

X JORNADA DE QUÍMICA

CISQ

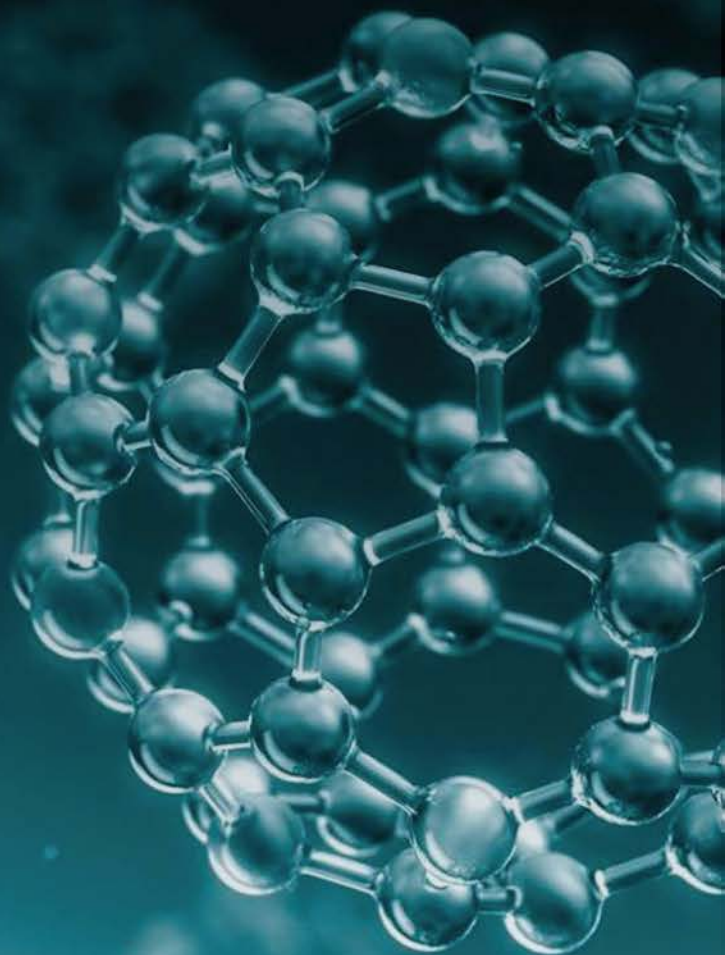
Centro de Investigación
en Síntesis Química

20 y 21 de junio de 2019

Logroño
La Rioja

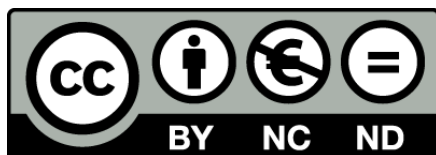


UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA



X Jornada de Química CISQ

Centro de Investigación en Síntesis Química



© Logroño 2019

Los autores

Edita: Universidad de La Rioja. Servicio de Publicaciones, 2019

Diseño de portada: Universidad de La Rioja. Servicio de Comunicación

ISBN 978-84-09-12017-8

Índice

Comité Organizador y Científico	5
Colaboradores	5
Programa	7
Pósteres	9

Comité organizador y Científico

Universidad de La Rioja

Pedro J. Campos García, Director del CISQ

M^a Teresa Moreno García, Secretaria del CISQ

<http://cisq.unirioja.es>

Colaboradores



Vicerrectorado de Investigación



Más información

<http://cisq.unirioja.es>

www.unirioja.es/actividades

Programa

Lugar: Aula Magna del Edificio Científico Tecnológico de la Universidad de La Rioja

Fecha: 20-21 de Junio 2019

Jueves 20 de Junio de 2019

16:15 h **Presentación e Inauguración de la Jornada**

16:30 h **Conferencia Plenaria**

La quiralidad como dimensión de control en nanoformas de carbono sintéticas

Prof. Dr. Nazario Martín León, Universidad Complutense de Madrid - IMDEA-
Nanociencia y Presidente de COSCE (Confederación de Sociedades Científicas de
España)

17:30 h **Ponencias de Miembros del CISQ**

Derivados de Ag(I) con ligandos de tipo terpiridina. Potenciales anticancerígenos

María Gil Molés (CISQ; Grupo de Estudio de Interacciones Metálicas y sus Aplicaciones,
GEIMA).

17:50 h **Almacenando Energía Solar en Moléculas**

Raúl Losantos Cabello (CISQ; Grupo de Fotoquímica Orgánica, GRUFOR)

18:10 h **Reconocimiento molecular de aminoglicósidos: estudio de interacciones "CH/ π "
mediante química combinatoria dinámica**

Ester Jiménez Moreno (CISQ; Grupo de Química Biológica, QUIBI)

18:30 h **Compuestos cicloplatinados luminiscentes con ligandos isocianuro y acetiluro**

Mónica Martínez Junquera (CISQ; Grupo de Materiales Moleculares Organometálicos,
MATMO)

19:00 h **Sesión de pósteres**

Viernes 21 de Junio de 2019

Conferencias Invitadas

- 9:30 h **Machine learning as a multipurpose tool in drug discovery**
Dr. Tiago Rodrigues, Instituto de Medicina Molecular; Universidade de Lisboa
- 10:15 h **Compuestos ciclometalados de Au(III): Un nuevo horizonte en la química de oro**
Dr. Julio Fernández Cestau, Instituto IMDEA Materiales
- 11:00 h Pausa de Café
- 11:30 h **Conferencia Plenaria**
Nanomateriales para Biomedicina
Prof. Dr. Luis Liz Marzán, Director Científico del Centro de Investigación en Biomateriales CIC biomaGUNE
- 12:30 h **Mesa redonda** "Impacto de la investigación química en la sociedad". Modera: Dr. Héctor Busto
- 13:30 h **Clausura de la jornada**

PÓSTERES

HIDROMETALOGELAS IÓNICAS DE ORO(I): EQUILIBRACIÓN DE LAS INTERACCIONES IÓNICAS Y DE ENLACE DE HIDRÓGENO PARA EL DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES

Daniel Blasco, José M. López-de-Luzuriaga, Miguel Monge, M. Elena Olmos, María Rodríguez-Castillo

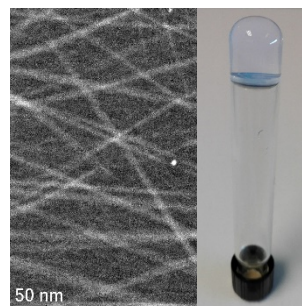
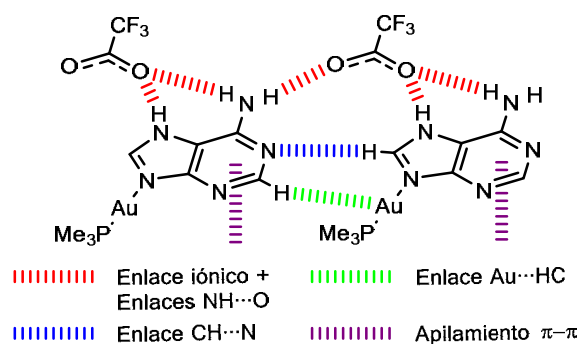
*Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ),
Complejo Científico Tecnológico, 26004 Logroño (España)*

daniel.blascos@unirioja.es

Los complejos moleculares de oro(I) con capacidad hidrogelificante constituyen una nueva familia de materiales con brillantes perspectivas dentro del ámbito de la química supramolecular.[1] En ellos, a las útiles propiedades de respuesta frente a estímulos físicos y/o químicos de los materiales tipo gel, se unen aquellas con origen en las peculiares características electrónicas de los centros de oro(I) (en particular, el establecimiento de interacciones débiles $Au^I \cdots Au^I$ o los recientemente propuestos enlaces de hidrógeno $Au^I \cdots HX$, $X = O, N, C$), pudiendo dar lugar a nuevos materiales híbridos capaces, por ejemplo, de modificar su respuesta fotoluminiscente en presencia de vapores ácidos o básicos. [2]

Sin embargo, la obtención de complejos metálicos hidrogelificantes se enfrenta con la muy complicada tarea de equilibrar de forma efectiva todas las interacciones débiles del sistema, de tal forma que se privilegie el crecimiento de entidades supramoleculares de una morfología tal que den lugar al hidrogel (normalmente fibras entrecruzadas). Aunque en la actualidad se dedican grandes esfuerzos para racionalizar el diseño de hidrometalogelantes eficientes, su obtención todavía depende del azar.

A este respecto, nuestro grupo de investigación ha sido pionero al preparar complejos de oro(I) y la nucleobase adenina capaces de formar hidrometalogel sensibles a estímulos de diferente naturaleza, por empleo de la aproximación isolobular entre H^+ y $[Au(L)]^+$ ($L =$ ligando neutro). En particular, en esta comunicación se presenta la síntesis, caracterización estructural por difracción de rayos-X y el estudio teórico en profundidad de las interacciones que conforman la estructura del complejo $[Au(^9N\text{-adenina})(PMe_3)](CF_3CO_2)$, el primer ejemplo reportado en la bibliografía de un sistema iónico de oro(I) capaz de formar hidrogeles, así como el estudio de las propiedades reológicas del hidrogel al que da lugar. [3] Se analiza la importancia tanto de los enlaces iónicos como de las interacciones débiles, con especial énfasis en el posible enlace de hidrógeno $Au^I \cdots HC$ observado.



Referencias

- [1] *Inorganics*, 2014, 3, 1-18.
 [2] *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 3805-3817.
 [3] *Dalton Trans.*, Advance Article, DOI: 10.1039/c9dt01154d.

Agradecimientos

Se agradece a DGI(MEC)/FEDER la concesión del proyecto CTQ2016-75816-C2-2-P (AEI/FEDER, UE). Por su parte, D. Blasco agradece a MECD la concesión de una beca FPU.

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE ORO(I) CON ELEMENTOS DEL GRUPO 14 Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES

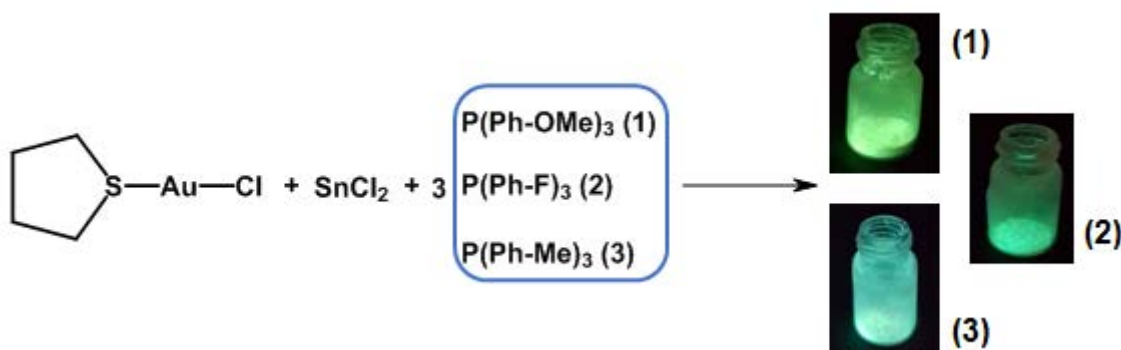
A. Sorroche, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo

Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Complejo Científico Tecnológico, 26006-Logroño (España)

alba.sorroche@alum.unirioja.es

La síntesis de compuestos organometálicos que presentan interacciones metalofílicas Au(I)···M, siendo M metales de capa cerrada, resultan de gran interés desde un punto de vista tanto teórico como experimental. La presencia de estas interacciones en los compuestos es, en muchos de los casos, responsable de la existencia de propiedades ópticas, siendo una de las más destacadas la capacidad de emitir luz cuando son irradiadas con luz ultravioleta. A pesar de que podría parecer que las interacciones metalofílicas más accesibles entre centros de Au(I) serían aquellas que involucran a metales del grupo 11, en nuestro grupo de investigación GEIMA se ha conseguido ampliar el número de posibilidades incorporando nuevos centros metálicos de elementos del grupo 14, como es el caso de Ge(II),¹ Sn(II)² o Pb(II).³

En este trabajo nos hemos centrado en la química de los compuestos organometálicos de Au(I)-Sn(II), ya que está muy poco explorada, por lo que el estudio de la naturaleza de estas interacciones y las propiedades asociadas constituye un reto muy interesante. Como estrategia principal de síntesis se emplearán reacciones de inserción de los grupos SnCl₂ en el enlace Au-Cl del precursor [AuCl(tht)] (tht = tetrahidrotiofeno) en presencia de diferentes tipos de fosfinas dependiendo de las propiedades fotofísicas buscadas. En general, este tipo de reacciones dan lugar a compuestos tetra- o tricoordinados de oro que presentan interesantes propiedades como fosforescencia dual o mecanocromismo luminiscente. Para sintonizar estas propiedades se emplearán ligandos fosfina con diferentes capacidades dadoras yceptoras que permitan modificar el entorno de los centros de oro(I) debido a los efectos electrónicos (ej. tris(*p*-metoxifenil)fosfina, tris(*p*-fluorofenil)fosfina o tris(*p*-metilfenil)fosfina). De manera complementaria, se ha llevado a cabo un estudio computacional a nivel DFT y TD-DFT para explicar el origen de las emisiones luminiscentes y los factores que afectan a su energía.



Referencias

- [1] Bojan, R.V.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Olmos, M.E.; Echeverría, R.; Lehtonen, O.; Sundholm, D. *ChemPlusChem*.2016, 81, 176-186.
- [2] Bojan, R.V.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Olmos, M.E.; Echeverría, R.; Lehtonen, O.; Sundholm, D. *ChemPlusChem*.2014, 79,67-76.
- [3] Echeverría, R.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Moreno, S.; Olmos, M.E. *Inorg.Chem*.2016, 55, 10523-10534.

Agradecimientos

Proyecto: DGI (MEC/FEDER): CTQ2016-75816-C2-2-P (AEI/FEDER, UE)
X Jornada de Química CISQ

COMPUESTOS DE MERCURIO COMO DESACTIVADORES DE LA EMISIÓN DE FLUORÓFOROS ORGÁNICOS

S. Moreno, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, A. Moreno, M. E. Olmos, D. Pascual

Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Complejo Científico-Tecnológico, 26006 Logroño (España)

sonia.moreno@unirioja.es

En el año 2007, Gabbai, Omary y colaboradores publicaron el compuesto $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ basándose en su capacidad para actuar como desactivador de la emisión de fluoróforos orgánicos en disolución^[1]. Comprobaron que la cantidad de luz emitida por el fluoróforo no depende en ningún caso de la concentración del complejo organometálico. Esta observación fue justificada por la disposición de los grupos perhalofenilo de este compuesto, en cuya estructura de rayos X se aprecia una conformación girada para los anillos pentafluorofenilo, lo que dificulta el acercamiento necesario entre el naftaleno y el complejo para que se produzca la desactivación de la emisión.

En nuestro grupo de investigación se estudió cuál podría ser el efecto de la introducción de otros átomos pesados, como oro, en el complejo $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ respecto de su capacidad de atenuación de la fluorescencia de fluoróforos orgánicos. Para ello, se utilizó el derivado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]_2[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, el cual presenta los mismos grupos perhalofenilo que el precursor de mercurio. En este compuesto, los grupos perhalofenilos unidos a mercurio se colocan de manera paralela al tener al otro lado el átomo de oro, por lo que este compuesto sí que desactiva la emisión del naftaleno.^[2]

Es por ello por lo que nos propusimos estudiar la desactivación modificando el compuesto $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ mediante la sustitución de un átomo de flúor en posición *orto* por un halógeno más pesado como es el yodo. La estructura de rayos X de este nuevo compuesto $[\text{Hg}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ muestra como al introducir el átomo de yodo, ambos perhalofenilos se disponen paralelamente y, por lo tanto, el acercamiento con el naftaleno es ahora posible (Figura 1).

Este nuevo derivado de mercurio (II) sí que es capaz de desactivar la fluorescencia del naftaleno, cuya representación da lugar a una recta de pendiente positiva, lo que indica que se debe a una desactivación de tipo dinámica.

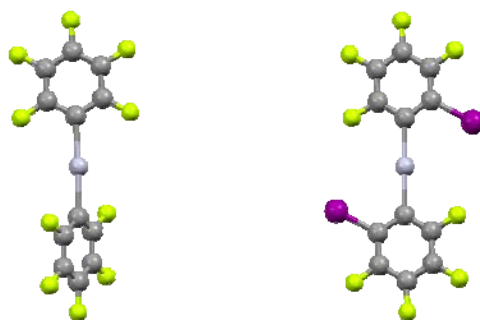


Figura 1. Estructuras de Rayos X de los compuestos $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (izquierda) y $[\text{Hg}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2]$ (derecha).

Referencias

- [1] C. N. Burrell, M. I. Bodine, O. Elbjerrami, J. H. Reibenspies, M. A. Omary, F. P. Gabbai, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 1388–1395.
[2] T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 4745–4766.

Agradecimientos

DGI (MEC/FEDER): CTQ2016-75816-C2-2-P (AEI/FEDER, UE)

X Jornada de Química CISQ

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE COMPUESTOS HETEROMETÁLICOS DE Au(I) y Ag(I) CON LIGANDOS TERPIRIDINA FUNCIONALIZADOS

M. Villar¹, J. M. López-de-Luzuriaga¹, G. Mahmoudi², M. Monge¹, M. E. Olmos¹, M. Rodríguez-Castillo¹

¹ Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Complejo Científico Tecnológico, 26006 Logroño (España)

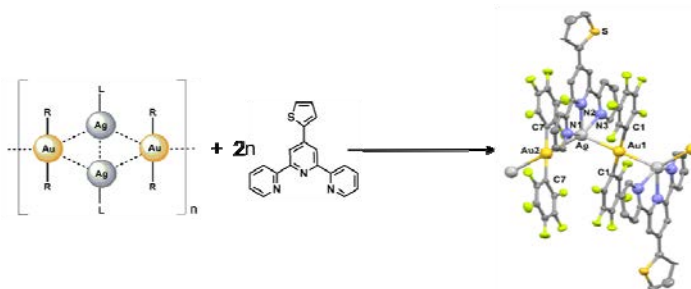
² Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, P.O. Box 55136-553, Maragheh (Iran)

marina.villar@alum.unirioja.es

Las organizaciones moleculares basadas en interacciones metalofílicas entre centros de Au(I) con metales de transición de capa cerrada [1] tales como Ag(I), Cu(I), Hg(II), Tl(I) y Pb(II) resultan de gran interés, debido a que estas interacciones permiten un control sobre las propiedades fotofísicas[2] y estructurales de los compuestos. Además, resultan interesantes desde un punto de vista teórico[3] ya que la presencia de interacciones no soportadas permite llevar a cabo un análisis intrínseco de las mismas y estudiar sus contribuciones dispersivas y relativistas.

La obtención de estos complejos heterometálicos puede llevarse a cabo mediante varios mecanismos sintéticos como la estrategia ácido-base en la que se hace reaccionar el anión bisperhalofenilaurato $[Au(R)_2]^-$ como precursor básico frente a una sal ácida de plata ($AgClO_4$). Esta estrategia permite la formación de compuestos tetranucleares de Au(I) y Ag(I) de naturaleza polimérica que son capaces de crecer en forma de estructuras extendidas a través de interacciones aurofílicas $Au \cdots Au$.

Además, estos compuestos tetranucleares de Au(I) y Ag(I) son capaces de reaccionar con ligandos N-dadores gracias a las vacantes coordinativas de los centros de Ag(I) modificando así el entorno del metal y, por consiguiente, sus propiedades ópticas. Teniendo en cuenta la versatilidad que presentan los ligandos de tipo terpiridina y, la afinidad por las vacantes coordinativas de los centros metálicos, en este trabajo se ha empleado un ligando terpiridina funcionalizado con un grupo 2-tienil, concretamente el ligando 4'-(2-tienil)-2,2':6',2''-terpiridina (S-Terpy). Esto ha permitido la obtención de nuevos complejos poliméricos de Au(I)-Ag(I) con distinta disposición de las cadenas metálicas.



Referencias

- [1] E.J. Fernández, M.C. Gimeno, A. Laguna, J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö and D. Sundholm, *J.Am.Chem.Soc.* 2000, 122, 7287–7293.
- [2] R. Donamaría, V. Lippolis, J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge and M.E Olmos, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2014, 1030, 53-58.
- [3] J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M.E Olmos, J. Quintana and M. Rodríguez-Castillo, *Inorg. Chem*, 2019, 58, 1501-1512.

Agradecimientos

Proyecto DGI (MEC)/FEDER: CTQ2016-75816-C2-2-P (AEI/FEDER, UE)

SÍNTESIS DE FOSFINO COMPUESTOS DE ORO(I) COMO PRECURSORES DE FOSFURO DERIVADOS

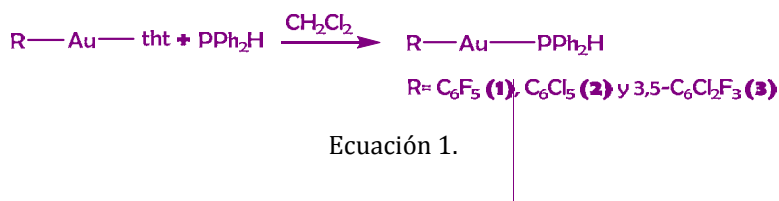
L. Coconubo, J. M. López-de-Luzuriaga, S. Moreno, M. E. Olmos

Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Complejo Científico-Tecnológico, 26006 Logroño (España)

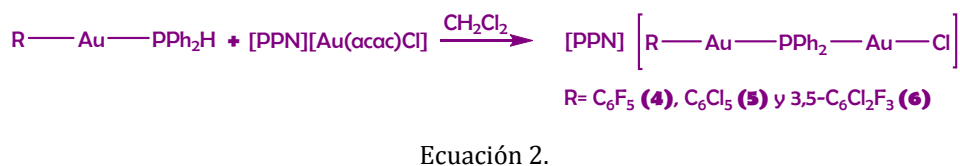
lacoconu@unirioja.es

Las fosfinas y sus derivados han sido ampliamente utilizados como ligandos dadores en los compuestos de coordinación que presentan como centro metálico oro(I), y son las fosfinas terciarias las más empleadas en la síntesis de dichos compuestos, debido a su alta estabilidad en comparación con las fosfinas primarias y secundarias.^[1,2]

En este contexto, en nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo, en primer lugar, la síntesis de tres nuevos fosfino compuestos de oro(I) del tipo [RAuPPh₂H] (R = C₆F₅, C₆Cl₅, 3,5-C₆Cl₂F₃). Para su síntesis se empleó como precursor de oro(I) el compuesto [AuR(tht)], el cual, en presencia de una fosfina secundaria como PPh₂H, permite la obtención de fosfino derivados, siendo estos respectivamente [(C₆F₅)AuPPh₂H] (1), [(C₆Cl₅)AuPPh₂H] (2) y [(C₆Cl₂F₃)AuPPh₂H] (3) (ec. 1), que se espera que sirvan como material de partida para la preparación de nuevos complejos polinucleares de oro y otros metales de transición con ligandos fosfuro actuando como puente entre los centros metálicos.



En segundo lugar, como parte de los estudios de reactividad de dichos fosfino compuestos se prepararon sus respectivos fosfuro derivados dinucleares. Para ello, se incluyó en el sistema de reacción el anión acetilacetato, como agente básico que favorece que el protón fosfínico sea sustituido por un nuevo fragmento metálico. Para llevar a cabo dicha reacción se empleó la sal PPN[Au(acac)Cl], obteniéndose como producto de reacción las especies iónicas [PPN][(C₆F₅)AuPPh₂AuCl] (4), [PPN][(C₆Cl₅)AuPPh₂AuCl] (5) y [PPN][(C₆Cl₂F₃)AuPPh₂AuCl] (6) (ec. 2).



Referencias

- [1] E. J. Fernández, A. Laguna y, M. E. Olmos, *J. Chil. Chem. Soc.*, 52, 3, 2007.
- [2] M. C. Blanco. Tesis de doctorado: fosfuros o fosfodiuros puente en complejos de oro con metales de acuñar. Universidad de la Rioja, Logroño 2003.

Agradecimientos

Proyecto DGI (MEC/FEDER): CTQ2016-75816-C2-2-P (AEI/FEDER, UE)

COMPUESTOS TRICOORDINADOS DE Au(I) COMO EMISORES FOSFORESCENTES DE ALTA EFICIENCIA

I. Soldevilla, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo

Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Complejo Científico-Tecnológico, 26006 Logroño (España)

ines.soldevilla@unirioja.es

Una de las propiedades más interesantes que presentan los compuestos de oro(I) es su comportamiento luminiscente. El origen de esta luminiscencia puede deberse a diferentes factores, como la naturaleza de los ligandos coordinados a los centros de oro(I), la presencia de interacciones aurofílicas en compuestos polinucleares de oro o la geometría alrededor del centro metálico en compuestos tricoordinados.^[1]

Algunos complejos tricoordinados de oro(I) muestran una posibilidad adicional para obtener compuestos luminiscentes mediante el control del entorno de coordinación del metal a través de estructuras rígidas con ligandos quelato. Este tipo de situaciones estructurales favorecen procesos de fluorescencia retardada activada térmicamente (TADF), en el cual se observa que a temperatura ambiente la emisión proviene de una fluorescencia retardada y a 77 K la emisión luminiscente se corresponde con una transición desde un estado excitado triplete (fosforescencia).^[2,3]

En esta comunicación se presenta el estudio de compuestos tricoordinados de Au(I) del tipo [Au(R)(dppBz)], con el ligando bidentado quelato 1,2-bis(difenilfosfino)benceno (dppBz) y con ligandos perhalofenilo (R = C₆F₅, C₆Cl₂F₃, C₆Cl₅). Con ello, se intenta forzar la tricoordinación del centro de Au(I) y buscar un alto grado de rigidez estructural que dé lugar a emisiones fosforescentes sintonizadas y de alta eficiencia, y comprobar si este tipo de derivados presentan el fenómeno de TADF.

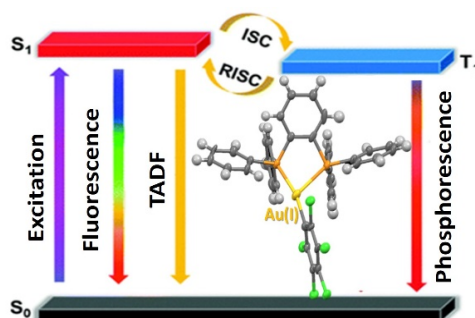


Figura 1. Diagrama de fluorescencia retardada activada térmicamente.

Referencias

- [1] A. Laguna, E.J. Fernández, J.M. López de Luzuriaga. *An. Quími.* 2001, 34-40.
 [2] M. Osawa, M. Aino, T. Nagakura, M. Hoshino, Y. Tanaka, M. Akita, *Dalton Trans.* 2018, 47, 8229-8239.
 [3] R. Czerwieniec, M.J. Leitz, H.H.H. Homeiner, H. Yersin. *Coordination Chemistry Reviews.* 2016, 325, 2-28.

Agradecimientos

Proyecto DGI (MEC/FEDER): CTQ2016-75816-C2-2-P (AEI/FEDER, UE)

PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE NUEVOS PROTECTORES SOLARES

Lorena Tamarit Mayo, Raúl Losantos, Diego Sampedro

*Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CSIQ),
Universidad de La Rioja, Madre de Dios, 53, 26006 Logroño (Spain)*

lorena.tamarit@unirioja.es

El aumento del riesgo de contraer enfermedades como el cáncer debido a la exposición a la luz solar es cada vez mayor como consecuencia, principalmente, del desgaste de la capa de ozono y el aumento del tiempo de exposición. En la actualidad, los protectores solares adquieren un papel muy importante porque suponen una de las principales medidas de protección frente a la luz solar. Actualmente existen sólo unos pocos protectores solares comerciales con estructuras parecidas y que, además, algunos de ellos se encuentran bajo estudio por ser sospechosos de provocar efectos secundarios graves para nuestra salud [1]. Por ello, el diseño de nuevos fotoprotectores que mejoren la calidad de los ya existentes ha adquirido gran importancia en los últimos años.

En esta contribución mostraremos las propiedades y características de algunos compuestos fotoprotectores nuevos basados en fotoprotectores naturales diseñados y sintetizados en el laboratorio, y se compararán con algunos de los compuestos comerciales actuales de uso más extendido y sus propiedades.

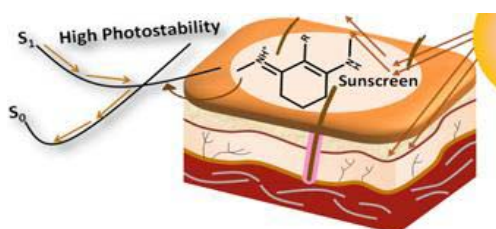


Figura 1. Representación esquemática del mecanismo de acción de fotoprotectores.

Referencias

[1] R. Losantos, I. Funes-Ardoiz, J. Aguilera, E. Herrera-Ceballos, C. García-Iriepa, P. J. Campos, D. Sampedro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 2632.

PHOTOCONTROL OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES USING MOLECULAR SWITCHES

E. Contreras-García¹, D. Martínez-López¹, C. Lozano², C.A. Alonso², C. Torres², D. Sampedro¹, P.J. Campos¹

¹ *Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ),
Universidad de La Rioja, Madre de Dios, 53, 26004 Logroño, La Rioja (Spain)*

² *Departamento de Agricultura y alimentación, Área Bioquímica y Biología molecular,
Universidad de La Rioja, Madre de Dios, 53, 26004 Logroño, La Rioja (Spain)*

elcontre@unirioja.es

Molecular switches are widely used for different applications as control of peptide conformations or data storage. [1] In this work, a series of compounds with their structure based on different molecular switches have been studied. [2] As the antibiotic part, ciprofloxacin and nalidixic acid, both of them belonging to the group of quinolones have been selected. The result of the union of these two parts are various structures which are expected to have bactericidal properties and, in addition, the ability to control these bactericidal properties. The selected stimulus to induce a change in the bactericidal activity of these structures is light, due to the advantages that it presents like the absence of waste products in the reaction medium and its high spatial and temporal resolution. With this purpose, an analysis of the photochemical features was made to check whether the synthesized structures can be used as molecular switches. Finally, a study to determine their bactericide properties was performed, more specifically two parameters were measured: minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC).

References

[1] M.M. Russew, S. Hecht. *Advanced Materials*. 2010, 22, 3348-3360.

[2] W.A. Velema, J.P. van der Berg, M.J. Hansen, W. Szymanski, J.M. Driessen, B.L. Feringa. *Nature Chemistry*. 2013, 5(11), 924-928.

PHOTOCONTROL OF THE CITOTOXIC ACTIVITY IN CANCER CELLS USING NEW *E/Z* MOLECULAR SWITCHES

David Martínez-López,¹ Cristina García-Iriepe,¹ Sergio Piñeiro-Hermida,² Icíar P. López,² Elvira Alfaro-Arnedo,² Diana Fernández Martínez,¹ José G. Pichel,² Pedro J. Campos¹ and Diego Sampedro¹

¹ Department of Chemistry, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Madre de Dios 53, 26006, Logroño (Spain)

² Lung Cancer and Respiratory Diseases Unit, Centro de Investigación Biomédica de La Rioja (CIBIR), Fundación Rioja Salud, 26006 Logroño (Spain)

david.martinezl@unirioja.es

Photocontrolling the activity of biomolecules is a promising field to selectively target specific cells or tissues.¹ Therefore, the use of molecular switches based on *E/Z* photoisomerization able to photocontrol biological processes is a trendy field of current research.² The advantages given by light for the clinical treatment such as the selectivity and the high spatiotemporal resolution make it a very good approach. Thus, it is really convenient to find out a molecular switch in which their *E/Z* isomers present different anticancer activity. This way, we could be able to control the cytotoxicity in an organism by light.

In this contribution, we have studied the rational design, synthesis and cytotoxic evaluation of new candidates for the photocontrol of anticancer properties.

These molecular switches are able to switch *on/off* their cytotoxicity depending on the configuration of the central C=C bond obtained by simple irradiation with UV or visible light, reaching almost completely the photochemical isomer in the photostationary state (PSS). These derivatives were tested in cervical and lung human cancer cells: HeLa and A549, respectively given rise to extraordinary results (Figure 1).³

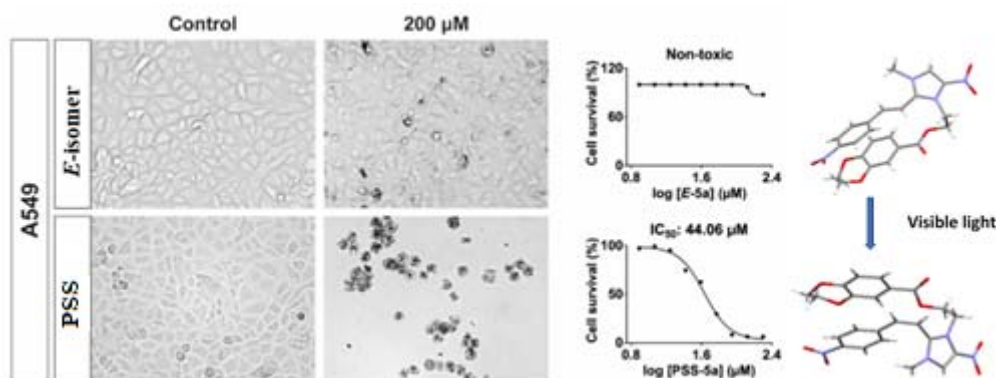


Figure 1. Cytotoxicity of both isomers for A549 and their X-Ray structures.

References

- [1] J. Broichhagen, J. A. Frank and D. Trauner, *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 1947-1960.
- [2] Y.-L. Sang, Y.-T. Duan, H.-Y. Qiu, P.-F. Wang, J. A. Makawana, Z.-C. Wang, H.-L. Zhu and Z.-X. He, *RSC Advances* 2014, 4, 16694-16704.
- [3] D. Martínez-López, C. García-Iriepe, S. Piñeiro-Hermida, I. P. López, E. Alfaro-Arnedo, J. G. Pichel, P. J. Campos, D. Sampedro, submitted.

DESIGN OF PHOTOMODULABLE PEPTIDES FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS
E. Santamaría¹, D. Sampedro¹, P. J. Campos¹, M. Gutiérrez-Salazar², V. A. Lórenz-Fonfría²
¹ *Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Madre de Dios 53, 26006 Logroño, La Rioja (España)*
² *Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna, Valencia (España)*
edsantam@unirioja.es

In recent years, the use of molecular switches to control diverse properties has become increasingly popular. Among different types of reported switches, photoswitches have received considerable attention due to practical advantages such as high temporal and spatial resolution and lack of wastage products. The use of these photoswitches has led to many amazing applications based on the photocontrol of different molecule's properties from polymers to liquid crystals or peptide conformations.

In this contribution, several examples of the use of light to control the conformation and biological activity of different peptides will be presented. For instance, the use of azobenzene-based structures as molecular switches to add optical control to the folding, membrane insertion and biological activity of hydrophobic (and amphiphilic) peptides. These peptides contain two cysteine residues that are cross-linked by an azobenzene derivative. The photoisomerization of the azobenzene cross-linker from the *trans* to the *cis* form, irradiating at 365 nm, causes a marked decrease in the helix content of the peptide inside the membrane. The conformational change can be reverted to the folded-state by irradiation at 450 nm.

Finally, this work is important because hydrophobic peptides are very poorly studied due to practical problems despite their significant biological functions, such as transport of compounds through the cell membrane and pore formation.

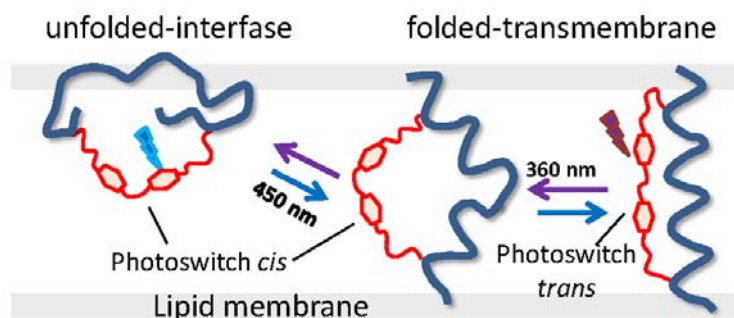


Figure 1.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE ORO Y PLATA PARA CATALIZAR FOTODEGRADACIONES DE CIPROFLOXACINO EN AGUA

M. Jiménez-Salcedo, M.T. Tena, M. Monge

*Departamento de Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad de La Rioja,
Madre de Dios, 51, 26006 Logroño (España)*

marta.jimenez@unirioja.es

En las últimas décadas los fármacos se han convertido en un grupo de contaminantes emergentes para el medio acuático. Esto ha generado una preocupación ya que se desconocen sus posibles efectos potenciales tanto para el ser humano como para el medio acuático, como por ejemplo el desarrollo de resistencia antibiótica. Este problema se ve acentuado por los residuos producidos por las industrias farmacéuticas o por el exceso de fármacos consumidos por la sociedad moderna.

En respuesta a este problema, han adquirido mucha importancia nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas que permitan su descontaminación para su posterior reutilización. Entre ellas destaca la fotocatalisis heterogénea, que emplea catalizadores como el TiO_2 y luz UV (4 % de la radiación solar) para la degradación de los medicamentos hasta CO_2 y $\text{H}_2\text{O}^{[1]}$. Sin embargo, en los últimos años la investigación se centra en el aprovechamiento de la luz visible presente en la radiación solar. Para ello se emplean catalizadores de amplio espectro como el semiconductor nitruro de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) o la fotocatalisis plasmónica, que aprovecha la absorción de la radiación visible por parte de nanopartículas de oro o plata soportadas sobre nanomateriales de tipo metal-semiconductor o metal-aislante permitiendo una mejora en la actividad fotocatalítica empleando estos nanomateriales híbridos.

En esta comunicación se muestra la síntesis y caracterización de diversos nanomateriales híbridos que fueron empleados como catalizadores en reacciones de fotodegradación de ciprofloxacino, uno de los antibióticos más consumidos. En las degradaciones se empleó luz visible de baja potencia y menos energética que la luz UV, lo que supone un ahorro energético. Los catalizadores empleados contenían: TiO_2 dopado con $\text{g-C}_3\text{N}_4$, sus correspondientes derivados que contenían distintos porcentajes de oro y plata (nanopartículas esféricas bimetalicas) y un tercer tipo de material que contenía TiO_2 y nanopartículas de oro y plata estabilizadas con polivinilpirrolidona (PVP). Además, el uso de scavengers permitió estudiar las especies responsables de la degradación.

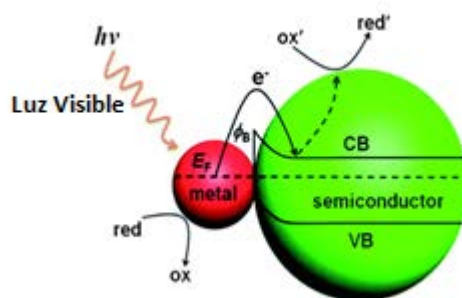


Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis plasmónica para nanoestructuras de tipo metal-semiconductor.

Referencias

[1] D. Kanakaraju, Environ Chem Lett 12 (2014) 27.

Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad por el proyecto de investigación CTQ 2016-75816-C2-2-P

Universidad de La Rioja por la financiación del contrato predoctoral de M. J.-S.

FOTODEGRADACIÓN DE PARABENOS Y TRICLOSÁN EN AGUA EMPLEANDO NANOMATERIALES COMO CATALIZADORES

A. Rebollo, M. Jiménez-Salcedo, M.T. Tena, M. Monge

Departamento de Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad de La Rioja,
Madre de Dios, 51, 26006, Logroño (España)

anreboll@unirioja.es

En la última década ha surgido un grupo de contaminantes emergentes que incluye, entre otros compuestos, a los parabenos y el triclosán. Los parabenos son ésteres de ácido para-hidroxibenzoico con sustituyentes alquilo. Se utilizan como conservantes en cosméticos, productos alimentarios y farmacéuticos y tienen propiedades antibacterianas y antifúngicas. Sin embargo, se ha demostrado que una exposición continuada a altos niveles supone un riesgo para la salud, ya que pueden producir alteraciones en el sistema endocrino [1]. Por otro lado, el triclosán (2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter) es un bactericida usado en productos sanitarios y cosméticos. La exposición al triclosán se ha relacionado con diversos efectos para la salud como la aparición de asma en niños y un aumento en la probabilidad de padecer cáncer [2]. Por este motivo y debido a su difícil eliminación en las plantas depuradoras, han adquirido importancia las nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas que permitan su descontaminación.

Un tipo de tratamiento avanzado para la eliminación de contaminantes es el de la fotocatalisis heterogénea. Así, uno de los catalizadores más empleados incluso en aplicaciones prácticas es el óxido de titanio (TiO_2) pero presenta el inconveniente de absorber únicamente radiación UV (4% de la luz solar). Así, en los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo al desarrollo de fotocatalizadores que aprovechen la luz visible para su mejora en cuanto a un mayor aprovechamiento de la radiación solar. De entre estos fotocatalizadores destacan los basados en semiconductores de banda energética más estrecha o fotocatalizadores plasmónicos basados en nanopartículas de oro y/o plata capaces de absorber radiación visible.

En esta comunicación se muestran y comparan los resultados obtenidos en las degradaciones de cuatro parabenos y triclosán empleando diferentes sistemas fotocatalíticos: TiO_2 /UV, nitruro de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) y catalizadores basados en TiO_2 dopados con $\text{g-C}_3\text{N}_4$ que contenían nanopartículas de oro e irradiando con luz visible. Con algunos de estos sistemas se ha conseguido la eliminación del 100% del etil-, propil- y butilparabeno en pocas horas, incluso con luz visible; sin embargo, la degradación del metilparabeno y el triclosán sólo se consiguió de manera parcial. Además, la degradación fotocatalítica del etilparabeno con luz visible y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ como catalizador se ha estudiado en presencia de diferentes colectores (*scavengers*) para establecer un posible mecanismo, resultando ser los huecos (h^+) y los radicales superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) las especies reactivas responsables de la degradación.

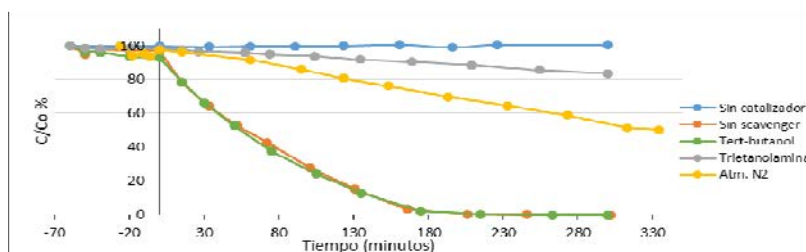


Figura 1. Degradación fotocatalítica del etilparabeno con $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y luz visible en presencia de diferentes scavengers.

Referencias

- [1] Błędzka, D., Gromadzińska, J., Wąsowicz, W. 2014. Parabens. From environmental studies to human health. *Environment International*, 67, 27-42.
- [2] Yue Y., Wang, Z., Zhang, Y., Wang, Z., Lv, Q., Liu, J. 2019. Binding of triclosan and triclocarban to pepsin: DFT, spectroscopic and dynamic simulation studies. *Chemosphere*, 214, 278-287.

Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad por el proyecto de investigación CTQ 2016-75816-C2-2-P

MATERIALES AUTOCONDENSADOS DE IRIDIO (III) PARA LA OBTENCIÓN DE RADICALES IMINILO MEDIANTE EL EMPLEO DE LUZ VISIBLE

**Mónica Martínez-Aguirre,^a Miguel A. Rodríguez,^a Jesús R. Berenguer,^a Cintia Ezquerro,^a
Elena Lalinde,^a Elena Serrano,^b Javier García-Martínez^b**

^a Departamento de Química-Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Madre de Dios, 51, 26006, Logroño (España)

^b Laboratorio de Nanotecnología Molecular. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, Carretera San Vicente s/n, 03690, Alicante (España)

momarta@unirioja.es

El empleo de luz visible en procesos de catálisis foto-redox es una tecnología sintética muy atractiva para promover la formación de un amplio número de enlaces en química orgánica mediante procesos no tradicionales.¹ En muchas ocasiones, se utilizan complejos organometálicos luminiscentes como fotocatalizadores en condiciones de catálisis homogénea, debido a la facilidad de estas moléculas para transferir un electrón desde un estado excitado.

En este contexto, hemos elegido un complejo de iridio (III) ciclometalado muy luminiscente, $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dasipy})]\text{PF}_6$, que contiene grupos trialcoxilano en su estructura, para evaluar su actividad catalítica en la reacción de formación de fenantridinas a partir de aciloximas (Figura 1). Este complejo ha demostrado una alta actividad para esta reacción en fase homogénea, consiguiendo valores de conversión del 90%.

Sin embargo, el mayor problema de los sistemas homogéneos es la dificultad de separar y recuperar el catalizador del medio de reacción. Por este motivo, la heterogeneización de los mismos se ha convertido en un desafío importante en catálisis.

Teniendo en cuenta nuestra experiencia en la llamada "Química de coordinación Sol-Gel",² hemos llevado a cabo la autocondensación del complejo de Ir(III) mencionado anteriormente a través de sus grupos trialcoxilano, consiguiendo un material polimérico organometalo-sílica. Este material actúa como catalizador heterogéneo mostrando conversiones similares a las obtenidas con el complejo en fase homogénea, logrando además su recuperación y reutilización en nuevos ciclos catalíticos.

En conclusión, esta nueva idea ofrece una ruta muy atractiva en el diseño de catalizadores heterogéneos eficientes.

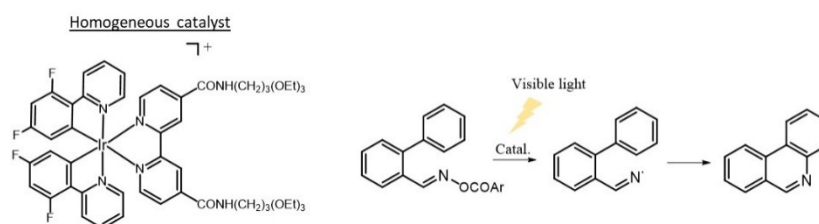


Figura 1. Complejo de iridio(III) (izquierda). Reacción de formación de fenantridinas (derecha).

Referencias

- [1] Corrigan, N.; Shanmugam, S.; Xu, J.; Boyer, C. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45, 6165-6212.
[2] C. Ezquerro, A. E. Sepúlveda, A. Grau-Atienza, E. Serrano, E. Lalinde, J. R. Berenguer, J. García-Martínez. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 9721-9732.

NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS HÍBRIDAS DE BASE SILÍCEA COMO SOPORTE EN BIOMEDICINA

C. Ezquerro¹, J.R. Berenguer¹, E. Lalinde¹, E. Alfaro-Arnedo², I.P. López², J.G. Pichel², I.M. Larrañoz³, E. Serrano⁴, J. García-Martínez⁴

¹Departamento de Química-Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Madre de Dios 53, 26006 Logroño (España). cisq.unirioja.es/gmmo.php

²Cáncer de Pulmón y Enfermedades Respiratorias, y ³Biomarcadores y Señalización Molecular. Centro de Investigación Biomédica de La Rioja (CIBIR), Fundación Rioja Salud, 26006 Logroño (España). www.cibir.es

⁴Laboratorio de Nanotecnología Molecular, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Carretera San Vicente s/n, 03690, Alicante (España). www.nanomol.es

ciezquer@unirioja.es

Las nanopartículas mesoporosas de sílice (MSNs) son, en estos momentos, una de las nanoplataformas más estudiadas en el ámbito de la biomedicina. Propiedades como la fácil modificación de su estructura y superficie, así como su baja toxicidad hacen posible su uso como biomarcadores y administradores de fármacos. En este sentido, el diseño de MSN luminiscentes con cromóforos altamente eficientes y fotoestables se ha convertido en un objetivo de gran interés.

En esta contribución, describimos la preparación de tres tipos de MSNs con diferentes tamaños de partícula, modificaciones superficiales y funcionalizaciones (ver figura 1, a). Su síntesis está basada en la co-condensación del compuesto de coordinación $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{dasipy})]\text{PF}_6$ (*dasipy*: 4,4'-[CONH(CH₂)₃Si(OEt)₃]₂-bipiridina), funcionalizado con grupos alcoxisilano terminales, con la fuente de sílice adecuada.²

Se ha llevado a cabo el estudio de estas nanopartículas como posibles biomarcadores en dos líneas celulares diferentes: A549 (cáncer de pulmón) y HeLa (cáncer cérvico). En ambos casos, las MSNs han mostrado su capacidad de internalización, localizándose en áreas perinucleares (ver figura 1, b), así como una citotoxicidad muy baja o, incluso, nula.

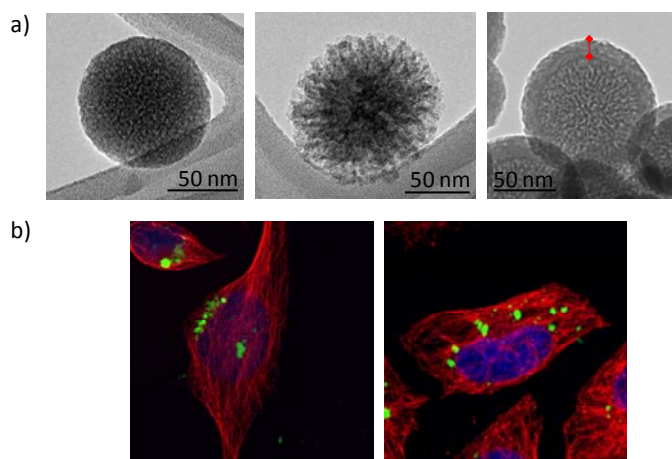


Figura 1. Imágenes TEM de los diferentes tipos de nanopartículas (a) e imágenes de microscopía confocal de una de ellas (en verde) en células vivas (b).

Referencias

[1] Singh, R. K.; Patel, K. D.; Leong, K. W.; Kim, H. W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 10309-10337.

[2] a) Ezquerro, C; Sepúlveda, A. E.; Grau-Atienza, A.; Serrano, E.; Lalinde, E.; Berenguer, J. R.; García-Martínez, J. J. *Mater. Chem. C* 2017, 5, 9721-9732. b) Ezquerro, C; Fresta, E.; Serrano, E.; Lalinde, E.; García-Martínez, Berenguer, J. R.; Costa, R. D. *Mater. Horiz.* 2019, 6, 130-136.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS CON COMPUESTOS CICLOPLATINADOS POTENCIALMENTE TERANÓSTICOS

G. Millán¹, Jesús R. Berenguer¹, Elena Lalinde¹, Cintia Ezquerro¹, E. Serrano², J. García-Martínez²

¹ *Departamento de Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Centro de Investigación en Síntesis Química de La Rioja (CISQ), Universidad de La Rioja, Madre de Dios, 53, Logroño (España)*

² *Universidad de Alicante, Carretera San Vicente s/n, 03690, Alicante (Spain)*

gomillan@unirioja.es

En los últimos años se ha manifestado un gran interés por el desarrollo de agentes multifuncionales capaces de realizar simultáneamente la localización, tratamiento y seguimiento de los tejidos asociados a una enfermedad, dando lugar a sistemas teranósticos (terapia y diagnóstico). [1] En este contexto, algunos compuestos ciclometalados de Pt(II) muestran buenas propiedades emisivas y actividades anticancerígenas muy prometedoras. Todo ello los convierte en candidatos muy prometedores para ser empleados como marcadores luminiscentes en bioimagen y/o como agentes quimioterápicos. [2]

Además, dichos compuestos pueden ser empleados como moléculas discretas o encapsulados en micelas o en nanopartículas. Recientemente nuestro grupo de investigación ha descrito algunos compuestos ciclometalados con grupos C₆F₅ que presentan una potente actividad citotóxica y, además, se visualizan por microscopia de fluorescencia internalizados en el espacio perinuclear de la célula. [3] Teniendo en cuenta estos resultados, hemos extendido la síntesis a compuestos de Pt(II) con ligandos ciclometalados que contienen grupos aldehído (Figura 1). En la comunicación, se presentan sus propiedades ópticas y su funcionalización con restos de tipo alcoxilano, que nos permite incorporarlos a la superficie de nanopartículas mesoporosas de base sílicea (MSNPs).

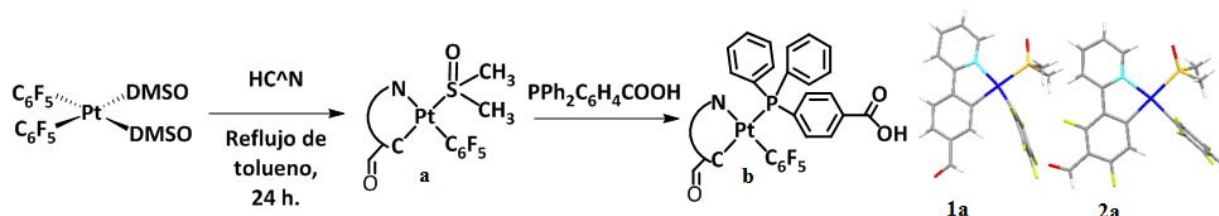


Figura 1: Esquema de la síntesis y estructura de rayos-x de 1a y 2a

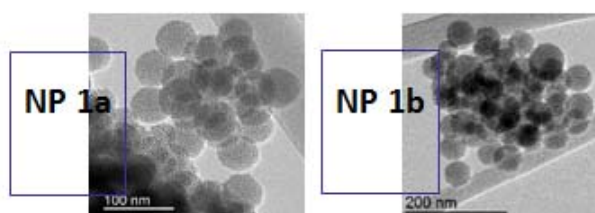


Figura 2: Imágenes TEM de las nanopartículas con los compuestos 1a y 1b sobre su superficie.

Referencias

- [1] Singh, R. K.; Patel, K. D.; Leong, K. W.; Kim, H.-W., *ACS App. Mater. Interfaces* 2017, 9 (12), 10309-10337.
- [2] Huo, S.; Carroll, J.; Vezzu, D. A. K., *Asian J. Org. Chem.* 2015, 4, 1210-1245.
- [3] Millán, G.; Giménez, N.; Lara, R.; Berenguer, J. R.; Moreno, M. T.; Lalinde, E.; Alfaro-Arnedo, E.; López I. P.; Piñeiro-Hermida, S.; Pichel, J. G., *Inorg. Chem.* 2019, 58, 1657-1673.

SÍNTESIS DE COLOIDOSOMAS DE ORO A PARTIR DEL ENSAMBLADO DE NANOPARTÍCULAS EMPLEANDO PLANTILLAS ORGANOMETÁLICAS

L. Quintana, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Rodríguez-Castillo

Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Complejo Científico-Tecnológico, 26006 Logroño (España)

javier.quintana@unirioja.es

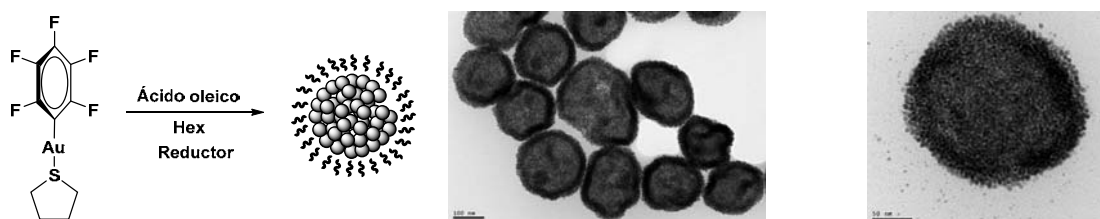
La síntesis de nanopartículas metálicas con un control minucioso de su forma, tamaño y composición es un requisito indispensable ya que, a través de ello, se consiguen modular las propiedades de las mismas. Una posible ruta es el empleo de plantillas moleculares, en los que se controla el entorno de coordinación del precursor molecular con el fin de obtener nanoestructuras metálicas con morfologías controladas.

En este contexto, se ha empleado un ácido carboxílico, como es el ácido oleico, que junto con un precursor de oro(I), favorece un pre-ensamblaje *in-situ* a nivel molecular en forma de nanoesferas de unos 100 nm de diámetro. Este pre-ensamblaje conduce, tras la actuación de un reductor, a la formación de unas nuevas nanoestructuras, denominadas coloidosomas,¹ compuestas de nanopartículas esféricas de oro más pequeñas. Estos coloidosomas presentan unas nuevas propiedades colectivas debidas a la combinación de las partículas individuales que las forman.² Una de ellas es la resonancia de plasmón superficial, la cual conlleva una absorción de energía en el rango del visible entre 600 y 700 nm, resultante del acoplamiento de los plasmones de las nanopartículas esféricas individuales (alrededor de 520 nm).

La modificación de las concentraciones del precursor de oro(I) y del ácido oleico va a permitir controlar el proceso de pre-ensamblaje para así, poder controlar la estructura y, con ello, sintonizar las propiedades de estas nuevas nanoestructuras. De esta manera, se han conseguido sintetizar diferentes coloidosomas atendiendo a su forma y tamaño.

Se ha comprobado que la estructura de los coloidosomas, una vez formados, puede ser modificada en procesos de agregación-desagregación³ por diferentes estímulos externos, como son, el cambio de disolvente, de pH o la adición del tripéptido L-Glutationa.

Por todo ello, estos sistemas poseen un gran potencial de aplicación en biomedicina, biosensores o terapia fototérmica, entre otros.



Referencias

- [1] Dinsmore, A. D. *et al.* Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles. *Science*. 298, 1006–1009 (2002).
- [2] Halas, N. J., Lal, S., Chang, W.-S., Link, S. & Nordlander, P. Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures. *Chem. Rev.* 111, 3913–3961 (2011).
- [3] Moaseri, E. *et al.* Reversible Self-Assembly of Glutathione-Coated Gold Nanoparticle Clusters via pH-Tunable Interactions. *Langmuir* 33, 12244–12253 (2017).

Agradecimientos

Se agradece a DGI(MEC)/FEDER por la concesión del proyecto CTQ2016-75816-C2-2-P (AEI/FEDER, UE) y al MECD por la concesión de una beca FPU.

COMPUESTOS LUMINISCENTES (C[^]C)Au(III) INCORPORANDO UNIDADES Ag/Cu-C≡NR. SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ÓPTICAS

Rebeca Lara,¹ Raquel J. Rama,² Gabriele Agonigi,² Julio Fernandez-Cestau,² Manfred Bochmann² y Elena Lalinde¹

¹ *Departamento de Química-Centro de Síntesis Química de La Rioja (CISQ), Universidad de La Rioja, 26006 Logroño (España)*

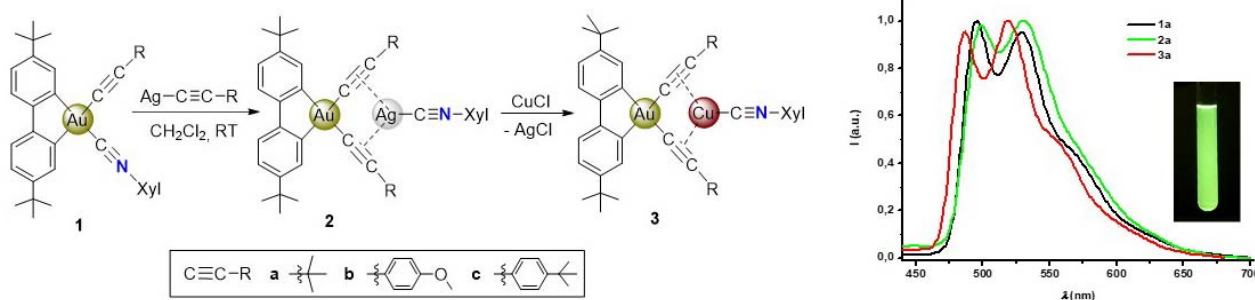
² *School of Chemistry, University of East Anglia, Norwich, NR4 7TJ (United Kingdom)*

relara@unirioja.es

El uso de compuestos de oro(III) en dispositivos emisores de luz se ha intensificado en los últimos años. La mayoría de ejemplos emplean ligandos tridentados de tipo C[^]N[^]C y C[^]N, con algunos ejemplos de ligandos N[^]C[^]C. Esta estrategia es doblemente efectiva, protege frente a eliminación reductora y, por otro lado, el ligando ciclometalado actúa como cromóforo. De esta forma, la introducción de ligandos de campo fuerte está relacionada con el aumento de la intensidad de emisión. Por este motivo, acceder a compuestos de Au(III) en los que todas las posiciones de coordinación se ocupen con ligandos de campo fuerte, es decir, prescindiendo de posiciones ocupadas por piridina, incrementaría sustancialmente la luminiscencia.

En este contexto, y dado que recientemente se ha descrito la preparación de compuestos de tipo (C[^]C)Au(III) (C[^]C = 4,4'-t-Bu-bifenil), nos propusimos combinarlo con coligandos del tipo acetiluro/isocianuro en la búsqueda de derivados luminiscentes. Además, se ha querido modular la emisión introduciendo distintos metales que, mediante interacciones con los fragmentos de oro, modifiquen sus propiedades emisivas.

La reacción del dímero puentes cloro [Au(C[^]C)(μ-Cl)]₂ con 2,6-dimetilfenil isocianuro (C≡N-Xyl) genera el compuesto de partida [Au(C[^]C)Cl(C≡N-Xyl)]. Este, reacciona frente a un equivalente de AgC≡C-R para dar los derivados **1** y con exceso de AgC≡C-R para obtener los derivados bimetalícos **2**. El centro de Ag(I) de los derivados **2** pueden sustituirse por Cu(I) generando los compuestos de tipo **3**. La intensa luminiscencia de estos compuestos ha sido estudiada con la ayuda de cálculos teóricos (DFT/TD-DFT).



COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE Pt^{II} CON LIGANDOS QUELATO P[^]O, N[^]O: SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ÓPTICAS

David Gómez de Segura, Rebeca Lara, M^a Teresa Moreno, Elena Lalinde

Departamento de Química-Centro de Síntesis Química de La Rioja (CISQ), Universidad de La Rioja, 26006 Logroño (España)

david.gomezdesegura@alum.unirioja.es

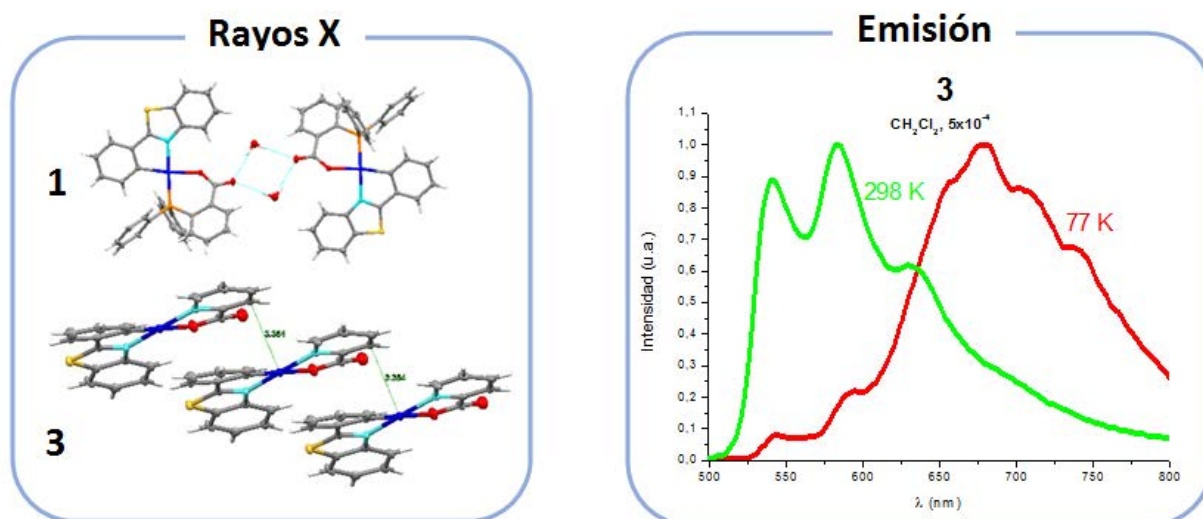
Los compuestos ciclometalados de Pt^{II}, han traído un considerable interés en los últimos años debido a sus interesantes propiedades fotofísicas con potencial aplicación en muchos ámbitos, ya que presentan altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia, fácil modulación de la emisión y largos tiempos de vida de los estados excitados.

En éstos, la emisión puede modularse siguiendo dos vías: modificando el sistema aromático del grupo ciclometalado o la naturaleza de los ligandos auxiliares enlazados al centro de Pt. Particularmente, la utilización de ligandos aniónicos de tipo L[^]X para generar compuestos ciclometalados heterolépticos [Pt(C[^]N)(L[^]X)] es escasa.

Además, la geometría plano-cuadrada de los complejos de Pt^{II} junto con la coordinación de ligandos planos permite establecer interacciones intermoleculares Pt...Pt y/o $\pi\cdots\pi$, que pueden producir alteraciones significativas en las propiedades de los estados electrónicos fundamental y excitado. Estas interacciones son sensibles a estímulos externos y algunos de estos compuestos pueden presentar mecanocromismo, vapocromismo o vapoluminiscencia.

El presente trabajo se centra en la síntesis de compuestos neutros de Pt^{II} con el ligando 2-fenilbenzotiazol (pbt) como ligando ciclometalado y ligandos auxiliares bidentados L[^]X (P[^]O, N[^]O), del tipo [Pt(pbt)(L[^]X)] (L[^]XH: PPh₂(*o*-PhCOOH) **1**, PPh₂(*o*-PhSO₃H) **2**, ácido picolínico **3** y ácido 3-aminopicolínico **4**), a partir del precursor de DMSO [Pt(pbt)Cl(DMSO)].

Estos derivados se han caracterizado mediante RMN multinuclear, espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal. Además, se han estudiado las propiedades fotofísicas (absorción y emisión) en estado sólido, en disolución y en films de poliestireno. Estas propiedades se modifican en función de los distintos ligandos auxiliares. Con los ligandos más planos se observan variaciones del color y del color de la emisión debido a procesos de agregación por interacciones intermoleculares.



SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE N,O-ACETALES BICÍCLICOS DERIVADOS DE ISOSERINA

P. Tovillas, J.H. Busto, G. Jiménez-Osés, F. Corzana, A. Avenzoza, J.M. Peregrina

Universidad de La Rioja

patovill@unirioja.es

Uno de los campos más creativos de la Química Orgánica consiste en la síntesis de aminoácidos análogos de los naturales, que puedan incorporarse en la estructura de péptidos bioactivos. En particular, los hidroxiaminoácidos han recibido gran atención durante los últimos años. Una parte de este interés radica en que se encuentran formando parte de glicoconjugados, compuestos que intervienen en numerosos procesos biológicos vitales para los seres vivos.

El grupo de investigación QUIBI tiene una amplia experiencia en cuanto a la síntesis de análogos de hidroxiaminoácidos. Por ejemplo, se ha logrado la síntesis de α -alquil- β -hidroxi- α -aminos ácidos mediante la alquilación diastereoselectiva de *N,O*-acetales quirales bicíclicos derivados de serina.[1] También se ha conseguido la síntesis de análogos azufrados, nitrogenados u oxigenados de β -aminos ácidos mediante la apertura selectiva de sulfamidatos quirales cíclicos derivados de isoserina. [2]

En el presente trabajo se pretende adaptar la metodología de alquilación anterior a nuevos sistemas, para lograr la síntesis de diferentes α -alquil- α -hidroxi- β -aminos ácidos que permitan más adelante la síntesis de nuevos sulfamidatos quirales que a su vez sean precursores de análogos de β -aminos ácidos.

En este sentido, se ha llevado a cabo la síntesis de *N,O*-acetales bicíclicos quirales derivados de isoserina, así como la optimización de la misma. Además, se ha estudiado su reactividad en procesos de alquilación diastereoselectiva, obteniendo diferentes derivados alquilados (metil, alil y bencil). Por último, se ha llevado a cabo la hidrólisis de los acetales bicíclicos alquilados, logrando de esta manera la síntesis de ambos enantiómeros de diferentes α -alquil- α -hidroxi- β -aminos ácidos.

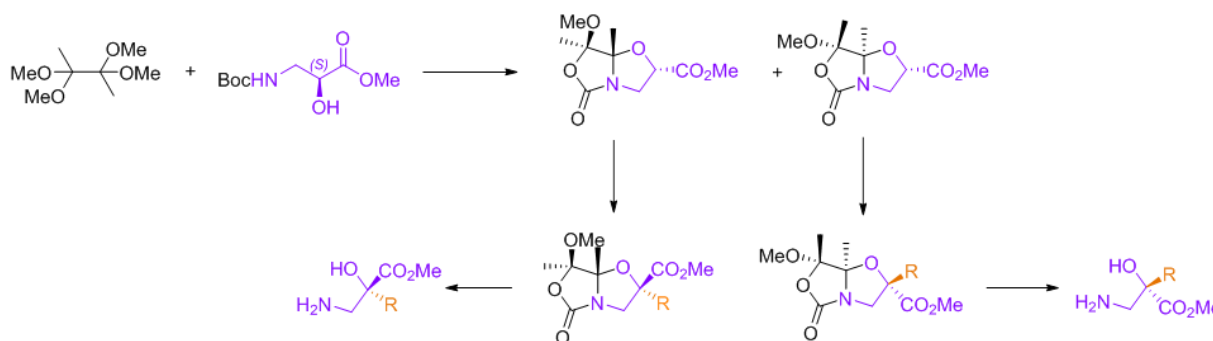


Figura 1. Síntesis de α -alquil- α -hidroxi- β -aminos ácidos

Referencias

- [1] Jiménez-Osés, G. *et al. J. Org. Chem.*, 2007, 72, 5399–5402.
[2] Tovillas, P. *et al. J. Org. Chem.* 2018, 83, 4973–4980.

Agradecimientos

MINECO (projects CTQ2015-67727-R, and FPI fellowships to P.T. and C.D.N.)

DISEÑO DE NUEVOS DERIVADOS DE MUC1 PARA LA DETECCIÓN DE ANTICUERPOS EN PACIENTES CON CÁNCER

A. Asín, E. Jiménez-Moreno, J. M. Peregrina, F. Corzana

Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química, Universidad de La Rioja, Madre de Dios 53, 26006 Logroño (España)

alicia.asin@unirioja.es

La mucina MUC1 es una *O*-glicoproteína sobreexpresada en muchos tejidos tumorales.^[1] Estudios recientes,^[2] han demostrado la presencia de anticuerpos anti-MUC1 en pacientes con cáncer. Por consiguiente, el diseño de antígenos derivados de MUC1 podría usarse como herramienta de diagnóstico para la detección de anticuerpos anti-MUC1 en suero de pacientes.

Nuestro grupo ha llevado a cabo la síntesis de dos derivados no naturales de MUC1 que contienen en su estructura una prolina fluorada.^[3] Estos compuestos presentan un notable aumento de la afinidad de unión con dos anticuerpos anti-MUC1 en comparación con el antígeno natural y han sido usados para mejorar la detección de bajas concentraciones de anticuerpos en suero de pacientes con cáncer de próstata. De acuerdo con los estudios de rayos X y las simulaciones de Dinámica Molecular, estos aminoácidos fluorados estabilizan el complejo antígeno-anticuerpo, mejorando las interacciones fundamentales CH/ π (Figura 1).

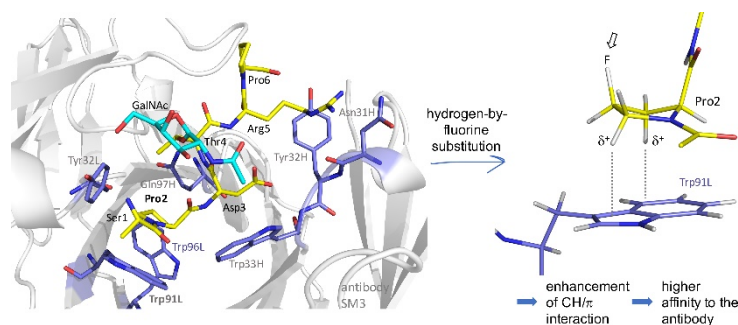


Figura 1. Interacciones CH/ π antígeno-anticuerpo mejoradas por la prolina fluorados.

Los estudios de rayos X revelan que hay otros aminoácidos en la secuencia de la MUC1 que pueden ser modificados para incrementar las interacciones CH/ π y, por lo tanto, la afinidad con los anticuerpos. Basándonos en estas ideas, hemos sintetizados diferentes aminoácidos fluorados y los hemos incorporado en la secuencia de la MUC1 para determinar la afinidad de unión frente a los anticuerpos anti-MUC1 y así poder demostrar su potencial como herramienta de diagnóstico.

Referencias

- [1] Taylor-Papadimitriou, J.; Burchell, J. M. *Mucins and Cancer*; Future Medicine Ltd: Unitec House, London, UK, 2013.
- [2] Chen, H.; Werner, S.; Tao, S.; Zörnig, I.; Brenner, H. *Cancer Lett.* 2014, *346*, 178–187.
- [3] Somovilla, V. J.; Bermejo, I. A.; Albuquerque, I. S.; Martínez-Sáez, N.; Castro-López, J.; García-Martín, F.; Compañón, I.; Hinou, H.; Nishimura, S.; Jiménez-Barbero, J.; Asensio, J. L.; Avenzoa, A.; Busto, J. H.; Hurtado-Guerrero, R.; Peregrina, J. M.; Bernardes, G. J. L.; Corzana, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, *139*, 18255–18261.

Agradecimientos

Agradecemos al Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto: CTQ2015-67727-R) y a la Asociación Española contra el Cáncer (AECC-La Rioja) por la beca

SÍNTESIS DE NUEVOS DEHIDROAMINOÁCIDOS PARA EL MARCAJE DE PROTEÍNAS

P.Oroz, J. M. Peregrina, G. Jiménez-Osés

*Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química, Universidad de La Rioja,
26006 Logroño (España)*

paoroz@unirioja.es

La modificación selectiva de proteínas ha emergido como una potencial herramienta para instaurar en las proteínas nuevas funcionalidades, tales como sondas fluorescentes, agentes citotóxicos, etc. [1] Actualmente, se ha logrado el marcaje quimio- y regioselectivo de ciertos aminoácidos. Un ejemplo de ello, es la modificación resultante de un ataque nucleófilo de las cadenas laterales de cisteína [2] y de lisina [3] a diferentes electrófilos.

Los α,β - Dehidroaminoácidos son un tipo de electrófilos empleados en la modificación de proteínas. Tras la adición se producen modificaciones post-traduccionales (PTM), tanto naturales como no naturales en dicha proteína. Sin embargo, la baja reactividad de estos derivados requiere el empleo de enzimas en el caso de las PTM naturales, o el uso de gran exceso de electrófilo, lo que limita su alcance y uso.

En este trabajo, se presenta la síntesis y evaluación para el marcaje de proteínas de unos nuevos derivados fluorescentes y solubles en agua de deshidroalaninas. Se describe su elevada reactividad y quimioselectividad en reacciones de adición tipo Michael tanto con pequeñas moléculas como con proteínas.



Figura 1.

Referencias

- [1] Boutureira, O.; Bernardes, G. J. L., *Chem. Rev.*, 2015, *115*, 2174-2195.
 [2] Vinogradova, E. V; Zhang, C.; Spokoyny, A. M.; Penlute, B. L.; Buchwald, S.L., *Nature*, 2015, *526*, 687-691.
 [3] Matos, M. J.; Oliveira, B. L.; Martínez-Sáenz, N.; Guerreiro, A.; Cal, P. M. S. D.; Bertoldo, J.; Maneiro, M.; Elizabeth, P.; Howard, J.; Deery, M. J.; Chalker, J.M.; Corzana, F.; Jiménez-Osés, G.; Bernardes, G.J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, *140*, 4004-4017.

Agradecimientos

MINECO (projects CTQ2015-7024-R and RYC-2013-14706) and Universidad de la Rioja (FPI)



Vicerrectorado de Investigación