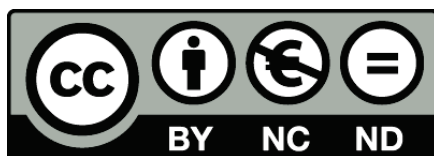


XI Jornada de Química CISQ

Centro de Investigación en Síntesis Química



© Logroño 2021

Los autores

Edita: Universidad de La Rioja, 2021

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

ISBN 978-84-09-36401-5

Índice

Comité Organizador y Científico	5
Colaboradores	5
Programa	7
Comunicaciones.....	9
Pósteres	15

Comité organizador y Científico

Universidad de La Rioja

José María López de Luzuriaga, Director del CISQ

Héctor Busto Sancirrián, Secretario del CISQ

<http://cisq.unirioja.es>

Colaboradores



Vicerrectorado de Investigación e Internacionalización de la Universidad de La Rioja



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: 2-3 de diciembre de 2021

Jueves 2 de diciembre de 2021

18:00 h **Inscripción y sesión de pósteres**

Viernes 3 de diciembre de 2021

9:00 h **Inauguración de la Jornada**

Ponencias plenarias

9:30 h **N-Heterocyclic carbenes as toolkits for the preparation of supramolecular assemblies and switchable catalysts.**

Prof. Dr. Eduardo Peris Fajarnés, Institute of Advanced Materials (INAM, Universitat Jaume I)

10:30 h **Using simple amines to generate carbon radicals: Fighting the tyranny of tin with (photo)redox chemistry**

Dr. Fabio Juliá Hernández, Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)

11:30 h Pausa de café

Ponencias de Miembros del CISQ

12:00 h **Hidrogelificación de complejos de oro(I) por metalación de adenina: la relación entre estructura y propiedades**

Daniel Blasco Santana (CISQ; Grupo de Estudio de Interacciones Metálicas y sus Aplicaciones, GEIMA)

12:20 h **Caracterización estructural de anticuerpos anti-MUC1 y su aplicación para el diagnóstico de cáncer**

Alicia Asín Vicente (CISQ; Grupo de Química Biológica, QUIBI)

12:40 h **Polarity match effects on the hydrogen atom transfer mechanism in photoredox catalyzed reactions**

Ignacio Funes Ardoiz (CISQ; Grupo de Fotoquímica Orgánica, GRUFOR)

13:00 h **Iridio y sílica: catálisis a la luz de los leds**

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

13:30 h **Clausura de la jornada**

COMUNICACIONES

HIDROGELIFICACIÓN DE COMPLEJOS DE ORO(I) POR METALACIÓN DE ADENINA: LA RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

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 (Spain)

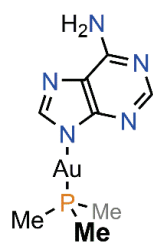
daniel.blascos@unirioja.es

En el pasado año 2020, una revisión autoritativa sobre las innovaciones más recientes en la utilización de la aurofilia -la interacción atractiva de origen mayoritariamente dispersivo que experimentan los átomos de oro en su estado de oxidación +1, representada como Au⁺...Au⁻ para el diseño de sistemas supramoleculares de interés en la ciencia de materiales identificó la metalogelificación como uno de los fenómenos más interesantes y prometedores.¹ Esta aseveración puede parecer exagerada considerando el aún escaso número de ejemplos que se cita en la bibliografía, pero una inspección más detallada de los mismos demuestra que, en efecto, se alcanzan propiedades asombrosas gracias al ordenamiento parcial de las moléculas en disolución por acción de fuerzas débiles, destacando la citada aurofilia.

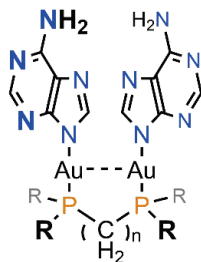
La obtención de este tipo de complejos se enfrenta, sin embargo, con la muy complicada tarea de equilibrar todas las interacciones débiles del sistema en disolución, de tal forma que se privilegie el crecimiento de entidades supramoleculares de una morfología adecuada. En este contexto, el Grupo de Estudio de las Interacciones Metálicas y sus Aplicaciones (GEIMA) fue pionero al preparar los complejos de oro(I) hidrogelificantes [Au(⁹N-adeninato)(PMe₃)]² y [Au(⁹N-adenina)(PMe₃)](CF₃CO₂)³ gracias a una aproximación racional a su diseño molecular.

En esta comunicación oral se resumirán los avances logrados por el grupo GEIMA en este apasionante nuevo ámbito de la química del oro(I) desde su contribución a la anterior edición de esta jornada en el año 2019. Esto incluye la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades fotofísicas de complejos dinucleares de estequiometría {[Au(⁹N-adeninato)]₂(m-diphos)} (m-diphos = m-dmpe, m-dmpm, m-depe) y, en particular, la hidrogelificación de {[Au(⁹N-adeninato)]₂(m-dmpe)}. Asimismo, se introducirán los conceptos químicos bajo los que subyacen las estrategias de diseño molecular ideadas, aplicadas aquí a la metalación de la nucleobase natural adenina. Por último, se planteará una relación entre estructura molecular y propiedades macroscópicas, a la vista de las estructuras de difracción de rayos-X y de las propiedades determinadas para el estado de hidrometalogel a través de ensayos reológicos oscilatorios, microscopía cryo-STEM, o dispersión cuasi-elástica de neutrones (*Quasi-Elastic Neutron Scattering*, QENS).

Trabajos previos:



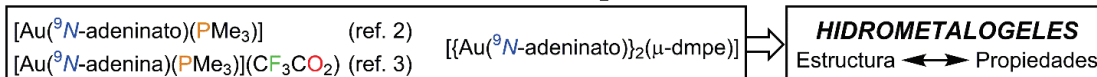
Este trabajo:



μ -diphos = μ -dmpe (R = Me, n = 2)

μ -dmpm (R = Me, n = 1)

μ -depe (R = Et, n = 2)



Referencias

- [1] Mirzadeh, N.; Privér, S. H.; Blake, A. J.; Schmidbaur, H.; Bhargava, S. K., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 7551–7591.
 [2] Blasco, D.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pascual, D.; Rodríguez-Castillo, M., *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 3805–3817.
 [3] Blasco, D.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M., *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 7519–7526.

Agradecimientos

DGI MICINN/FEDER (número de proyecto PID2019-104379RB-C22 (AEI/FEDER, UE)).

Laboratorio de Microscopías Avanzadas, Instituto de Nanociencia de Aragón.

ISIS Neutron and Muon Source (<https://doi.org/10.5286/ISIS.E.RB1920572>).

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ANTICUERPOS ANTI-MUC1 Y SU APLICACIÓN PARA EL DIAGNÓSTICO DE CÁNCER

A. Asín¹, A. Avenzoa, J. H. Busto, M. M. Zurbano, J. M. Peregrina, F. Corzana

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

alicia.asin@unirioja.es

La mucina MUC1 es una *O*-glicoproteína sobreexpresada en muchos tejidos tumorales. En este sentido, varios estudios han demostrado la presencia de anticuerpos anti-MUC1 en pacientes con cáncer.^[1] Por lo tanto, el diseño de nuevos antígenos derivados de MUC1 que presenten una elevada afinidad por estos anticuerpos podría usarse como herramienta de diagnóstico para la detección de anticuerpos anti-MUC1 en suero de pacientes.

Lógicamente, para incrementar la afinidad de unión de estos nuevos antígenos con el anticuerpo y, por lo tanto, aumentar la sensibilidad del sensor, es necesario conocer la estructura del complejo antígeno-anticuerpo. En este trabajo, se presentan las estructuras de rayos X de dos anticuerpos anti-MUC1 unidos a sus correspondientes epítopos naturales de la MUC1.^[2] El análisis de estas estructuras revela las interacciones antígeno-anticuerpo más importantes y permiten conocer así que modificaciones químicas se pueden llevar a cabo en la secuencia de la MUC1 para optimizar estas interacciones y así mejorar la afinidad.^[3] Basándonos en estas ideas, hemos sintetizado diferentes aminoácidos no naturales y los hemos incorporado en la secuencia de la MUC1 para posteriormente determinar la afinidad de unión frente a los anticuerpos anti-MUC1 y así poder demostrar su potencial como herramienta de diagnóstico. Por último, se ha desarrollado un ensayo para la detección de anticuerpos anti-MUC1 en suero de pacientes con cáncer de próstata, observando niveles detectables de anticuerpos en los pacientes con cáncer frente al suero analizado de pacientes sanos.

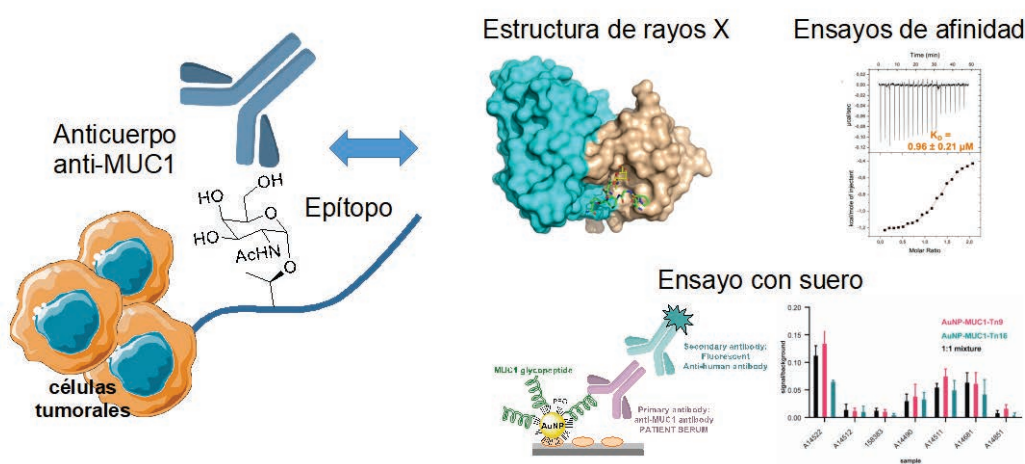


Figura 1. Esquema del estudio estructural y de afinidad de anticuerpos anti-MUC1 y su aplicación

Referencias

- [1] Chen, H.; Werner, S.; Tao, S.; Zörnig, I.; Brenner, H. *Cancer Lett.* **2014**, *346*, 178–187.
- [2] Martínez-Sáez, N.; Castro-López, J.; Valero-González, J.; Madariaga, D.; Compañón, I.; Somovilla, V. J.; Salvadó, M.; Asensio, J. L.; Jiménez-Barbero, J.; Avenzoa, A.; et al. *Angew. Chemie* **2015**, *127* (34), 9968–9972.
- [3] Macías-León, J.; Bermejo, I. A.; Asín, A.; García-García, A.; Compañón, I.; Jiménez-Moreno, E.; Coelho, H.; Mangini, V.; Albuquerque, I. S.; Marcelo, F.; Asensio, J. L.; Bernardes, G. J. L.; Joshi, H. J.; Fiammengo, R.; Blixt, O.; Hurtado-Guerrero, R.; Corzana, F. *Chem Comm* **2020**, *56*, 15137–15140.

Agradecimientos

Agradecemos al Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto: RTI2018-099592-B-C21 y a la Asociación Española contra el Cáncer (AECC-La Rioja) por la beca.

POLARITY MATCH EFFECTS ON THE HYDROGEN ATOM TRANSFER MECHANISM IN PHOTOREDOX CATALYZED REACTIONS

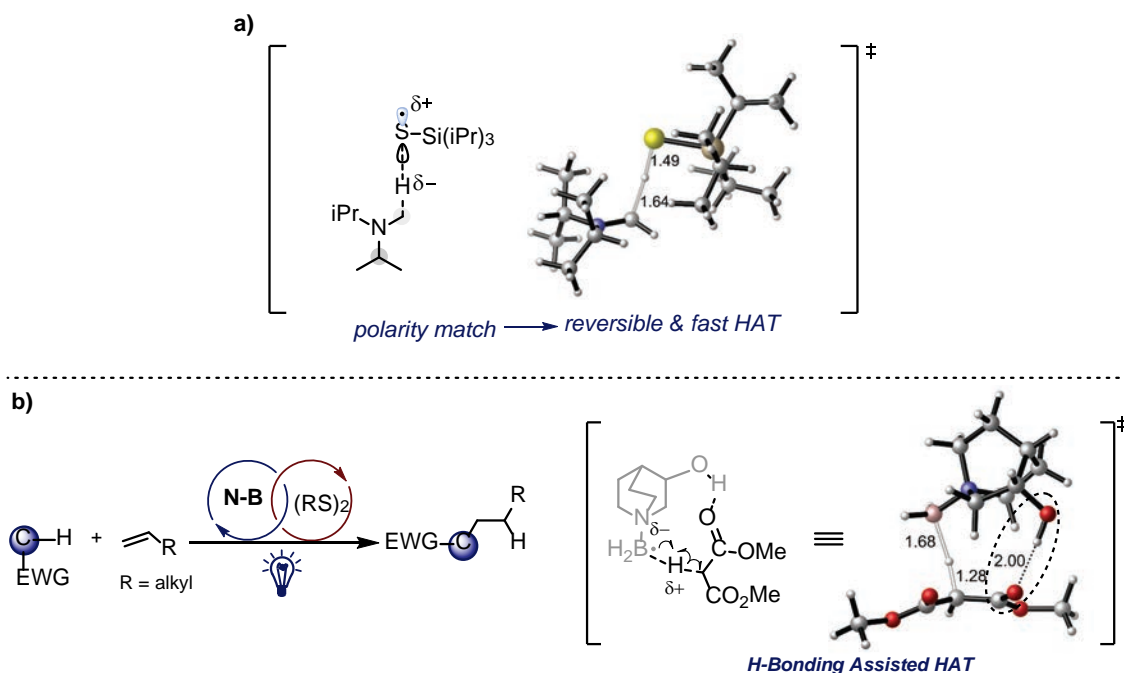
I. Funes-Ardoiz

Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química, Universidad de La Rioja. C/ Madre de Dios, 53, 26004, Logroño, España (Spain)

Ignacio.funesa@unirioja.es

Photoredox catalysis is a very powerful tool to achieve difficult chemical transformations, including late-functionalization of complex organic compounds. In particular, the recent advances in radical chemistry initiated via Hydrogen Atom Transfer (HAT) have demonstrated to be a key strategy to build chemical complexity. Controlling the reactivity of highly active radicals is a challenging task but it is crucial to achieve a good level of selectivity in chemical transformations and therefore, a deep understanding of the HAT mechanism would help to further develop this chemistry. There are many features that affect the HAT mechanism but polarity match and dispersion interactions are very important in most of the cases.

Herein, we report the last findings in olefin functionalization using nucleophilic and electrophilic radical, with special focus in the computational analysis of the reaction mechanisms. First, the use of reversible HAT catalysis and the mechanistic control of the different steps of the reaction allow the regioselective functionalization of trialkylamines being able to even functionalize amines at the most hindered site (Figure 1a).¹ Finally, we show how to use a dual HAT catalysis strategy to functionalize electron rich or unactivated olefin via hydroalkylation. In fact, the use of a N-B (nitrogen-ligated borane) catalyst bearing a pending OH group is critical to achieve a good efficiency in the process. Also, this boryl radical is able to activate acidic C-H bonds via polarity match HAT assisted by hydrogen bonding (Figure 1b).²



References

- [1]- Lei, G.; Xu, M.; Chang, R.; Funes-Ardoiz, I.; Ye, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11251-11261.
[2]- Shen, T.; Funes-Ardoiz, I.; Schoenebeck, F.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, ASAP, DOI: 10.1021/jacs.1c07144.

Acknowledgements

I would like to thank the University of La Rioja for the financial support and the cluster "Beronia" for the computational resources.

IRIDIO Y SÍLICA: CATÁLISIS A LA LUZ DE LOS LEDS

Mónica Martínez-Aguirre¹, Elena Lalinde¹, Elena Serrano², Javier García-Martínez², Jesús R. Berenguer¹ y Miguel A. Rodríguez¹

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

² Laboratorio de Nanotecnología Molecular. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Carretera San Vicente s/n, E-03690, Alicante, Spain. www.nanomol.es

momarta@unirioja.es

La fotocatalisis con luz visible es un campo que está en continuo crecimiento, debido al alto interés en aprovechar la región visible del espectro electromagnético para realizar reacciones químicas en condiciones de reacción más suaves. De esta manera, se evitan reacciones secundarias que se pueden producir al irradiar algunas moléculas con luz UV. El uso de complejos organometálicos de metales como Ir(III) o Ru(II) en fotocatalisis está muy extendido, dada su capacidad de absorber luz en una amplia región del visible y de emitir desde estados triplete estables y de tiempos de vida largos. Todo esto, junto con otras características que presentan estos compuestos, los hace candidatos idóneos como fotocatalizadores.^[1] Sin embargo, su poca abundancia natural y su alto coste han promovido la búsqueda de formas de heterogeneizar los procesos catalíticos en los que participan, para facilitar la recuperación del fotocatalizador y su posterior reutilización en diversos ciclos catalíticos.^[2] Asimismo, se logran minimizar los pasos de purificación posteriores de los productos que se obtienen.

Por este motivo, en este trabajo se presenta, en primer lugar, la incorporación del complejo de iridio(III) [Ir(dfppy)₂(dasipy)]PF₆ (dasipy: (4,4'-(CONH(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃)₂-bipiridina) (Figura 1. A) en cinco materiales mesoporosos funcionalizados, gracias a que cuenta en su estructura con grupos trietoxisilanos. La síntesis de los cinco tipos de materiales diferentes de base silíceo se ha llevado a cabo tanto por métodos *post-sintéticos* como *in-situ*. Además, se han obtenido tanto nanopartículas discretas, como diferentes geles amorfos mesoporosos (Figura 1. B). Posteriormente, una vez caracterizados los materiales, se ha llevado a cabo un estudio de su actividad fotocatalítica, empleando una reacción de isomerización estándar (Figura 1. C), lo que nos ha permitido estudiar tanto la reciclabilidad de estos cinco materiales, como el impacto de sus diferentes propiedades texturales en su actividad fotocatalítica.

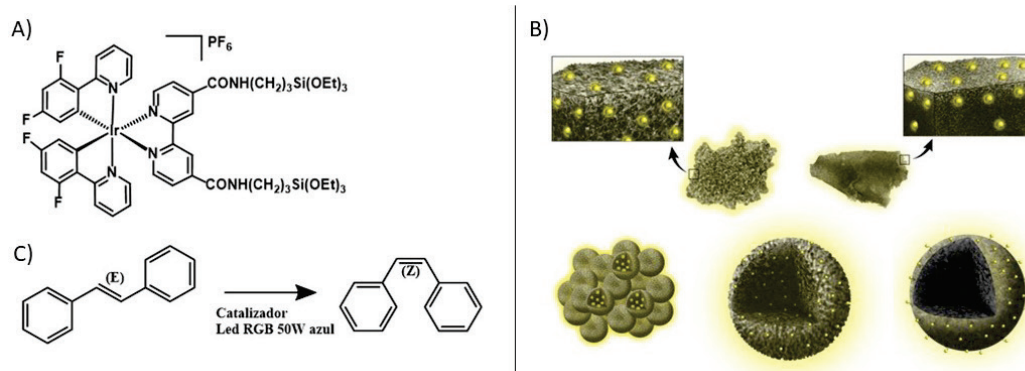


Figura 1. (A) Complejo de iridio utilizado (B) Esquema de los materiales sintetizados (C) Reacción fotocatalítica.

Referencias

- [1] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 7190-7202.
[2] K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 11122-11137.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el MICINN (proyecto PID2019-109742GB-I00).

PÓSTERES

SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES HÍBRIDOS DE Ir(III) Y SU APLICACIÓN EN FOTOOXIDACIÓN CON LUZ VISIBLE

Janira Herce,¹ Mónica Martínez,¹ Miguel A. Rodríguez,¹ Jesús R. Berenguer,¹ Elena Serrano,² Javier García-Martínez²

¹Departamento de Química-Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Madre de Dios 51, E-26006, Logroño, Spain

²Laboratorio de Nanotecnología Molecular. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, Carretera San Vicente s/n, E-03690, Alicante, Spain

jaherce@unirioja.es

Los complejos de iridio(III) son conocidos como fotocatalizadores capaces de absorber la luz en la región visible del espectro electromagnético, así como por la modularidad de sus propiedades emisivas; lo que conlleva que sean útiles para una amplia gama de reacciones fotoquímicas [1]. En los últimos años ha ido aumentando el interés por las reacciones oxidativas, lo que demuestra el potencial que pueden tener estas moléculas en otras aplicaciones como la terapia fotodinámica [2].

Este hecho nos ha motivado a preparar el nuevo complejo de iridio(III) con pirazino[2,3-f][1,10]fenantrolina, como ligando bidentado y dos ligandos ciclotetrasiloxano funcionalizados con grupos trietoxisilano terminales (Figura 1, A). Estos grupos trietoxisilano permiten el anclaje del complejo en la superficie de nanopartículas de sílice mesoporosas (Figura 1, B), posibilitando su uso como fotocatalizador en medio fluido, así como su recuperación, lavado y posterior reutilización en ciclos catalíticos sucesivos. En concreto, se ha llevado a cabo a síntesis de dos materiales híbridos con distinto porcentaje nominal en masa de iridio (0.5% y 1%) (Figura 1, C).

Finalmente, estos dos materiales han demostrado ser fotocatalizadores eficientes en la reacción de hidroxiformilación oxidativa aeróbica del ácido fenilborónico, para obtener alcoholes arílicos, utilizando irradiación con luz azul y aire como oxidante (Figura 1, D).

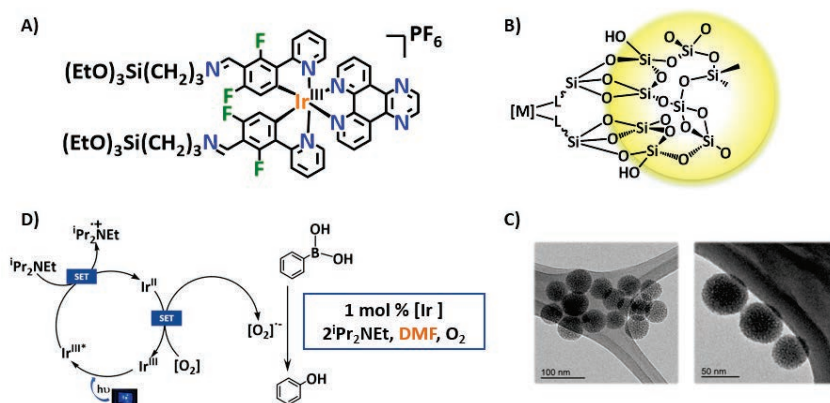


Figura 1.

Referencias

- [1] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chemical Society Reviews* 2018, 47, 7190-7202.
 [2] a) X.-D. Bi, R. Yang, Y.-C. Zhou, D. Chen, G.-K. Li, Y.-X. Guo, M.-F. Wang, D. Liu, F. Gao, *Inorganic Chemistry* 2020, 59, 14920-14931; b) B. Liu, S. Monroe, Z. Li, M. A. Javed, D. Ramirez, C. G. Cameron, K. Colón, J. Roque, S. Kilina, J. Tian, S. A. McFarland, W. Sun, *ACS Applied Bio Materials* 2019, 2, 2964-2977.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el MICINN (proyecto PID2019-109742GB-I00).

COMPLEJOS LUMINISCENTES CICLOMETALADOS DE Pt(II) E Ir(III) CON EL CROMÓFORO 2-FENILBENZOTIAZOL Y LIGANDOS QUELATO DE TIPO P^ΛO

D. Gómez de Segura, R. Lara, M. Martínez-Iunquera, E. Lalinde, M. T. Moreno

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

momartj@unirioja.es

Las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de los complejos ciclometalados de compuestos d⁸ Pt(II) y d⁶ Ir(III) han sido investigadas de forma exhaustiva durante las últimas décadas. Estos derivados presentan un fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC), que junto con el pequeño gap de energía singlete-triplete dan lugar a un rápido cruce intersistémico (ISC). En consecuencia, exhiben emisiones fosforescentes con altos rendimientos cuánticos atribuidas a ³LC (³ππ), ³MLCT o ³LLCT, dependiendo de los ligandos ciclometalados y los auxiliares. Dentro de la gran variedad de sistemas descritos, se han diseñado complejos ciclometalados heterolépticos de Pt(II) o Ir(III) del tipo [Pt(C^ΛN)(L^ΛX)] ó [Ir(C^ΛN)₂(L^ΛX)], donde L^ΛX es un quelato (L neutro, X aniónico), como emisores fosforescentes muy eficientes. Sin embargo, son escasos los estudios comparativos de las propiedades ópticas de sistemas de Pt(II) e Ir(III).¹ Entre los ligandos auxiliares L^ΛX, los ligandos quelato aniónicos del tipo P^ΛO han sido poco empleados tanto en Pt²⁺ como en Ir³⁺.

En este contexto y con el objetivo de comparar compuestos ciclometalados de Pt(II) e Ir(III), en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de dos series de compuestos del tipo [Pt(pbt){PPh₂(R)-kP,O}] (**2a-2c**) y [Ir(pbt)₂{PPh₂(R)-kP,O}] (**3a-3c**), utilizando como ligando C^ΛN el 2-fenilbenzotiazol (pbt) y como ligandos auxiliares P^ΛO ácidos desprotonados funcionalizados, PPh₂(R) (R = *o*-C₆H₄CO₂ **a**, *o*-C₆H₄SO₃ **b**, CH₂CH₂CO₂ **c**). Los compuestos se han caracterizado mediante las técnicas habituales y se han confirmado las estructuras de **1**, **2a-2c**, **3a** y **3b** por difracción de Rayos X. Se han estudiado las propiedades ópticas de todos los compuestos en diferentes medios con el apoyo de cálculos teóricos DFT y TD-DFT. La fosforescencia de los complejos de Pt(II) se asigna a estados excitados ³IL con un menor carácter ³MLCT, mientras que en los derivados Ir(III) se origina de una mezcla de estados excitados ³IL/³MLCT/³LLCT (L = pbt). Las diferencias en los rendimientos cuánticos se explican por la diferencia de energía calculada entre niveles ³MC-³IL y ³MLCT para los compuestos **2a** y **3a**.

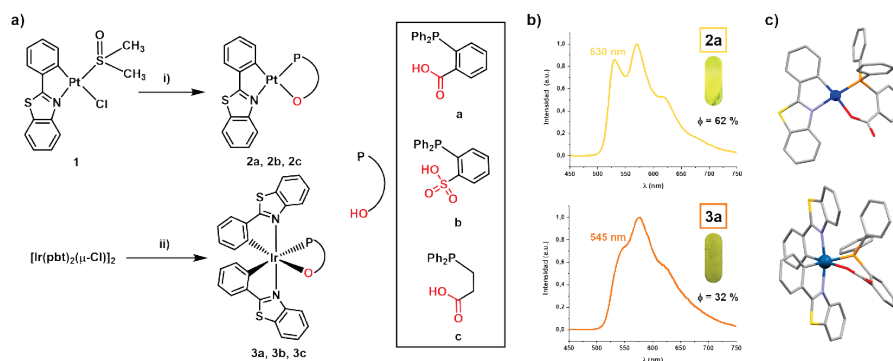


Figura 1. a) Esquema de síntesis. b) Emisiones de **2a** y **3a** en films de PS (10%). c) Estructuras de **2a** y **3a**.

Referencias

- [1] G. Zhou, W. Y. Wong and X. Yang, *Chem. Asian J.*, 2011, **6**, 1706.
- [2] M. Zábranský, J. Soellner, F. Horký, I. Císařová, P. Štěpnička and T. Strassner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, **2019**, 2284.
- [3] F. Zhang, L. Wang, S.-H. Chang, K.-L. Huang, Y. Chi, W.-Y. Hung, C.-M. Chen, G.-H. Lee and P.-T. Chou, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 7111.

Agradecimientos

Agradecemos la ayuda financiera al Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-109742GB-I00). D.G.S. y M. M. J. agradecen a la UR y a la CAR sus contratos predoctorales FPI-UR.

COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE Ir^{III} CON PROPIEDADES POTENCIALMENTE TERANÓSTICAS

**G. Millán¹, M. Nieddu¹, C. Ezquerro¹, J.R. Berenguer¹, E. Lalinde¹, I.P Lopez²,
I.M. Larráyoz², G. Pichel²**

¹Departamento de Química, Centro de Síntesis Química de La Rioja, Universidad de La Rioja, C/ Madre de Dios nº53, 26006, Logroño, Spain

²Centro de Investigación Biomédica de La Rioja (CIBIR), Fundación Rioja Salud, C/ Piqueras nº 98, 26006, Logroño, Spain

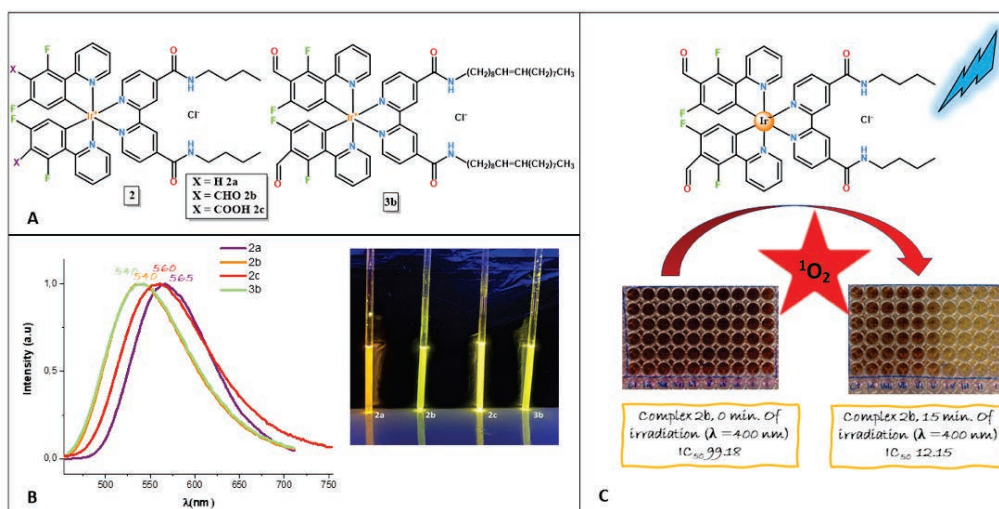
gomillan@unirioja.es

A lo largo de los últimos años, la investigación sobre el tratamiento de algunas enfermedades como el cáncer se está centrando en la posibilidad de conseguir compuestos que posean una actividad teranóstica, es decir, que puedan diagnosticar y tratar un tejido determinado dañado por dicha enfermedad. Hasta la fecha, la mayor parte de tratamientos empleados para luchar contra esta enfermedad están basados en complejos de la familia del cisplatino, los cuales son poco selectivos y generan múltiples efectos secundarios. Por otro lado, algunos de los marcadores biológicos empleados en la actualidad son moléculas orgánicas, las cuales poseen ciertas desventajas si las comparamos con algunos complejos organometálicos, como el solapamiento de su emisión con la autofluorescencia de las células.

Por este motivo, muchos grupos de investigación están estudiando la posibilidad de emplear algunos complejos ciclometalados de iridio(III) como agentes teranósticos. Estos compuestos presentan largos tiempos de vida, altos rendimientos cuánticos y estabilidad, tanto en medio celular como a la luz. Estas propiedades, junto a la posibilidad de sintonizar sus emisiones de una forma sencilla, hacen de ellos unos excelentes candidatos como nuevos marcadores biológicos¹.

Siguiendo estos resultados, nuestro grupo de investigación observó que las propiedades del complejo [Ir(dfppy)₂(dbbpy)]Cl **2a** (dfppy = difluorofenilpiridina; dbbpy = N,N-dibutil-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxamida) como posible agente teranóstico eran prometedoras. Por este motivo, y con el fin de profundizar en la importancia del grupo ciclometalado y la actividad lipofílica de los ligandos quelatos basados en la bipiridina, se ha ampliado el estudio a una nueva familia de compuestos de Ir^{III} catiónicos: [Ir(C[^]N)₂(dbbpy)]Cl (C[^]N = dfppy-CHO (**2b**); dfppy-COOH (**2c**)) e [Ir(dfppy-CHO)₂(dobpy)]Cl (dobpy = N,N-dioleil-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxamida (**3b**)).

Finalmente, se ha realizado un estudio del posible empleo de esta familia de complejos en terapia fotodinámica (PDT), la cual ha resultado ser una herramienta poderosa en la lucha contra el cáncer. Este tratamiento permite la activación de la actividad citotóxica de forma local y transitoria, lo que reduce la aparición de efectos secundarios y aumentan la selectividad del tratamiento².



Referencias

[1] Novohradsky, V.; Rovira, A.; Hally, C.; Galindo, A.; Viguera, G.; Gandioso, A.; Svitelova, M.; Bresolí-Obach, R.; Kostrhunova, H.; Markova, L. J. A. C., Towards Novel Photodynamic Anticancer Agents Generating Superoxide Anion Radicals: A Cyclometalated Ir(III) Complex Conjugated to a Far-Red Emitting Coumarin. *Angew. Chem* **2019**, *131* (19), 6377-6381.

[2] Pérez-Arnaiz, C.; Acuña, M. I.; Busto, N.; Echevarría, I.; Martínez-Alonso, M.; Espino, G.; García, B.; Domínguez, F. J. E. j. o. m. c., Thiabendazole-based Rh (III) and Ir (III) biscyclometallated complexes with mitochondria-targeted anticancer activity and metal-sensitive photodynamic activity. **2018**, *157*, 279-293.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el MICINN (proyecto PID2019-109742GB-I00) y por la Agencia de Desarrollo Económico de La Rioja (Gobierno de la Rioja. Project 2017-I-IDD-00031).

ESTUDIO DE DIFERENTES ENTORNOS DE COORDINACIÓN EN COMPLEJOS DE ORO(I). TADF Y FOSFORESCENCIA

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

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

ines.soldevilla@unirioja.es

Los compuestos de coordinación de oro(I) con difosfinas constituyen una clase muy interesante de materiales moleculares con aplicación potencial en diferentes campos, como son la biomedicina, la catálisis o la optoelectrónica. El papel que juega el centro metálico a la hora de diseñar complejos de interés optoelectrónico para el diseño de dispositivos electroluminiscentes es fundamental.^[1] Así, los diferentes entornos de coordinación que puede presentar el Au(I), dan lugar a un amplio abanico de estructuras moleculares, que llevan asociadas distintas propiedades fotoluminiscentes.

Por su parte, los fosfinocomplejos de oro(I) normalmente muestran un entorno de coordinación lineal. En este tipo de geometría dicoordinada, la luminiscencia se debe a transferencias de carga que involucran a los ligandos.^[2] En cambio, las geometrías tricoordinada y tetracoordinada, aunque no son tan habituales para los centros de Au(I), con el empleo de los ligandos difosfina que se presentan en este trabajo, permiten obtener compuestos que presentan un fenómeno luminiscente muy interesante, denominado Fluorescencia Retardada Activada Térmicamente (TADF).^[3] En este proceso, a temperatura ambiente, la emisión luminiscente se corresponde con un proceso de fluorescencia retardada ($S_1 \rightarrow S_0$) que se activa térmicamente, mientras que, a baja temperatura, la emisión se corresponde con un proceso de fosforescencia ($T_1 \rightarrow S_0$).

En esta comunicación se muestra la síntesis, la caracterización y el estudio computacional de una nueva familia de compuestos de oro(I), mediante el empleo de un fragmento metálico de tipo $[Au(C_6Cl_5)(tbt)]$, y distintas difosfinas rígidas con diferentes ángulos de coordinación. De esta forma, dependiendo del entorno de coordinación alrededor del centro metálico, los complejos difenilfosfinooro(I) muestran unas propiedades fotoluminiscentes muy interesantes. Y a su vez, se corrobora si alguno de estos derivados presenta el fenómeno de TADF.

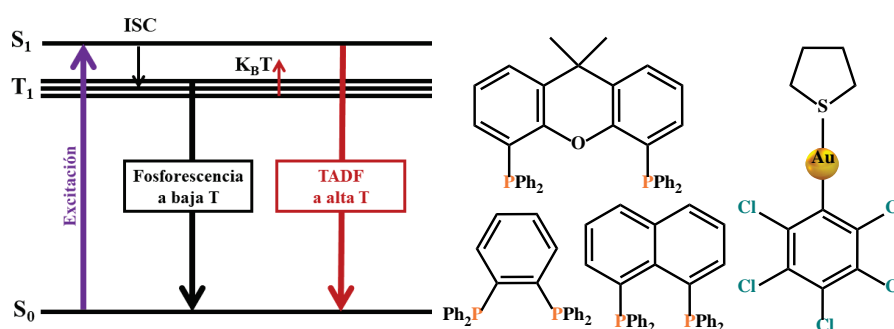


Figura 1. Diagrama de Fluorescencia Retardada Activada Térmicamente (TADF) y Fosforescencia (izquierda), diferentes ligandos difosfina (centro), y precursor de oro(I) (derecha).

Referencias

- [1] Y. Ma, C.M. Che, H.Y. Chao, X. Zhou, W.H. Chan, J. Shen. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 852-857.
- [2] J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M.E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, I. Soldevilla. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *913*, 121198
- [3] J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M.E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, I. Soldevilla, D. Sundholm, R. R. Valiev. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 14236-14244

Agradecimientos

Grant PID2019-104379RB-C22 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by "ERDF A way of making Europe". Proyecto POCTEFA NUTRIA (EFA 356/19).

COMPUESTOS CICLOPLATINADOS MONO Y BINUCLEARES CON LIGANDOS PIRAZOL Y PIRAZOLATO: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS

E. Alcolea, D. Gómez de Segura, M. T. Moreno, E. Lalinde

Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química de La Rioja (CISQ), Universidad de La Rioja, C/ Madre de Dios nº 53, 26006, Logroño, España

edalcole@unirioja.es

En las últimas dos décadas el diseño y estudio de complejos cicloplatinados ha recibido un notable desarrollo debido a su uso como materiales fosforescentes. En estos complejos, la combinación de grupos ciclometalados y ligandos auxiliares, permite sintonizar distintos estados excitados mixtos del tipo (π - π^*) LC/MLCT.¹ En este sentido, los ligandos pirazol (R_2pzH) son adecuados para el diseño de sistemas mono y polimetálicos con interesantes estructuras y propiedades luminiscentes. De hecho, recientemente se han descrito una gran variedad de complejos pirazolato luminiscentes heteropolinucleares $[Pt_2M_2]$ ($M=Ag, Cu$)² y dinucleares de Pt^{II} con ligandos pirazolato puente.³ En estos últimos, la distancia $Pt \cdots Pt$ depende en gran medida del impedimento estérico de los sustituyentes pirazolato y su variación permite modificar la naturaleza del estado emisor desde un estado ${}^3LC/{}^3MLCT$ a uno 3MMLCT . Además, la oxidación de los complejos pirazolato puente Pt^{II} - Pt^{II} da lugar a complejos inusuales de Pt^{III} - Pt^{III} .³

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y propiedades fotofísicas de una serie de complejos mononucleares bis-pirazol $[Pt(pbt)(R_2pzH)_2]PF_6$ ($R_2pzH = pz$ **1**, 3,5-Me₂pzH **2**, 3,5-*i*Pr₂pzH **3**) y de complejos binucleares con ligandos bis-pirazolato de tipo mariposa $\{[Pt(pbt)(\text{bipz})_2]\}_2$ (**4-6**), obtenidos por desprotonación de los primeros. Finalmente, la oxidación de $\{[Pt(pbt)(\text{bipz})_2]\}_2$ **4** dió lugar al complejo simétrico de Pt^{III} - Pt^{III} , $\{[Pt(pbt)(\text{bipz})Cl]\}_2$ **7**, que muestra emisión en medios rígidos, inusual en este tipo de compuestos.

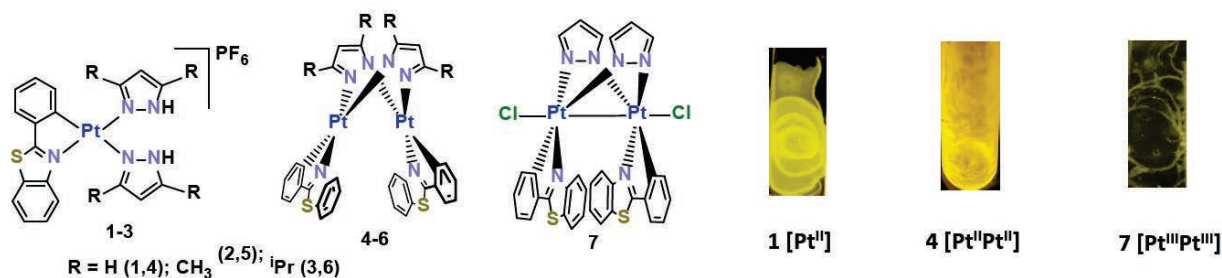


Figura 1. Complejos 1-7 y fotografías de la emisión de los complejos 1, 4 and 7 en films de poliestireno (PS).

Referencias

- [1] S. Huo, J. Carroll, D. A. Vezzu, *Asian J. Org. Chem.*, **2015**, *4*, 1210-1245.
 [2] S. Horiuchi, S. Moon, A. Ito, J. Tessarolo, E. Sakuda, Y. Arikawa, G. H. Clever, K. Umakoshi, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10654-10995.
 [3] L. Arnal, S. Fuertes, A. Martín, M. Baya, V. A. Sicilia, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 18743-18748.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto PID2019-109742GB-I00).

SÍNTESIS DE UN NUEVO MIMÉTICO DEL ANTÍGENO T_n BASADO EN LA SUSTITUCIÓN DE OXÍGENO POR SELENIO EN EL ENLACE GLICOSÍDICO

C. Bretón, P. Oroz, I. Compañón, F. Corzana, J. M. Peregrina

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

carmen.breton@unirioja.es

El cáncer es una enfermedad que constituye una de las principales causas de muerte en el primer mundo ya que los tratamientos que existen para combatirla son, en general, invasivos y poco eficaces. Para superar estas limitaciones, se están desarrollando nuevas estrategias de tratamiento, como la inmunoterapia, en la cual el propio sistema inmunológico del paciente reconoce y elimina de forma selectiva y eficaz las células tumorales. Además, se están desarrollando herramientas de diagnóstico precoz más eficaces, con las cuales podemos ser capaces de detectar mucho antes los tumores. Por ello, es necesario el estudio de biomarcadores, como el antígeno T_n (GalNAc- α -O-Ser/Thr), que se expone al sistema inmunitario como resultado de una glicosilación anómala en la mucina MUC1, glicoproteína situada en la superficie de las células epiteliales. Así, el antígeno T_n ha sido incorporado en péptidos y utilizado tanto para generar vacunas terapéuticas contra el cáncer como para su detección precoz. Sin embargo, el uso terapéutico de los O-glicopéptidos es a veces limitado, porque se hidrolizan fácilmente en los sistemas biológicos. Por ello, se están desarrollando diferentes miméticos del antígeno T_n, incluyendo aquellos que implican cambios en el enlace O-glicosídico [1].

En este trabajo, el átomo de oxígeno de este enlace fue sustituido por un átomo de selenio (Figura 1). La síntesis de este Se-mimético del antígeno T_n se llevó a cabo mediante una adición de Se-Michael altamente diastereoselectiva entre el diselenuro (GalNAc- α -Se)₂ y una deshidroalanina bicíclica quiral [2] en presencia de NaBH₄. Además, este Se-mimético se obtuvo mediante otras estrategias sintéticas diferentes, que implicaban, como paso clave, una sustitución nucleófila bimolecular de tipo S_N2 entre el diselenuro (GalNAc- α -Se)₂ y diferentes aminoácidos.

En el futuro, este aminoácido glicosilado con selenio se incorporará a péptidos no naturales para desarrollar vacunas terapéuticas para tratar el cáncer.

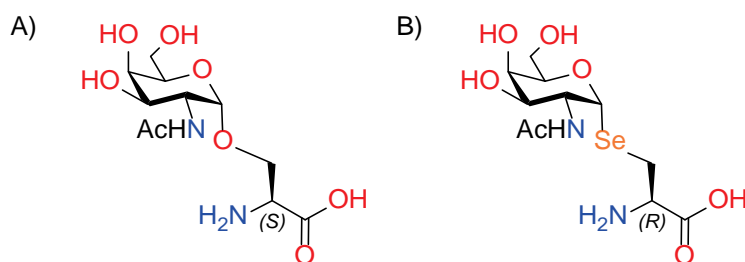


Figura 1: A) Antígeno T_n natural derivado de serina. B) Un seleno-mimético del antígeno T_n derivado de serina.

Referencias

- [1] I. Compañón, A. Guerreiro, V. Mangini, J. Castro-López, M. Escudero-Casao, A. Avenzoza, J. H. Busto, S. Castellón, J. Jiménez-Barbero, J. L. Asensio, G. Jiménez-Osés, O. Boutoureira, J. M. Peregrina, R. Hurtado-Guerrero, R. Fiammengo, G. J. L. Bernardes, F. Corzana. *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, *141*, 4063-4072.
- [2] P. Oroz, C. D. Navo, A. Avenzoza, J. H. Busto, F. Corzana, G. Jiménez-Osés, J. M. Peregrina. *Organic Letters*, **2020**, *23*, 1955-1959.

Agradecimientos

Agradecemos al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Proyecto AEI RTI-2018-099592-B-C21) y a la Asociación Española Contra el Cáncer por la beca predoctoral.

COMPLEJOS HOMOPOLINUCLEARES DE ORO(III) CON PUENTES FOSFURO COMO ESTRATEGIA PARA OBTENER PROPIEDADES EMISIVAS

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

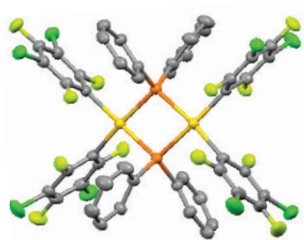
Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Complejo Científico-Tecnológico, Universidad de La Rioja, 26006 Logroño, España

lacoconu@unirioja.es

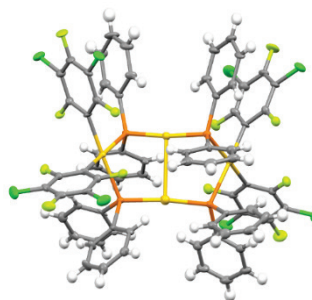
Los complejos de coordinación con propiedades ópticas basados en centros metálicos de oro(III) han llamado la atención durante los últimos años, siendo posibles candidatos para aplicaciones en PhOLEDs (Phosphorescent Organic Light Emitting Devices) y fotocatalisis^[1]. Estos complejos han sido hasta ahora escasamente investigados en comparación con los compuestos emisivos basados en oro(I), los cuales son ampliamente reconocidos por su tendencia a presentar interacciones aurofílicas entre sus centros metálicos^[2]. Dicha disparidad entre el empleo de oro(I) y oro(III) en la síntesis de compuestos luminiscentes se puede atribuir principalmente a la poca estabilidad de los complejos de oro(III) y a su desactivación no radiativa^[1,3].

Entre las estrategias que se han explorado para obtener complejos de oro(III) con propiedades emisivas se encuentra el empleo de ligandos fuertemente σ -dadores, como ciclometalados tridentados o bidentados, u otros no ciclometalados, como alquínulos^[3]. Hasta donde sabemos, no se han usado ligandos P-dadores en este tipo de complejos, siendo estos un tipo de ligando clásico en química de coordinación. Adicionalmente, los complejos polinucleares con grupos fosforo como ligandos puente han sido limitadamente investigados, siendo pocos los derivados de oro(I) que contienen ligandos PR_2^- y estando la química del oro(III) aún menos explorada. Por otro lado, en el caso de los complejos de oro(III) con puentes fosforo, la luminiscencia no ha sido estudiada.

En este sentido, bajo los anteriores antecedentes, hemos empleado como estrategia para la síntesis de nuevos complejos fosforo de oro(III) el uso de ligandos fosforo como dadores σ y perhalofenilo como estabilizantes de este estado de oxidación. Siguiendo esta estrategia, a partir del precursor $[NBu_4][Au(C_6Cl_2F_3)_2]$, hemos sintetizado el complejo dinuclear con doble puente fosforo $[Au(C_6Cl_2F_3)_2(\mu-PPh_2)]_2$ y el derivado tetranuclear mixto de oro(III) y oro(I) $[Au^{III}(C_6Cl_2F_3)_2(\mu-PPh_2)_2Au^I]_2$, que presentan interesantes propiedades fotofísicas.



$[Au(C_6Cl_2F_3)_2]_2(\mu-PPh_2)_2$



$[Au(C_6Cl_2F_3)_2(\mu-PPh_2)_2Au]_2$

Referencias

- [1] A. Szentkuti, M. Bachmann, J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, 2014, *Chem. Eur. J.*, 20, 9, 2585–2596.
 [2] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal. *Chem. Eur. J.* 1997, 88, 563.
 [3] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos. *Dalton Trans.*, 2017, 46, 2046–2067.

Agradecimientos

PID2019-104379RB-C2

SÍNTESIS Y LUMINISCENCIA DE COMPUESTOS BIS(CICLOMETALADOS) DE Pt^{IV} CON LIGANDOS N,N'-DADORES

A. Corral, D. Gómez de Segura, M. T. Moreno, E. Lalinde

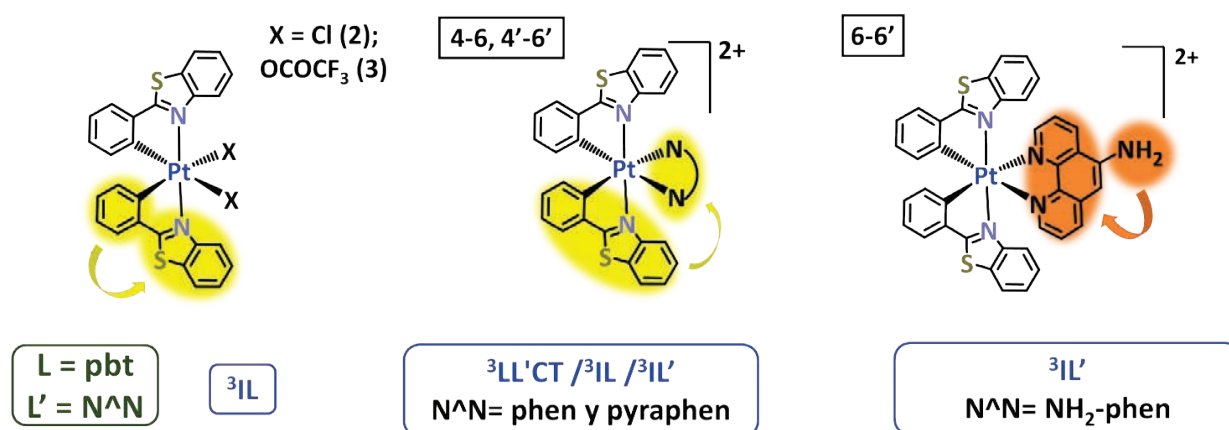
Departamento de Química - Centro de Investigación en Síntesis Química de La Rioja (CISQ), Universidad de La Rioja, C/ Madre de Dios nº 53, 26006, Logroño, España

ancorrz@unirioja.es

Los complejos ciclometalados de iones metálicos d⁶ (Ru^{II}, Os^{II} o Ir^{III}) y d⁸ (Pt^{II} y Au^{III}) han sido muy estudiados debido a su potencial aplicación en fotocatalisis, sensores, fotosensibilizadores y dispositivos optoelectrónicos¹. Por el contrario, los compuestos luminiscentes de Pt^{IV} han recibido menos atención.

Nuestro grupo ha publicado recientemente dos series de complejos neutros bis(ciclometalados)-pentafluorofenilo de Pt^{IV} con Cl⁻ o CN⁻ como ligandos auxiliares². Dada la aplicabilidad del benzotiazol en la química enfocada hacia la medicina y como continuación de nuestro interés en la actividad biológica de complejos cicloplatinaados basados en 2-arilbenzotiazoles³, hemos diseñado dos nuevas series de compuestos dicatiónicos bis(ciclometalados) de Pt^{IV} basados en grupos 2-fenilbenzotiazol (pbt). En detalle, presentamos la síntesis de compuestos dicatiónicos [Pt(pbt)₂(N[^]N)]X₂ (N[^]N = phen **4**, **4'**; pyraphen **5**, **5'**; NH₂-phen **6**, **6'**) con dos cationes distintos (X = PF₆⁻, CF₃CO₂⁻), utilizando los compuestos [Pt(pbt)₂Cl₂] (**2**) y [Pt(pbt)₂(OCOCF₃)₂] (**3**) como precursores.

Los nuevos complejos se han caracterizado completamente por técnicas espectroscópicas, y se ha confirmado la estructura de **3** por difracción de rayos X. Además, se ha realizado un estudio comparativo de sus propiedades optoelectrónicas en diferentes soportes (estado sólido, disolución y film polimérico para emisión). **2** y **3** exhiben emisión basada en el ligando pbt (³IL), mientras que los compuestos con ligandos tipo fenantrolina (**4-6**, **4'-6'**) presentan estados excitados de configuración mixta ³LL'^{CT} / ³IL / ³IL', con notable contribución ³IL' (especialmente en **6**, **6'** -NH₂-phen). Finalmente, para conocer la naturaleza de las propiedades ópticas, se ha llevado a cabo un análisis teórico a nivel DFT/TD-DFT para complejos seleccionados (**2**, **3**, **4**²⁺ y **6**²⁺).



Referencias

- [1] Z. Feng, Y. Sun, X. Yang, G. Zhou, *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1710–1728.
- [2] N. Giménez, R. Lara, M. T. Moreno, E. Lalinde, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5758–5771.
- [3] E. Lalinde, R. Lara, I. P. López, M. T. Moreno, E. Alfaro-Arnedo, J. G. Pichel, S. Piñeiro-Hermida, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2440–2456.

Agradecimientos

Agradecemos al Ministerio de Ciencia e Innovación español (Proyecto: PID2019-109742GB-I00) por su apoyo financiero.

NEW INSIGHTS IN MOLECULAR SOLAR THERMAL SYSTEMS (MOST) USING O-ALKYL PHENYL KETONES AND DERIVED COMPOUNDS

Carlos Montero Galán,¹ Alberto Giménez-Gómez,^{1*} Nil Sanosa,¹ Raúl Losantos,^{2,3} Ignacio Funes-Ardoiz,¹ Diego Sampedro¹

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

² Université de Lorraine and CNRS, UMR 7019 LPCT, F-54000 Nancy, France

³ Université de Lorraine and CNRS, UMR 7053 L2CM, F-54000 Nancy, France

algimeg@unirioja.es

Storage compounds based on solar energy have arose as an essential asset to achieve energy sustainability. The mechanism behind these energy-storing compounds is based in a photochemical transformation, where a high-energy photoisomer from an organic molecule can release energy in the form of heat whenever it is required. Those compounds are usually referred as Molecular Solar Thermal (MOST) systems and can store energy by forming chemical bonds upon solar irradiation. A key trait of MOST systems is the control on the flow of the energy output, in other words, heat can be released in a quick ramp or in a steady and consistent temperature gradient. This is possible when appropriate catalytic processes are accessible.

The work presented herein is based on the synthesis and characterization of new MOST systems with o-alkyl phenyl ketones like structure. As it was previously reported,¹ the 2-methylacetophenone, an example of o-alkyl phenyl ketone, can undergo a cyclization process (Figure 1). A set of derivatives from this molecule provides a new list of compounds that upon irradiation can also get cyclized. The viability of the cyclization and reversion processes of these set of molecules has been studied and this determines whether they can be used as MOST systems or not.

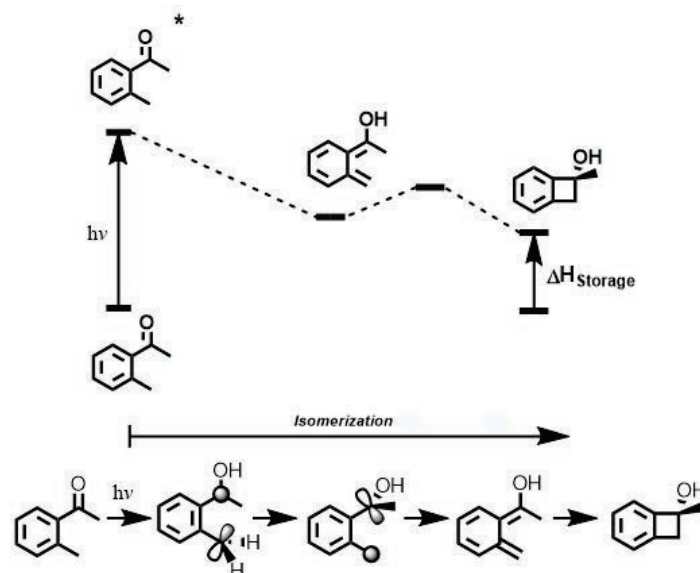


Figure 1. Proposed cyclization mechanism of 2-methylacetophenone.

References

[1] P. K. Das, M. V. Encinas, R. D. Small, J. C. Scaiano. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6965-6970.

Acknowledgments

Universidad de la Rioja.

MOST H2020-EIC-FETPROACT-2019-951801

SÍNTESIS, PROPIEDADES ÓPTICAS Y BIOLÓGICAS DE UNA NUEVA FAMILIA DE COMPUESTOS PENTAFLUOROFENIL-BIS(CICLOMETALADOS) DE Pt^{IV}

**D. Gómez de Segura¹, N. Gimenez¹, R. Lara¹, D. Rincón¹, M. T. Moreno¹, E. Lalinde¹,
I. P. López², J. G. Pichel²**

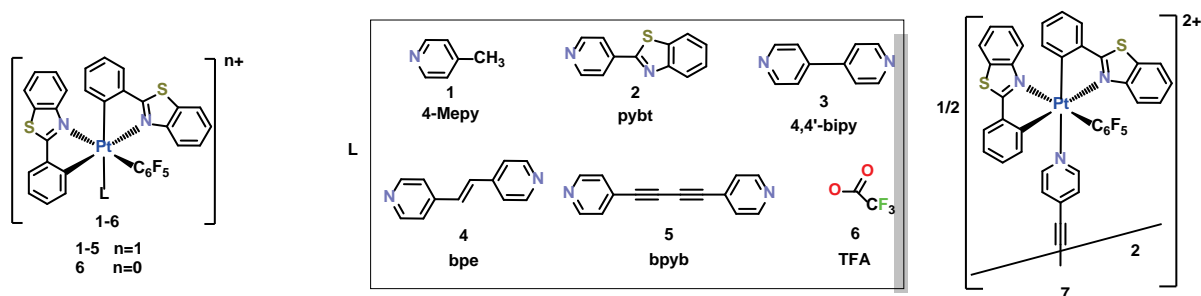
¹ Departamento de Química-Centro de Síntesis Química de La Rioja, (CISQ), Universidad de La Rioja, 26006, Logroño, España.

² Unidad de Cáncer de Pulmón y Enfermedades Respiratorias (CIBIR), Fundación Rioja Salud, 26006, Logroño, España.

daseguz@unirioja.es

Los complejos luminiscentes de metales de transición basados en cromóforos orgánicos han traído un gran interés debido a su amplio potencial en campos como la fotocatalisis, biosensores, fotosensibilizadores en química médica y en dispositivos optoelectrónicos. En los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios sobre fluoróforos ciclotmetalados de iones d⁶, como son Ru^{II}, Os^{II} o Ir^{III}, y d⁸, particularmente Pt^{II}. En contraste los estudios sobre compuestos luminiscentes de Pt^{IV}, que son relativamente escasos¹. Nuestro grupo de investigación ha publicado recientemente dos series de derivados pentafluorofenil-bis(ciclotmetalados) de Pt^{IV} con Cl⁻ o CN⁻ como ligandos auxiliares². En esta área, los cromóforos del tipo 2-arilbenzotiazol han sido empleados como ligandos para formar complejos metálicos fosforescentes que emiten en el rango del amarillo-naranja, y estudios recientes han demostrado su prometedora actividad antiproliferativa³.

En esta comunicación presentamos una nueva serie de complejos mononucleares catiónicos *fac*-[Pt(pbt)₂(C₆F₅)(L)](PF₆) (**1** – **5**) y neutro *fac*-[Pt(pbt)₂(C₆F₅)(O₂CCF₃)] (**6**) y un complejo bimetalico *fac*-[Pt(pbt)₂(C₆F₅)]₂(-4,4'-bpyb)](PF₆)₂ (**7**) en el que dos unidades idénticas de Pt^{IV} están conectadas por el ligando bis(4-piridil)butadieno (bpyb) actuando como puente de forma bidentada. Los compuestos han sido caracterizados por las técnicas habituales y su configuración *fac* ha sido confirmada mediante estudios de difracción de Rayos-X en **1** y **4**. Las propiedades ópticas han sido estudiadas en diferentes medios (estado sólido, disolución y film polimérico), encontrando que el compuesto **4** solo presenta emisión en vidrio congelado debido a la rápida fotoisomerización *E/Z*. Se ha llevado a cabo un estudio teórico exhaustivo mediante cálculos mecanocuánticos a nivel DFT/TD-DFT con el fin de profundizar en la naturaleza de los estados excitados de los compuestos. La actividad antiproliferativa de una selección de compuestos ha sido examinada, mediante ensayos *in-vitro*, frente a dos líneas de células tumorales (A549 y HeLa) y su índice de selectividad frente a línea no tumoral (BEAS-2B). Este estudio revela una buena actividad citotóxica, con valores muy pequeños de IC₅₀ para los derivados catiónicos. Por último, se ha evaluado también la citotoxicidad fotoinducida con el complejo neutro **6**, observándose un notable aumento de la actividad citotóxica en relación a la observada en oscuridad.



Referencias

- [1] F. Juliá, M.-D. García Legaz, D. Bautista and P. González-Herrero, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 7647-7660.
- [2] N. Giménez, R. Lara, M. T. Moreno, E. Lalinde, *Chem. Eur. J.*, 2019, 25, 5514-5526.
- [3] E. Lalinde, R. Lara, I. P. López, M. T. Moreno, E. Alfaro-Arnedo, J. G. Pichel, S. Piñeiro-Hermida *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 2440.

Agradecimientos

Agradecemos al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación (Proyecto PID2019-109742GB-I00). D.G.S. agradece a la UR y a la CAR sus contratos predoctorales FPI-UR.

MOLECULAR SOLAR THERMAL ENERGY STORAGE SYSTEMS

L. Magson, A. Gimenez Gomez, D. Sampedro, I. Funes-Ardoiz

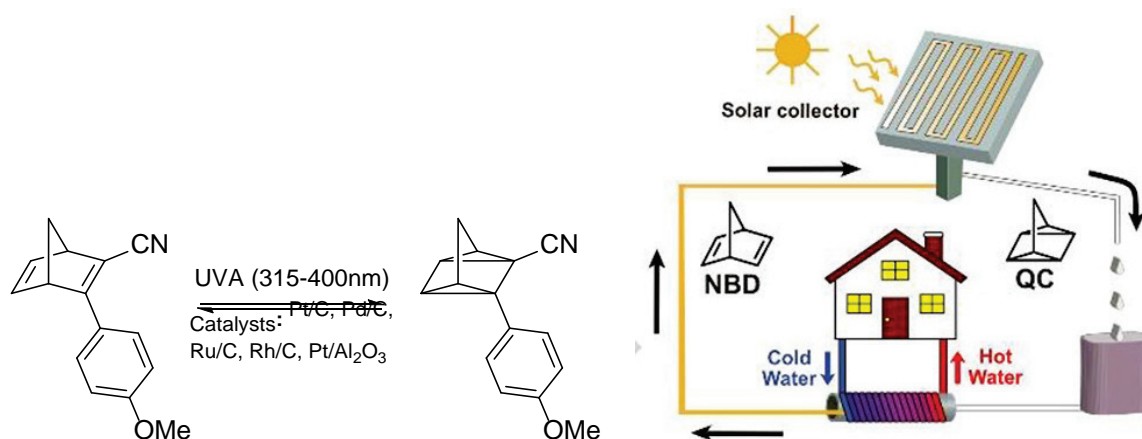
Departamento de química, Centro de Investigación en Síntesis Química, Universidad de La Rioja. C/ Madre de Dios, 53, 26004, Logroño, España

elmagson@unirioja.es

According to the 2021 United Nations Climate Change Conference (COP26) Glasgow agreement on climate change, we need to reduce global emissions by 45% by 2030.¹ To reduce our fossil fuel dependency and meet urgent requirements for a zero-carbon emission future, new scalable renewable technologies are required. A reliable energy source is solar energy, where due to its versatility covering individual installations to building-integrated solutions, yearly global demand continues to increase reaching a record 18% growth in 2020. Although, a drawback in mass implementation of solar energy technology is an intermittence of supply and load levelling, hence energy storage systems will play an important role in integrating renewable energy sources into power grids worldwide.² An inspiring solution proposed is the MOST system which can capture solar energy at room temperature and store the energy over a long duration.

Molecular solar thermal energy storage systems (MOST) involve a photoswitchable parent molecule which captures solar energy and undergoes photoisomerisation to a metastable high energy species. Moreover, a catalytic reaction is performed in solution to release the stored energy on demand in the form of heat,³ completing a closed cycle of energy capture, storage and release. The MOST device will incorporate hybrid solar collectors jointly with a heat release device, producing large temperature gradients over a short amount of time.

Herein, we are testing the thermal release of the device by testing a variety of heterogeneous catalysts in conjunction with different norbornadiene-quadricyclane molecule pairings in batch conditions. The primary objectives are firstly to attain a 100% conversion back to the parent molecule at fast rates thus reinitiating the cycle. Secondly, produce a macroscopic thermal release which surpasses MOST systems to date and thirdly establish a device durability of over 1000 cycles avoiding catalytic degradation and/or leaching from its support. Ideally, the MOST device will be based on all-renewable materials and have a broad range of applications such as domestic heating, industrial process heating, and thermal power processes.



References

- [1] United Nations, Adoption of the Glasgow Agreement, 2021.
- [2] K. Moth-Poulsen, Molecular Devices for Solar Energy Conversion and Storage, 2018, ch. 9.
- [3] Z. Yoshida, J. Photochem., 1985, 29, 27-40.

Acknowledgements

MOST H2020-EIC-FETPROACT-2019-951801

Universidad de la Rioja.

XI Jornada de Química CISQ

COMPORTAMIENTO VAPOCRÓMICO REVERSIBLE DE UN COMPUESTO DE ORO(I) Y PLOMO(II)

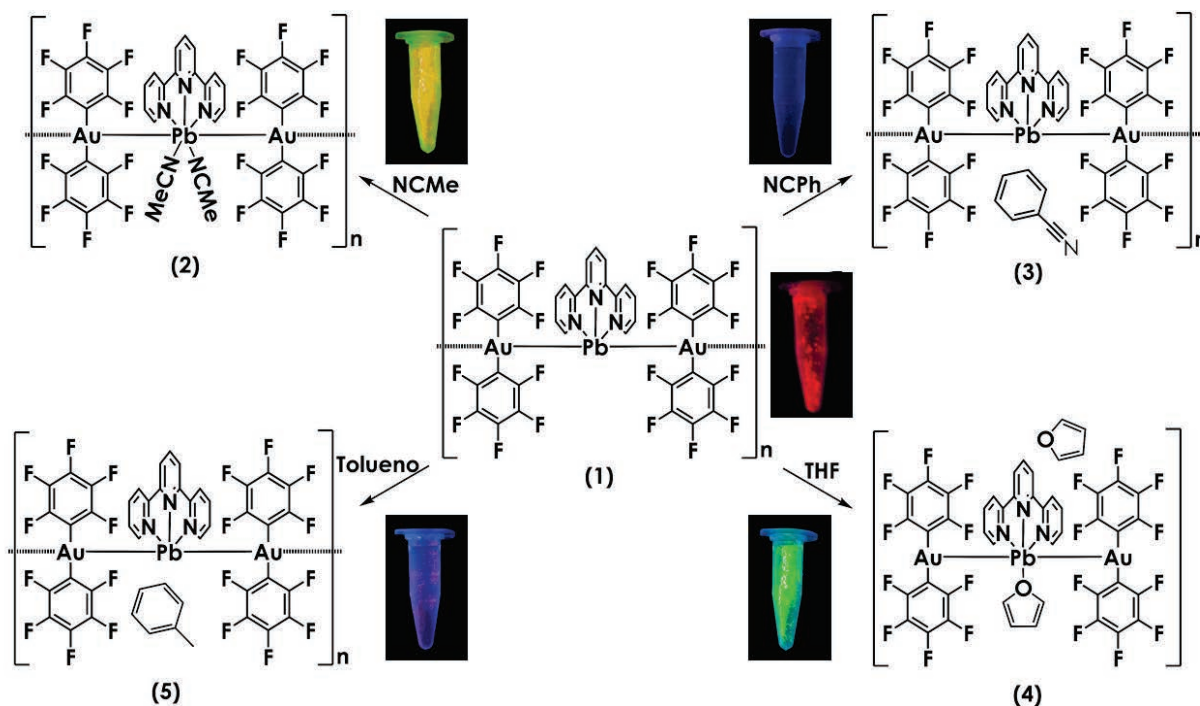
S. Moreno, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo

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

sonia.moreno@unirioja.es

La detección de vapores orgánicos a través de compuestos que cambian su apariencia o sus propiedades ópticas, como las luminiscencia, ha sido el objeto de una profunda investigación en los últimos años.^[1] Entre ellos, los complejos vapocrómicos capaces de detectar compuestos orgánicos volátiles (VOCs) gracias a la variación que produce en sus propiedades ópticas una modificación de sus interacciones metalofílicas son muy interesantes, aunque están escasamente representados.^[2]

En este trabajo presentamos un polímero de oro(I) y plomo(II), $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Pb(terpy)\}]_n$ (1), que presenta interacciones $Au \cdots Pb$ y $Au \cdots Au$ en estado sólido^[3] y que se comporta como un sensor de VOCs. En la estructura cristalina de este derivado se observa la presencia de canales de un tamaño adecuado como para que permiten alojar pequeñas moléculas en su interior, lo que produce cambios perceptibles al ojo humano. Así, la presencia de vapores de disolventes polares N-dadores como acetonitrilo (2) o benzonitrilo (3), O-dadores como THF (4) o un disolvente no polar como tolueno (5), produce en todos los casos la inmediata modificación tanto del color del sólido como de su luminiscencia: Es especialmente relevante el hecho de que todas las especies formadas son interconvertibles entre sí, siendo todas estas conversiones totalmente reversibles.



Referencias

- [1] C. E. Strasser, V. J. Catalano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10009.
- [2] T. Lasanta, M. E. Olmos, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 41, 16358.
- [3] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, S. Moreno, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 640.

SÍNTESIS DE β -SELENO- α -AMINOÁCIDOS ENANTIOMÉRICAMENTE PUROS MEDIANTE ADICIONES *Se*-MICHAEL ESTEREOSELECTIVAS A DESHIDROALANINAS QUIRALES

Paula Oroz¹, Claudio D. Navo², Alberto Avenoza¹, Jesús H. Busto¹, Francisco Corzana¹, Gonzalo Jiménez-Osés² y Jesús M. Peregrina¹

¹ Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química, Universidad de La Rioja, 26006 Logroño, La Rioja, España

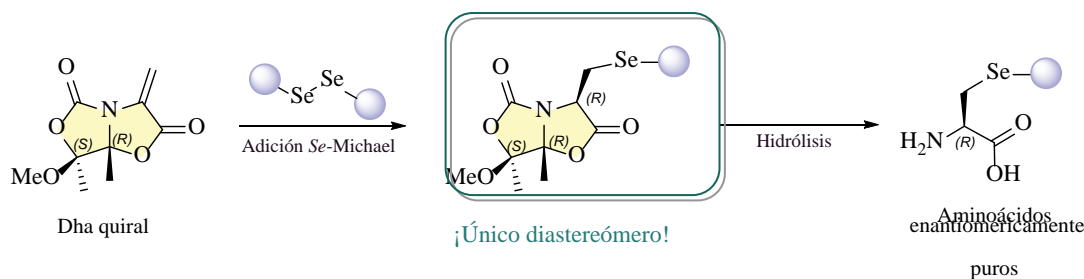
² Center for Cooperative Research in Biosciences (CIC bioGUNE), Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Bizkaia Technology Park, Building 801A, 48160 Derio, España

paula.oro@unirioja.es

El selenio desempeña un papel crucial en diferentes procesos biológicos, siendo necesario para el correcto funcionamiento del cuerpo humano. Por lo tanto, los compuestos con selenio se han convertido en moléculas de gran interés gracias a sus actividades antivirales y anticancerígenas y su uso como complementos alimenticios naturales.

La selenocisteína (Sec) es el 21^o aminoácido codificado genéticamente y desempeña un papel relevante en el plegamiento y la estabilidad de las proteínas, confiriéndoles interesantes propiedades redox. Además, derivados protegidos de selenocisteína son empleados como precursores de deshidroalanina, lo que permite la introducción de diversas modificaciones postraduccionales. Por otro lado, algunos derivados arílicos de Se sirven como modelos químicos para la inhibición de selenoenzimas, lo que tiene implicaciones para la terapia del cáncer. Más allá de las aplicaciones en bioconjugación, los selenoaminoácidos son especialmente relevantes en la *Native Chemical Ligation* (NCL).¹

Aunque la reacción de sustitución nucleófila ha sido muy empleada para la síntesis de estos derivados de Sec, la adición conjugada 1,4 se ha explorado menos, especialmente la adición estereoselectiva de *Se*-nucleófilos a aceptores de Michael quirales. Por ello, en este trabajo se pretende extender la metodología establecida por nuestro grupo de investigación² a la síntesis de selenoaminoácidos enantioméricamente puros. El paso clave de dicha síntesis es el ataque de distintos *Se*-nucleófilos a una deshidroalanina quiral, para obtener un único diastereómero. La metodología es sencilla y no requiere el empleo de ningún catalizador, proporcionando excelentes rendimientos a temperatura ambiente. La posterior y fácil hidrólisis ácida de los diastereómeros anteriores conduce a los correspondientes selenoaminoácidos.³



Referencias

- (1) Oroz, P.; Avenoza, A.; Busto, J. H.; Corzana, F.; Zurbano, M. M.; Peregrina, J. M. *Synthesis* **2021**.
- (2) Navo, C. D.; Mazo, N.; Oroz, P.; Gutiérrez-Jiménez, M. I.; Marín, J.; Asenjo, J.; Avenoza, A.; Busto, J. H.; Corzana, F.; Zurbano, M. M.; Jiménez-Osés, G.; Peregrina, J. M. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 3134–3145.
- (3) Oroz, P.; Navo, C. D.; Avenoza, A.; Busto, J. H.; Corzana, F.; Jiménez-Osés, G.; Peregrina, J. M. *J. Org. Chem.* **2021**, *23*, 1955–1959.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-099592-B-C21) y Universidad de la Rioja (FPI)

PHOTOCHEMICAL EVALUATION OF AMIDE DERIVATIVES AS EFFICIENT PHOTOREDOX CATALYST

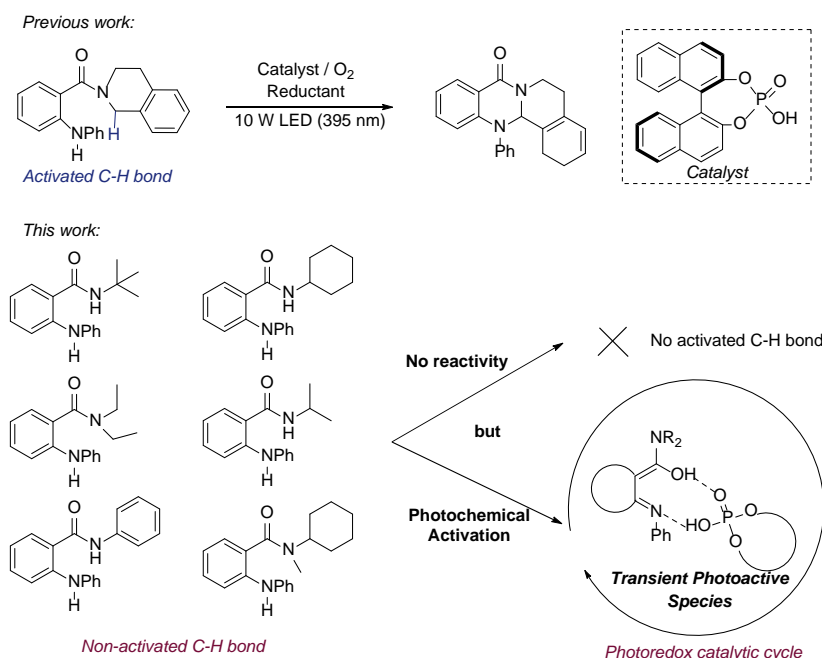
B. Peñín, L. Magson, D. Sampedro, I. Funes-Ardoiz

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

beatriz.penin@unirioja.es

Visible-light photoredox catalysis is a powerful and environmentally friendly tool to promote a variety of organic reactions. Zhen and co-workers have recently reported an efficient light driven C-N cross-coupling reaction that was performed under mild conditions (metal- and photocatalyst-free, at room temperature).¹ The intrinsic photochemical properties of the substrate prevents the use of a standard photoredox catalyst, instead upon visible-light irradiation, the substrate is activated and interacts with phosphoric acid catalyst, to facilitate the dehydrogenative C-N bond formation. The extension of this methodology to a broader substrate scope is still not developed and we aim to find related amide species as photoredox catalysts for future transformations.

Specifically, in this work, we have synthesized a variety of amides through a previously reported coupling protocol using HBTU agent, with different substituents on the amide site. Under similar conditions, the reactivity was explored where the amides produced comprise of activated and non-activated C-H bonds to be ultimately used as a photocatalyst for other transformations. We have initially explored the photochemical properties in different solutions, including standard UV-Vis, light and dark combinations with the catalyst and in the presence and absence of O₂. The resulting amides have acceptor (NH) and donor (C=O) moieties which can interact with the phosphoric acid catalyst through hydrogen bonding to form a stable long-lived photoactive complex. We plan to use this photoactive complex to promote further photoredox catalyzed transformations in the near future.



References

[1] Jing, D.; Lu, C.; Chen, Z.; Jin, S.; Xie, L.; Meng, Z.; Su, Z.; Zheng, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14666-14672.

Acknowledgements

MOST H2020-EIC-FETPROACT-2019-951801

Universidad de la Rioja

XI Jornada de Química CISQ

NANOESTRUCTURAS ANISOTRÓPICAS DE ORO Y PLATA. SÍNTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES A TRAVÉS DE LA ABSORCIÓN DE LUZ

Javier Quintana, José María López de Luzuriaga, Miguel Monge, María Rodríguez-Castillo

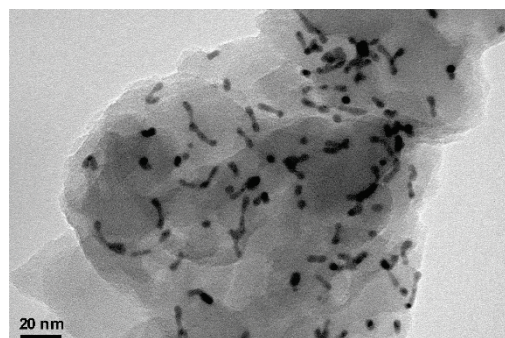
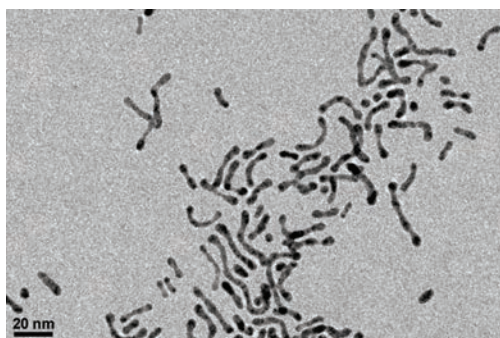
Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, Complejo Científico-Tecnológico, 26006-Logroño (España)

javier.quintana@unirioja.es

La síntesis de nanopartículas metálicas requiere un control minucioso de su forma, tamaño y composición, ya que a través de ello se podrán modular sus propiedades ópticas, biológicas y catalíticas de las mismas.[1] Una posible ruta es el empleo de agentes directores de forma moleculares que, junto con un precursor organometálico, permita el control del pre-ensamblaje a nivel molecular y favorezcan el crecimiento anisotrópico de las nanoestructuras obteniéndose morfologías controladas.[2]

Para ello se ha utilizado ácido oleico con un precursor heterometálico de oro(I) y plata(I), $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$, favoreciendo la formación de nanorods bimetalicos de unos 3 nm de diámetro. La modificación de la estequiometría de la reacción permite controlar el proceso de pre-ensamblaje y con ello la longitud de estas nuevas nanoestructuras, entre 20 y 30 nm. Gracias a su morfología, presentan una intensa absorción de energía en la región del infrarrojo cercano (1300-1700 nm), debida a la resonancia de plasmón superficial, la cual está directamente relacionada con su longitud. Esto les confiere unas potenciales y atractivas propiedades (foto)catalíticas y biológicas.

Estas nanoestructuras presentan un problema de hidrofobicidad, por ello y con el fin de potenciar y ampliar sus propiedades se ha conseguido biocompatibilizar dichas nanopartículas con el polímero PEG-SH y además, se han depositado sobre un semiconductor 2D como nitruro de carbono (C_3N_4). Así, se han obtenido unas nanoestructuras con gran potencial en reacciones de reducción con alta capacidad de conversión de luz en energía térmica, lo que las convierte en materiales idóneos para aplicaciones de terapia fototérmica o en fotocatalisis.



Referencias

[1] N. Li, P. Zhao, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 1756-1789.

[2] J. Crespo, A. Ibarra, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge and M. E. Olmos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 2383-2388.

ESTUDIO FOTOFÍSICO Y COMPUTACIONAL DE NUEVOS COMPLEJOS DE ORO(I) CON EL LIGANDO 8-MERCAPTOADENINA

Ainhoa Rodríguez-Gobernado, Daniel Blasco, José M. López-de-Luzuriaga, Miguel Monge

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

ainhoa.rodriguez@alum.unirioja.es

La auración de ligandos nucleobase funcionalizados con grupos tiol -nucleobases artificiales tioladas- es una estrategia sintética muy productiva para la obtención de complejos metálicos con multitud de aplicaciones potenciales, gracias a propiedades tan notables como el tribocromismo luminiscente, la actividad antiproliferativa y/o antimicrobiana,¹ o la posibilidad de actuar como precursores para la deposición de láminas de oro metálico sobre soportes cerámicos. Asimismo, el Grupo de Estudio de las Interacciones Metálicas y sus Aplicaciones (GEIMA) ha observado que determinados complejos monometálicos de oro(I) extremadamente simples, derivados de la nucleobase natural adenina ($[Au(^9N\text{-adeninato})](PR_3)]$; $PR_3 = PMe_3$, PTA), exhiben una química supramolecular inusual en disolución acuosa que da lugar a la hidrogelificación o a la redistribución molecular, respectivamente.^{2,3}

Por todo ello, en este póster se presenta un estudio fotofísico y computacional de los productos de la coordinación de la nucleobase tiolada 8-mercaptoadenina a un centro de oro(I) estabilizado por un ligando fosfina auxiliar ($PR_3 = PMe_3$, PTA). Así, se han sintetizado cuatro nuevos complejos mediante dos estrategias sintéticas diferentes. Una vez sintetizados, se ha llevado a cabo la caracterización espectroscópica mediante espectroscopia UV-Vis, donde se observa un desplazamiento de los espectros de los complejos hacia el azul con respecto al del ligando libre. Por otro lado, se ha observado que tres de los cuatro complejos sintetizados son luminiscentes tanto a temperatura ambiente como a 77 K, mientras que el cuarto únicamente es luminiscente a 77 K. El cálculo de los tiempos de vida sugiere que tres de los cuatro compuestos tienen emisiones de origen fosforescente. Por último, se ha realizado un estudio computacional de los cuatro nuevos complejos y, mediante el análisis de los orbitales HOMO y LUMO de cada uno, se puede concluir que dos de ellos presentan el origen de sus transiciones en una transferencia de carga del ligando al metal (³LMCT), mientras que, de los otros dos, uno tiene origen en una transición de tipo intraligando (³IL) y el último tiene origen en una transferencia de carga del ligando fosfina al ligando 8-mercaptoadenina (³LLCT).

Referencias

- [1] Fillat, M. F., Gimeno, M. C., Laguna, A., Latorre, E., Ortego, L., Villacampa, M. D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2011(9), 1487–1495.
- [2] Blasco, D., López-de-Luzuriaga, J. M., Monge, M., Olmos, M. E., Pascual, D., Rodríguez-Castillo, M. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57(7), 3805–3817.
- [3] Blasco, D., López-de-Luzuriaga, J. M., Monge, M., Olmos, M. E., Pascual, D., Rodríguez-Castillo, M. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60(6), 3667–3676.

Agradecimientos

DGI MICINN/FEDER (número de proyecto PID2019-104379RB-C22 (AEI/FEDER, UE)).

COMPUESTOS HETEROMETÁLICOS DE ORO(I) Y PLOMO(II)

David Royo, José María López de Luzuriaga, Miguel Monge, Sonia Moreno, M. Elena Olmos, María Rodríguez

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

daroyop@unirioja.es

Nuestro grupo de investigación tiene gran experiencia en la síntesis y estudio de las propiedades de compuestos con interacciones metalofílicas, entre los que se encuentran los derivados con interacciones Au...Pb, escasamente representados y potencialmente de gran interés por sus propiedades asociadas.^[1]

En este trabajo se plantea la síntesis de nuevos compuestos heterometálicos de oro(I) y plomo(II) con interacciones no soportadas y con el ligando de tipo terpiridina funcionalizado con el grupo 2-tienil. La vía de síntesis utilizada es la reacción del precursor de oro y plata $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OEt)_2]_n$ con cloruro de plomo(II) en presencia del ligando variando la estequiometría de la reacción.

De esta forma se pueden obtener compuestos que actúen como bloques de construcción que se pueden unir dando así lugar a una cadena de la que se puede tener un control preciso de la longitud, controlando así también las interacciones metalofílicas.

Se han conseguido obtener 3 compuestos, de los cuales se ha obtenido la estructura por difracción de rayos X sobre monocristal de dos de ellas. El compuesto **1** de mínima nuclearidad, sin interacciones Au...Au y con luminiscencia de color amarilla; el compuesto **2** es una cadena infinita, formada por la unión de unidades trinucleares a través interacciones Au...Au y una luminiscencia de color naranja; del compuesto **3** no se conoce la estructura, si bien se propone una nuclearidad y un número de interacciones Au...Au intermedio entre ambos compuestos, debido a la energía intermedia de la emisión que presenta. Además, una estructura y luminiscencia similar fue descrita por nuestro grupo anteriormente.^[2]

Además de los estudios fotofísicos, que incluyen espectros de absorción en disolución y estado sólido, medidas de luminiscencia y determinación de tiempos de vida de las especies anteriores, también se ha realizado un estudio teórico a nivel DFT para conocer el origen de estas propiedades luminiscentes,

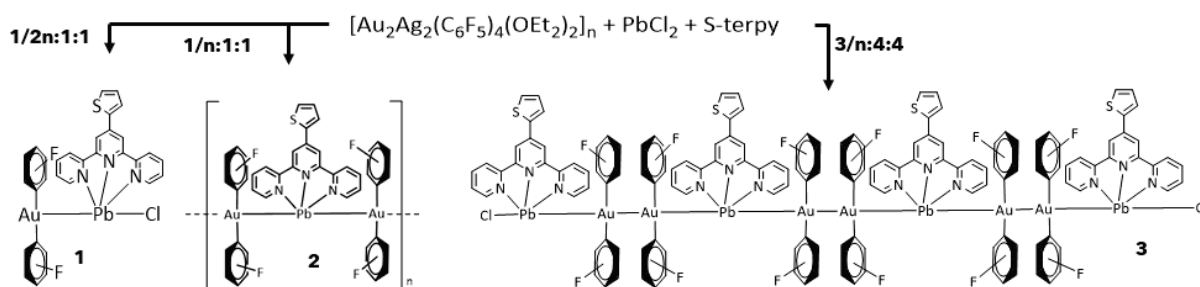


Figura 1. Vía sintética empleada para obtener los 3 compuestos.

Referencias

- [1] R. Echeverría, J.M López-de-Luzuriaga, M. Monge, S. Moreno, M.E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Chem. Commun.*, **2018**,54, 295-298.
- [2] J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, S. Moreno, M.E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Angew. Chem. Int Ed*,**2021**,60,640-64

DISEÑO DE LINKERS AUTODEGRADABLES BASADOS EN LA REACCIÓN DE GROB

M. Salas-Cubero¹, X. Ferhati¹, P. Garrido², J. García-Sanmartín², A. Guerreiro³, A. Avenzoa¹, J. H. Busto¹, J. M. Peregrina¹, A. Martínez², E. Jiménez-Moreno^{1*}, G. J. L. Bernardes^{3,4*}, and F. Corzana^{1*}

¹ Departamento de Química, Centro de Investigación en Síntesis Química, Universidad de La Rioja, 26006 Logroño, La Rioja, Spain,

² Angiogenesis Group, Oncology Area, Center for Biomedical Research of La Rioja (CIBIR), 26006 Logroño, Spain

³ Instituto de Medicina Molecular Joao Lobo Antunes, Faculdade de Medicina de Universidad de Lisboa, 1649-028 Lisboa, Portugal

⁴ Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge, Cambridge CB2 1EW, United Kingdom

marina.salas@unirioja.es

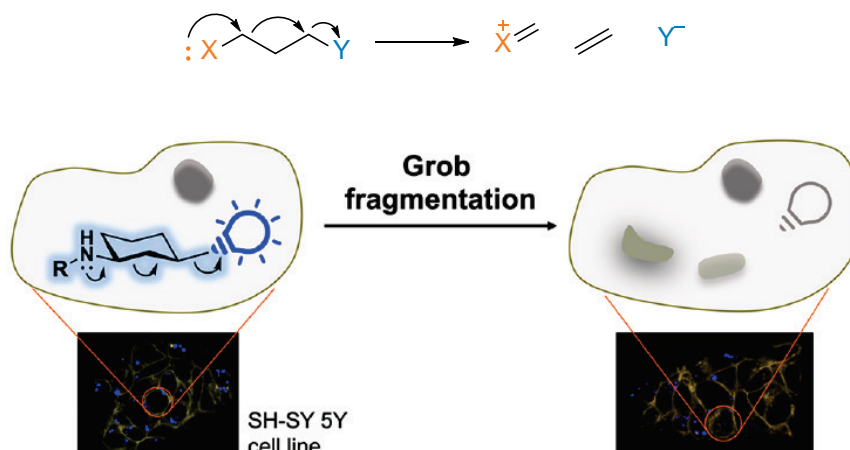
Las reacciones de fragmentación son transformaciones que resultan en la ruptura que un enlace C-C de una cadena alquílica. Los sustratos que pueden sufrir la fragmentación descrita por Grob son compuestos orgánicos 1,3-sustituidos con heteroátomos (generalmente O, N, S, P y halógenos) en las posiciones 1 y 3, donde X es un residuo con carga negativa o con un par de electrones libres e Y es un grupo saliente o un grupo que puede acomodar la carga negativa (Figura 1). [1]

En este trabajo hemos diseñado un linker autodegradable basado en la reacción de fragmentación de Grob, tal como se muestra en la figura 1. De esta forma, se consigue la liberación controlada de compuestos que contienen grupos sulfonato, como el dansilo, en condiciones parecidas a las fisiológicas.

Para ello, hemos modificado convenientemente el pKa del grupo amino usando diferentes sustituyentes, lo que nos lleva a conversiones más eficientes a pH fisiológico y, en algunos casos, incluso a pH ácido. Esta característica es relevante ya que el medio tumoral suele ser ligeramente ácido.

Además, hemos demostrado que la reacción de fragmentación de Grob ocurre en células vivas, demostrando así su aplicabilidad biológica.

Basándonos en estos resultados prometedores, actualmente se están llevando a cabo investigaciones para incorporar este tipo de linkers en conjugados anticuerpo-fármaco para la liberación controlada de fármacos citotóxicos y la activación de fluoróforos. [2]



Referencias

[1] Grob, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 535–546.

[2] Ferhati, X.; Salas-Cubero, M.; Garrido, P.; García-Sanmartín, J.; Guerreiro, A.; Avenzoa, A.; Busto, J. H.; Peregrina, J. M.; Martínez, A.; Jiménez-Moreno, E.; Bernardes, G. J. L.; Corzana, F. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 8580-8584.

Agradecimientos

Asociación Española Contra el Cáncer AECC (La Rioja) por la concesión de la beca pre-doctoral (M.S.-C.) y Agencia Estatal de Investigación (proyecto RTI-2018-099592-B-C21).

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTABILIDAD TRANSITORIA DE SUBNANOCLUSTERS DE ORO(0) Y SU PAPEL EN CATÁLISIS

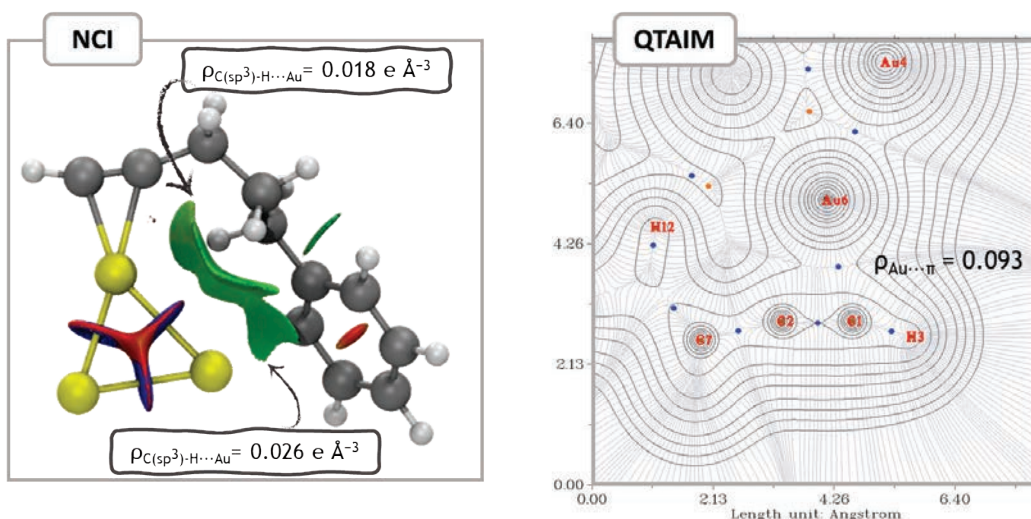
A. Sorroche, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge

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

alba.sorroche@unirioja.es

Existen unas especies formadas por unos pocos átomos de oro Au_n ($n=3-5$), conocidos como subnanoclusters y su empleo en sistemas catalíticos se debe a su capacidad de actuar como activadores de enlaces π ^[1]. Sin embargo, esta actividad catalítica está íntimamente ligada a procesos secundarios de autoagregación de los pequeños subnanoclusters en otros de mayor tamaño y menor efectividad catalítica. A pesar de ello, dichas especies catalíticas pueden estabilizarse transitoriamente a través del uso de moléculas orgánicas. Los resultados previos obtenidos en el grupo de investigación muestran para reacciones de hidratación de alquinos, que la presencia de sustituyentes como son cadenas alquílicas con un alto número de átomos de carbono o grupos aromáticos en el propio sustrato de la reacción, producen un alto número de interacciones estabilizantes débiles, responsables de dicha estabilización transitoria de los subnanoclusters de oro(0), actuando estos durante un mayor tiempo y, por tanto, aumentando la eficiencia catalítica. ^[2].

Con el objetivo de analizar los resultados experimentales, en este trabajo hemos evaluado a nivel computacional la capacidad estabilizante de diferentes sustratos orgánicos que presentan diversos grupos funcionales. Así, en este estudio se han modelizado nuevos sistemas del tipo $Au_3 \cdots$ alquino, empleando para ello la teoría del funcional de la densidad DFT. Por otro lado, a través del uso de herramientas de análisis topológico de la densidad QTAIM, NCI y NEDA, se ha evaluado el tipo de interacciones que se establecen entre el alquino que actúa como agente estabilizante y el subnanocluster de oro(0). Por consiguiente, se podrá determinar el origen de la citada estabilidad transitoria de las especies $Au_3 \cdots$ alquino. Finalmente, basándonos en reacciones ya ensayadas en nuestro laboratorio, hemos evaluado el perfil catalítico de reacciones de hidratación de alquinos empleando para ello, el análisis topológico NCI sobre intermedios y estados de transición.



Referencias

- [1] J. Oliver-Meseguer, J. R. Cabrero-Antonino, I. Domínguez, A. Leyva-Pérez, A. Corma. *Science*, **2012**, 338, 1452-1455.
 [2] J. Cerdón, G. Jiménez-Osés, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge. *Nat. Commun*, **2017**, 8, 1657.

Agradecimientos

Grant PID2019-104379RB-C22 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by "ERDF A way of making Europe".

DISEÑO DE VACUNAS TERAPÉUTICAS CONTRA EL CÁNCER BASADAS EN GLICOPÉPTIDOS NO NATURALES

Ó. Suárez, A. Avenoz, J. M. Peregrina, M. Zurbano, F. Corzana, J. H. Busto, F. García-Martín

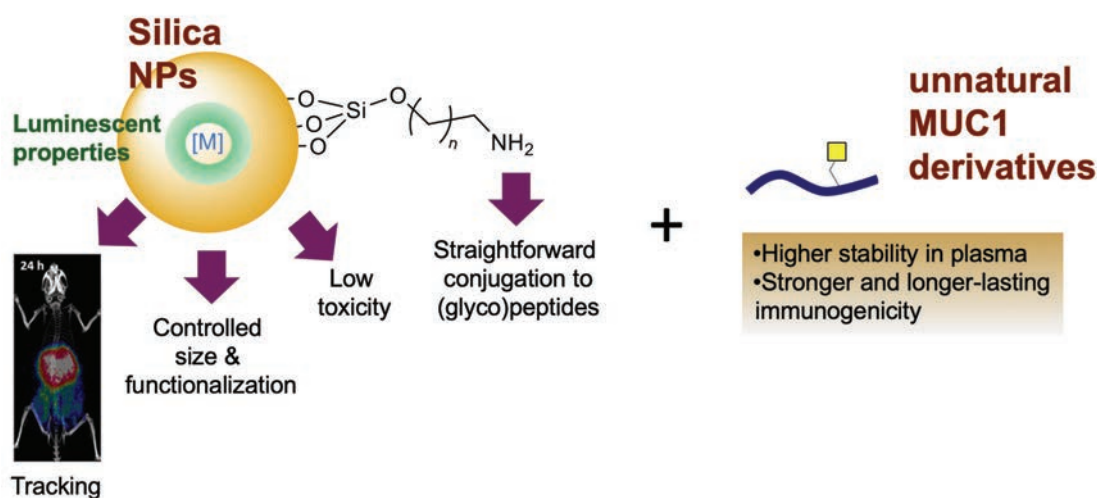
Departamento de Química. Centro de Investigación en Síntesis Química. Universidad de La Rioja. 26006 Logroño, España

oscar.suarezg@unirioja.es

El antígeno Tn (GalNAc- α -1-*O*-Thr) es un carbohidrato asociado a tumores. El uso de glicopéptidos que incorporan esta estructura (como la mucina 1, MUC1) se ha convertido en un prometedor campo de investigación debido a su potencial uso como vacunas contra el cáncer.¹ Sin embargo, en general, los actuales candidatos a vacuna tienen una débil respuesta inmune *in vivo* debido a su baja estabilidad e inmunogenicidad.² Para afrontar este inconveniente, se modificarán diferentes residuos en la secuencia peptídica de la MUC1 por aminoácidos no naturales y se conjugarán a nanopartículas de sílica (SiNP), las cuales poseen propiedades luminiscentes y baja toxicidad.

En una primera aproximación, varios aminoácidos naturales de la MUC1 serán reemplazados por sus correspondientes β -aminoácidos³ y la arginina de la secuencia de la MUC1 presente en el epítipo de reconocimiento de anticuerpos anti-MUC1 (APDTRP), se sustituirá por un residuo análogo fluorado.

En este estudio se describirán las rutas sintéticas y retos que se han presentado a la hora de obtener los distintos homólogos. Se presentará la afinidad de una librería de glicopéptidos que contienen β -aminoácidos con el anticuerpo SM3 y se discutirán estos resultados preliminares junto con futuras perspectivas.



Referencias

- [1] I. A. Bermejo, C. D. Navo, J. Castro-López, A. Guerreiro, E. Jiménez-Moreno, E. M. S. Fernández, F. García-Martín; H. Hinou, S. Nishimura, J. M. G. Fernández, C. Ortiz Mellet, A. Avenoz, J. H. Busto, G. J. L. Bernardes, R. Hurtado-Guerrero, J. M. Peregrina, F. Corzana. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3996–4006.
- [2] I. Compañón, A. Guerreiro, V. Mangini, J. Castro-López, M. Escudero-Casao, A. Avenoz, J. H. Busto, S. Castellón, J. Jiménez-Barbero, J. L. Asensio, G. Jiménez-Osés, O. Boutureira, J. M. Peregrina, R. Hurtado-Guerrero, R. Fiammengo, G. J. L. Bernardes, F. Corzana. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4063–4072.
- [3] R. Gibadullin, C. J. Randall, J. Sidney, A. Sette, S. H. Gellman. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6470–6481.

Agradecimientos

Agencia Estatal de Investigación (proyecto RTI2018-099592-B-C21).

EFFECT OF THE COUNTERANION IN THE PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF ANIONIC CYANO CYCLOMETALATED PLATINUM(II) COMPLEXES

M. Sadeghian^{1,2}, D. Gómez de Segura¹, M. T. Moreno¹, E. Lalinde¹, M. Golbon Haghighi²

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

²*Department of Chemistry, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran 19839-69411, Iran*

misadegh@unirioja.es

Cyclometalated Pt (II) complexes have attracted much attention due to their optical properties and diverse applications in many fields such as organic light-emitting diodes (OLEDs), dye-sensitized solar cells (DSSC), hydrogen production, chemical sensing and bioimaging. The coordination of ancillary ligands with strong ligand field in cycloplatinated complexes raise the energy of d-d excited states (MC) and suppress fast nonradiative decay, increasing the efficiency of the emission.^{1,2} In addition, the utilization of different counterions in anionic Pt (II) complexes allows controlling of solubility and tuning the luminescence properties. Generally, bulky tetrabutylammonium cations surrounding anionic square-planar complexes provided distinct structures without Pt...Pt, π - π interactions leading to monomer emission whereas related anionic Pt(II) complexes stabilized with alkali metals cations, such as potassium and sodium cations favors the formation of low lying excited states driven by M...M interactions.^{2,3}

Here, we describe the synthesis and characterization of new anionic cycloplatinated(II) complexes $[(C^{\wedge}N)Pt(CN)(R)]^{-}$ [$C^{\wedge}N$ = benzo[h]quinolate (bzq), phenylpyridinate (ppy)] with two different kinds of counterions, namely, tetrabutylammonium and potassium, prepared from precursors $[(C^{\wedge}N)Pt(SMe_2)(R)]$ (R= Me, *p*-MeC₆H₄). A comparative study of their photophysical properties in different media (solid state, solution, PS film for emission) was carried out. In addition, density functional theory (DFT) and Time Dependent DFT (TD-DFT) calculations have been applied for supporting of absorption and emission spectra of these complexes.

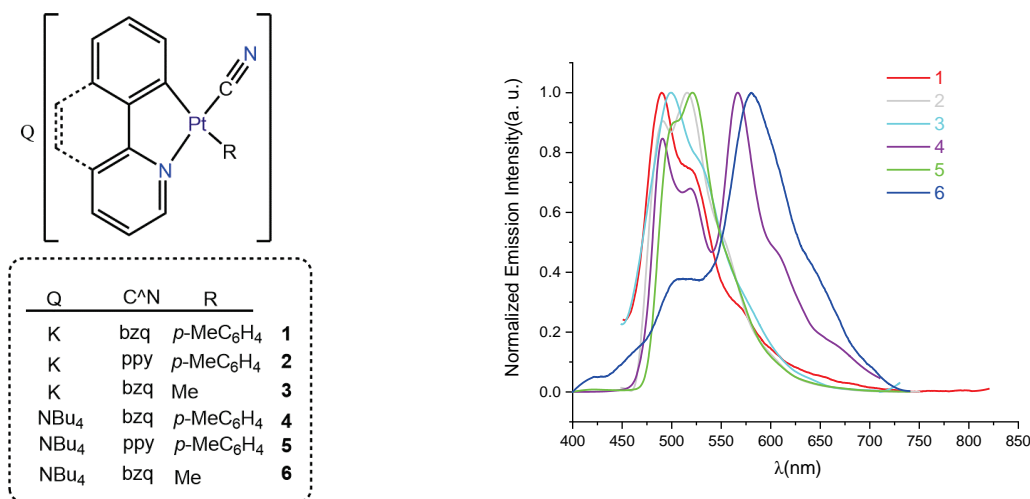


Figure 1. Emission Spectra of complexes in polystyrene films (1% wt 1-3; 10% wt 4-6) at 298 K.

References

1. Forniés, J.; Sicilia, V.; Borja, P.; Casas, J. M.; Díez, A.; Lalinde, E.; Larraz, C.; Martín, A.; Moreno, M. T., *Chem. Asian J.* 2012, 7 (12), 2813-2823.
2. Forniés, J.; Fuertes, S.; López, J. A.; Martín, A.; Sicilia, V., *Inorg. Chem.* 2008, 47 (16), 7166-7176.
3. Ogawa, T.; Sameera, W. M. C.; Saito, D.; Yoshida, M.; Kobayashi, A.; Kato, M., *Inorg. Chem.* 2018, 57 (22), 14086-14096.

EFFECT OF LYS-207 OF TRASTUZUMAB ON STABILITY OF ANTIBODY-DRUG CONJUGATES BEARING LINKERS BASED ON ACETALS AND THIOL-MALEIMIDE CHEMISTRY

E. Jiménez-Moreno¹, X. Ferhati¹, E. A. Hoyt², P. Akkapeddi³, M. J. Matos², N. Salaverri¹, G. Jiménez-Osés⁴, P. Ravn⁵, G. J. L. Bernardes^{2, 3}, and F. Corzana¹

¹Departamento de Química. Centro de Investigación en Síntesis Química. Universidad de La Rioja. 26006 Logroño, Spain.

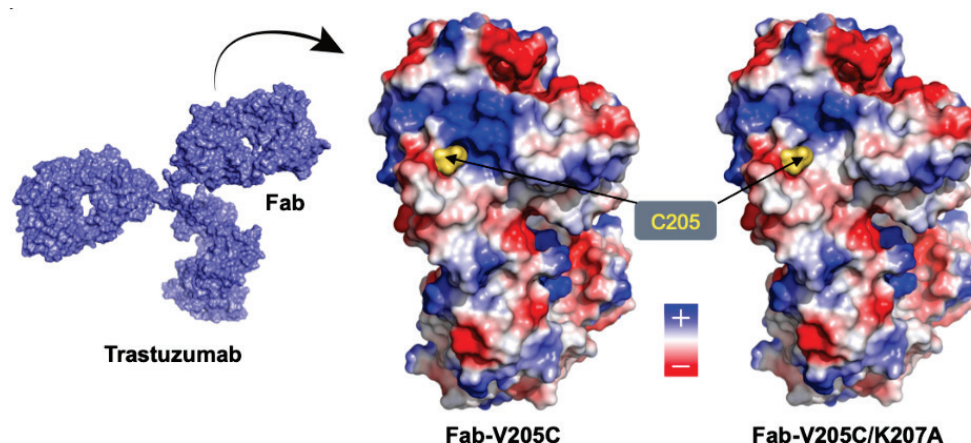
² Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, CB2 1EW Cambridge, UK

³ Instituto de Medicina Molecular João Lobo Antunes, Faculdade de Medicina, Universidade de Lisboa, 1649-028 Lisboa, Portugal. ⁴ CIC bioGUNE, Bizkaia Technology Park, Building 800, 48170 Derio, Spain

⁵ Antibody Discovery and Protein Engineering, R&D BioPharmaceuticals, AstraZeneca, Granta Park, CB21 6GH, Cambridge, U.K

ester.jimenez@unirioja.es

The antibody Trastuzumab targets Her2, a receptor especially overexpressed in breast cancer cells, with high specificity. In the recent years, this antibody has been widely used to produce targeted antibody-drug conjugates (ADCs) for the selective destruction of cancer cells.^[1] Previous reports have shown that the chemical and steric environment of the conjugation site in antibody-drug conjugates can modulate both the conjugation and stability of such conjugates.^[2] Within this work, we show that the chemical environment of the conjugation site of a Thiomab derived from Trastuzumab, which have a cysteine surrounded by several lysines residues, play a key role in the stability of linkers with acid-sensitive groups such as acetals. More precisely, Lys-207, located near the reactive Cys-205 of the Thiomab variant, may act as an acid catalyst and promote the hydrolysis of the acetals. This result is confirmed by site-directed mutagenesis and explained by molecular dynamics simulations. Mutating Lys-207 with an alanine residue or using a longer linker that efficiently separates this amino acid from the acetal group significantly stabilizes the conjugates. On the contrary, we observe that Lys-207 promotes hydrolysis of the succinimide ring when the maleimide technology is used for conjugation, thus stabilizing the subsequent ADCs by impairing the potential retro-Michael reaction. As a result, this work provides new leads for the design of novel ADCs with improved stability properties.



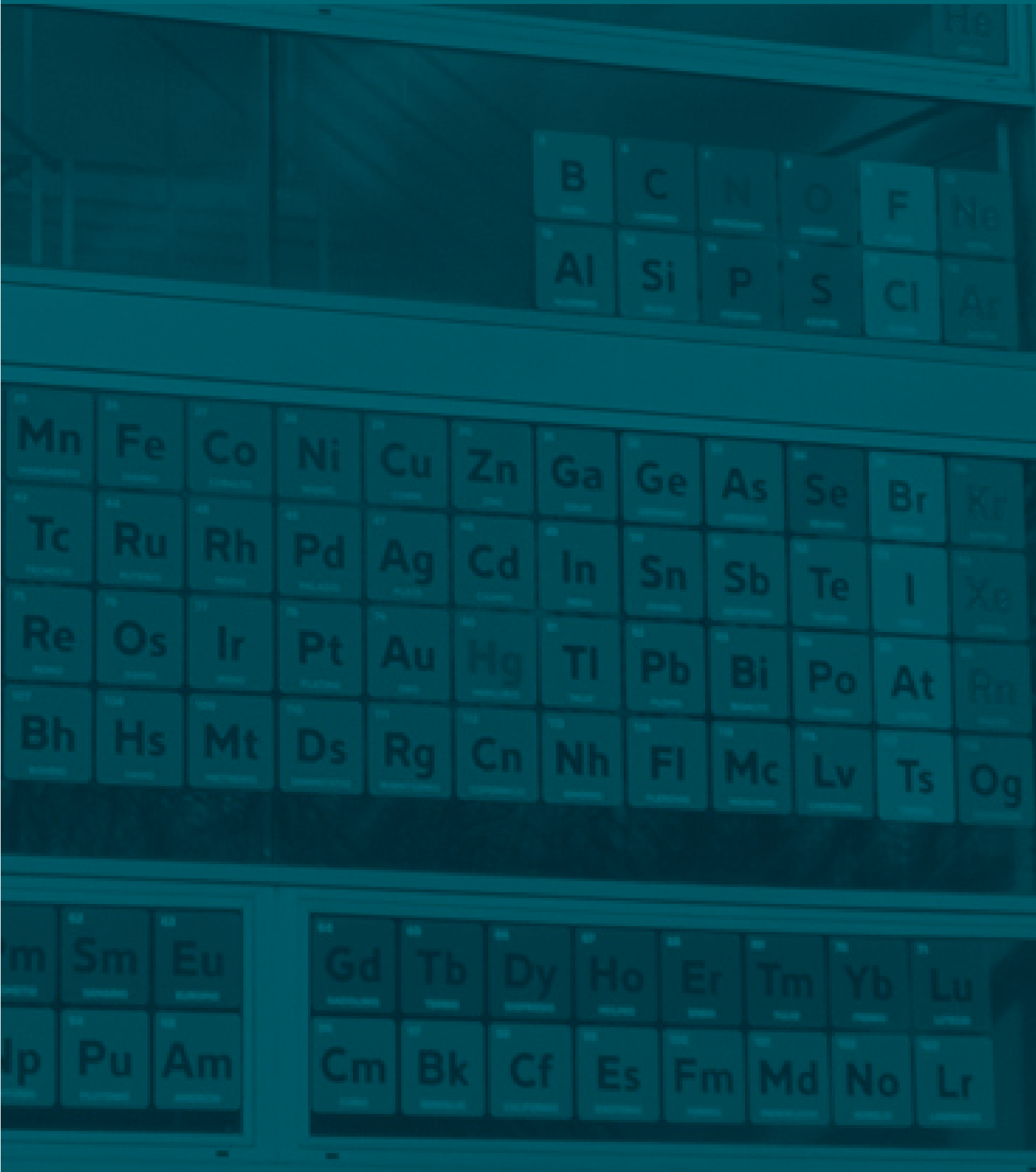
References

- [1] K. Strebhardt, A. Ullrich, *Nat Rev Cancer* **2008**, *8*, 473-480.
[2] B. Q. Shen, et al. *Nat. Biotechnol.* **2012**, *30*, 184-189.

Acknowledgements

Agencia Estatal Investigación of Spain (RTI2018-099592-B-C21)

Ministerio de Universidades of Spain for a Beatriz Galindo fellowship (BG20/00103)



**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**

Vicerrectorado de
Investigación e Internacionalización



Real Sociedad Española de Química