

Resum en valencià

L'espectroscòpia d'absorció transitòria ha demostrat ser una eina útil per a investigar la formació i desaparició d'estats excitats singlet formats per aniquilació triplet-triplet, després de sensibilització. Així, després d'excitar selectivament BZP a 355 nm en presència de NPT, va ser detectat mitjançant espectroscòpia d'absorció transitòria una banda negativa centrada a 340 nm, la formació i desaparició es produïa en l'escala dels microsegons. Aquesta banda va ser assignada a fluorescència retardada de tipus P de NPT. En el cas de sistemes de BZP/NPT quirals, es va observar estereodiferenciació en les cinètiques dels processos fotofísics implicats.

S'ha aprofundit en el comportament de l'estat excitat triplet de pseudopèptids basats en naftalè en presència de benzofenona o bifenil com a cromòfors dadors d'energia. Aquest comportament ha estat comparat amb el compost model DMN. En tots els casos, l'absorció triplet-triplet de NPT s'ha detectada per espectroscòpia transitòria, després d'excitació selectiva de benzofenona a 355 nm. Les cinètiques de desaparició i formació d'aquestes espècies varen ser menors als PSP, degut a que els processos de transferència d'energia triplet-triplet i la formació de excíplexes són més lents. La fluorescència retardada detectada al model de naftalè no va ser observada als PSP.

Hem estudiat interaccions entre FBP i dThd units covalentment, formant diades (*S*)- o (*R*)-FBP-dThd. En elles, l'única espècie emissora era ¹FBP*, però amb rendiments quàntics i temps de vida de fluorescència

menors que els de FBP lliure en dissolució. Aquests resultats indiquen una desactivació dinàmica a causa d'una transferència electrònica o formació d'excíplexe, on FBP és l'espècie dadora de càrrega. En acetonitril, els dos mecanismes són favorables, mentre que en dioxà predomina la formació d'excíplexe. L'enantiòmer (*S*)- va presentar valors de τ_F i ϕ_F més baixos que el seu anàleg (*R*)- indicant que la disposició espacial dels dos cromòfors va jugar un paper important. El rendiment quàntic de triplet de les diades va ser major que l'esperat només tenint en compte els ϕ_{CIS} de $^1\text{FBP}^*\text{-dThd}$, on $\phi_T((S)-) > \phi_T((R)-)$. Aquest fet podria explicar-se per la recombinació de càrrega del parell d'ions radicals i/o excíplexes, que podrien dependre de factors geomètrics. El temps de vida de les diades va resultar ser similar a la de FBP lliure, indicant l'absència d'interacció a l'estat excitat triplet.

Amb la finalitat d'estudiar les interaccions fàrmac/proteïna es van sintetitzar diades contenint un derivat de bifenil unit covalentment a triptòfan. En el cas de les diades FBP-Trp es va observar una notable desactivació de la fluorescència, l'emissió va ser assignada al residu de Trp. Aquesta desactivació va ser assignada a una TESS des de $^1\text{FBP}^*$ a Trp que va ser molt ràpida i estèreoselectiva, amb una constant de desactivació major per al diastereòmer (*R,S*)-FBP-Trp. A escales de temps majors, es va observar una desactivació, també estèreoselectiva, de la fluorescència de $^1\text{Trp}^*$ a causa d'una transferència d'electrons i/o la formació d'un excíplexe.

En el cas dels sistemes BPOH-Trp, la substitució de F per OH al FBP va produir un descens de la E_S . L'emissió en les diades va ser

assignada al residu BPOH, aquest fet es va deure a una TESS des de $^1\text{Trp}^*$ a BPOH. Es va observar una marcada desactivació de les diades, que va resultar ser estèreoselectiva, amb k_D major pel diastereòmer $(S,R)^-$. La desactivació s'explica per la formació d'un exciplexe i/o transferència d'electró intramolecular. EL diastereòmer $(S,R)^-$ va presentar una conformació doblegada que justifica els valors de τ_F i ϕ_F , aquestos van ser menors per a la diada $(S,R)^-$ que per a la $(S,S)^-$. El temps de vida de les diades va ser inferior que BPOH, confirmant que la desactivació de les primeres era de natura dinàmica.

D'altra banda, es van estudiar les interaccions entre els derivats de bifenil i ASH. En el cas dels sistemes FBP/ASH la cinètica de desaparició a $\lambda_{em} = 310$ nm va posar de manifest una desactivació dinàmica de $^1\text{ASH}^*$, tant en l'escala dels ps (FU) com ns (TCSPC). El procés de transferència d'energia de $^1\text{FBP}^*$ a l'ASH va ser estèreoselectiu. Les cinètiques de desaparició a $\lambda_{em} = 380$ nm, on només emet la proteïna, eren també dependents de la configuració de FBP, encara que en menor mesura. La desactivació pot ser deguda a una transferència electrònica i/o formació d'exciplexe.

Ha estat caracteritzat fotofísicament BPOH en absència de proteïna; l'espectre d'emissió de fluorescència en medi aquós va presentar dos bandes, una a 332 nm corresponent a $^1\text{BPOH}^*$ i l'altra a 414 nm corresponent a $^1(\text{BPOH}^-)^*$. En presència d'ASH es va detectar la formació d'un complex BPOH@ASH a l'estat fonamental (màxim a *ca.* 300 nm), la intensitat va augmentar a concentracions més altes de proteïna. Després de l'addició d'ASH es va observar una reducció de la

banda d'emissió del fenolat (a λ_{em} ca. 410 nm), confirmant la inhibició de la desprotonació a l'estat excitat dins de la cavitat hidrofòbica de la proteïna. Després d'afegir (*S*)-IBP, com sonda de desplaçament del lloc II de ASH la banda corresponent al complex BPOH@ASH havia disminuït significativament; d'altra banda, va reaparèixer el grup corresponent al fenolat. També es va observar una gran estereodiferenciació en la formació del complex a l'estat fonamental com a la deprotonació a l'estat excitat. A l'espectre d'absorció transitòria de BPOH es va observar una banda centrada a 380 nm, corresponent al seu estat excitat triplet; en presència d'ASH el temps de vida va augmentar de 1.3 a 19 μ s; en aquest cas no es va observar cap diastereodiferenciació.