

RESUMEN

Los *N*-óxidos han despertado el interés científico en diferentes ámbitos. Su versatilidad ha hecho que el estudio fotoquímico de este tipo de compuestos constituya el enfoque principal de esta tesis. Así pues, se han seleccionado inicialmente los compuestos 4-desoxitirapazamina (DTPZ) y 4-nitroquinolina *N*-óxido (NQNO) para su caracterización fotofísica y fotoquímica y el estudio de las interacciones con diversas moléculas.

Se han caracterizado los estados excitados singlete y triplete del compuesto conocido como 4-desoxitirapazamina ($^1\text{DTPZ}^*$ y $^3\text{DTPZ}^*$, respectivamente). Además, aplicando las técnicas espectroscópicas con resolución temporal de fotólisis de destello laser en la escala de los nanosegundos (nano-FDL) y en la escala ultrarrápida de femtosegundos (femto-FDL), se han observado las bandas de absorción transitoria S_1-S_n , con un máximo de absorción a 640 nm y un tiempo de vida para $^1\text{DTPZ}^*$ de 4700 ps y para T_1-T_n , con un máximo de absorción a 310 nm y un tiempo de vida para $^3\text{DTPZ}^*$ de 4 μs . También, por espectroscopía de emisión de fluorescencia y fosforescencia se han caracterizado, respectivamente, las energías de los estados excitados singlete, con un valor de 264 kJ/mol, y triplete de 206 kJ/mol. Así como el tiempo de vida de fosforescencia, siendo de 3,7 ms, mientras que el de fluorescencia se estimó inferior a 1 ns. Así mismo se ha descrito una banda adicional observada por nano-FDL y asignada, según los resultados observados (al realizar cambios de concentración, variar la temperatura, modificar la intensidad del disparo laser, la presencia de oxígeno, etc...), como fluorescencia retardada de Tipo P.

Se ha caracterizado el estado excitado singlete del compuesto 4-nitroquinolina *N*-óxido ($^1\text{NQNO}^*$) por distintas técnicas espectroscópicas de absorción y emisión en estado estacionario y con resolución temporal. Se ha registrado su espectro de fluorescencia, de dónde se ha calculado la energía del estado excitado singlete (255 kJ/mol), y por FDL en la escala ultrarrápida de femtosegundos se ha podido caracterizar el espectro de absorción S_1-S_n , (con máximo a 425 nm), así como el tiempo de vida del estado excitado singlete (10 ps). También, se ha caracterizado el estado excitado triplete de 4-nitroquinolina *N*-óxido ($^3\text{NQNO}^*$), por espectroscopía de emisión, obteniendo su espectro de fosforescencia y calculando la energía de $^3\text{NQNO}^*$ (183 kJ/mol) y su tiempo de vida (3 ms). Para completar la caracterización del estado excitado triplete se han utilizado como desactivadores: oxígeno (con una $k_d=1,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y β -caroteno (con una $k_d=3,31 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Siguiendo con la caracterización de NQNO, se ha identificado la reactividad de su estado excitado triplete desde su formación (como se observa en el isobéptico por femto-FDL) a su desactivación (observada por nano-FDL), desencadenando diversos comportamientos según las condiciones. Así se observa que el triplete en presencia de dadores de electrones (DABCO) y en disolvente aprótico (MeCN) da lugar al radical anión ($^{\bullet}\text{NQNO}$) tras una transferencia electrónica. Mientras que si en el medio existe un dador de protones, ya sea del reactivo (Et_3N) o del disolvente (MeCN:H₂O/4:1) se produce una protonación del radical obteniendo el radical anión protonado de NQNO ($^{\bullet}\text{NQNOH}$) como resultante. Los procesos en disolvente prótico están ralentizados debido a su esfera de solvatación (con un tiempo de vida para $^3\text{NQNO}^*$ de 6 μs en MeCN y 8 μs en MeCN:H₂O; y para $^{\bullet}\text{NQNOH}$ un tiempo de vida de 21 μs en MeCN y 1 ms en MeCN:H₂O, con presencia de Et_3N en ambas disoluciones).

Por otra parte, se ha observado que el estado excitado triplete de NQNO se desactiva al ser excitado por nano-FDL en presencia de triptófano (Trp) con una constante $k_d=3*10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Esto ocurre por un mecanismo de transferencia electrónica, dando lugar al radical protonado de NQNO. En presencia de proteína transportadora albúmina sérica humana (ASH) se observa una interacción similar, lo que indica que el *N*-óxido se sitúa dentro de la proteína y mantiene una proximidad espacial con el Trp de la cadena peptídica. Por lo que respecta al estado excitado singlete del Trp, éste se desactiva en presencia de NQNO, dando lugar a la formación de un exciplexo que emite a longitudes de onda mayores a las del singlete del aminoácido. Dicho proceso también ocurre con la ASH, lo que nos vuelve a indicar una proximidad entre el Trp de la proteína y NQNO. Así, se puede afirmar que la molécula de NQNO se sitúa dentro de la estructura terciaria de la proteína próxima a la posición del aminoácido Trp.

De forma paralela, se han usado los *N*-óxidos heterocíclicos piridina *N*-óxido (PYRNO), piridazina *N*-óxido (PDZNO) y NQNO para obtener oxígeno atómico ($\text{O}(^3\text{P})$) a partir de la ruptura fotoquímica homolítica del enlace N-O. Aunque no ha sido posible la detección directa de oxígeno atómico, debido a su elevada reactividad, sí se han desarrollado dos métodos para identificar los productos resultantes de la captura química de $\text{O}(^3\text{P})$. Así, mediante la técnica espectroscópica de FDL se ha observado la formación del óxido de acetonitrilo como especie transitoria en las disoluciones de PYRNO, PDZNO y NQNO en acetonitrilo. Por otra parte, a través de la irradiación de PDZNO disuelto en benceno en estado estacionario, se ha detectado la formación de fenol por cromatografía de gases. Además se ha demostrado la gran afinidad del filtro solar bemotrizinol (BEMT) por el oxígeno atómico, con una constante de desactivación para la interacción entre ambos de $k_d=1*10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ calculada por dos métodos diferentes. También se ha evidenciado la incorporación de oxígeno a la estructura del filtro solar a través del uso combinado de cromatografía líquida y espectrometría de masas (UPLC-MS/MS), teniendo lugar la oxidación preferentemente en el sustituyente metoxilado. Por tanto, BEMT usado generalmente como filtro solar, podría actuar también como antioxidante.