

Título: DESIGN, SYNTHESIS AND COMPUTATIONAL STUDY OF PHOTOACTIVE MOLECULAR DEVICES

Nombre: GARCÍA IRIEPA, CRISTINA

Universidad: Universidad de Alcalá

Departamento: Química Analítica, Química Física e Ingeniería Química

Fecha de lectura: 18/11/2016

Programa de doctorado: Programa Oficial de Doctorado en Química Fina

Dirección:

- > **Director:** LUIS MANUEL FRUTOS GAITE
- > **Codirector:** DIEGO SAMPEDRO RUIZ

Tribunal:

- > **presidente:** MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ BARRANCO
- > **secretario:** MANUEL TEMPRADO MORENA
- > **vocal:** EUGENIO VAZQUEZ SENTIS
- > **vocal:** Antonio Monari
- > **vocal:** MARIA DEL MAR REGUERO DE LA POZA

Descriptor:

- > QUIMICA

El fichero de tesis ya ha sido incorporado al sistema

Localización: BIBLIOTECA DE MEDICINA Y CIENCIAS DE LA SALUD. CAMPUS UNIVERSITARIO. 28871 ALCALA DE HENARES.

Resumen: Los proyectos de investigación englobados en esta tesis doctoral están direccionados hacia el diseño y caracterización, tanto teórica como experimentalmente, de dispositivos moleculares. Más en concreto, estos estudios están centrados en interruptores y motores moleculares fotoinducidos cuyo mecanismo se basa principalmente en la fotoisomerización de un doble enlace carbono-carbono.

En concreto, durante esta tesis doctoral se han cumplido los siguientes objetivos:

¿Propuesta de una herramienta de cribado de la eficiencia de interruptores fotoinducidos de tipo Z/E. Para ello se han estudiado a nivel computacional las principales propiedades que aseguran su eficiencia. Esta herramienta consiste en cálculos rápidos y asequibles que asisten al diseño de nuevos prototipos de interruptores.

¿Diseño y caracterización de dos nuevas familias de interruptores moleculares Z/E basados en cromóforos naturales. Se han sintetizado varios derivados de los cuales se han estudiado sus propiedades térmicas y fotoquímicas: estabilidad térmica relativa entre ambos isómeros, equilibrio fotoestacionario, tiempo de vida medio del estado excitado, etc. Además, se ha realizado un estudio computacional para razonar los datos experimentales y conocer el mecanismo de estos dispositivos.

¿Estudio de una aplicación de interruptores moleculares tanto a nivel computacional como experimental. En este caso, un interruptor basado en el cromóforo del retinal ha sido anclado a un péptido de 27 amino ácidos. Se ha concluido que la fotoisomerización del interruptor produce un cambio de la estructura secundaria del péptido pasando de una hélice alfa a una horquilla alfa que podría conllevar un cambio en la actividad biológica del mismo. Asimismo, se ha observado cómo la fotoquímica del interruptor se ve alterada al anclarse al péptido, en comparación con el interruptor en disolución.

¿Diseño de una nueva familia de motores moleculares cuya unidireccional se debe a la formación de un enlace de hidrógeno quiral¿. Este prototipo se ha estudiado tanto a nivel estático (i.e. caminos de mínima energía) como a nivel dinámico (i.e. dinámicas moleculares no-adiabáticas), demostrando su unidireccionalidad y eficiencia. Asimismo, se ha reducido significativamente la frecuencia de rotación comparado con los sistemas descritos en la bibliografía ya que el ciclo se completa a través de sólo dos etapas fotoquímicas.

¿Desarrollo de una metodología para predecir la modulación del espectro de absorción por efecto sustituyente, puesta a prueba con derivados del S-nitrosotirol. Aparte, esta metodología ha sido empleada para aumentar la separación de las bandas de absorción de los isómeros Z y E de un interruptor previamente sintetizado. Para ello, se han analizado las coordenadas internas que modulan la longitud de onda de máxima absorción en la dirección deseada. Gracias a ello, se han propuesto unos derivados que cumplen con el objetivo.

¿Estudio de la modulación de la fotoquímica a través de la aplicación de fuerzas externas. Se ha investigado el cambio de la topología de las superficies de energía potencial del estado fundamental y excitado así como de las intersecciones cónicas. Se ha demostrado que claramente la aplicación de una fuerza externa modifica ambas propiedades de un modelo mínimo del retinal y de derivados del trans-estilbeno. Más en concreto, se ha observado experimentalmente un cambio de los rendimientos cuánticos de fluorescencia y fotoisomerización además de en el tiempo de vida medio del estado excitado medido para distintos derivados tensionados del trans-estilbeno.