivell mundial, així com una plaga de gran importància en altres conreus fruiters, com la perera i la noguera. Les larves neonates d'aquesta espècie s'introdueixen en el fruit on s'alimenten fins a completar el seu desenvolupament. Aquest comportament ha fet que tradicionalment s'hagi controlat la plaga amb l'aplicació intensiva d'insecticides, que ha generat problemes ambientals i de resistència als insecticides.

L'aparició d'aquests problemes fa necessari el desenvolupament de tècniques de control alternatives, que sovint requereixen la utilització d'atraients. És ben sabut que els insectes fitòfags fan servir els compostos emesos pels seus hostes a fi i efecte de localitzar-los per alimentar-se'n o pondre-hi ous. Així la investigació de les emissions de volàtils per part de la pomera i altres hostes de *C. pomonella* hauria de conduir al descobriment d'atraients d'aquest insecte.

En aquest treball s'han estudiat les emissions de compostos volàtils de la pomera i la noguera, i l'activitat electrofisiològica que aquests generen en l'antena d'adults de *C. pomonella*. Per dur a terme el treball es van realitzar col·leccions de volàtils en camp mitjançant una tècnica de *dynamic head-space*, que després es van analitzar per Cromatografia de Gasos-Espectrometria de Masses (GC-MS) per identificar el compostos presents en elles, i per Cromatografia de Gasos-Electroantendeteció (GC-EAD) per detectar quins compostos eren detectats per l'antena de l'insecte. Paral·lelament es van realitzar assajos d'Electroantenoграфия (EAG) amb productes sintètics per comparar la resposta de mascles i femelles.

S'han identificat diversos compostos que són detectats per l'antena de *C. pomonella*, molts dels quals són comuns a les dues espècies hoste i que són bons candidats a actuar com a atraients de l'insecte.

MODELITZACIÓ I SÍNTESI DE MACROCICLES PER AL REONEIXEMENT QUIRAL DE PÈPTIDS

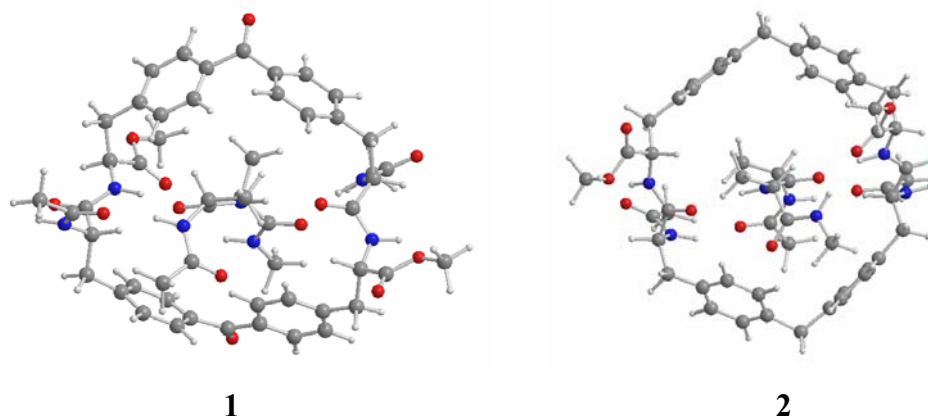
Pau Ballester¹, Ana M. Castilla,² A. Costa, P. M. Deyà,² D. Quiñonero,² A. Frontera²

¹ ICREA i Institut Català per a la Investigació Química (ICIQ), Av. Països Catalans 16,
Campus Universitari, Tarragona

² Departament de Química, Universitat de les Illes Balears, Crta. De Valldemossa km 7,5,
07122 Palma de Mallorca

En un intent de comprendre el fenomen del reconeixement molecular s'han dedicat molts esforços en intentar crear molècules que tinguin capacitat per interaccionar amb aminoàcids, pèptids i proteïnes. En el nostre laboratori hem dissenyat i sintetitzat un parell de receptors que creiem que seran capaços d'efectuar un reconeixement quiral de pèptids i aminoàcids.

El disseny del receptor s'inspira en l'estructura de full plegat β (pel patró d'enllaços hidrogen i l'exposició de cadenes laterals), un motiu estructural omnipresent a les proteïnes. S'han fet estudis de modelització molecular a nivell DFT (density functional theory) emprant l'aproximació *multipole accelerated resolution of the identity* (MARIJ-BP86) i una base triple- ξ (TZVP). Les geometries dels complexos optimitzats es mostren a la figura següent.



Els receptors estan formats per les dues cadenes peptídiques exteriors de les tres que formen el full plegat β paral·lel (1) i antiparal·lel (2). Les cadenes estan separades per espaiadors rígids d'estructura diarilcetònica (1) o diarilmetilènica (2).

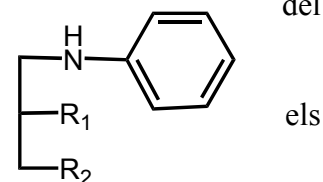
NOVES APORTACIONS EN LES INVESTIGACIONS SOBRE LA SÍNDROME DE L'OLI DE COLZA

Jordi Escabrós¹, Anna Martínez¹, Anna Morató¹, Àngel Messeguer¹

¹ Departament de Química Orgànica Biològica, IIQAB-CSIC¹

Les malalties de transmissió alimentària, especialment les que posen en perill la vida, incideixen en un dels requisits bàsics per a la salut i el benestar de les persones: la necessitat d'aliments innocus i exempts de contaminació. Aquestes tipus de malalties han estat presents durant tota la història i en la societat actual han esdevingut, en alguns casos, un problema de salut pública. El principal factor que ha contribuït a aquesta problemàtica és la globalització, la qual fa possible que de forma ràpida i extensa les intoxicacions alimentàries puguin afectar la població.

La síndrome de l'oli tòxic (SOT) que va aparèixer repentinament a Espanya l'any 1981 va afectar a més de 20.000 persones i va provocar més de 400 morts. Estudis epidemiològics i d'anàlisi química d'olis relacionats amb la SOT van relacionar la malaltia amb el consum d'oli de colza desnaturalitzat amb anilina, refinat il·legalment, barrejat amb altres olis i venut com a comestible. Tot i que 25 anys més tard es continua sense identificar els veritables agents causants de la intoxicació, es coneix que les **anilides** dels àcids grassos són bons biomarcadors de l'oli adulterat i que els derivats acilats **3-(fenilamino)propan-1,2-diol (PAP)** ho són de l'oli tòxic. Per aquest motiu, aquests darrers composts han estat senyalats com principals sospitosos d'haver causat la intoxicació i així es justifica l'interès que ha desvetllat el seu estudi en els últims anys.



dPAP: R₁, R₂ = OCOR
PAP: R₁ = R₂ = OH

En aquesta comunicació es presentaran les contribucions del nostre grup a l'entorn del desenvolupament i estudi de la formació d'anilides i de derivats del PAP durant el procés de desodorització de l'oli de colza contaminat amb anilina, així com de les interconversions que hi tenen lloc. D'altra part, es discutiran els resultats més recents sobre la biotransformació i el metabolisme dels derivats del PAP tant *in vitro* com *in vivo* i la seva potencial significació toxicològica.

SÍNTESI I VALIDACIÓ D'UN RADIOTRAÇADOR PER A RECEPTORS BENZODIAZEPÍNICS PERIFÈRICS: ^{11}C -PK11195

Vanessa Gómez Vallejo¹, José Ignacio Borrell Bilbao², Santi Rojas Codina³, Abraham Martín Muñoz³, Anna M. Planas Obradors³, Juan Domingo Gispert López¹, Olga Millán Portillo¹, Jordi Llop Roig¹

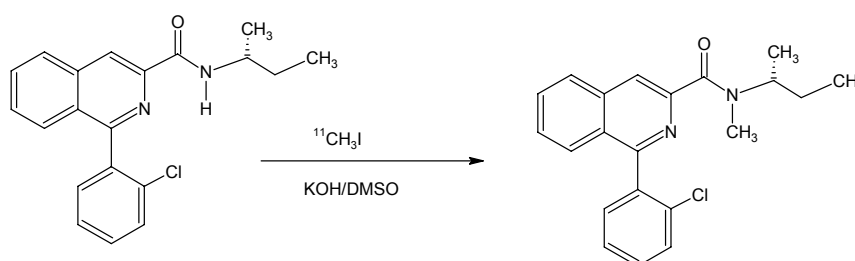
¹ Institut d'Alta Tecnologia-Parc de Recerca Biomèdica de Barcelona (IAT-PRBB)

² Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià (IQS), Universitat Ramon Llull

³ Institut d'Investigacions Biomèdiques de Barcelona (IIBB)-CSIC, Institut d'Investigacions Biomèdiques August Pi i Sunyer (IDIBAPS)

La imatge molecular es defineix com el conjunt de modalitats d'imatge biomèdica que permeten detectar *in vivo* i no invasivament, a nivell cel·lular i molecular, processos biològics normals o patològics en éssers humans i animals d'experimentació. Una d'aquestes tècniques és la Tomografia per Emissió de Positrons (PET), a la qual s'utilitzen radiotraçadors marcats amb isòtops emissors de positrons (β^+) (per exemple ^{11}C), que s'injecten en quantitat de traça i, per tant, no produeixen efectes farmacodinàmics.

La síntesi de ^{11}C -PK11195 (marcador directe de l'activació de la microglia cerebral i indirecte de la presència de processos inflamatoris associats a patologies neurodegeneratives) s'ha dut a terme mitjançant la metilació del compost (1-(2-clorofenil)-N-(1-metilpropil))-isoquinolina-3-carboxamida amb ^{11}C - CH_3I . La reacció es realitza en presència d'una base i utilitzant DMSO com a dissolvent.



El radiotraçador s'ha validat en un model de rata amb isquèmia cerebral provocada per l'oclusió transitòria de l'artèria cerebral mitja. La realització d'estudis a diferents temps ha permès observar un augment en la captació específica del radiotraçador en l'hemisferi afectat en relació a l'hemisferi contralateral a partir del moment en que té lloc la reacció microglial i la infiltració de macròfags al teixit isquèmic.

**ESTUDI DELS EQUILIBRIS DE CANVI CONFORMACIONAL D'ÀCIDS
NUCLEICS I OLIGONUCLEÒTIDS MITJANÇANT TÈCNiques
ESPECTROSCÒPIQUES I QUIMIOMÈTRIQUES**

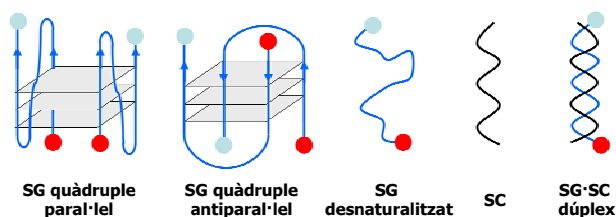
Joaquim Jaumot¹, Romà Tauler², Raimundo Gargallo¹

Grup de Quimiometria, Dept. de Química Analítica, Universitat de Barcelona

Grup de Quimiometria Ambiental, Dept. de Química Ambiental, IIQAB-CSIC

Els telòmers es troben als extrems físics dels cromosomes i consisteixen en fragments d'ADN en les quals es repeteix la seqüència d(T₂AG₃). La major part d'aquests telòmers presenta una estructura de doble hèlix però en la regió on hi ha abundància de bases de guanina s'observa la formació d'estructures quàdruples. Les hèlixs quàdruples poden presentar diferents estructures en funció del nombre de cadenes d'ADN que hi participen, de la temperatura o de la força iònica. A més, aquestes regions d'ADN riques en guanina poden formar estructures de doble hèlix si es troba present en el medi una cadena complementària rica en citosines.

Aquesta comunicació presenta l'estudi de la competició entre estructures de doble hèlix i quàdruples formades per les seqüències 5'-TAG-GGT-TAG-GGT-3' (SG) y 5'-ACC-CTA-ACC-CTA-3' (SC) que es mostren a la figura. Per tal d'aconseguir aquest objectiu, s'han realitzat experiments de desnaturalització amb ambdues seqüències i amb mescles de les mateixes, fent servir tècniques espectroscòpiques d'absorció molecular, de fluorescència



molecular i de dicroisme circular. En el cas de les mesures de fluorescència molecular s'ha utilitzat la tecnologia basada en els anomenats fanals moleculars que enllacen

de forma covalent un fluoròfor i un inhibidor de fluorescència a la seqüència SG. L'anàlisi de les dades espectromètriques s'ha dut a terme mitjançant el mètode de Resolució Multivariant de Corbes per Mínims Quadrats Alternats (*Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares, MCR-ALS*). Aquest estudi ha permès la determinació dels perfils de concentració de les diferents estructures presents en cadascun dels experiments de fusió realitzats, així com dels seus espectres d'absorció, fluorescència i dicroisme circular.

NOVES OXIDOREDUCTASES FUNGIQUES

Mireia Oromi Farrus^{1,2}, Albert Macia Villaverde³, Merce Torres Grifo³, Ramon Canela Garayoa^{1,2}

¹ Departament de Química, Universitat de Lleida, 25198-Lleida¹

² UdL-IRTA Centre R+D, 25198-Lleida²

³Departament de Tecnologia dels Aliments, Universitat de Lleida, 25198-Lleida³

A la natura hi ha una gran varietat d'oxidoreductases capaces de catalitzar transformacions quirals. Aquestes formen part de les rutes metabòliques de molts microorganismes. Entre aquests tipus d'enzims es troben les denominades Baeyer-Villiger (BVMOs) monooxigenases i les dehidrogenases [1].

D'un *screening* realitzat amb 154 soques fúngiques aïllades de diferents espècies vegetals recol·lectades al pre-Pirineu Lleidatà, dues, una soca de *R. oryzae* i la soca 29-D, van presentar important activitat reductasa. Conseqüentment es va estudiar la capacitat reductora, rendiment i estereoselectivitat, de les cel·lules en creixement de les 2 soques fúngiques davant diverses cetones i diones comercials lineals i cíclics.

R. oryzae va transformar completament totes les cetones lineals estudiades. No obstant, totes no van ser reduïdes al seu corresponent alcohol. Segons la longitud de la cadena, el fong va presentar diferents rendiments i estereoselectivitats.

R. oryzae no va transformar completament les cetones cíclics estudiades. Les ciclohexanones amb un metil van ser altament reduïdes diastereoselectivament, excepte la cetona amb el metil a la posició 2.

La soca fúngica 29D va presentar un comportament similar a la soca *R. oryzae* per a les cetones estudiades.

Posteriorment es va estudiar el comportament de *R. oryzae* davant diferents diones lineals y cíclics comercials. El fong va transformar completament les diones lineals i cíclics estudiades, però no sempre amb la corresponent formació del diol o hidroxialcohol i amb diferent estereoselectivitat segons la diona.

[1] Nakamura, K.; Yamanaka, R.; Matsuda, T.; Harada, T.2003. Tetrahedron:Asymmetry, 14, 2659-2681

APLICACIÓ DE PÈPTIDS SINTÈTICS AL DISSENY DE NOUS BIOSENSORS AMB UTILITAT PER A LA DIAGNOSI DE LA INFECCIÓ PEL VIRUS DE L'HEPATITIS

G

Teresa Pérez¹, M^a José Gómara¹, Guadalupe Ercilla², Isabel Haro¹

¹ Departament de Química de Pèptids i Proteïnes, IIQAB-CSIC, Barcelona

² Servei d'Immunologia, ICII-IDIBAPS, Hospital Clínic, Barcelona

El virus de l'Hepatitis G (GBV-C/VHG) és un virus de tipus ARN que pertany a la família Flaviviridae. Aquest virus es troba present en donants de sang asimptomàtics amb nivells normals d'ALT i es transmet per via sanguínia. La seva prevalença, basada en la positivitat de l'ARN, en la població general és del 1-2%, tot i que es troba augmentada en persones exposades a productes sanguinis. No està clar el significat clínic ni el curs natural de la infecció per GBV-C/VHG tot i que recentment s'ha observat que la infecció per aquest virus redueix la mortalitat en pacients infectats amb el virus de la immunodeficiència humana (VIH)¹ raó per la qual seria interessant trobar una eina que permetés diagnosticar de manera fàcil i ràpida la infecció per GBV-C/VHG.

Els pèptids sintètics s'estan utilitzant des de fa temps en sistemes de diagnòstic per diferents malalties. Tan mateix, una de les principals desavantatges d'aquests pèptids lineals que representen epítops B és que són dèbilment reconeguts pels anticossos. Donat això, existeix una tendència a utilitzar construccions més complexes, que inclouen pèptids ramificats o cíclics, amb la finalitat de millorar tant la sensibilitat com l'especificitat dels assaigs.

En aquest treball s'han dissenyat i sintetitzat en fase sòlida construccions ramificades i cícliques que contenen possibles epítops de GBV-C/VHG per ésser utilitzades en el desenvolupament d'un sistema de diagnòstic basat en pèptids sintètics². D'aquestes construccions, i de les corresponents seqüències lineals precursors, s'ha estudiat la seva capacitat antigènica mitjançant un assaig immunoenzimàtic utilitzant diferents grups de sèrums humans.

1. Berzsenyi MD, Bowden, DS, and Roberts, SK. *J Clin. Virol.*, 2005, 33: 257-266.
2. Perez T, Ercilla, G, Chan, WC, and Haro, I. *J Pept. Sci.*, 2005 (in press).

APLICACIÓ DE LA QUÍMICA ORGÀNICA CLÀSSICA EN L'OBTENCIÓ DE BIOMOLÈCULES. LA REACCIÓ DE DIELS-ALDER COM A MÈTODE DE CONJUGACIÓ ENTRE PÈPTIDS I OLIGONUCLEÒTIDS.

Daniel Pulido, Samuel Ortega, Vicente Marchán, Anna Grandas.

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

La capacitat que tenen els oligonucleòtids de reconèixer seqüències complementàries d'ADN a través d'enllaços d'hidrogen específics fa possible la seva utilització terapèutica en el control de l'expressió gènica. Al llarg dels anys, els químics han treballat en la preparació d'anàlegs dels oligonucleòtids per tal de millorar-ne les seves propietats i aplicacions. Aquestes modificacions inclouen, entre d'altres, la unió covalent de fluoròfors, que permet visualitzar-los dins de la cèl·lula, o la unió a biomolècules com lípids o pèptids per millorar la seva activitat farmacològica. La unió a pèptids ha donat lloc a conjugats que s'han fet servir, per exemple, en l'obtenció de nucleases sintètiques, com a models per a l'estudi d'interaccions ADN-proteïna, per augmentar la capacitat dels oligonucleòtids de traspasar les membranes cel·lulars, o per augmentar la resistència dels oligonucleòtids a les exonucleases. Donat que pèptids i oligonucleòtids són molècules extremadament riques en grups funcionals, les condicions de reacció per a l'obtenció dels productes desitjats no són gens trivials. El nostre grup de recerca està treballant en el desenvolupament de metodologies eficients per a l'obtenció d'aquests conjugats.

La reacció de Diels-Alder esdevé una metodologia molt atractiva, ja que té lloc de manera ràpida i eficient en medi aquós. En la reacció hi participen un diè i un dienòfil, que no estan presents en cap de les biomolècules, fet que permet prescindir de grups protectors pels altres grups funcionals. La utilització de la cicloadició de Diels-Alder ha permès l'obtenció de conjugats que incorporen totes les nucleobases i la majoria dels aminoàcids trifuncionals. Així mateix, s'ha evaluat com influeixen en la reacció diferents factors com poden ser la presència de sals o dissolvents orgànics i la temperatura.

ANÀLISI CONFORMACIONAL PER RMN EN SOLUCIÓ AQUOSA D'UN ANÀLEG DE SOMATOSTATINA

Margarida Gairí¹, Pilar Saiz², Sergio Madurga², Xavier Roig², Judit Erchevy³, Steven C. Koerber³, Jean Claude Reubi⁴, Jean E. Rivier³ i Ernest Giralt^{2,5}

¹ Unitat d'RMN, Serveis Científicotècnics, Parc Científic de Barcelona, Josep Samitier 1-5, 08028 Barcelona, Espanya

² Institut de Recerca Biomèdica de Barcelona, Parc Científic de Barcelona, Josep Samitier 1-5, 08028 Barcelona, Espanya

³ The Clayton Foundation Laboratories for Peptide Biology, The Salk Institute for Biological Studies, 10010 North Torrey Pines Road, La Jolla, California 92037, USA

⁴ Division of Cell Biology and Experimental Cancer Research, Institute of Pathology, University of Berne, Berne, Switzerland

⁵ Department de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Espanya

S'ha dut a terme l'estudi estructural, per RMN i càlculs de dinàmica molecular, d'un anàleg de somatostatina selectiu per al subtipus de receptor SSTR3, ciclo(3-14)H-Cys³-Phe⁶-Tyr⁷-D-Agl⁸(N^βMe, 2-naftoïl)-Lys⁹-Thr¹⁰-Phe¹¹-Cys¹⁴-OH (des-AA^{1,2,4,5,12,13}[Tyr⁷, D-Agl⁸(N^βMe, 2-naftoïl)]-SRIF) (pèptid **1**). El pèptid existeix en forma de dos isòmers que difereixen principalment en la isomeria *cis/trans* de la cadena lateral del residu 8. Es compara l'estructura del pèptid **1** amb els motius estructurals consens d'altres anàlegs de somatostatina que s'uneixen als subtipus de receptors SSTR1, SSTR2/SSTR5 i SSTR4 receptors, i amb l'estructura tridimensional d'un anàleg no selectiu per SSTR3, ciclo(3-14)H-Cys³-Phe⁶-Tyr⁷-D-2Nal⁸-Lys⁹-Thr¹⁰-Phe¹¹-Cys¹⁴-OH (des-AA^{1,2,4,5,12,13}[Tyr⁷, D-2Nal⁸]-SRIF) (pèptid **2**).

SÍNTESI ENZIMÀTICA D'OLIGOSACÀRIDS PER L'ESTUDI DE XILOGLUCÀ ENDOTRANSGLICOSIDASES.

M. Saura-Valls¹, R. Fauré², H. Brummer III³, S. Cottaz², H. Driguez², A. Planas¹.

¹ Laboratori de Bioquímica, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017, Barcelona.

² CERMAV-CNRS, BP53, 38041, Grenoble, Cedex 9, França.

³ Dept. of Biotechnology, Royal Institut of Technology, 10691, Stockholm, Suècia.

La paret cel·lular vegetal està constituïda per tres xarxes 3D que interaccionen entre elles (xarxes de cel·lulosa-xiloglucà, de pectines i de proteïnes estructurals^{1,2}). La xarxa cel·lulosa-xiloglucà és la que dóna la rigidesa-flexibilitat que caracteritza a la paret cel·lular. El xiloglucà (XG) interacciona amb les microfibril·les de cel·lulosa tot posicionant-les. La modificació dels polímers de XG dóna lloc a la reestructuració de la paret cel·lular, permetent el creixement cel·lular¹.

Les xiloglucà endotransglicosilases (XET) són els enzims claus en la modificació de l'estructura de la paret, ja que són capaços de tallar un polímer de XG i reconnectar l'extrem reductor generat a una altra cadena de xiloglucà i d'aquesta manera modificar la xarxa xiloglucà-cel·lulosa³.

En el present treball, s'utilitzen metodologies químic-enzimàtiques per a l'obtenció de substrats de baixa massa molecular per estudiar XETs. Concretament, s'ha sintetitzat una biblioteca de XG-oligosacàrids⁴, l'anàlisi de la qual, mitjançant un nou assaig enzimàtic basat en eletroforesi capil·lar, ha permès caracteritzar cinèticament una XET de *Populus tremula x tremuloides* (pollancre)⁵ i obtenir el primer "mapeig de subunitats" per a una XET. Finalment, s'han sintetitzat uns nous substrats per a la monitorització en continu de l'activitat de XETs basada en FRET (fluorescence resonance energy transfer).

Bibliografia:

1. Carpita N., Maureen M. (2000), *Biochem. Mol. Biol. Plants*, editors Buchanan, B., Gruissem, W.; Jones, Russell; 52-108.
2. Carpita N.C., Gibeaut D.M., (1993), *Plant J.*, **3**, 1-30.
3. Nishitani K., (1998), *J. Plant Res.*, **111**, 159-166.
4. Fauré R., Saura-Valls M., Brumer III H., Planas A., Cottaz S., Driguez H., (2005) *J. Org. Chem.* Submitted.
5. Saura-Valls M., Fauré R., Ragàs S., Piens K., Brumer H., Teeri T., Cottaz S., Driguez H., Planas A. (2005), *Biochem J.*, in press.

ESTUDIS DE DIFERENTS DESSATURASES D'INSECTE

Montserrat Serra¹, Benjamí Piña², Jordi Bujons¹, Gemma Fabriàs¹, Francesc Camps¹

¹ Departament de Química Orgànica Biològica, IIQAB-CSIC, C./ Jordi Girona, 18-26, 08034
Barcelona

² Departament de Biologia Molecular i Cel·lular, IBMB-CSIC, C./Jordi Girona, 18-26, 08034
Barcelona

La diversitat molecular dels components de les feromones sorgeix de variacions en un petit nombre d'etapes enzimàtiques conservades. La dessaturació dels èsters de coenzim-A dels àcids grassos saturats és una reacció típica en les vies biosintètiques dels Lepidòpters (Knipple, 1998).

Es pot definir la dessaturació com una reacció oxidativa que utilitza oxigen en forma molecular. Aquesta reacció està catalitzada per les dessaturases, que són enzims que contenen ferro no hemo. El complex funcional de la dessaturasa està format per tres proteïnes: la dessaturasa, la citocrom b5 reductasa (una flavoproteïna) i el citocrom b5 (una hemoproteïna). En aquest complex la dessaturasa està considerat l'enzim regulador ja que constitueix el pas més lent de la seqüència de reacció (Alaniz, 2003).

La dessaturasa juga un paper essencial en la síntesi dels àcids grassos monoinsaturats que formen les membranes cel·lulars. Les glàndules feromonals dels Lepidòpters contenen una família inusual de dessaturases que introdueixen dobles enllaços amb diferent estereoquímica en diverses posicions.

S'han dut a terme estudis amb diferents Δ^{11} -dessaturases d'insectes. Aquests enzims s'han clonat en vectors d'expressió de llevat i s'han realitzat estudis d'activitat emprant com a substrats àcids grassos de diferent longitud de cadena. Aquests estudis s'han estès a enzims modificats mitjançant tècniques de biologia molecular amb la finalitat d'optimitzar la seva activitat. S'han comparat els resultats de dessaturació dels substrats abans esmentats entre les diferents proteïnes estudiades.

Alaniz MJT, Marra CA (2003) Prostaglandins Leukot. Essent. Fatty Acids 68: 163-170.

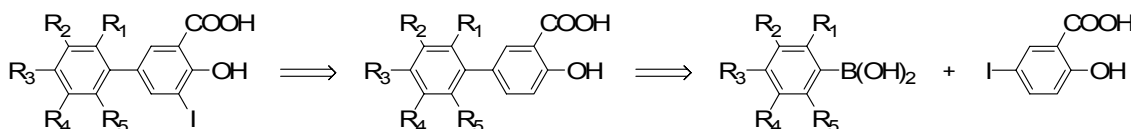
Knipple DC, Rosenfield CL, Miller SJ, Liu W, Tang J, Ma PWK, Roelofs WL (1998) Proc. Natl. Acad. Sci. USA 95: 15287-15292

SÍNTESI EN PARAL·LEL D'INHIBIDORS DE L'AMILOÏDOSI RELACIONADA AMB LA TRANSTIRRETINA MITJANÇANT REACCIONS DE SUZUKI EN MEDI AQUÓS

Maria Vilaró, Gemma Arsequell, Gregorio Valencia.

^a *Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (CSIC).*

La transtirretina (TTR) és una de les vint proteïnes que estan relacionades amb alguna de les malalties amiloides entre les quals la d'Alzheimer n'és la més coneguda. La TTR és una proteïna transportadora en plasma de la hormona tiroidea tiroxina (T4), mol·lècula que conté quatre iodis en la seva estructura. L'evidència de què la forma tetramèrica de la proteïna és més estable quan està unida a la T4 ha obert una nova estratègia pel desenvolupament de fàrmacs. Entre la majoria de compostos proposats com a inhibidors de l'amiloidosi relacionada amb la TTR, es troba el fàrmac diflunisal, essent el derivat iodat més actiu. En aquest treball es presenta la síntesi en paral·lel d'una biblioteca d'anàlegs del diflunisal amb variacions en l'anell 2,4-difluorofenílic. L'esquema retrosintètic es mostra a continuació:



En primer lloc, s'ha efectuat la síntesi en paral·lel de l'estructura bifenílica mitjançant una reacció d'acoblament creuat de Suzuki entre l'àcid 5-iodosalicílic i una sèrie d'àcids arilborònics comercials, emprant condicions de reacció suaus (medi aquós i temperatura ambient) i un equip de síntesi en paral·lel (Advanced Chemtech, 440 MOS). La següent etapa de reacció, mitjançant la qual s'obté una segona biblioteca de compostos, consta d'una iodació electrofílica aromàtica, emprant una versió suportada del reactiu de iodació de Barluenga (IPy₂BF₄).

L'activitat biològica dels diferents compostos de les biblioteques ha estat assajada per un mètode de *high throughput screening* (HTS) desenvolupat al laboratori de Bioquímica del IQS.

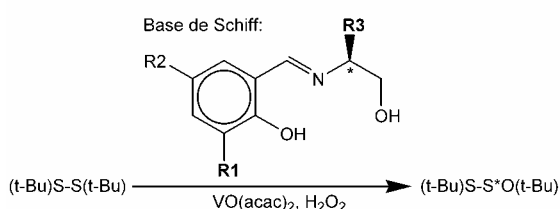
ESTUDI COMPUTACIONAL DE L'OXIDACIÓ ASIMÈTRICA DE SULFURS CATALITZADA PER COMPLEXOS DE VANADI

David Balcells^{1,2}, Feliu Maseras^{1,2}, Gregori Ujaque²

¹Institut Català d'Investigació Química

²Universitat Autònoma de Barcelona

Els sulfòxids òpticament actius són compostos d'alt interès degut a la seves aplicacions en síntesis asimètrica. En els darrers deu anys s'han desenvolupat diversos mètodes sintètics que permeten obtenir sulfòxids quirals. Un dels mètodes més rellevants consisteix en l'oxidació asimètrica de sulfurs pro-quirals catalitzada per complexos de vanadi, que presenta com a principal avantatge l'utilització en condicions suaus d'un oxidant molt net, el peròxid d'hidrogen. Aquest mètode va ser utilitzat amb èxit per dur a terme l'oxidació asimètrica del bis(*tert*-butil)disulfur, tal com es mostra a l'esquema. El catalitzador de vanadi emprat inclou una base de Schiff quiral que permet realitzar l'oxidació del sulfur de manera enantioselectiva. Els resultats experimentals mostren que els substituents R1 i R3 tenen efectes dramàtics en l'enantioselectivitat tot i trobar-se en dues regions del lligand clarament separades. L'origen d'aquest efecte i el mecanisme de la reacció han estat estudiats a fons pel nostre grup de recerca. En un estudi inicial vam explorar el mecanisme de reacció en un sistema model emprant la teoria del funcional de la densitat. Mitjançant aquest estudi es va definir la naturalesa del catalitzador i del mecanisme d'oxidació.¹ Posteriorment vam analitzar el sistema real utilitzant l'IMOMM, un mètode QM/MM, amb l'objectiu de racionalitzar l'origen de l'enantioselectivitat.²



| R1 | R2 | R3 | Enantioselectivitat |
|------|------|------|---------------------|
| H | t-Bu | t-Bu | 46%ee |
| t-Bu | t-Bu | i-Pr | 60%ee |
| t-Bu | H | t-Bu | 83%ee |
| t-Bu | t-Bu | t-Bu | 82%ee |

¹Balcells, D.; Maseras, F.; Lledós, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4265.

²Balcells, D.; Maseras, F.; Ujaque, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3624.

**ESTUDI DE LA TRANSFORMACIÓ DIRECTA D'ETANOL EN ACETAT D'ETIL
AMB CATALITZADORS DE Pd SUPORTATS**

Adriana Bonilla Sánchez^a, Pilar Ramírez de la Píscina^a, Narcís Homs^a, J.L.G. Fierro^b

^aDepartament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franqués 1-11,
08028 Barcelona, España

^bInstituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie s/n, 28049 Cantoblanco,
Madrid, España

Resum

En aquest treball s'ha estudiat la transformació d'etanol en acetat d'etil amb catalitzadors de Pd suportats en ZnO, SnO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ i Co₃O₄ que foren preparats pel mètode de la impregnació incipient. El seu comportament en la reacció d'etanol ha estat avaluat en un sistema de flux continu a una temperatura de 523 K y 1 MPa de pressió en el qual l'etanol es va alimentar en fase vapor usant He com a gas portador. Com a productes de reacció de l'etanol, a més d'acetat d'etil, s'han identificat entre altres, acetaldehid, etil-metil-cetona, dietil èter, dels quals l'acetaldehid constitueix un intermediari important en la generació del producte d'interès. D'acord amb els resultats de l'avaluació catalítica, la millor selectivitat cap a acetat d'etil i acetaldehid, fou la observada amb els catalitzadors de Pd suportats en ZnO, SnO₂ y Fe₂O₃. La selectivitat mostrada per aquests catalitzadors fou del 20-40 % cap a acetat d'etil, mentre que valors del 30-60% foren observats cap a acetaldehid. En aquests catalitzadors pot suposar-se la presència d'una interacció favorable entre les partícules de Pd amb el suport, principalment en els casos del ZnO i del SnO₂ com s'ha pogut determinar per espectroscòpia fotoelectrònica de raigs-X. D'acord amb aquest estudi s'observa un desplaçament dels valors de les energies de lligam per al Pd de 0.4 eV, que podria indicar la presència d'un aliatge Pd-Zn. Per altra part, en el cas del catalitzador Pd/Al₂O₃ els productes majoritaris foren els de la descomposició de l'etanol (CO i CH₄), així com dietil èter que prové de la deshidratació de l'etanol. Els catalitzadors s'han caracteritzat per tal d'esborrar els canvis produïts i poder correlacionar les seves característiques estructurals i de superfície amb les seves propietats catalítiques.

ESTUDI TEÒRIC DEL MECANISME D'HIDROGENACIÓ DE CETONES MITJANÇANT EL CATALITZADOR D'SHVO

Aleix Comas-Vives, Gregori Ujaque, Agustí Lledós

Departament de Química

Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Països Catalans.

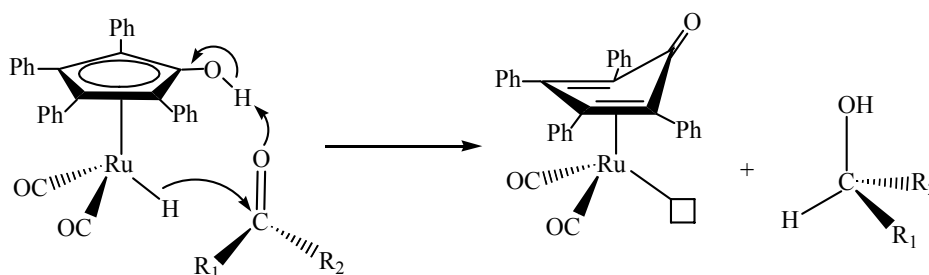
aleix@klingon.uab.es

La nostra recerca es basa en aplicar mètodes de la Química Teòrica a processos en què participen complexos de metalls de transició¹.

Al llarg de les últimes dècades s'han desenvolupat nombrosos complexos amb metalls de transició capaços de catalitzar processos de transferència d'hidrogen.

El complex $[\text{Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{COH})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}]$, o catalitzador d'Shvo, pertany a la família dels anomenats catalitzadors bifuncionals, degut a que conté dos hidrògens amb característiques electròniques oposades, d'hidrur i de protó respectivament. Si ambdós es transfereixen a un doble enllaç polar obtenim el corresponent compost reduït.

En aquest treball s'han avaluat computacionalment els mecanismes d'hidrogenació de les cetones amb el catalitzador d'Shvo², tot conclouent que el més probable és el que es basa en la transferència concertada dels dos hidrògens actius fora de l'esfera de coordinació del metall. També s'estan estudiant els mecanismes anàlegs en les imines.



1) Maseras, F.; Lledós, A. *Computational Modeling of Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, 2002.

2) a) Casey, C. P.; Singer, S. W.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; Kavana, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090-1100. b) Csajernyik G.; Éll A. H.; Fadini, L.; Pugin, B.; Bäckvall, J.-E. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1657-1662.

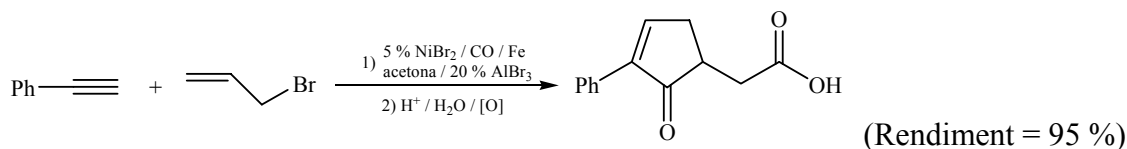
CICLOADDICIÓ CARBONILANT ENTRE HALURS D'AL·LIL I ACETILENS CATALITZADA PER NI

Daniel Del Moral, Josep M. Moretó, Susagna Ricart

Laboratori de Catàlisi Homogènia. Departament de Materials Moleculars.

ICMAB (CSIC)

Un dels objectius d'estudi del nostre grup en els darrers anys ha estat la reacció de cicloaddició carbonilant entre halurs d'al·lil i acetilens catalitzada per Ni, per tal d'obtenir ciclopentenones. Quan té lloc entre el bromur d'al·lil sense substituir i el fenilacetilè, tal com es presenta en el esquema, els rendiments són molt alts:



Aquesta reacció s'ha provat que també dona bons resultats amb altres acetilens, tant interns com terminals, i amb diferents substituents (60-95 % de rendiment en ciclopentenona), però la utilització d'altres derivats al·líllics (impedits estèricament o amb característiques electròniques diferents) ha mostrat ser més complexa: presentem aquí doncs, el resultat de l'estudi de la reacció de cicloaddició carbonilant amb diferents al·lils. Quan aquests són impedits estèricament, aquesta reacció té lloc en petita extensió, amb obtenció majoritàriament de producte de poliinserció d'acetilè (~20 %), i gairebé nul·la de ciclopentenona (< 5 %). S'han dut a terme optimitzacions d'aquesta reacció amb bromur de prenil (un derivat al·líllic molt impedit estèricament), modificant el temps d'addició de reactius, la proporció d'aquests i del Fe introduït, i mitjançant la utilització de diversos additius, i s'ha aconseguit arribar a un 25 % de ciclopentenona.

D'altra banda, s'ha iniciat un estudi d'aquesta reacció amb derivats al·líllics que inclouen grups acceptors d'electrons en β respecte al carboni unit al brom (com el 4-bromocrotonat de metil). Aquest tipus de reactius permeten obtenir la ciclopentenona sense una segona carbonilació, i a més permeten introduir diferents grups funcionals. Aquest tipus de derivats al·líllics donen les corresponents ciclopentenones amb bons rendiments i amb temps de reacció més llargs.

PREPARACIÓ I ASSAIG DE CATALITZADORS RECUPERABLES DE Ru I Pd PER FORMACIÓ DE MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNICO-INORGÀNICS.

Xavier Elias¹, Roser Pleixats¹, Montse Trilla¹, Joel Moreau², Michel Wong Chi Man²

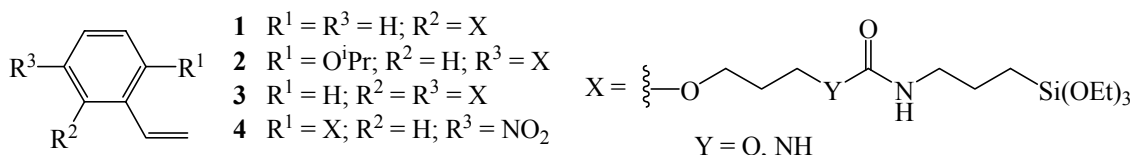
¹Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona.

²Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Montpellier, França.

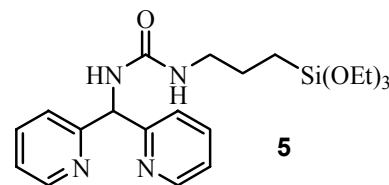
La metàtesi de diens i d'enins promoguda per complexos carbènics metàl·lics és una forma efectiva de trencar i formar enllaços C=C¹. També són de gran importància les reaccions de Heck i les d'acoblament creuat de Suzuki promogudes per complexos de pal·ladi.

La separació i el reciclatge dels catalitzadors és de gran interès degut a la importància i alt preu d'aquests complexos. La immobilització d'un catalitzador suficientment estable en un suport sòlid permet separar-lo amb una simple filtració i reutilitzar-lo.

Al nostre grup s'han sintetitzat lligands de tipus **1**, **2**, **3** i **4** i s'han usat per preparar materials híbrids orgànic-inorgànics pel procés sol-gel o per ancoratge a síliques mesoporoses, introduint posteriorment el complex de ruteni. Aquests materials s'han provat com a catalitzadors reciclables en reaccions de metàtesi.



També s'ha sintetitzat un lligand biperidínic² **5** i s'ha carregat amb pal·ladi. Els materials preparats amb diferent concentració del complex són catalitzadors recuperables efectius en acoblaments de Suzuki.



1.- Trnka, T.M.; Grubbs, R.H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.

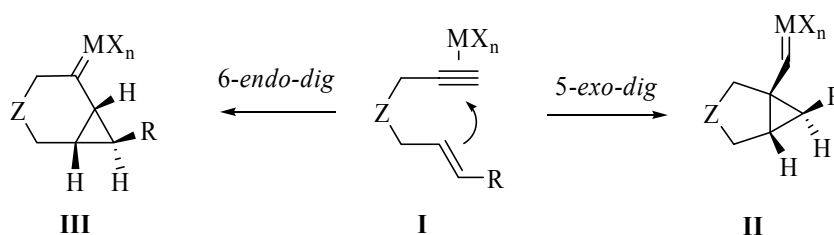
2.- Nájera, C.; Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Falvello, L.R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1451.

Noves Ciclacions d'Enins Catalitzades per Au(I)

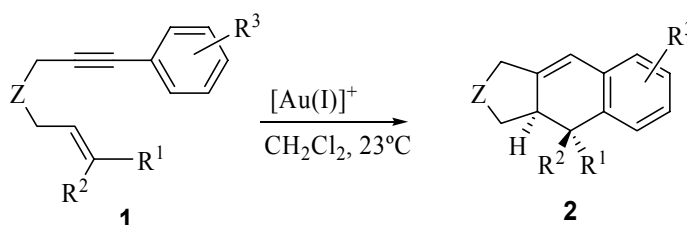
Patricia Pérez-Galán, Cristina Nieto-Oberhuber, Salomé López, Antonio M. Echavarren*

Institut Català d'investigació Química (ICIQ), Av. Països Catalans, 16, 43007 Tarragona

Els complexes o halurs MX_n de metalls de transició catalitzen la ciclació de α,ω -enins **I** per donar lloc a una varietat de carbo- i heterocicles.¹



D'acord amb els resultats teòrics i experimentals del nostre grup, la formació d'aquests productes es pot justificar mitjançant la coordinació de MX_n al alquí per a formar complexos (η^2 -alquí)metall **I**, que evolucionen per a formar ciclopropil-carbens metàl·lics **II** (ciclació 5-*exo-dig*) o **III** (ciclació 6-*endo-dig*).¹ Recentment s'ha trobat que els catalitzadors catiònics d'au(I) permeten la formació de productes de transposició endocíclica² i milloren el rendiment i redueixen el temps dels productes de ciclació. Aquest tipus de catalitzadors permeten catalitzar les cicloadicions intramoleculars [4+2] dels 1,6-enins aril-substituïts **1**.³



En aquesta comunicació es presenten els resultats recents sobre les generalitats d'aquesta reacció, la seva aplicació a la síntesi de productes naturals i el desenvolupament d'una versió enantioselectiva.

1. a) M. Méndez, M. P. Muñoz, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10511-10520. b) M. Méndez, M. P. Muñoz, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11549-11550.
2. C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402-2406.
3. C. Nieto-Oberhuber, S. López, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178-6179.

ESTUDIS D'INTERACCIÓ DE RADIOCESI I RADIOESTRONCI EN SÒLS REPRESENTATIUS DE LA PENÍNSULA IBÈRICA

Carlos Javier Gil-García, Anna Rigol, Gemma Rauret, Miquel Vidal

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès 1-11,
08028 Barcelona. Telf: 934021281, Fax: 934021233, e-mail: carlosjaviergil@ub.edu

Després de produir-se una contaminació radioactiva d'un sòl, no només és necessari controlar la concentració de la contaminació, sinó que també és important conèixer la mobilitat i el nivell de disponibilitat dels radionúclids, amb la finalitat de poder predir el seu impacte en el medi i el risc associat. Estudis previs han mostrat que el coneixement dels processos d'interacció (sorció-desorció) radionúclid-sòl és indispensable per estimar la seva mobilitat. En l'actualitat, existeixen bases de dades de sòls de zones temperades, que permeten la modelització de paràmetres clau en la interacció radionúclid-sòl (ex. coeficient de distribució sòlid-líquid, K_d) a partir de propietats edàfiques del sòl (ex. contingut d'argiles, composició catiónica del sòl,...). Per contra, existeix una manca d'informació per a sòls amb propietats edàfiques molt diferents, com és el cas dels sòls pertanyents a la Península Ibèrica, que tenen un contingut alt de carbonats i argiles, contingut baix en matèria orgànica i un règim hídric sec combinat amb inundacions.

Una de les línies d'investigació del grup és la de dissenyar, optimitzar i aplicar experiments a escala de laboratori que permetin assolir un major grau de coneixement dels processos de sorció-desorció de radionúclids en sòls pertanyents a zones no temperades. Per a la realització d'aquests estudis s'han seleccionat sòls d'especial interès en la protecció radiològica dins de la Península, com són els considerats en xarxes de vigilància i els propers a instal·lacions radioactives, incloent els procedents de les Centrals Nuclears catalanes. Per tal d'aprofundir en el coneixement dels processos d'interacció radionúclid-sòl, s'ha realitzat una caracterització exhaustiva de les propietats edàfiques d'aquests sòls i també s'han obtingut paràmetres de sorció, a partir d'experiments en *batch*, de radionúclids d'interès ambiental, en concret radiocesi i radioestronci. Els valors obtinguts per algun d'aquests paràmetres concorden i es troben dins dels intervals extrets de la literatura i de l'Informe Tècnic IAEA TRS-364¹, per a sòls amb textura similar.

De forma complementària, s'ha obtingut informació sobre la reversibilitat dels processos de sorció radionúclid-sòl (desorció) pels dos radionúclids, a partir de tests d'extracció. Per últim, la quantificació del Factor de Retenció, donat pel quocient entre la K_d i la fracció reversiblement sorbida, ha permès deduir una seqüència de mobilitat relativa dels radionúclids en els diferents sòls.

¹International Atomic Energy Agency. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Temperate Environments. Technical Reports Series No. 364. Vienna, 1994.

AGNES: UNA NOVA TÈCNICA ELECTROANALÍTICA PER A DETERMINAR LA CONCENTRACIÓ D'IONS METÀL·LICS LLIURES

César Huidobro, Encarna Companys, Jaume Puy i Josep Galceran.

Departament de Química, Universitat de Lleida (UdL), Av. Rovira Roure 191, E-25198
Lleida.

AGNES (Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping) és una nova tècnica electroanalítica¹ desenvolupada per a la determinació de la concentració d'ions metàl·lics lliures, com Zn, Cd, Pb o Cu, els quals tenen un gran interès mediambiental. AGNES pot ser una alternativa a d'altres eines com els electrodes selectius, especialment per a espècies (com el Zn) de les que no es diposa comercialment d'aquesta mena d'elèctrodes.

AGNES és una tècnica que consta de dos passos conceptuals: primer s'aplica un programa de potencials per a preconcentrar el metall dins l'amalgama fins assolir l'equilibri nernstià amb la solució i un segon pas en el que s'hi determina la concentració acumulada mitjançant una etapa de redissolució.

S'ha dissenyat aquesta tècnica per tal d'evitar complicacions habituals en voltamperometria com és ara l'adsorció electròdica, les contribucions cinètiques de les dissociacions de complexos, les variacions en el règim hidrodinàmic, etc. S'han estudiat alguns sistemes que presenten el fenomen de l'adsorció, como són cadmi/àcid poliacrílic, cadmi/iodur o cadmi àcid húmich i amb AGNES s'han obtingut bons resultats.

Actualment estem estudiant AGNES amb microelèctrodes per tal de reduir dràsticament el temps necessari per a dur a terme l'experiment. També s'ha utilitzat aquesta tècnica amb èxit en la determinació del Zn lliure en mostres d'aigua de la mar Mediterrània..

Referències

- [1] Galceran J., Companys E., Puy J., Cecília J., Garcés J.L. (2004) *J. Electroanal. Chem.*, **566** 95
- [2] Companys E., Cecília J., Codina G., Puy J., Galceran J. (2005) *J. Electroanal. Chem.*, **576** 21-32

ELIMINACIÓ DE FÀRMACS I PRODUCTES D'ÚS PERSONAL EN AIGUAMOLLS ARTIFICIALS.

Víctor Matamoros^a, Joan García^b, i Josep M. Bayona*^a

^aDepartament de Química Ambiental, IIQAB-CSIC, Jordi Girona 18-26, Barcelona.

^bDepartament d'Enginyeria Hidràulica, Costes i Ambiental. Universitat Politècnica de Catalunya. c/ Jordi Girona 1-3, Mòdul D-1, E-08034 Barcelona.

Durant l'última dècada el paper que els fàrmacs i els productes d'ús personal (PPCPs) poden tenir en el medi ambient ha despertat un gran interès. En primer lloc, l'elevat consum que d'aquests compostos s'ha anat produint al llarg d'aquests últims anys i en segon lloc degut al desenvolupament de tècniques analítiques que han pogut fer factible l'anàlisi d'aquests en el medi ambient.

Per una altra banda, la Directiva Europea 91/271 ha establert que tots els estats membres hauran de garantir una depuració d'aigües urbanes de totes les poblacions de menys de 2000 habitants per abans del desembre del 2005. En aquesta direcció s'han desenvolupat sistemes de tractament d'aigües residuals coneguts com aiguamolls artificials o construïts que encaixen perfectament amb la Directiva Comunitaria i són objecte del present estudi.

Així doncs, es va estudiar la eliminació de PPCPs en aiguamolls construïts de flux subsuperficial i superficial situats en Les Franqueses del Vallès i Granollers, respectivament. A més, mitjançant piezometres equidistats de l'entrada a l'aiguamoll, es varen obtenir les cinètiques d'eliminació d'aquests compostos. Finalment els PPCPs es classificaren en quatre grups, en relació al seu comportament en els aiguamolls; compostos eficientment eliminables (cafeïna, dihidrojasmonat i àcid salicílic), moderadament eliminables (ibuprofè, OH-ibuprofè i CA-ibuprofè), eliminables per interaccions hidrofòbiques (galaxolide i tonalide), i compostos recalcitrants (ketoprofè, naproxé, clofíbric i carbamazepina).

Els estudis realitzats en aiguamolls construïts demostraren una eliminació similar a la que té lloc a les EDARS de fangs activats i per tant una opció factible alhora d'eliminar aquests compostos en aigües residuals procedents de poblacions inferiors a 2000 habitants.

HI HA FÀRMACS A LES AIGÜES RESIDUALS I LLOTS D'UNA DEPURADORA?

Marta Pedrouzo, Antonio Nieto, Eva Pocerull, Rosa Maria Marcé, Francesc Borrull
Grup de cromatografia. Aplicacions mediambientals. Departament de Química Analítica i
Química Orgànica. Facultat de Química. Universitat Rovira i Virgili.

C/ Marcel·lí Domingo s/n, 43007- Tarragona

Els fàrmacs són productes àmpliament utilitzats arreu del món tant en medicina humana com animal. La seva presència a les aigües residuals és deguda principalment a l'excreció, l'eliminació indeguda i els abocaments industrials. Aquestes aigües residuals tenen com a destí final les estacions depuradores (EDARs), el disseny de les quals no permet l'eliminació total d'aquest tipus de compostos com demostren alguns treballs publicats [1,2]. A més, els fàrmacs passen als llots que generen les depuradores i com que part d'aquests s'utilitzen com a adobs naturals, poden arribar a contaminar els aquífers mitjançant processos d'infiltració, la qual cosa pot implicar la contaminació de fonts d'aigua potable. També poden acabar introduint-se en la cadena alimentària mitjançant els productes conreats amb aquests adobs. A més dels efectes immediats causats per la contaminació, es poden produir efectes subtils, inicialment inadvertits, que poden desembocar en canvis ecològics importants i que poden ser atribuïts, erròniament a una adaptació natural.

És per tant necessari disposar de mètodes analítics que permetin el seu control tant a les aigües residuals com a llots de depuradora. El nostre grup de recerca treballa en aquesta línia i en concret mostrarem els resultats obtinguts en l'anàlisi d'aigües i llots de depuradora de la zona de Tarragona. Els mètodes emprats utilitzen com a tècniques d'extracció: l'extracció en fase sòlida (SPE) per a mostres aquoses i l'extracció accelerada amb solvents (ASE) per a mostres sòlides. Per a la separació i determinació dels compostos d'interès s'empra la cromatografia de líquids d'alta resolució (HPLC) acoblada a l'espectrometria de masses (MS) utilitzant una interfase d'electrosprai (ESI).

1. B. W. Schwab, E. P. Hayes, J. M. Fiori, F. J. Mastrocco, N. M. Roden, D. Cragin, R. D. Meyerhoff, V. J. D'aco, P. D. Anderson. Regul.Toxicol.Pharmacol 42, 296-312, (2005)
2. A. Joss, E. Keller, A. Alder, A. Göbel, C. S. McArdell, T. Ternes, H. Siegrist. Water Res. 39,3139-3152, (2005)

**DESENVOLUPAMENT DE COLUMNES MONOLÍTIQUES PER A L'ANÀLISI
D'AMINES AROMÀTIQUES HETEROCÍCLIQUES MITJANÇANT
L'ELECTROCROMATOGRÀFIA CAPIL·LAR**

Elena Barceló i Barrachina, Encarnación Moyano i Morcillo, Lluís Puignou i García i Maria
Teresa Galceran i Huguet.

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona.

Les amines aromàtiques heterocícliques són uns compostos mutagènics i/o carcinogènics que es generen quan es tracten tèrmicament aliments proteics com la carn o el peix. Degut a la importància del seu estudi, en els darrers anys s'han desenvolupat diferents tipus de mètodes analítics basats principalment en tècniques de separació acoblades a l'espectrometria de masses, com ara la cromatografia de gasos, la cromatografia de líquids i l'electroforesi capil·lar. Tanmateix, no hi ha cap publicació en la que s'hagi descrit la utilització de l'electrocromatografia capil·lar per a l'anàlisi d'aquests compostos. Aquesta tècnica és considerada com un híbrid entre la cromatografia de líquids i l'electroforesi capil·lar, ja que consisteix en l'ús de capil·lars d'electroforesi en els que s'ha introduït una fase estacionària, de manera que els analits se separen tenint en compte la seva mobilitat electroforètica i la seva interacció amb l'esmentada fase estacionària.

En aquest treball s'han desenvolupat dos tipus de columnes capil·lars monolítiques que són més robustes que les de rebliment, i que presenten respecte als capil·lars oberts l'avantatge d'una major capacitat de càrrega que permet millorar els límits de detecció. S'han preparat columnes monolítiques per polimerització de metacrilat amb diferents grups funcionals i s'han avaluat llurs característiques. Finalment, s'han establert les condicions de separació òptimes per a l'anàlisi de les amines aromàtiques heterocícliques tant utilitzant un detector ultraviolat de diodes en sèrie com realitzant l'acoblament a l'espectrometria de masses.

**PROGRÉS EN L'ESTUDI DE NOUS AGENTS DE SOLVATACIÓ QUIRALS
BIDENTATS. ENANTIORECONeixAMENT PER RMN.**

Raquel Enrech, Julen Mendizábal, Martina Palomino, Carla Estivill, Míriam Pérez, Albert Virgili.

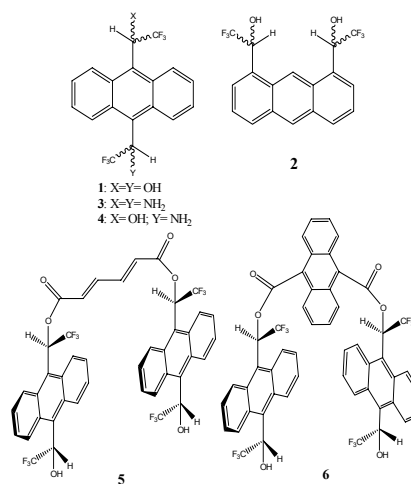
Unitat de Química Orgànica. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra.

Els enantiòmers són indistingibles per Ressonància Magnètica Nuclear. Amb la utilització d'un agent de solvatació quiral (CSA) permet diferenciar i quantificar per RMN molècules enantiomèriques.

Degut als bons resultats com a CSA obtinguts amb α,α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **1** (ABTE[®]) i α,α' -bis(trifluorometil)-1,8-antracendimetanol **2** (ABTE-18),²⁴ s'han sintetitzat nous CSAs bidentats com α,α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetilamina **3** (ABTA)²⁵; i α,α' -bis(trifluorometil)-9-aminometil-10-antracendimetanol **4** (ABTEA) on s'estan obtenint grans resultats.

S'estan estudiant altres derivats d'ABTE com el muconat de bis(*RR*)- α,α' -(bistrifluorometil)-9,10-antracendimetanol **5** i 9,10-antracendicarboxilat de α,α' -bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol **6** que amb una prèvia modelització teòrica, s'esperen bons resultats gràcies a la capacitat de definir una cavitat anisocrònica i quiral on poden acomodar-se els diferents soluts.

La introducció d'algun d'aquests CSAs en una fase sòlida (p.e. poliestirè o sílice) ens introduirà aviat en el món dels materials quirals.



²⁴ a) Estivill, C.; Pomares, M.; Kotev, M.; Ivanov, P.; Virgili, A. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2005**, 16, 2993-2997. b) Comelles, J.; Estivill, C.; Moreno-Mañas, M.; Virgili, A.; Vallribera, A. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2004**, 60, 11541-11546. c) Estivill, C.; Ivanov, P.; Pomares, M.; Sánchez-Aris, M.; Virgili, A. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2004**, 15, 1431-1436. d) Pomares, M.; Sánchez-Ferrando, F.; Virgili, A.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J.F. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 753-758. e) (R,R)-**1** i (S,S)-**1**: ACROS ref. 36419 2500.

²⁵ Pérez-Trujillo, M.; Maestre, I.; Jaime, C.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J.F.; Virgili, A. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2005**, 16, 3084-3093.

ELS BIOSENSORS D'ADN. UNA NOVA ESTRATÈGIA PER A L'ANÀLISI RÀPIDA D'ALIMENTS

Ana Isabel Lermo, Maria Isabel Pividori*, Salvador Alegret

Grup de Sensors i Biosensors (GSB), Departament de Química, Universitat Autònoma de
Barcelona. 08193 Bellaterra, Catalunya.

Tel: + 34 93 581 2698; Fax: + 34 93 581 2379.

*e-mail: Isabel.Pividori@uab.es

Avui dia és de gran interès la detecció d'una seqüència específica d'ADN, no solament en aplicacions clíniques sinó també en investigacions mediambientals i en la indústria biotecnològica i alimentària. La necessitat d'anàlisi d'ADN en àrees cada cop més diverses ha promogut el disseny i desenvolupament de noves metodologies per a la detecció de seqüències específiques.

En aquest context s'emmarquen els biosensors d'ADN que, comparats amb les tècniques clàssiques d'anàlisi d'ADN, presenten els avantatges de proporcionar anàlisis ràpides, econòmiques, descentralitzades i sense la intervenció de personal especialitzat²⁶.

El Grup de Sensors i Biosensors de la Universitat Autònoma de Barcelona (GSB) dirigeix línies d'investigació cap al desenvolupament de biosensors d'ADN electroquímics, robustos i econòmics, de fàcil manipulació i destinats principalment al camp de la indústria alimentària i biotecnològica. Aquests dispositius permeten simplificar el procediment d'anàlisi, reduint el nombre d'etapes necessàries així com el temps d'obtenció de resultats respecte als mètodes clàssics. A més, aquests assaigs genètics simplificats poden ser realitzats fora del laboratori mitjançant instrumentació portàtil²⁷.

Així, al GSB s'han dissenyat biosensors d'ADN centrats en el diagnòstic alimentari, per a la determinació de contaminació bacteriana^{28,29}. Mitjançant la col·laboració amb el Departament de Genètica i Microbiologia de la Universitat Autònoma de Barcelona s'estan dissenyant biosensors d'ADN per a la determinació de la bactèria *Salmonella* en mostres reals.

²⁶ J. Wang. *Nucleic Acids Research*, 28 (2000), 3011-3016.

²⁷ M. I. Pividori, A. Merkoçi, S. Alegret. *Biosensors and Bioelectronics*, 19 (2003), 473-484.

²⁸ M. I. Pividori, A. Merkoçi, J. Barbé, S. Alegret. *Electroanalysis*, 15 (2003), 1815-1823.

²⁹ A. Erdem, M. I. Pividori, A. I. Lermo, A. Bonanni, M. del Valle, S. Alegret. *Sensors and Actuators*, Article in Press, Corrected.

ESTIMACIÓ DE LA VARIACIÓ DEL pH EN FASES MÒBILS I DEL TEMPS DE RETENCIÓ D'ANÀLITS IONITZABLES EN HPLC

Xavier Subirats, Elisabeth Bosch i Martí Rosés

Departament de Química Analítica - Universitat de Barcelona

C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona

La cromatografia de líquids és una tècnica àmpliament utilitzada per dur a terme separacions físiques de mescles de compostos. Les fases mòbils més utilitzades en cromatografia de líquids d'alta resolució en fase inversa (RP-HPLC) són mescles hidroorgàniques d'una solució aquosa amortidora de pH i d'un modificador orgànic, típicament acetonitril (MeCN) o metanol (MeOH). L'addició d'aquest solvent orgànic a la solució amortidora aquosa comporta una variació de les propietats del tampó: pH i capacitat amortidora. Per tal d'obtenir separacions cromatogràfiques bones i reproduïbles d'anàlits ionitzables, cal una mesura acurada i un control rigorós del pH de la fase mòbil, donat que aquest pH afectarà el grau d'ionització dels anàlits, i això condicionarà la seva interacció amb la fase estacionària hidrofòbica.

En el present treball s'ha estudiat la variació del pH i la capacitat amortidora en fases mòbils MeCN/tampó aquós i MeOH/tampó aquós, pels sistemes amortidors corresponents a àcid acètic/acetat, àcid fosfòric/dihidrogenfosfat/hidrogenfosfat, àcid cítric/dihidrogencitrat/hidrogencitrat/citrat i amoni/amoníac. S'ha obtingut un model que permet estimar la variació del pH per a addicions de fins al 60% i 80% en volum de MeCN i MeOH, respectivament, quan es parteix de concentracions de solució amortidora aquosa compreses entre 0.001 i $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Mitjançant l'estimació del pH de la fase mòbil obtinguda amb el model proposat i la variació de la constant de dissociació (pK_a) dels anàlits ionitzables en mescles hidroorgàniques, podem predir el grau d'ionització d'aquests anàlits en una determinada fase mòbil, i d'acord amb la seva hidrofobicitat, interpretar i estimar la retenció relativa i les condicions òptimes de separació de mescles de compostos a analitzar.

POSSIBILITATS DE LA FLUORESCÈNCIA DE RAIGS-X (XRF) PER A LA DETERMINACIÓ MULTIELEMENTAL EN MOSTRES VEGETALS. APLICACIÓ A ESTUDIS AMBIENTALS.

Eva Marguí¹, Román Padilla², Manuela Hidalgo¹, Ignasi Queralt³, René Van Grieken⁴

¹ Dept. of Chemistry, University of Girona. Campus Montilivi, 17071 Girona, Spain

² Centre of Technological Applications and Nuclear Development (CEADEN), P.O. 6122 Havana, Cuba

³ Laboratory of X-Ray Analytical Applications. IJA-CSIC. Solé Sabarís s/n. 08028 Barcelona, Spain

⁴ Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk, Belgium.

La utilització d'espècies vegetals com a monitors passius en àrees contaminades per metalls és actualment una aproximació àmpliament estesa en estudis ambientals. En aquest tipus d'estudis, les conclusions es deriven a partir dels resultats d'un gran nombre de mostres. Per tant, serà rellevant la utilització de procediments analítics ràpids i senzills, però amb una exactitud i precisió adequada.

L'espectrometria atòmica (FAAS, ETAAS, ICP-OES, ICP-MS) és la tècnica usualment emprada per a la determinació de metalls en aquest tipus de mostres. No obstant, aquestes tècniques impliquen una prèvia destrucció total de la matriu de la mostra fet que en molts casos condueix a baixes recuperacions d'alguns elements degut a problemes d' evaporació i/o precipitació.

La fluorescència de raigs-x (XRF) reuneix les característiques de preparació simple de la mostra, capacitat multielemental i rapidesa. No obstant, en alguns casos la sensibilitat que presenten els instruments convencionals (EDXRF i WDXRF) no és suficient per a la determinació d'alguns metalls que es troben a nivells traça i que són de gran rellevància ambiental com és el cas del Cd.

Amb la nova generació d'instruments de fluorescència de raigs-x d'alta energia i radiació polaritzada (EDPXRF) és possible la millora de la sensibilitat en la determinació dels elements d'interès mitjançant la utilització de blancs secundaris adequats, que permeten una excitació selectiva dels analits i també una reducció del fons. Aquest fet condueix a una millora de la relació senyal/soroll i una disminució dels límits de detecció. En el present treball, s'analitzarà la possibilitat de la tècnica de fluorescència de raigs-x (EDXRF, WDXRF, EDPXRF) per a la determinació de diferents elements en mostres vegetals col·lectades en zones mineres abandonades.

DETERMINACIÓ ANALÍTICA DE CLOROANISOLES EN VINS I SUROS

Marc Riu i Rusell, Montserrat Mestres Solé, Olga Busto Busto, Josep Guasch Torres
Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Unitat d'Enologia del CeRTA,
Facultat d'Enologia de Tarragona, Universitat Rovira i Virgili, c./ Marcel·lí Domingo s/n,
43007, Tarragona, Catalunya, Espanya, Tel: 977 55 84 96; fax: 977 55 84 46
Adreça correu electrònic: marc.riu@urv.net

La qualitat d'un vi està molt lligada a la seva aroma. Així doncs, cal evitar la presència de compostos que puguin provocar l'aparició de defectes organolèptics. Un dels més importants és l'anomenat *sabor d'humitat*, tradicionalment conegut com a *gust de suro*, el qual té un gran impacte econòmic en el sector vinícola i surer.

Els principals compostos que provoquen el *sabor d'humitat* són els cloroanisoles, especialment el 2,4,6-tricloroanisolet (TCA) – responsable en més d'un 80 % dels casos -. Per tal d'evitar posar al mercat vins defectuosos cal l'existència de mètodes analítics fiables que puguin dur a terme la determinació d'aquests compostos. Així doncs, serà molt important dur a terme el control de qualitat tant en el vi com en el tap de suro, considerat un dels responsables d'aquest defecte. Cal dir, però, que el llindar de concentració dels cloroanisoles és molt baix (pocs $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$), de manera que la quantificació a tan baixa concentració ha suposat un repte analític important.

Els objectius del treball presentat són, primerament, la validació de mètodes analítics per dur a terme la quantificació de la família de cloroanisoles involucrada en el *sabor d'humitat*. En aquests mètodes s'ha utilitzat una extracció i concentració prèvia mitjançant la tècnica de la microextracció en fase sòlida de l'espai de cap de la mostra (vi o suro); i la separació i detecció dels analits s'ha dut a terme amb cromatografia de gasos amb detector de captura electrònica i espectrometria de masses. En una segona part del treball s'ha estudiat la relació existent entre els cloroanisoles transferibles (cloroanisoles que s'extreuen durant una maceració) i el contingut total de cloroanisoles en suro.

Els bons resultats obtinguts fan que els mètodes analítics validats presentin una gran idoneïtat per a ser utilitzats en el control de qualitat de vins i suros.

APLICACIÓ DE LA CRONOPOTENCIOMETRIA DE REDISSOLUCIÓ EN L'ESPECIACIÓ DE METALL PESANTS

Núria Serrano, José Manuel Díaz-Cruz, Cristina Ariño i Miquel Esteban

Departament de Química Analítica. Facultat de Química. Universitat de Barcelona.

Av. Diagonal 647, 08028 BARCELONA

Les tècniques de redissolució consisteixen bàsicament en una primera etapa de pre-concentració, on el metall s'acumula a l'elèctrode, i una segona etapa de redissolució, on el metall acumulat es dissol totalment o parcial des de l'elèctrode envers la solució. Els excel·lents límits de detecció i la sensibilitat a la presència de diferents espècies metàl·liques fa que aquestes tècniques siguin útils en l'especiació de metalls pesants.

Per als ions metàl·lics pesants, la tècnica de redissolució més emprada és la voltamperometria per redissolució anòdica (ASV), on l'acumulació es produeix mitjançant la reducció de l'ió metàl·lic en un elèctrode de mercuri i la redissolució té lloc aplicant un escombratge de potencials oxidants. Durant la redissolució es mesura l'evolució de la intensitat en funció del potencial aplicat. La seva aplicació presenta problemes degut a l'adsorció de diferents espècies a l'elèctrode. Per minimitzar aquest problema han estat proposades diferents modalitats de cronopotenciometria de redissolució (SCP). Una primera és la que inclou una etapa de pre-concentració idèntica a la ASV i una etapa de redissolució on el metall acumulat és reoxidat per l'acció d'un oxidant químic o aplicant una intensitat constant d'oxidació, sent el temps de transició (τ) (obtingut entre dos salts de potencial consecutius) el principal paràmetre analític. En el cas d'espècies que s'adsorbeixen a l'elèctrode abans de la reducció, la SCP és anàloga a la voltamperometria de redissolució catòdica (CSV) amb acumulació per adsorció (AdSV) on s'aplica una intensitat negativa de redissolució. Per últim, la modalitat de cronopotenciometria de redissolució d'escaneig (SSCP) permet la fàcil determinació dels paràmetres d'especiació a partir de la interpretació de les corbes obtingudes en representar el τ com a funció del potencial de deposició.

En aquesta comunicació es compararan les diferents tècniques de redissolució aplicades a l'estudi d'un sistema característic.