

Resumen en castellano

La espectroscopía de absorción transitoria ha resultado ser una herramienta útil para investigar la formación y desaparición de estados excitados singlete formados por aniquilación triplete-triplete, tras sensibilización. De este modo, tras excitar selectivamente BZP a 355 nm en presencia de NPT, se detectó mediante espectroscopía de absorción transitoria una banda negativa centrada a 340 nm, cuya formación y desaparición ocurría en la escala de los microsegundos. Esta banda fue asignada como fluorescencia retardada tipo P de NPT. En el caso de sistemas BZP/NPT quirales, se observó estereodiferenciación en las cinéticas de los procesos fotofísicos implicados.

Se ha profundizado en el comportamiento del estado excitado triplete de pseudopéptidos basados en naftaleno en presencia de benzofenona y/o bifenilo, como cromóforos dadores de energía. Este comportamiento ha sido comparado con el del compuesto modelo DMN. En todos los casos, la absorción triplete-triplete de NPT se ha detectado por espectroscopía de absorción transitoria, tras excitación selectiva de benzofenona a 355 nm. Las cinéticas de desaparición y formación de estas especies resultaron ser menores en los PSP, debido a que son más lentos los procesos de transferencia de energía triplete-triplete y formación de excíplejos. La fluorescencia retardada detectada en el modelo de naftaleno no fue observada en los PSP.

Se han estudiado las interacciones entre FBP y dThd unidos covalentemente, formando diadas (*S*)- o (*R*)-FBP-dThd. En ellas, la única

especie que emisora fue $^1\text{FBP}^*$, pero con rendimientos cuánticos y tiempos de vida de fluorescencia menores que los del FBP libre en disolución. Estos resultados indican una desactivación dinámica debida a una transferencia electrónica o formación de exciplexo, donde FBP es la especie dadora de carga. En acetonitrilo, ambos mecanismos resultaron favorables, mientras que en dioxano predominó la formación de exciplexo. El enantiómero (*S*)- presentó valores más bajos de ϕ_F y τ_F que su análogo (*R*)- indicando que la disposición espacial de ambos cromóforos desempeñaba un papel importante. El rendimiento cuántico de triplete de las diadas resultó ser mayor que el esperado únicamente a partir de los ϕ_{CIS} de $^1\text{FBP}^*\text{-dThd}$, siendo $\phi_T ((S)\text{-}) > \phi_T ((R)\text{-})$. Este hecho se pudo explicar debido a una recombinación de carga del par de iones radicales y/o exciplexos, que podrían depender de factores geométricos. El tiempo de vida de las diadas resultó ser similar al del FBP libre, indicando ausencia de interacción en el estado excitado triplete.

Con el propósito de estudiar las interacciones fármaco/proteína se sintetizaron diadas conteniendo un derivado de bifenilo unido covalentemente a triptófano. En el caso de las diadas FBP-Trp se observó una notable desactivación de la fluorescencia, cuya emisión fue asignada al residuo de Trp. Esta desactivación se asignó a una TESS desde $^1\text{FBP}^*$ a Trp que resultó ser muy rápida y estereoselectiva, con una constante de desactivación mayor para el diastereómero (*R,S*)-FBP-Trp. A escalas de tiempo mayores, se observó una desactivación, también estereoselectiva, de la fluorescencia del $^1\text{Trp}^*$ debido a una transferencia de electrón y/o la formación de un exciplexo.

Para el caso de los sistemas BPOH-Trp, la sustitución de F por OH en FBP produjo una disminución de la E_s . La emisión en las diadas fue asignada al residuo de BPOH, este hecho fue debido a una TESS desde el $^1\text{Trp}^*$ al BPOH. Se observó una marcada desactivación en las diadas, que resultó ser estereoselectiva, con k_D mayor para el diastereómero (*S,R*)-. La desactivación se explica por transferencia de electrón intramolecular y/o formación de un exciplexo. El diastereómero (*S,R*)- presentó una conformación plegada que justifica los valores obtenidos de ϕ_F y τ_F , siendo éstos menores para la diada (*S,R*)- que para la (*S,S*)-. El tiempo de vida de las diadas resultó inferior al de BPOH, confirmando que la desactivación de las primeras era de naturaleza dinámica.

Por otro lado, se estudiaron las interacciones entre derivados de bifenilo y ASH. En el caso de los sistemas FBP/ASH las cinéticas de desaparición a $\lambda_{em} = 310$ nm revelaron una desactivación dinámica de $^1\text{ASH}^*$, tanto en la escala de picosegundos (FU) como nanosegundos (TCSPC). El proceso de transferencia de energía desde $^1\text{FBP}^*$ a la ASH resultó ser estereoselectivo. Las cinéticas de desaparición a $\lambda_{em} = 380$ nm, donde únicamente emite la proteína, también fueron dependientes de la configuración de FBP, aunque en menor medida. La desactivación puede ser debida a una transferencia electrónica y/o formación de exciplexo.

Se ha caracterizado fotofísicamente BPOH en ausencia de proteína; el espectro de emisión de fluorescencia en medio acuoso presentó dos bandas, una a 332 nm correspondiente a $^1\text{BPOH}^*$ y otra a 414 nm correspondiente al $^1(\text{BPOH}^-)^*$. En presencia de ASH se detectó la

formación de un complejo BPOH@ASH en el estado fundamental (máximo a *ca.* 300 nm), cuya intensidad se veía aumentada a concentraciones más elevadas de proteína. Tras adición de ASH se observó una disminución de la banda de emisión del fenolato (a λ_{em} *ca.* 410 nm), confirmando la inhibición de la desprotonación en el estado excitado dentro de la cavidad hidrofóbica de la proteína. Tras adición de (S)-IBP, como sonda desplazante del sitio II de la ASH la banda correspondiente al complejo BPOH@ASH disminuyó significativamente; en cambio, reapareció la banda correspondiente al fenolato. También se observó una gran estereodiferenciación tanto en la formación del complejo en el estado fundamental como en la desprotonación en el estado excitado. En el espectro de absorción transitoria del BPOH se observó una banda centrada a 380 nm correspondiente a su estado excitado triplete; en presencia de ASH el tiempo de vida del mismo aumentó de 1.3 a 19 μ s; en este caso no se observó diastereodiferenciación.