

Capítol 1. Introducció	1
1.1. Introducció a la química supramolecular.....	3
1.1.1. Química amfitrió-hoste.....	4
1.1.2. Reconeixement molecular i selectivitat.....	4
1.1.3. Constants d'unió.....	5
1.1.4. Aplicacions de la química supramolecular.....	5
1.2. Amfitrions abiòtics i reactivitat química.....	7
1.2.1. Ciclodextrines.....	7
1.2.2. Micel·les.....	8
1.2.3. Zeolites.....	9
1.2.4. Altres estructures supramoleculares.....	10
1.3. Proteïnes: les biomolècules com a amfitrions.....	12
1.3.1. Albúmines sèriques.....	13
1.3.2. Enzims.....	17
1.3.3. Anticossos catalítics (abzims).....	18
1.4. Fotoreactivitat en química supramolecular.....	20
1.4.1. Fotoreactivitat en medis no biològics.....	21
1.4.2. Fotoreactivitat en medis biològics.....	23
1.5. Anàlisi general de la situació.....	28
1.6. Bibliografia.....	30
Capítol 2. Objectius	39
Capítol 3. Reordenament de foto-Fries en albúmina sèrica	43
3.1. Introducció i objectius.....	45
3.1.1. Característiques del reordenament de foto-Fries.....	45
3.1.2. Interés i rellevància de la reacció de foto-Fries.....	45
3.1.3. Antecedents de la reacció de foto-Fries en sistemes supramoleculares.....	46
3.1.4. Objectius.....	50
3.2. Disseny dels substrats de foto-Fries.....	51
3.3. Estudis preliminars de degradació dels substrats.....	51
3.3.1. Estudis preliminars del substrat 1a.....	51
3.3.2. Estudis preliminars dels substrats 1b i 1c.....	53

3.4. Interacció dels substrats amb distintes albúmines.....	54
3.4.1. Determinació de l'estequiometria dels complexos.....	54
3.4.2. Determinació de les constants i el lloc d'unió dels substrats.....	55
3.5. Reacció de foto-Fries en distintes albúmines sèriques.....	58
3.5.1. Determinació dels rendiments quàntics de la reacció.....	58
3.5.2. Determinació dels rendiments químics de la reacció per a 1b en PBS i HSA.....	60
3.6. Conclusions.....	61
3.7. Part experimental.....	61
3.7.1. Síntesi dels naftils ésters.....	61
3.7.2. Síntesi, separació i caracterització dels fotoproductes.....	62
3.7.3. Equipament: absorció, emissió i sistemes de fotoirradiació.....	63
3.7.4. Cinètiques de degradació i de fotòlisi d'1a.....	63
3.7.5. Rendiments quàntics de reacció i cinètiques de degradació d'1b i 1c.....	63
3.7.6. Tractament de mostra per calcular els rendiments de reacció d'1b.....	64
3.8. Bibliografia.....	65
Capítol 4. Derivats d'avobenzona en albúmina sèrica.....	67
4.1. Introducció i objectius.....	69
4.1.1. Els filtres solars i l'avobenzona.....	69
4.1.2. Estabilitat de l'avobenzona i fotodegradació. La forma dicetònica.....	70
4.1.3. Antecedents: avobenzona en sistemes supramoleculars.....	72
4.1.4. Objectius.....	72
4.2. Caracterització de BrAB en dissolució.....	73
4.2.1. Propietats d'emissió i absorció de BrAB.....	73
4.2.2. Fotòlisi de flaix làser de BrAB.....	74
4.3. Interacció de MeAB, PrAB i BrAB amb albúmina sèrica humana.....	76
4.4. Fotoquímica de PrAB unida a proteïna. Norrish II.....	78
4.5. Conclusions.....	79
4.6. Part experimental.....	80
4.6.1. Emissió, absorció, fotòlisi de flaix làser i sistemes d'irradiació.....	80
4.6.2. Desactivació de l'estat excitat triplet de la xantona per la BrAB.....	80
4.6.3. Cinètiques de fotodegradació de PrAB.....	81
4.7. Bibliografia.....	82

Capítol 5. Fotoelectrociclació [6π] a l'interior d'albúmines sèriques.....	85
5.1. Introducció i objectius.....	87
5.1.1. Fotoelectrociclacions [6 π].....	87
5.1.2. Interés i rellevància de les fotoelectrociclacions [6 π]. Aplicacions.....	88
5.1.3. Fotoelectrociclació [6 π] de la <i>N</i> -metildifenilamina. Mecanisme.....	89
5.1.4. Fotoelectrociclacions en sistemes supramoleculars.....	90
5.1.5. Objectius.....	92
5.2. Rendiments quàntics de la reacció en diferents medis.....	93
5.2.1. Seguiment cinètic de la reacció per absorbància i per fluorescència.....	93
5.2.2. Seguiment cinètic de la reacció per HPLC.....	94
5.3. Estudis dels intermedis de reacció per fotòlisi de flaix làser.....	95
5.4. Interacció substrat-proteïna.....	97
5.4.1. Determinació de l'estequiometria del complex	97
5.4.2. Determinació del lloc d'unió del substrat a l'interior de la proteïna.....	99
5.5. Avaluació de l'eficiència de la reacció. El paper de l'O ₂	100
5.6. Conclusions.....	102
5.7. Part experimental.....	102
5.7.1. Productes químics.....	102
5.7.2. Equipament: Absorció, emissió, fotoirradiació i fotòlisi de flaix làser.....	102
5.7.3. Cinètiques monocromàtiques. Càlcul dels rendiments quàntics de la fotoelectrociclació.....	103
5.7.4. Cinètiques de la fotociclació monitoritzades per HPLC.....	104
5.7.5. Determinació de l'estequiometria del complex. Condicions experimentals.....	105
5.7.6. Determinació del lloc d'unió a la proteïna. Condicions experimentals.....	105
5.8. Bibliografia.....	106
 Capítol 6. Part experimental comuna.....	 109
6.1. Equipament.....	111
6.1.1. Absorció i emissió estacionària.....	111
6.1.2. Fotòlisi de flaix làser.....	111
6.1.3. Sistemes d'irradiació monocromàtica.....	111

6.1.4. Sistemes d'irradiació multilàmpara.....	112
6.1.5. Equip d'HPLC.....	112
6.2. Tractament de la mostra previ a la injecció en HPLC.....	112
6.2.1. Tractament de la mostra irradiada en absència de proteïna.....	112
6.2.2. Tractament de la mostra irradiada en presència de proteïna.....	112
Conclusions generals.....	115
Resums.....	121
Annex: Publicacions.....	135