



UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE
RUTENIO-ORGANOMETÁLICOS SOLUBLES EN AGUA**

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

AUTORA: LEILA SAMIRA NAHIM GRANADOS.

DIRECTOR: ANTONIO MANUEL ROMEROSA NIEVAS

CODIRECTOR: MANUEL SERRANO RUÍZ

Almería, Septiembre de 2014

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO-ORGANOMETÁLICOS

SOLUBLES EN AGUA

Memoria presentada por D^a Leila Samira Nahim Granados para la defensa del Trabajo Fin de Grado en Química en la Universidad de Almería.

Almería, Septiembre de 2014.

Fdo.: Leila Samira Nahim Granados.

Con el V^oB^o del Director del Proyecto:

Fdo.:Antonio Manuel Romerosa Nievas

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a todas y cada una de las personas que de una forma u otra me ha ayudado a llegar al final de uno de los ciclos de mi vida.

En primer lugar me gustaría agradecer a Dr. D. Antonio Romerosa por la confianza depositada en mí desde el primer momento. Por otorgarme la posibilidad de aprender día a día y guiarme durante estos meses.

En segundo lugar, quiero agradecer de forma especial a Dr. Manuel. Gracias por tu paciencia, dedicación, por tener siempre una palabra de apoyo y lo más importante gracias por trasmitirme tu amor por la ciencia y la investigación. Para mí ha sido un honor poder compartir parte de este trabajo contigo.

En tercer lugar, agradecer a Franco Scalambra, mi compañero de laboratorio y la persona que me ha guiado en parte de este trabajo. Enseñándome cientos de cosas siempre con amabilidad y una sonrisa.

Quiero agradecer a todo el personal de la universidad de Almería. En especial, al personal técnico del edificio de química: Manolo, Maravilla, Pedro, Jose y Marina. Gracias por compartir tantos momentos y por ayudarme en tantas ocasiones.

En quinto lugar, dar las gracias a todos y cada uno de los profesores que han contribuido a mi formación académica. En especial a aquellos que han contribuido también a mi formación personal: Matilde, Ana Aguilera, Manuel Pérez y Mariola. Una mención especial a Mariola, por aconsejarnos, apoyarnos, preocuparte y confiar siempre en nosotros. Sin ti estos últimos años hubiesen sido mucho más duros.

En sexto lugar quiero agradecer a todos mis compañeros durante estos años, en especial a aquellas cinco personas que comenzaron este camino junto a mi como compañeros y que lo terminaran como verdaderos amigos: Luis, Reche, Ana, Pepa y Cuti. Vosotros habéis sido el pilar fundamental durante todos estos años, sin vosotros esto no sería posible. Nuestro trabajo en equipo, compañerismo, generosidad y sobretodo amistad me ha llevado en volandas al final de este camino.

Por último, agradecer a mi familia. A mi madre y mi padre por sacrificarse diariamente para que yo pueda cumplir este sueño. A mi hermano por soportar los nervios en días complicados. Y al resto de mi familia por apoyarme y preocuparos por mí diariamente, en especial a mi abuela por enseñarme a salir adelante ante cada obstáculo.

En cuanto a mi otra familia, agradecer a mis amigos, por seguir ahí pese a mi falta de tiempo, y hacer que mis malos días sean más llevaderos.

En memoria a Federico Granados Garzón.

ÍNDICE

ÍNDICE

ÍNDICE	- 2 -
1. OBJETIVOS	- 5 -
2. INTRODUCCIÓN	- 7 -
2.1. QUIMICA VERDE	- 7 -
2.1.1 EMPLEO DE AGUA COMO DISOLVENTE	- 8 -
2.2. QUIMICA ORGANOMETALICA EN AGUA	- 9 -
2.2.1. COMPLEJOS DE RUTENIO ACUOSOLUBLES	- 10 -
2.3. COMPLEJOS LUMINISCENTES DE RUTENIO.	- 11 -
2.3.1 CELULAS DE GRAZTEL	- 13 -
3. EXPERIMENTAL	- 17 -
3.1 REACTIVOS	- 17 -
3.2 INSTRUMENTACION	- 17 -
3.3 MÉTODOS	- 18 -
3.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	- 19 -
4.DISCUSIÓN DE RESULTADOS	- 35 -
4.1 UV-vis	- 35 -
4.1.1 UV-vis EN FUNCIÓN DEL pH	- 37 -
4.1.2 UV-vis EN FUNCIÓN DEL pH Y TEMPERATURA	- 38 -
4.2 FLUORESCENCIA	- 38 -
4.2.1 FLUORESCENCIA EN FUNCIÓN DEL pH.....	- 40 -
4.2.2 FLUORESCENCIA EN FUNCIÓN DE pH Y TEMPERATURA.....	- 41 -



4.3 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	- 42 -
5. CONCLUSIONES	- 46 -
6. BIBLIOGRAFIA.....	- 48 -

OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo fin de grado es alcanzar las competencias asociadas a un laboratorio de investigación del área de química inorgánica.

Con respecto a los objetivos específicos de este trabajo fin de grado estos se pueden englobar en cinco:

- Búsqueda bibliográfica.
- Síntesis de compuestos de coordinación.
- Estudio electroquímico de los complejos sintetizados.
- Caracterización de sus propiedades fluorescentes en disolución.
- Obtención de sus espectros UV-vis.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. QUÍMICA VERDE

La química representa un papel crucial en el desarrollo de nuestra sociedad, proporcionándonos una serie de productos cuyo fin es, en general, la mejora de nuestra calidad de vida. Sin embargo, la mayoría de la población presenta una percepción negativa de la industria química, considerándola una importante enemiga del medio ambiente. Para solucionar este problema, a comienzos de los años 90 del anterior siglo se formó una corriente de investigación química cuyo objetivo era el desarrollo de procesos químicos más eficientes y limpios y por lo tanto con menor repercusión ambiental. Naciendo así una nueva rama de la química que se denominó Química Verde, la cual tiene como objetivo el diseño tanto de procesos como de compuestos químicos que reduzcan la generación de sustancias peligrosas para el medioambiente y el ser humano, mediante un uso sostenible de los recursos.¹

Los cuatro principios básicos de la química verde son:

1. **Recursos.** Utilizar recursos energéticos y materiales que se obtengan de fuentes renovables. Diseñar condiciones de reacción para utilizar la energía eficientemente. Uso de materiales y técnicas apropiadas, para conseguir la función necesaria del material, intentando reducir la cantidad de recursos materiales.
2. **Residuos.** Incrementar la eficiencia molecular de las reacciones, dando lugar a una menor obtención de residuos y subproductos, minimizando el coste económico y ambiental del proceso.
3. **Reactivos.** Utilización de catalizadores resistentes como herramienta para disminuir el uso de reactivos. Conociendo los mecanismos de acción toxicológica es posible modificar la estructura molecular y diseñar compuestos inocuos.
4. **Reacciones.** Reducir el uso de disolventes empleando reactivos sin disolventes o; disolventes alternativos reciclables como los supercríticos. Adoptar un menor grado de riesgo de accidentalidad en los procesados, cuidando la selección de los estados físicos y el tipo de reacciones. Controlar las condiciones de reacción in situ mediante el empleo de técnicas analíticas apropiadas.

Estos cuatro puntos forman parte de los *12 principios de la química verde*.² Una guía para diseñar procesos benignos, influyendo en los tres aspectos principales de la reacción: uso de recursos, condiciones del proceso y generación de residuos (Figura 1).

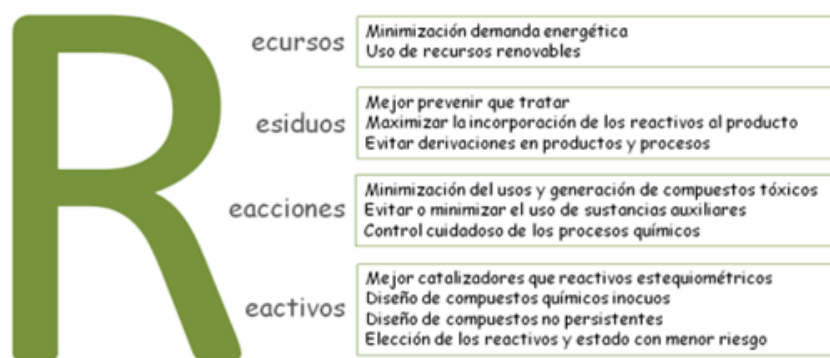


Figura 1. Cuatros aspectos del proceso químico en los que inciden los 12 principios de la química verde: recurso, residuos, reactivos y reacciones.

En el desarrollo de un proceso químico intervienen otros productos además de los reactivos y productos. Suele tratarse de productos auxiliares necesarios para llevar a cabo la reacción. Las reacciones transcurren mediante un procedimiento que a veces requiere extracciones y precipitaciones por cambios de solubilidad. Por lo que suelen, utilizar determinadas sustancias en grandes proporciones que además conlleva un mayor coste energético.

A todo ello hay que añadir que las sustancias auxiliares suelen ser residuos lo que conlleva a un incremento del coste. La sustancia auxiliar más empleada son los disolventes. Los disolventes orgánicos además de ser caros y tóxicos, son difíciles de reciclar provocando un importante impacto ambiental. La alternativa ideal sería usar agua como disolvente ya que es económica, se recicla fácilmente, no arde, no es toxica, etc. Por esta razón se está desarrollando una nueva química verde en agua.³

2.1.1 EMPLEO DE AGUA COMO DISOLVENTE

El agua se considera el disolvente universal, se trata de un recurso barato, renovable, no inflamable e inocuo.⁴ Es el compuesto más importante y útil para el ser humano, destaca su papel esencial en procesos bioquímicos por lo que el empleo de procesos químicos acuosos y productos solubles en este medio aumenta las posibilidades de aplicaciones bioquímicas.

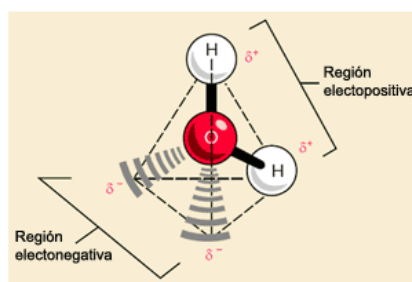
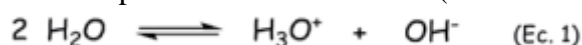


Figura 2. Representación molecular de agua

La molécula de agua (Figura 2) debido a su estructura molecular presenta una serie de propiedades importantes las cuales le aporta características únicas y especiales con respecto a los disolventes orgánicos conocidos y a muchos inorgánicos.

De entre sus características destacan, por su efecto en las reacciones químicas:

- Presenta una alta constante dieléctrica, por lo que favorece reacciones iónicas ya que tiene capacidad para solvatar tanto aniones como cationes.
- Presenta enlaces O-H fuertes por lo que es idónea para el empleo en reacciones radicalarias.
- Alta capacidad calorífica, lo que permite que su temperatura se mantenga constante mucho más tiempo que en otros disolventes.
- Buena capacidad de disociación, el agua puede actuar como ácido y como base. Según la teoría de Lewis el agua es capaz de donar un par de electrones dando lugar a la formación de un par ácido-base de Lewis (Ecuación 1).



- A altas temperaturas y presiones moderadamente elevadas el agua líquida adquiere propiedades de un disolvente orgánico, ya que disminuye la extensión de los enlaces de hidrogeno entre moléculas de agua y por lo tanto su constante dieléctrica, todo ello manteniendo sus propiedades ácido-base.

Además, el agua puede actuar como ligando ya que presenta dos pares de electrones desapareados en el átomo de oxígeno, lo que le confiere un carácter de ligando duro frente a los metales de transición.⁵

En el desarrollo de la química orgánica, sobretodo, en la química organometálica se ha evitado el uso del agua como disolvente siendo este uno de sus grandes retos.

2.2. QUIMICA ORGANOMETALICA EN AGUA

La química organometálica acuosa tiene como objetivo la síntesis y estudio de complejos organometálicos solubles en agua. Muchos de dichos complejos pueden mediar estequiométrica, o mejor, catalíticamente reacciones de síntesis en agua. A pesar de las grandes ventajas que presentaría el desarrollo de procesos sintéticos en agua, poco se ha hecho hasta el momento debido a diversas razones. El agua suele reaccionar con los complejos organometálicos rompiendo sus enlaces metal-carbono y por lo tanto destruyéndolos. Además la gran mayoría de compuestos organometálicos son muy poco o nada solubles en agua y lo son es por reacción con la misma. No obstante, debido a las evidentes ventajas que la catálisis en agua presentaría, en los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo por parte de un número considerable de grupos de investigación en todo el mundo para desarrollar complejos organometálicos acuoso-solubles y capaces de catalizar procesos sintéticos en agua. Una estrategia muy interesante que se ha desarrollado usando este tipo de catalizadores es la síntesis bifásica: el catalizador permanece disuelto en la fase acuosa mientras que los reactivos y posteriormente los productos se encuentran en la fase orgánica (Figura 3).⁶ Los productos una vez formados se separan de la disolución orgánica por simple evaporación o precipitación de la misma. De esta forma el catalizador se puede reciclar y reutilizar diversas veces (en teoría infinitas veces) lo que conlleva además la reducción de pérdidas del mismo y sobre todo la posible contaminación de los productos por metal, lo que es muy importante si el producto se quiere emplear como un medicamento.

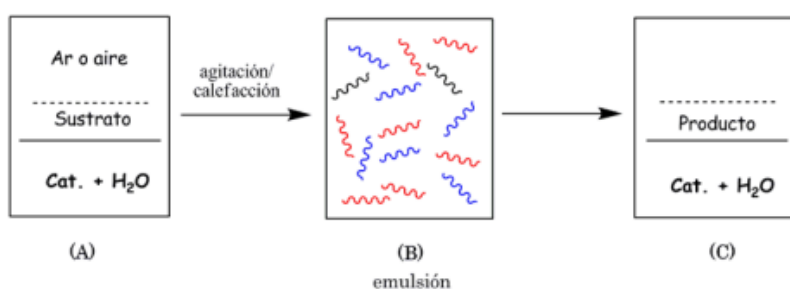


Figura 3. Reacción catalítica homogénea bifásica

En cuanto a las principales ventajas ofrecidas en el empleo del agua como disolvente en relación al empleo de disolventes orgánicos:

- Si el producto de reacción es poco o nada soluble en agua, su recuperación se puede llevar a cabo por técnicas sencillas
- En el caso de un sistema catalítico: el agua permite modificar las condiciones de reacción en un mayor rango que los disolventes orgánicos, lo que permite optimizar la reacción.
- La molécula de oxígeno presenta poca solubilidad en agua, lo que permite el empleo de compuestos organometálicos sensibles al aire.

2.2.1. COMPLEJOS DE RUTENIO ACUOSOLUBLES.

El átomo de rutenio presenta una serie de características especiales con respecto al resto de metales empleados en química organometálica: es un metal que presenta un amplio rango de estados de oxidación accesibles y posibilita la síntesis por etapas de un gran número de complejos. Debido a lo explicado con anterioridad, la química de los complejos de rutenio es un campo científico en expansión.

Los átomos metálicos se ven influenciados en gran medida por los ligandos presentes en su esfera de coordinación. Estos pueden influir de manera determinante en las propiedades de un metal, por ejemplo, estabilizando diferentes estados de oxidación. Debido a la gran importancia que recae en el tipo de ligandos empleados a la hora de modular las propiedades de un compuesto deseado es esencial hacer un diseño adecuado del ligando. El empleo de un tipo de ligando u otro puede variar el comportamiento estérico y electrónico del complejo e incluso variar su solubilidad.

Una de las formas más empleadas para inducir la solubilidad en agua de un complejo organometálico, como ya nombramos anteriormente, consiste en incorporar a su esfera de coordinación ligandos hidrófilos. Entre los tipos de ligandos hidrófilos más frecuentes caben destacar: las fosfinas sustituidas por grupos polares (fosfinas sulfonadas: TPPMS, TPPDS, TPPTS), ciclopentadienilos y ligandos solubles en agua neutros como pueden ser las aminofosfinas (Figura 4).

La importancia del empleo de fosfinas reside en la capacidad para donar electrones estabilizando estados de oxidación bajos del metal y su capacidad de influir en las propiedades eléctricas y estéricas de los complejos.

Dentro de los ligandos aminofosfinas la fosfina heterocíclica, 1,3,5-triaza-7-fosphaadamantane (PTA) es una de más empleadas debido a su alta solubilidad en

agua, estabilidad frente al oxígeno y a su síntesis económica y sencilla. Además a partir de ella se pueden sintetizar numerosos derivados a través de la rotura de sus enlaces C-P o C-N y la metilación o sustitución de sus átomos (Figura 4).⁷

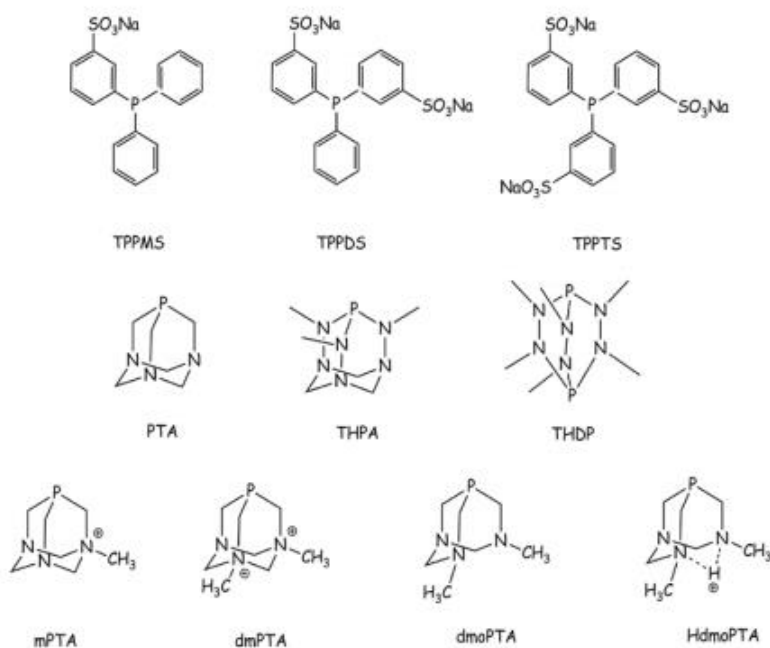


Figura 4. Ejemplos de fosfinas sulfonadas y fosfinas del tipo PTA y derivados.

Todas estas aminofosfinas presentan propiedades coordinativas similares a otras fosfinas por lo que pueden sustituirlas mediante reacciones de sustitución. Por ejemplo, mediante la sustitución de la PPh_3 en el complejo $[RuClCp(PPh_3)_2]$ es posible obtener toda una familia nuevos complejos con estructura “piano-stool” o banqueta de pianista.⁸ Estos complejos se caracterizan por disponer de un ligando cíclico polihapto, como puede ser el ciclopentadienilo, unido a un centro metálico. La sustitución de la PPh_3 da lugar a complejos solubles en agua y con interesantes propiedades catalíticas;⁹ medicas;¹⁰ luminiscentes; etc (Figura 5).

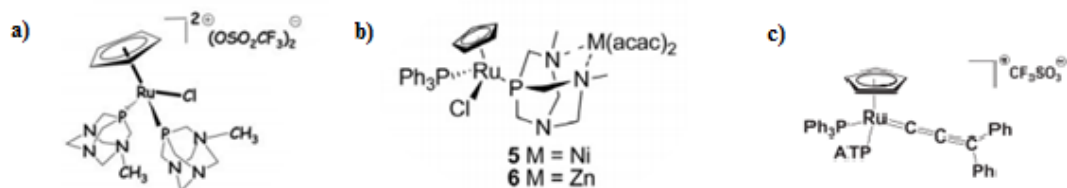


Figura 5. Complejo con propiedades: a) Catalíticas; b) Médicas; c) Luminiscentes.

2.3. COMPLEJOS LUMINISCENTES DE RUTENIO.

La luminiscencia de los complejos metálicos es un campo que se encuentra en rápida expansión. En 1970 Fleischauer y Fleischauer fueron pioneros en publicar sobre este tema.¹¹ A partir de este momento y hasta ahora se han desarrollado una serie de estudios

sistemáticos que han dado lugar a una extensa comprensión de las propiedades luminiscentes de los complejos metálicos.

Es importante destacar que presenta importantes aplicaciones fotoquímicas derivadas de su capacidad luminiscente: la espectroscopia de luminiscencia es un método analítico sensible, los complejos metálicos que emiten son importantes sensores ópticos, uso en tecnología láser, empleo en LEDs, etc.¹²

Los complejos que presentan emisión constituyen un campo de estudio químico que presenta varias vías de estudio, por ejemplo, el trabajo principal de los espectroscopistas es el descubrimiento de una serie de detalles de los complejos usando sofisticadas técnicas mientras para los químicos de coordinación la espectroscopia luminiscente se emplea como una técnica más para la caracterización de los compuestos.

Uno de los complejos más estudiados debido a sus interesantes propiedades y aplicaciones en diversos campos como la medicina, óptica o electroquímica es $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2-bipiridina) (Figura 6).

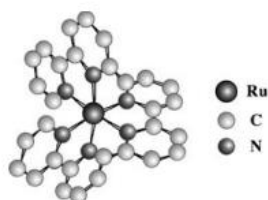


Figura 6. Estructura molecular del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Este compuesto presenta una combinación única de estabilidad química, propiedades redox, reactividad de su estado excitado, emisión de luminiscencia y un tiempo de vida del estado excitado que ha dado lugar a numerosos estudios y al descubrimiento de cientos de derivados.

El estudio de este tipo de complejos ha estimulado el crecimiento de algunas ramas de la química, en particular, ha jugado un papel crucial en el desarrollo de la fotoquímica, fotofísica, fotocatalisis, electroquímica, fotoelectroquímica, electroquimioluminiscencia y transferencia tanto de electrones como de energía.

Los avances más recientes se centran en la fotoquímica supramolecular, especialmente en aspectos relacionados con electrónica fotoinducida y procesos de transferencia de energía como pueden ser complejos polinucleares luminiscentes, sensores luminiscentes y maquinas moleculares activadas por la luz.¹³

En este tipo de complejos, el átomo de rutenio presenta como estado de oxidación +2 por lo que se trata de un centro metálico con seis electrones en su última capa de valencia (d^6). Los ligandos enlazados al centro metálico son polipiridinas, este tipo de ligandos posee orbitales σ -dadores localizados en los átomos de nitrógeno y orbitales π -dadores y π^* -aceptores deslocalizados en los anillos aromáticos. El estado fundamental de este complejo es un singlete derivado de una configuración electrónica $\pi_M e (d)^4 \pi_M a_1 (d)^2$.

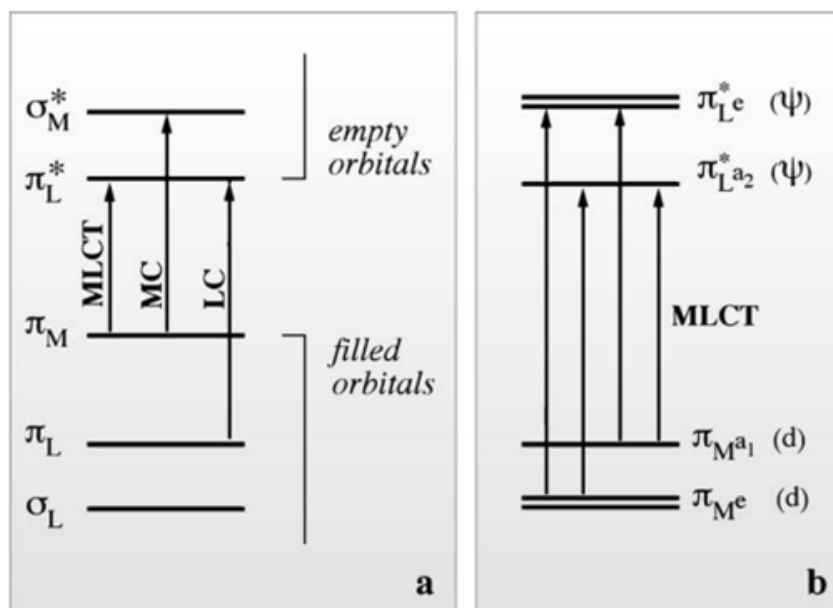


Figura 6.1. a) Diagrama de orbitales moleculares simplificado de complejos de Ru(II) con ligandos polipiridina con simetría octaédrica, donde se muestran los tres tipos de transiciones electrónicas que ocurren a baja energía. b) Representación detallada de la transición MLCT en una simetría D_3 .

Para la mayoría de este tipo de complejos el estado excitado más bajo es un nivel $^3\text{MLCT}$ que sufre transiciones que emiten radiación de una forma lenta, por lo tanto presenta largos tiempos de vida y una fuerte emisión luminiscente (Figura 6.1). Este estado se obtiene cuando se produce el salto de un electrón desde un orbital π del metal a un orbital π^* del ligando.

Recientemente, se ha descubierto que la transición electrónica explicada con anterioridad y las propiedades que derivan de ella son útiles para el empleo en células solares de colorante (DSCs).¹⁴ Por este motivo, muchos grupos de investigación trabajan en modular la separación de los orbitales moleculares implicados en la transición con el fin de optimizar esta aplicación.

2.3.1 CELULAS DE GRAZTEL

Las células fotovoltaicas, células solares, fotocélulas o celdas fotovoltaicas, son dispositivos electrónicos que transforman la energía luminosa en energía eléctrica mediante el efecto fotoeléctrico. Están compuestas de un material que es capaz de absorber fotones y emitir electrones. Cuando estos electrones libres son capturados, se produce una corriente eléctrica la cual puede usarse como electricidad.

Uno de los nuevos campos de investigación en expansión en lo que se refiere a la energía fotovoltaica son las Células Solares de Colorante, (a partir de ahora CSCs, traducción del acrónimo anglosajón de Dye Solar Cells (DSCs), este tipo de células fotovoltaicas revolucionaron este campo debido a que varían tanto el sistema de captación de energía solar, como el proceso mediante el cual se producen los electrones, ya que se trata de un proceso foto-electro-químico.

La CSC fue desarrollada por Michael Grätzel en 1991, esta puede ser construida con materiales de bajo coste y mediante un proceso de fabricación extremadamente simple. Anteriormente ya se había investigado sobre la fabricación de células de colorante, pero

la innovación de las células de Grätzel fue el uso de nanopartículas de TiO₂ para obtener el fotoelectrodo nanoestructurado de TiO₂ que es la clave de las CSCs.

Una CSC está formada por capas de distintos materiales, se trata de una estructura tipo “sándwich” (Figura 7). El fotoelectrodo (a) es el vidrio transparente (b) recubierto con una capa conductora delgada de SnO₂ dopado con Flúor (FTO) (c), sobre este fotoelectrodo se deposita una capa nanoestructurada de partículas de Dióxido de Titanio (TiO₂) (d). Sobre esta nanoestructura se adsorbe un colorante fotosensible (e), y se cierra el sistema con un contraelectrodo (f) también transparente, sobre el que se deposita una fina capa de Platino (Pt) (g). El sellado de la célula se realiza con un polímero termosensible (Surlyn), y a continuación en el espacio que queda entre los electrodos se añade un electrolito (h) que hará de mediador electrónico, permitiendo el funcionamiento del dispositivo fotoelectroquímico.¹⁵

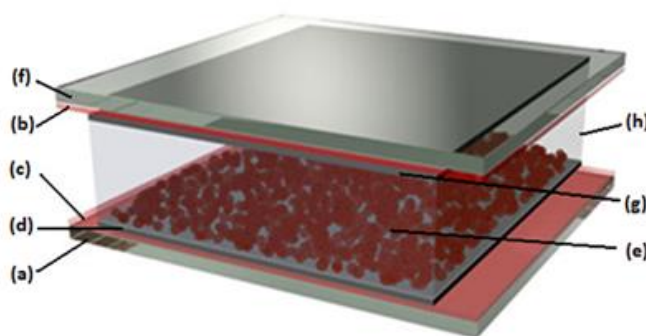


Figura 7. Componentes de una CSC: (a). Fotoelectrodo (b). Vidrio transparente; (c). Conductor (FTO); (d). Nanoestructura de TiO₂; (e). Colorante; (f). Contra-Electrodo; (g). Capa de Pt; (h). Electrolito.

La energía procedente del sol pasa a través del electrodo transparente y activa el colorante fotosensible. Cuando una molécula del colorante absorbe la luz, un electrón pasa a tener un estado excitado y salta desde el colorante a la banda de conducción del semiconductor nanoestructurado (TiO₂). Después de haber perdido un electrón la molécula de colorante se encuentra oxidada, es decir, tiene un electrón menos que antes. El colorante recupera su estado inicial cuando se reduce a través del electrolito, el cual tiene que viajar hasta el contra-electrodo platinizado, para recuperar el electrón que llega a través del circuito externo. De esta manera el proceso es un ciclo cerrado que genera corriente eléctrica.

En los artículos consultados, para la fabricación de CSCs se utilizan indistintamente colorantes naturales y artificiales. En la actualidad, los colorantes más utilizados son los colorantes artificiales basados en complejos de rutenio que son más eficientes.¹⁶ De entre estos últimos se puede destacar por su uso el colorante comercial N-719 (Figura 7.1): Di-tetrabutylammonium *cis*-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II).

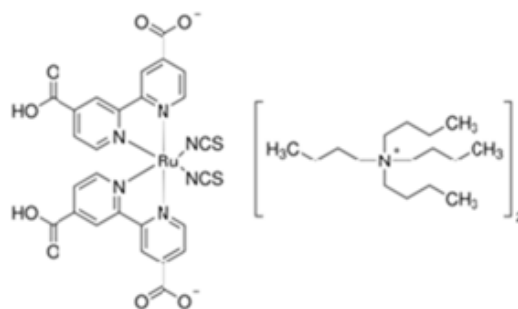


Figura 7.1. Colorante comercial N-719.

Por lo tanto, uno de los usos más interesantes de los complejos de rutenio es su empleo como colorante en este tipo de células fotovoltaicas. No cualquier complejo de rutenio cumple las condiciones para ser un buen colorante, para ello es que posea propiedades electroquímicas y luminiscentes adecuadas. Hay otros factores muy importantes que pueden ser determinantes como la solubilidad de estos compuestos en disolventes inocuos y económicos como el agua que abaraten tanto el coste como el impacto ambiental.

El objetivo de este trabajo es el estudio de nuevos complejos de rutenio que sean muy solubles en agua y se estudian sus propiedades luminiscentes y electroquímicas en distintos disolventes y condiciones.

EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS

- Cloruro de rutenio ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 99 %, Metal Online.
- 2,2'-bipiridilo (bpy), 99 %, Sigma-Aldrich.
- Cloruro de litio (LiCl), 99%, Across Organics.
- Carbonato Potásico (K_2CO_3), reactivo puro, Panreac.
- Ácido trifluorometasulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), 99%, Across Organics.
- Hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6), 98%, Aldrich.
- Cloruro de tetrakis (hidroximetil) fosfonio, (THPC), 80 % solución en agua, Sigma-Aldrich.
- Hidróxido sódico (NaOH), reactivo puro, Across Organics.
- Hexametilentetramina (HMTA), reactivo puro, Sigma-Aldrich.
- Ácido fosfórico (H_3PO_4), 85% solución en agua, Sigma-Aldrich.
- Fosfato de sodio monobásico (NaH_2PO_4), 99%, Sigma-Aldrich.
- Fosfato de sodio dibásico (Na_2HPO_4), 99%, Sigma-Aldrich.
- Formaldehído, 37 % solución en agua, Sharlau.
- N, N-Dimetilformamida (DMF), grado reactivo, Sharlau.
- Etanol (EtOH), grado reactivo, Sharlau.
- Acetona, grado reactivo, Sharlau.
- Cloroformo (CHCl_3), grado reactivo, Sharlau.
- Éter etílico, grado reactivo, Sharlau.
- Cloruro sódico (NaCl), 99%, Panreac.
- Tetrabutilamoniohexafluorofosfato, 99%, Fluka Analytical.

3.2 INSTRUMENTACIÓN

- Espectrofotómetro Jasco V-650 STR-773
- Equipo Versa STAT 3 de Princeton applied research (Model 616 RDE).
- Espectrofluorímetro Fluoromax-4 TCSPC de Horiba Scientific.

Además de los reactivos e instrumental mencionados, se utilizó el equipamiento del Grupo de Investigación de “Química de Coordinación, Organometálica y Fotoquímica” (FQM-317) del Área de Química Inorgánica del Departamento de Química Física, Bioquímica y Química Inorgánica (UAL) y del Centro de Investigaciones Solares (CIESOL).

3.3 MÉTODOS

- Los disolventes fueron desoxigenados antes de ser usados y todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte usando las técnicas Schlenk. El Nitrógeno empleado de calidad 40.
- Las mediciones de voltametría cíclica se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno. La célula de electrólisis se encuentra dentro de un compartimiento hermético donde se encuentra el electrodo de platino de trabajo, un electrodo auxiliar con hilo de platino y el electrodo de referencia de plata cuyo potencial es constante en cada medición. Antes de cada medida se calibro el equipo llevando a cabo una medida con ferroceno y se verificó la ausencia de impurezas electro-activas en el disolvente utilizado. En las mediciones en agua se empleó como electrolito NaCl y en DMF se empleó HFTBA. En todas las mediciones se empleó una concentración de electrolito 0.1 M, una velocidad de barrido de 0.1 V / s y una concentración de analito de 2.0 mM.
- Las mediciones tanto de Ultravioleta como de fluorescencia se realizaron posteriormente a la medición de un blanco que se encontraba en las mismas condiciones que la muestra. En el caso de las mediciones a distinta temperatura: el blanco se encuentra a la temperatura a la que vamos a realizar a la medición y para medidas a 5°C o 10°C se necesitó llevar a cabo estas medidas con el habitáculo bajo atmosfera inerte para evitar la condensación en las paredes de la cubeta y por tanto que se altere la medida.
- Las concentraciones empleadas de buffer de fosfato son de 0.1 M, en las medidas de fluorescencia una concentración de complejo de $2,65 \cdot 10^{-4}$ M y en las medidas UV-vis una concentración de complejo de $3,5 \cdot 10^{-5}$ M.

3.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

- ***Cis*-[Ru(bpy)₂(Cl)₂].**¹⁷ A una disolución de RuCl₃ (0.2 g, 0.96 mmol) en DMF (7.7 mL) a temperatura ambiente se añadió 2,2'-bipiridilo (0.24 g, 1.53 mmol) y esta disolución llevo a condiciones de reflujo durante 3 horas. Pasado este tiempo, se enfría a temperatura ambiente y se elimina la mayoría del disolvente mediante presión reducida. Se adiciona acetona (6.45 mL) tras lo cual se lleva la disolución a 0 °C durante una noche. Al día siguiente, se filtra la disolución lavando con agua fría, se suspende el precipitado en una mezcla H₂O-EtOH (32.05 mL) y se lleva a condiciones de reflujo durante 1 hora. Se filtra y a la disolución resultante se le adiciona LiCl (3.85 g, 90.81 mmol). Esta disolución se vierte en un cristizador apropiado y se lleva a una estufa a 30 °C durante 3 días para provocar una lenta cristalización. Pasado este tiempo si filtran los cristales obtenidos y se secan a vacío. Obteniendo *cis*-[Ru (bpy)₂(Cl)₂]: 0.24 g (63%).
- **[Ru(bpy)₂CO₃].**¹⁸ Se disuelve *cis*-[Ru (bpy)₂(Cl)₂] (0.5 g, 0.925 mmol) en H₂O (37.5 mL) y se lleva a condiciones de reflujo durante 15-20 min. Se enfría la disolución a temperatura ambiente, y se adiciona K₂CO₃ (2.18 g, 15.75 mmol) llevando la disolución resultante a condiciones de reflujo durante 2 horas. Volver a enfriar la disolución a temperatura ambiente e introducir en un baño de hielo durante 1 hora. Filtrar el precipitado obtenido lavando con agua fría (3 x 5mL) y secar a vacío tras lavar con éter. Obteniendo [Ru(bpy)₂CO₃]: 0.36 g (77%).
- **1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano.**¹⁹ A un balón que contiene una mezcla de Hielo (13 g, 0.72 moles) y THPC (30 mL, 0.17 moles), se adiciona gota a gota una disolución al 50% de NaOH (5 g, 0.13 moles). La disolución se agita durante aproximadamente 30 minutos y una vez a temperatura ambiente se añade lentamente formaldehído (76 mL, 1.02 mol), a continuación, se adiciona HMTA (18.82 g, 0.13 moles). La disolución se agita durante 40 minutos a temperatura ambiente, se vierte sobre un cristizador ancho y se deja en reposo. Transcurridos aproximadamente 3 días, y cuando se ha evaporado el 90% del disolvente, los cristales blancos resultantes se filtran a vacío lavando con etanol frío (3 x 10 mL) y éter etílico (3 x 3 mL). El sólido blanco obtenido se disuelve en cloroformo (250 mL), eliminándose por filtración el NaCl (s) aún presente. Por último, se elimina el disolvente a presión reducida obteniéndose un polvo blanco que se recristaliza en etanol caliente (100 mL). Obteniendo **1, 3,5-triaza-7-phosphaadamantane** : 11.7 g (55.5 %).
- ***Cis*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂]Cl₂.** Se adiciona PTA (0.157g, 1mmol) a una disolución de *cis*-[Ru (Bpy)₂Cl₂] ·2H₂O (0.108g, 0.2 mmol) en 10 mL de agua. La disolución resultante se lleva a condiciones de reflujo durante 4 horas bajo oscuridad. Obteniendo tras este tiempo un solución amarilla-anaranjada, la cual filtramos lavando con una mezcla de acetona: EtOH (1:1) y secamos a vacío. Obteniendo *cis*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂]Cl₂: 0.134g (84 %).

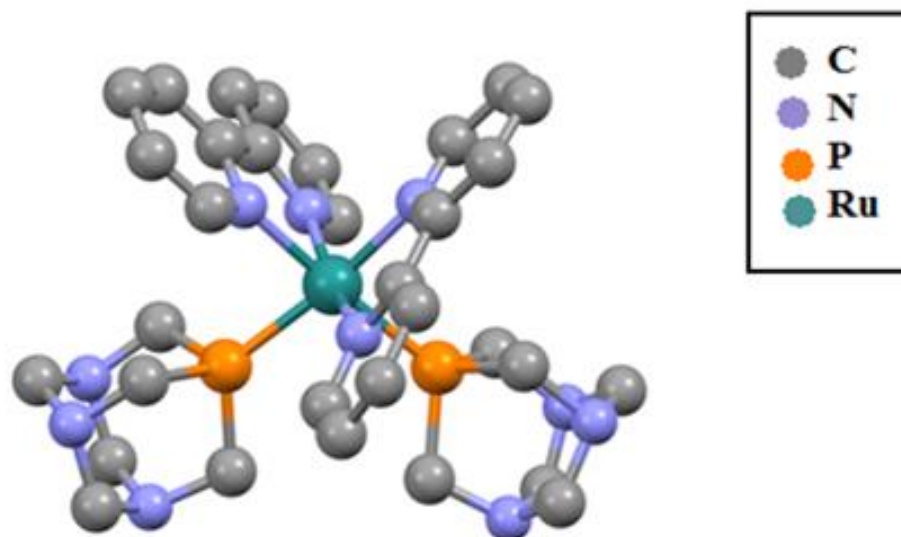


Figura 8. Estructura obtenida por difracción de rayos-X del compuesto $cis-[Ru(bpy)_2(PTA)_2](Cl)_2$.

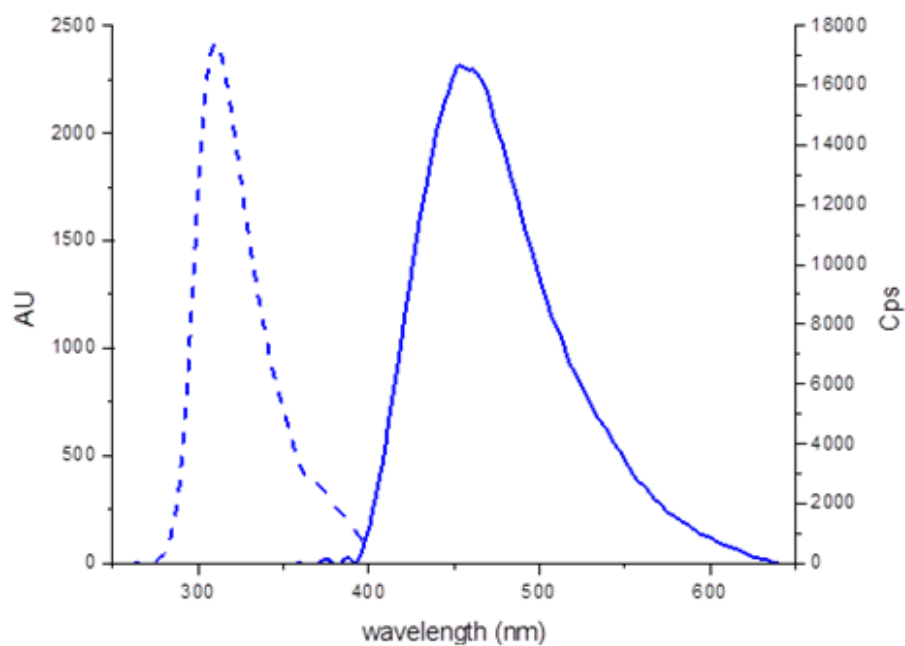


Figura 9. Fluorescencia del compuesto $cis-[Ru(bpy)_2(PTA)_2](Cl)_2$ medida a pH=7 y 25°C.

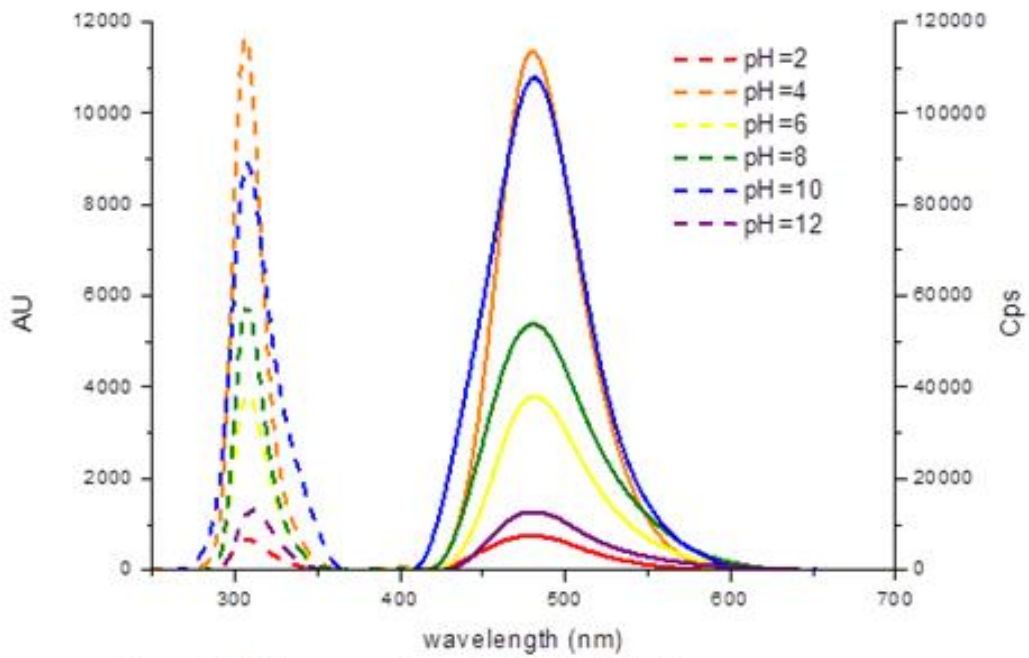


Figura 10. Fluorescencia en función del pH del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$.

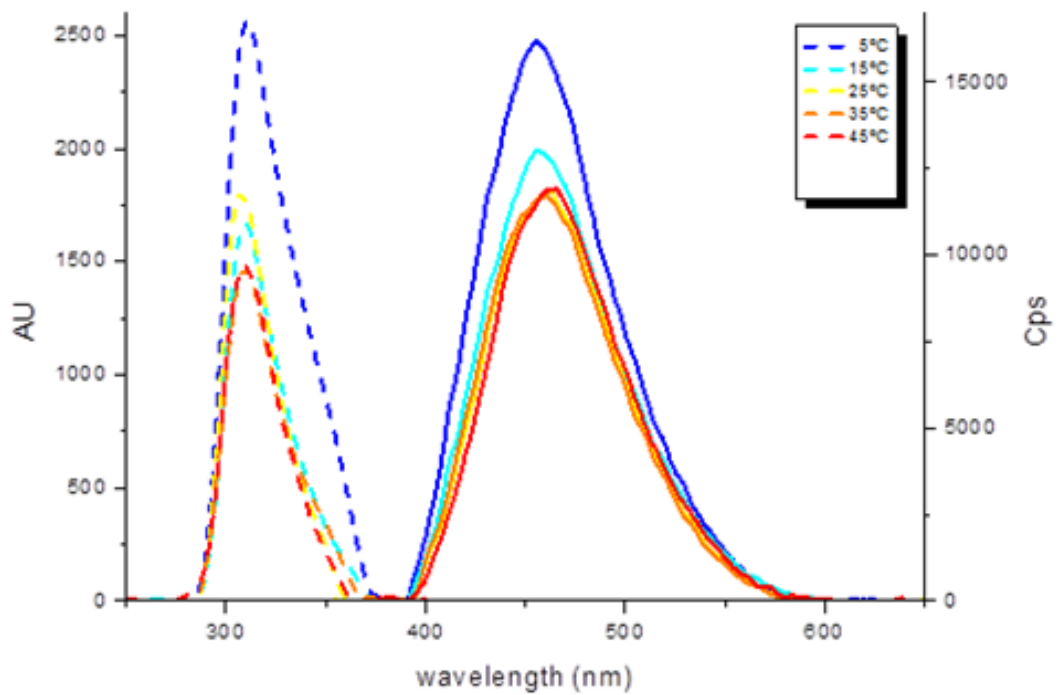


Figura 11. Fluorescencia a pH=2 en función de la temperatura del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$.

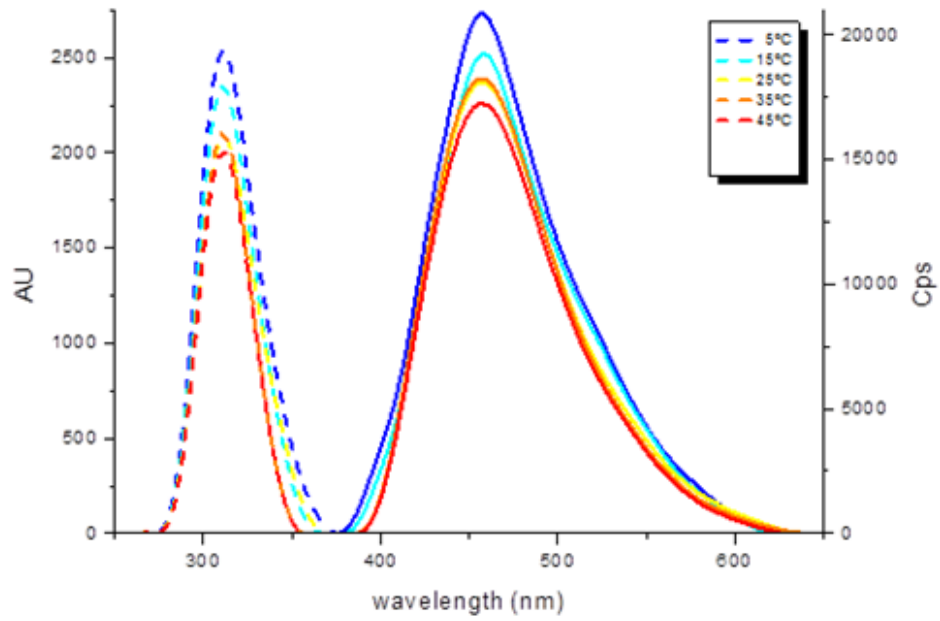


Figura 12. Fluorescencia a pH=7 en función de la temperatura del compuesto cis-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](Cl)₂.

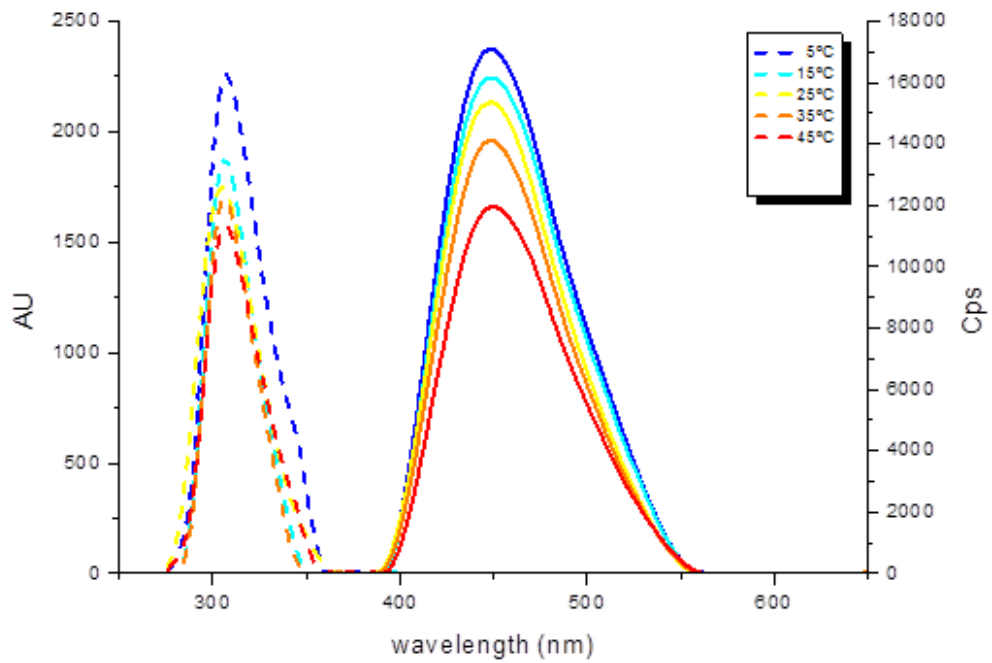


Figura 13. Fluorescencia a pH=12 en función de la temperatura del compuesto cis-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](Cl)₂.

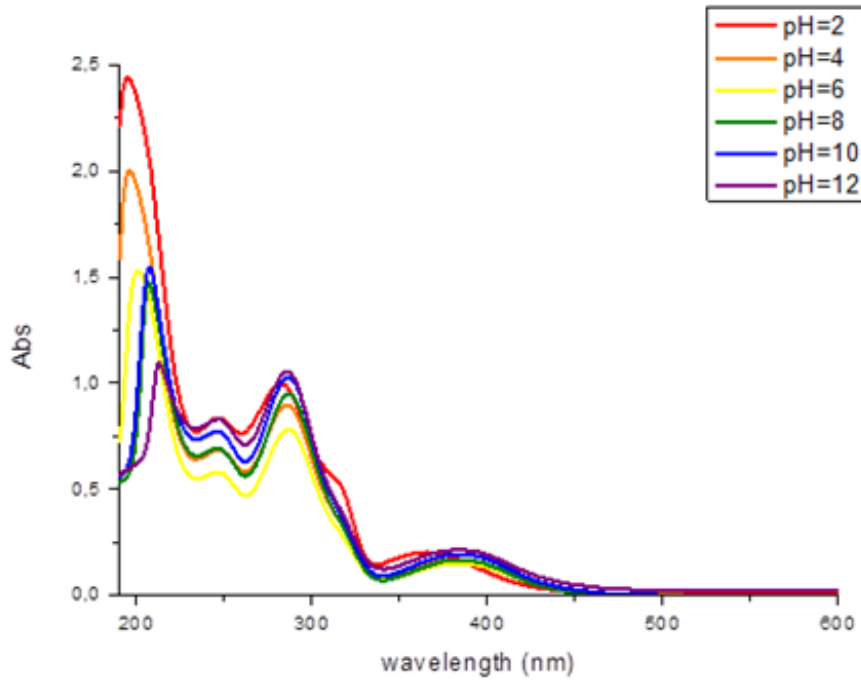


Figura 14. Medidas ultravioleta en función del pH del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$.

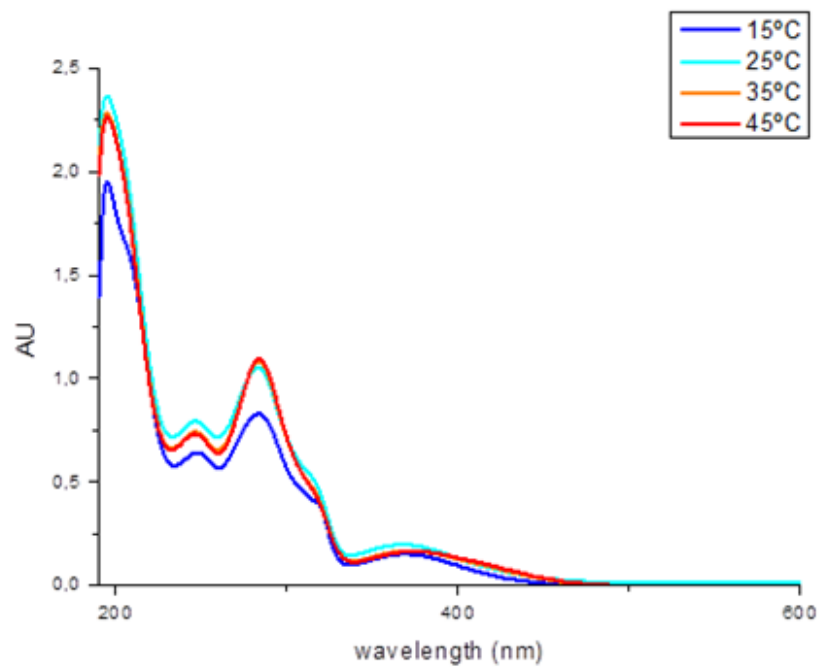


Figura 15. Medidas ultravioleta a $\text{pH}=2$ en función de la temperatura del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$.

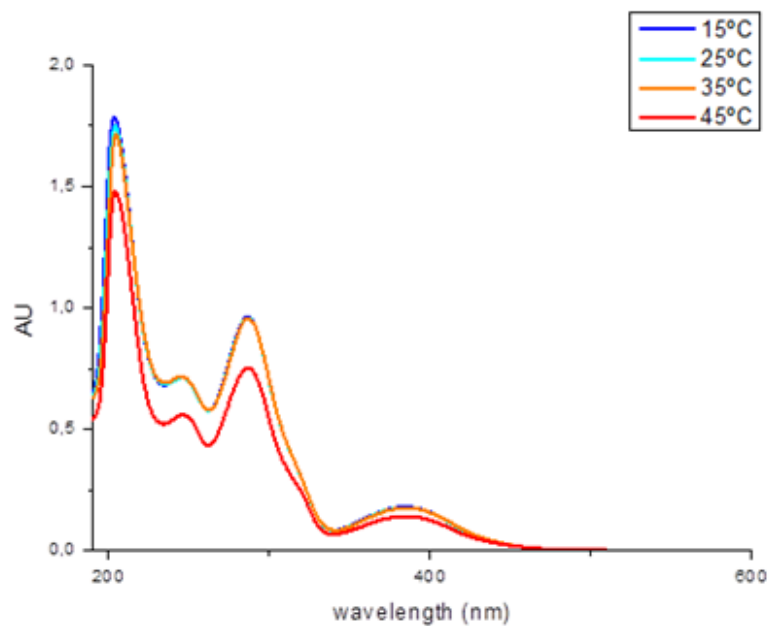


Figura 16. Medidas ultravioleta a pH=7 en función de la temperatura del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$.

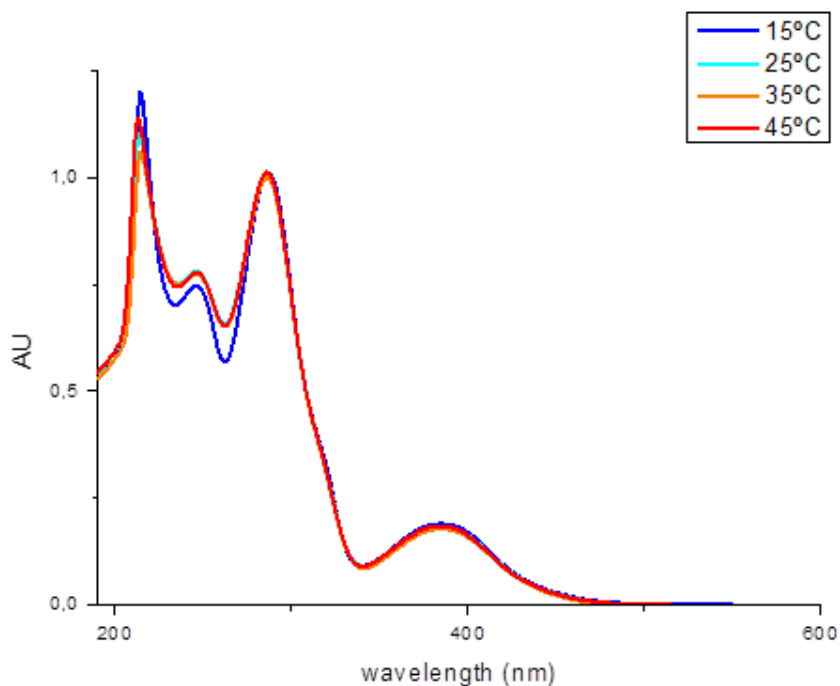


Figura 17. Medidas ultravioleta a pH=12 en función de la temperatura del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$.

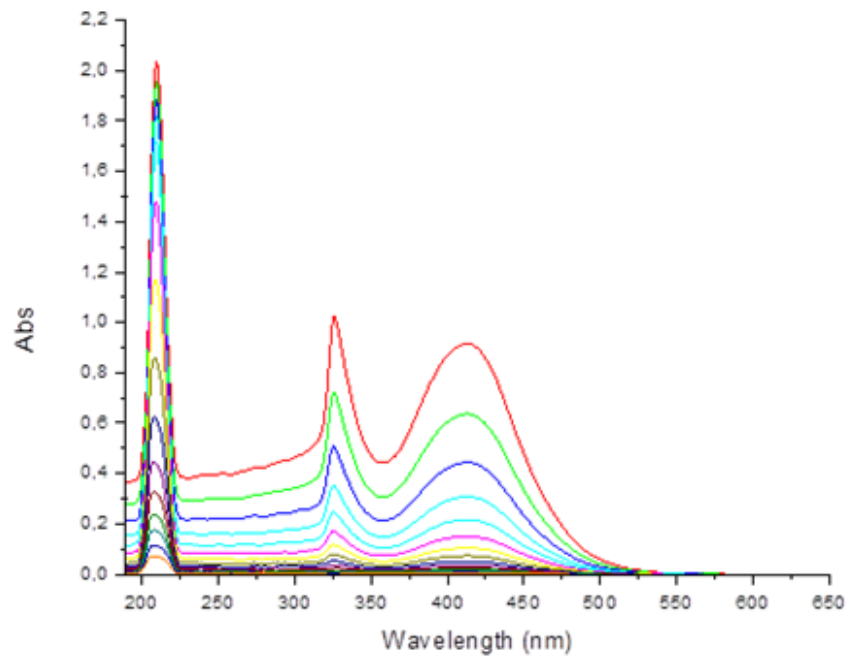


Figura 18. Medidas UV necesarias para el cálculo de los coeficientes de extinción molar del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$ en acetona.

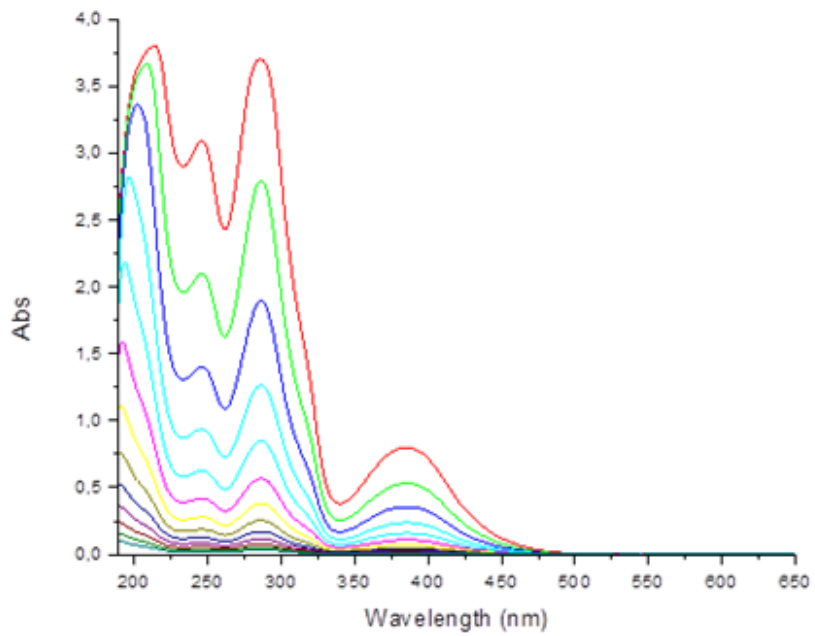


Figura 19. Medidas UV necesarias para el cálculo de los coeficientes de extinción molar del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$ en agua.

H ₂ O	191nm	286nm	246nm	385nm
ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	74965	24356	17909	4516,7
Acetona	191nm	286nm	246nm	
ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	72709	5207	4387	

Figura 20. Valores del coeficiente de extinción molar de las bandas más significativas del compuesto $\text{cis-[Ru (bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](Cl)}_2$.

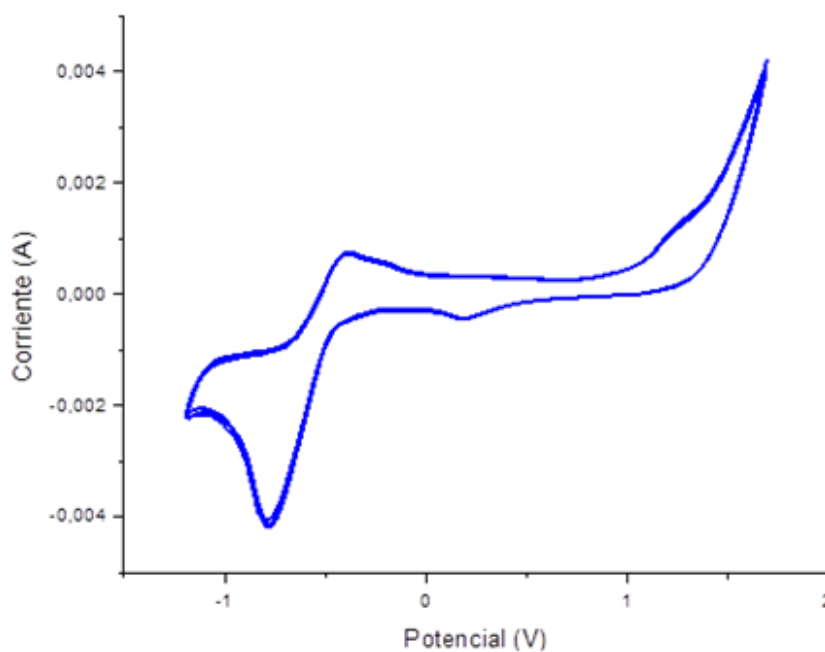


Figura 21. Voltametría cíclica en agua del compuesto $\text{cis-[Ru (bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](Cl)}_2$.

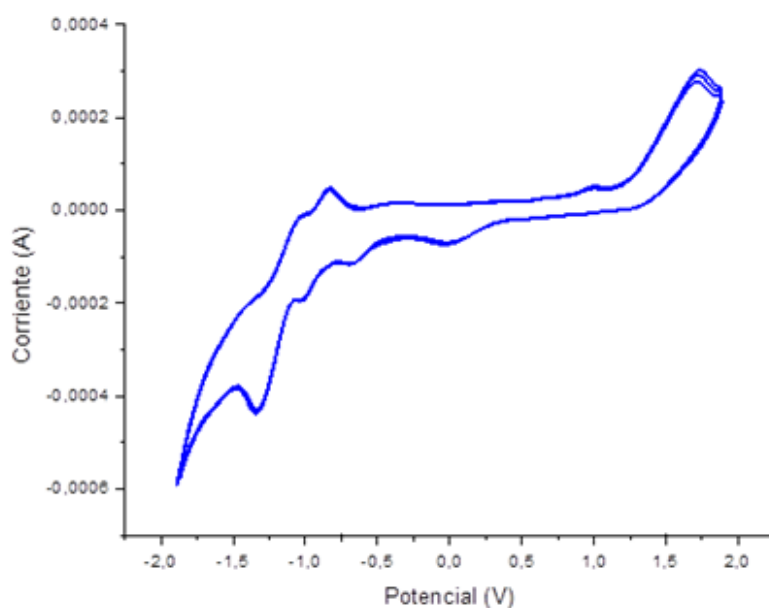


Figura 22. Voltametría cíclica en DMF del compuesto $cis\text{-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](Cl)}_2$.

- ***trans*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂**. El procedimiento es similar al empleado para la síntesis del isómero *cis* excepto que empleamos como complejo precursor *trans*-[Ru(Bpy)₂(H₂O)₂](CF₃SO₃)₂²⁰ en vez de *cis*-[Ru(Bpy)₂Cl₂] \cdot 2H₂O y precipitamos nuestro compuesto mediante la adición de NaPF₆.

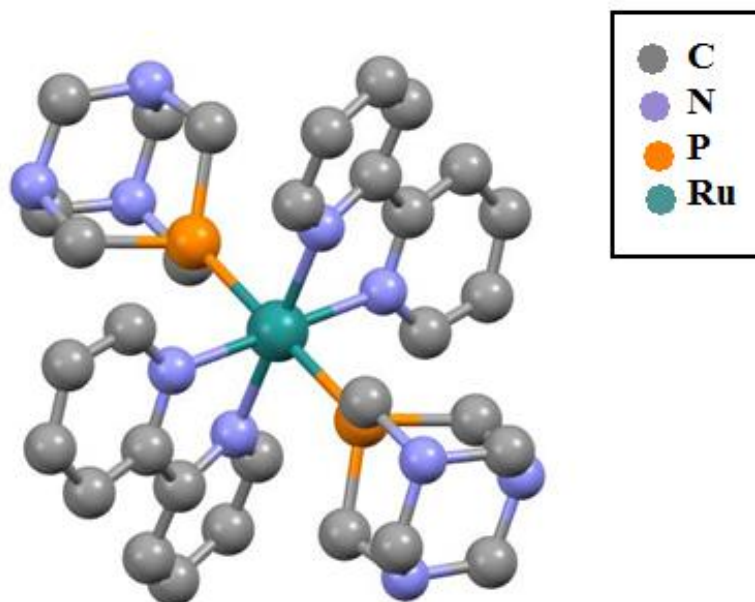


Figura 23. Estructura obtenida por difracción de rayos-X del compuesto $trans\text{-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$.

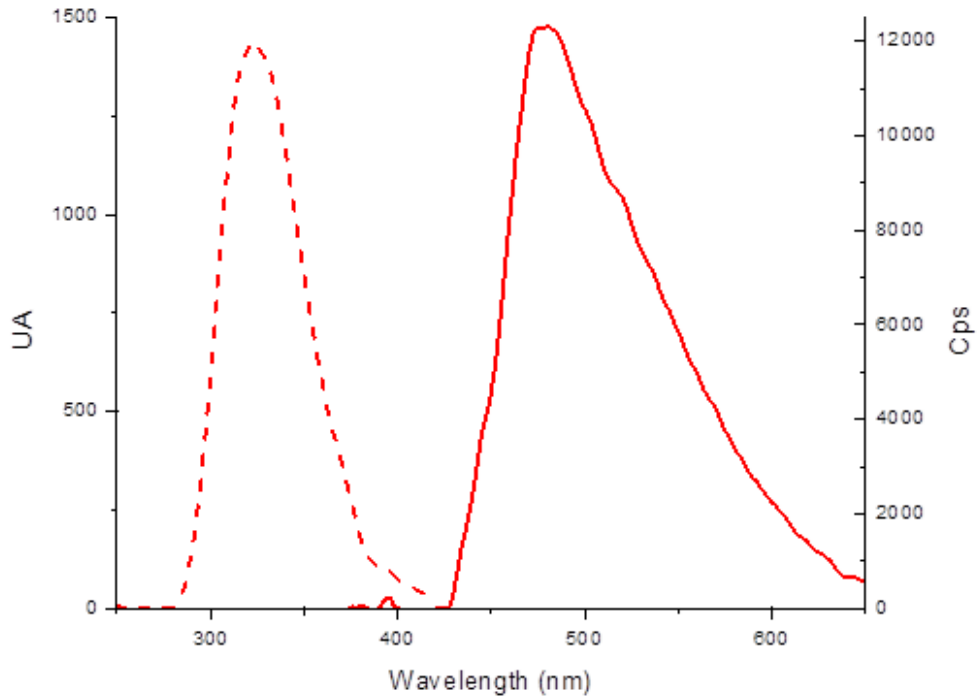


Figura 24. Fluorescencia del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$ medida a pH=7 y 25°C.

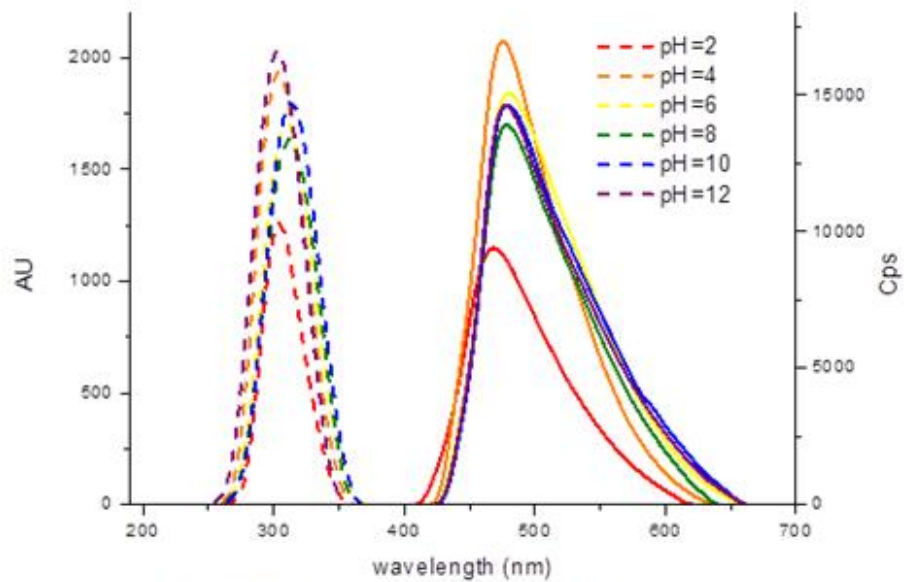


Figura 25. Fluorescencia en función del pH del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$.

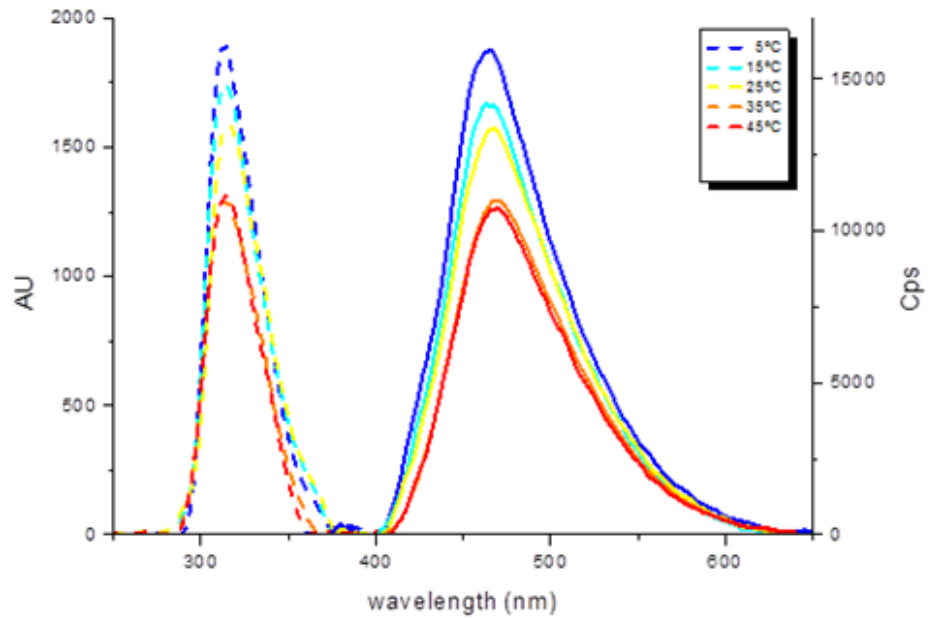


Figura 26. Fluorescencia a pH=2 en función de la temperatura del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$.

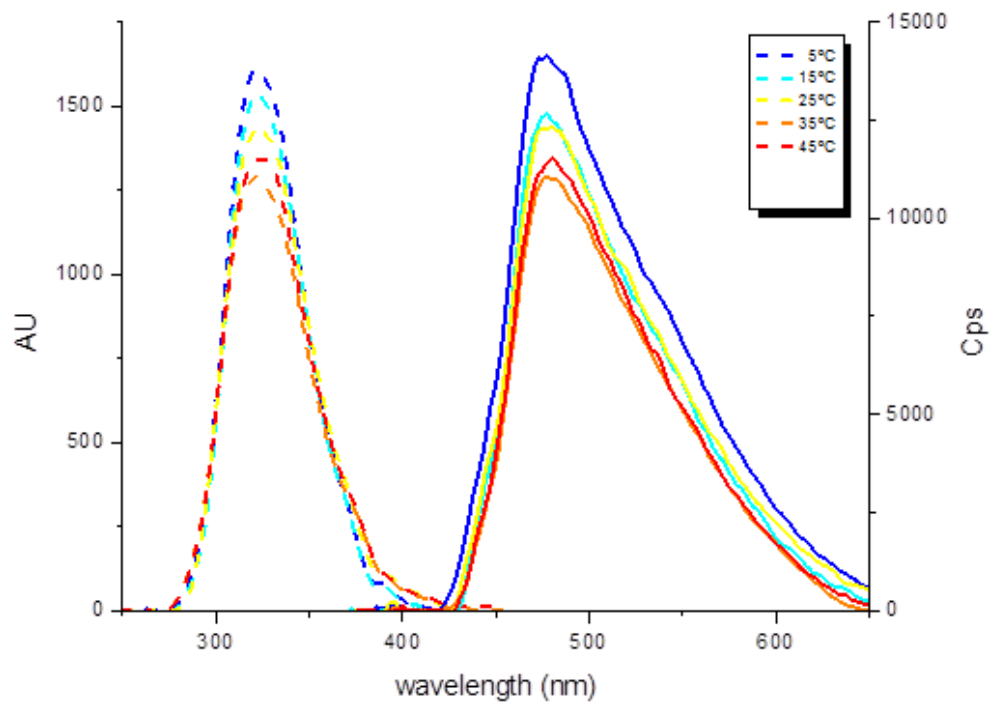


Figura 27. Fluorescencia a pH=7 en función de la temperatura del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$.

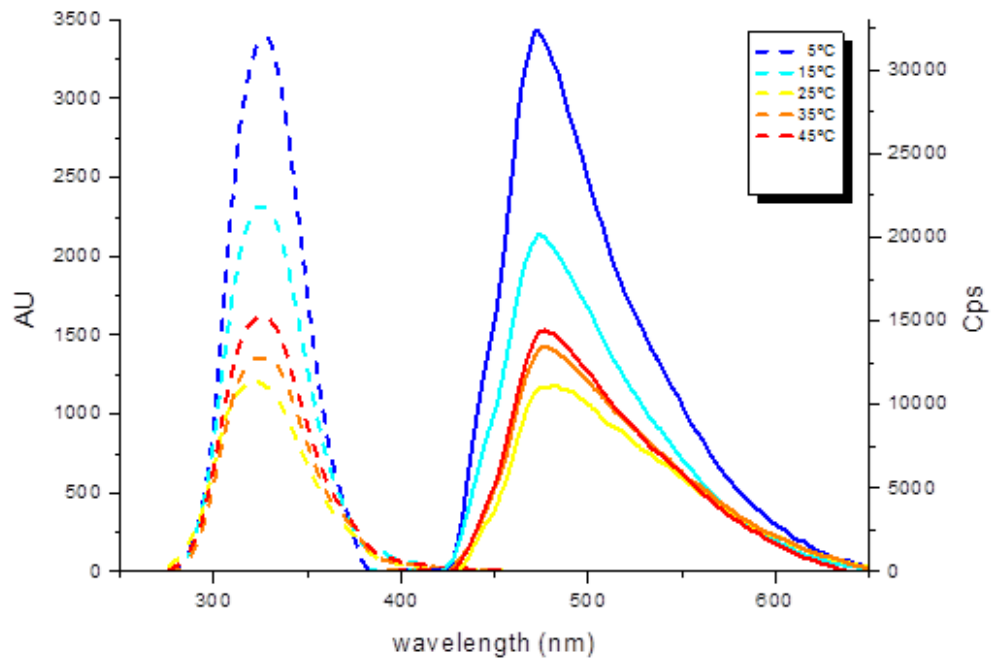


Figura 28. Fluorescencia a pH=12 en función de la temperatura del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$.

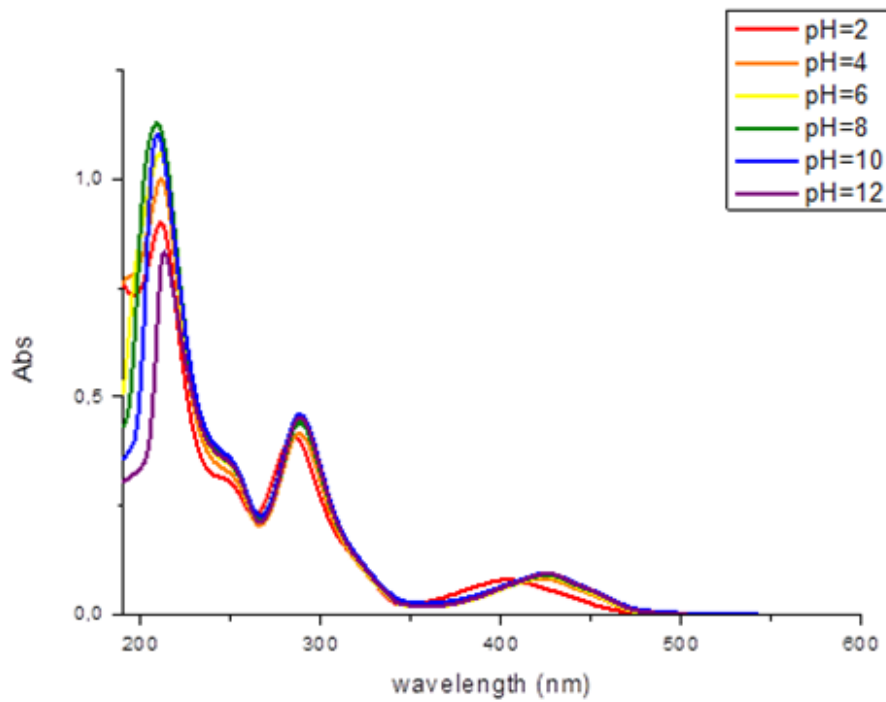


Figura 29. Medidas UV en función del pH del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$.

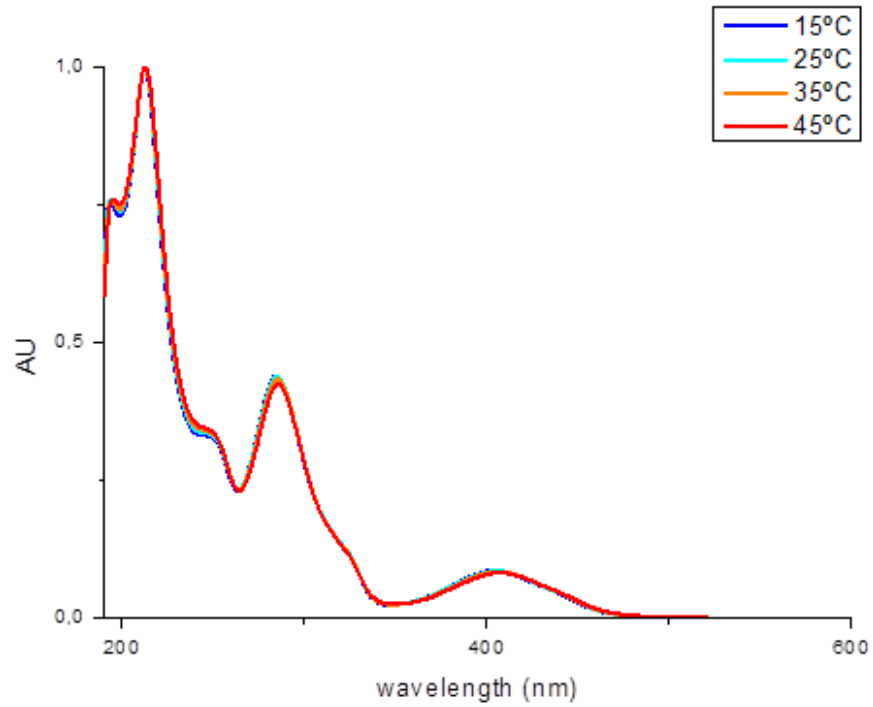


Figura 30. Medidas UV a pH=2 en función de la temperatura del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$.

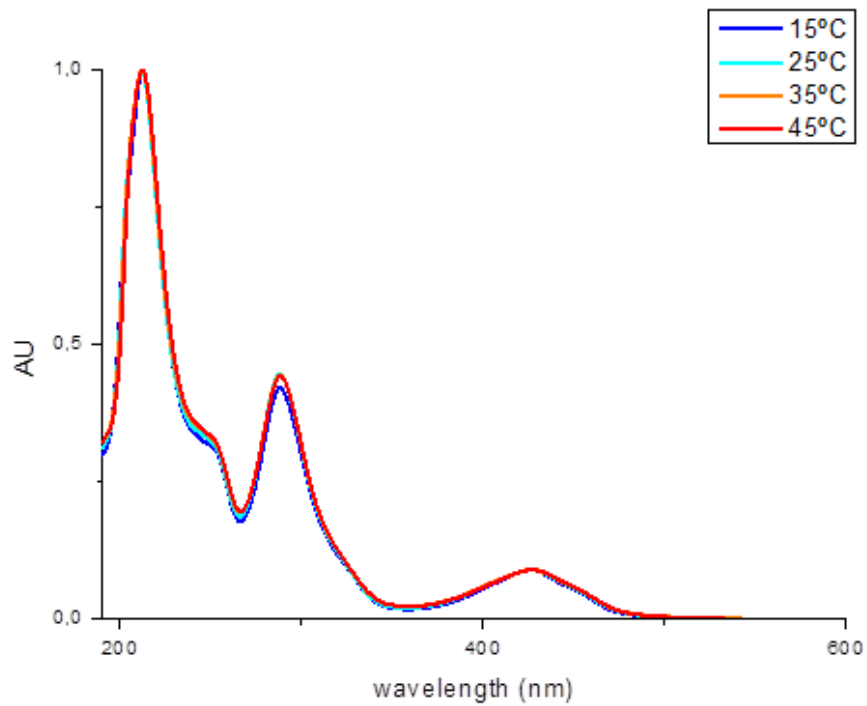


Figura 31. Medidas UV a pH=7 en función de la temperatura del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$.

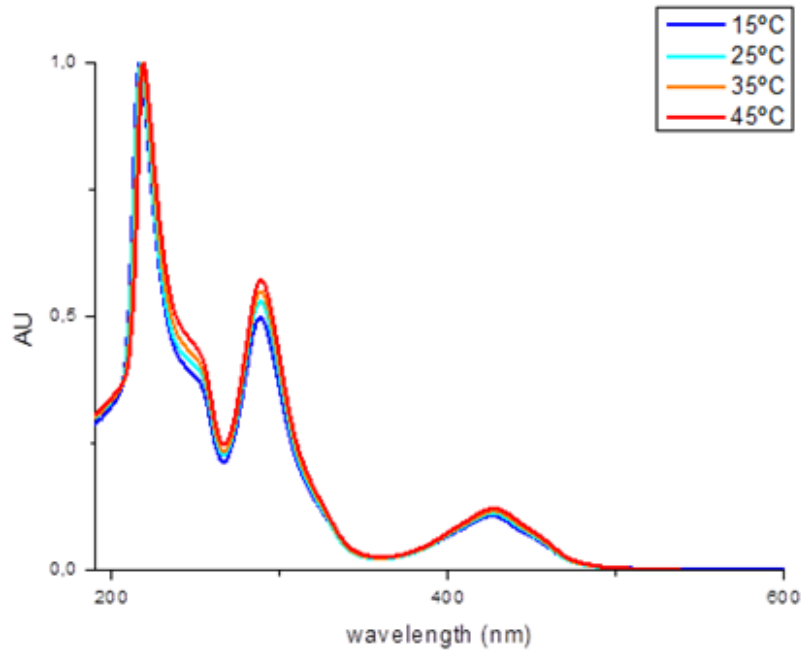


Figura 32. Medidas UV a pH=12 en función de la temperatura del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$.

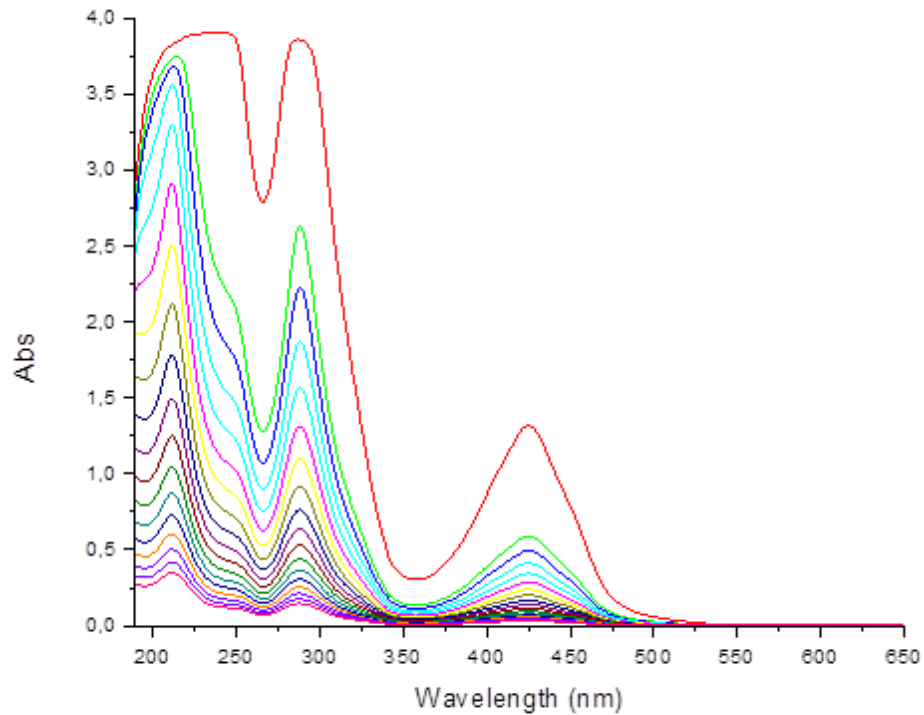


Figura 33. Medidas UV necesarias para el cálculo del coeficiente de extinción molar del compuesto $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(PTA)}_2\text{](PF}_6\text{)}_2$ en agua.

H ₂ O	212nm	288nm	245nm	425nm
ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	70533	29784	24263	6450

Figura 34. Valores del coeficiente de extinción molar de las bandas más significativas del compuesto trans-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂.

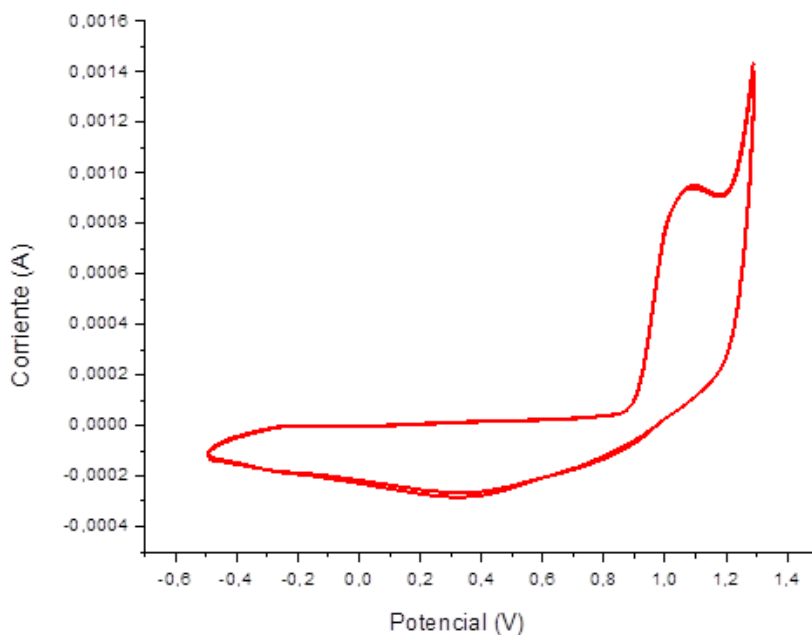


Figura 35. Voltametría cíclica en agua del compuesto trans-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂.

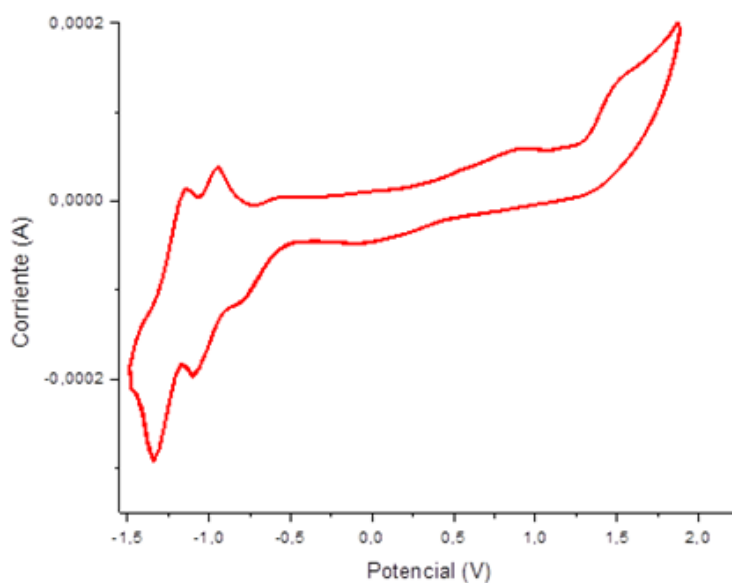


Figura 36. Voltametría cíclica en DMF del compuesto trans-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 ULTRAVIOLETA

Los complejos *cis*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂]Cl₂ y *trans*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂ que fueron sintetizados como se describe en el apartado 3.4, se estudiaron mediante espectroscopia UV-vis con objeto de conocer sus propiedades electrónicas. Los espectros UV-vis medidos a pH = 7 y a 25°C (Figura 37) de ambos complejos muestran cinco bandas, dos de ellas solapadas entre sí. La primera de ellas aparece a frecuencias diferentes, sobre 200 nm y es la de mayor absorbancia. Este tipo de bandas suelen deberse a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$, en este caso en el ligando bpy, es decir una transición de transferencia de carga intraligando TCIL. La banda situada a 245 nm es mixta ya que sería debida a una transición de transferencia de carga ligando-metal (PTA \rightarrow Ru) y a una transición de transferencia de carga interligando TCLI (PTA \rightarrow bpy). Las dos siguientes, solapadas entre sí, aparecen a 285 nm y 315 nm y se deben a transiciones de transferencia de carga desde el metal hacia el ligando TCML (Ru \rightarrow bpy). La diferencia entre ellas es que en la banda que aparece a 315 nm la transferencia de carga desde el metal afecta a los dos tipos de ligandos presentes en el compuesto, lo que es posible debido a la capacidad π -aceptora de las fosfinas. La última aparece a diferentes frecuencias para ambos isómeros, a 385 nm en el isómero *cis* y a 425 nm en el isómero *trans*; ambas son consecuencia de una transferencia de carga interligando TCLI (PTA \rightarrow bpy).²¹

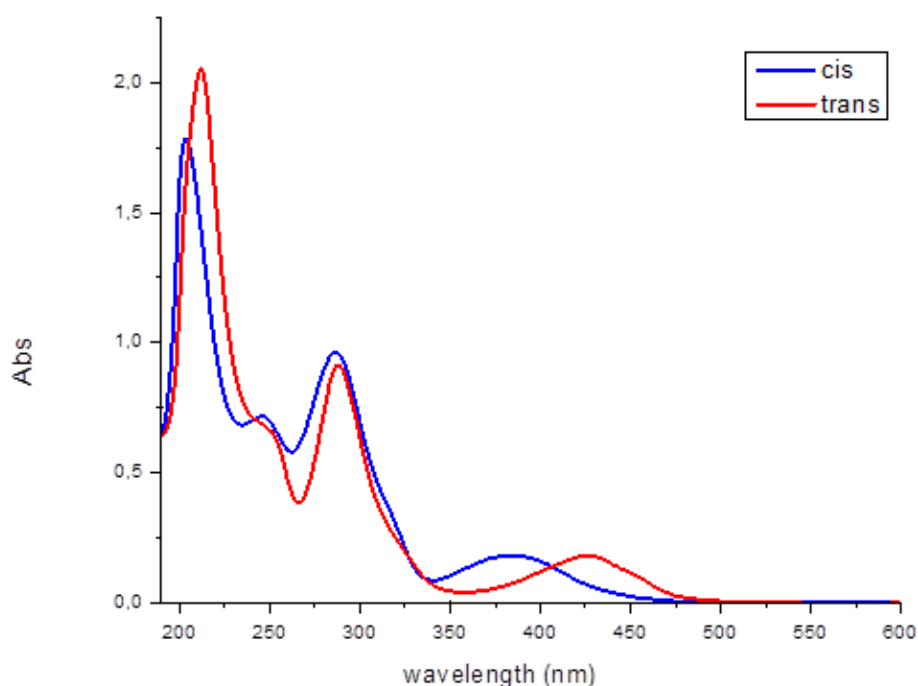


Figura 37. Medidas ultravioleta de los compuestos *cis*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂](Cl)₂ y *trans*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂ medidos a pH=7 y 25°C.

El isómero *trans* presenta bandas a menor frecuencia que el *cis* (figura 37), lo que indica la mayor estabilización de este isómero, lo que puede deberse a la distinta disposición espacial de ambos (Figuras 8 y 23). En el isómero *cis* existe una mayor

interacción entre los orbitales π^* de los ligandos y del metal produciendo una mayor estabilización por retrodonación- π con las fosfinas (Figura 38).²²

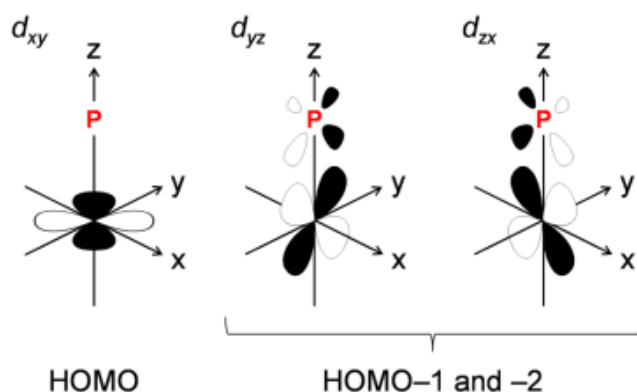


Figura 38. Dos de los tres orbitales $d\pi$ estabilizados por retrodonación π de la fosfina.

Las diferencias en el grado de absorción se pueden justificar teniendo en cuenta que una molécula menos simétrica da lugar a bandas de absorción menos intensas.²³ Por lo tanto la molécula *cis*, menos simétrica, daría lugar a bandas de absorción más intensas (Figura 39).

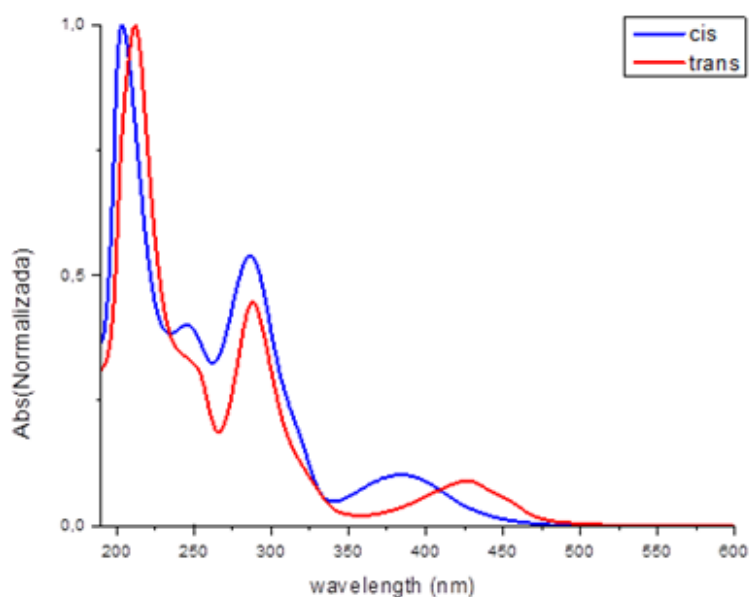


Figura 39. Medidas UV normalizadas de los compuestos *cis*-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](Cl)₂ y *trans*-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂ a pH=7 y 25°C.

4.1.1 UV-vis EN FUNCIÓN DE pH

El estudio del efecto del pH sobre las bandas de absorción UV-vis (Figuras 14 y 29) muestra que las bandas debidas a transiciones en las que intervienen los ligandos PTA aparecen a frecuencias más altas en ambos isómeros. El desplazamiento se hace más evidente en los espectros normalizados (Figura 40 y 41). Este desplazamiento observado solo puede deberse a la protonación de los átomos de nitrógeno del ligando PTA. La protonación genera una mayor carga efectiva en el átomo de fósforo y en el centro metálico, dando lugar a una mayor estabilización de los orbitales moleculares en los que estos centros atómicos se encuentran implicados. Este hecho daría lugar a una brecha de energía mayor entre los orbitales HOMO-LUMO y por lo tanto a un desplazamiento de estas transiciones a longitudes de onda menores.²⁴

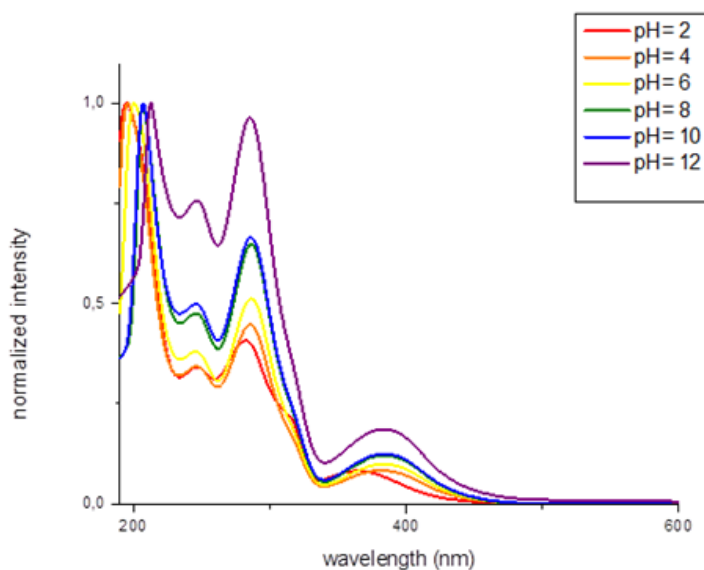


Figura 40. Medidas normalizadas UV en función del pH del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$.

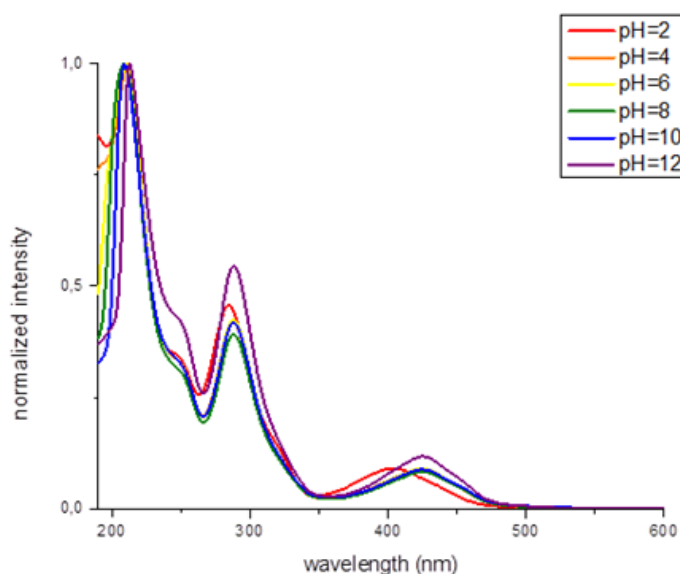


Figura 41. Medidas normalizadas UV en función del pH del compuesto $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{PF}_6)_2$.

Además, en el isómero *cis* la banda que aparece a 315 nm incrementa su absorbancia debido a, como explicamos anteriormente, una mayor estabilización de los orbitales $d\pi$ como consecuencia de la disminución de la capacidad σ -dadora de los ligandos fosfina. Pero si esta fuese la única razón cabría esperar que la absorbancia de esta banda incrementara por igual en ambos isómeros. Evidentemente, de nuevo habría que achacarlo a la menor simetría del isómero *cis* que amplifica el efecto producido por la protonación del PTA sobre las transiciones electrónicas.²⁵

4.1.2 ULTRAVIOLETA EN FUNCION DE pH Y TEMPERATURA

Tanto el isómero *cis* como el isómero *trans* se estudiaron a pH = 2,7,12; Y a cada pH en el rango de temperaturas de 15 °C a 45 °C. Se observa para el caso del isómero *cis* (Figuras 15,16 y 17) que los resultados no parecen seguir ningún patrón. En el isómero *trans* (Figuras 30,31 y 32) aparecen pequeñas variaciones predecibles.

En general, el aumento de la absorbancia de una muestra es directamente proporcional al aumento de la temperatura. Esto es debido a que al aumentar la temperatura las moléculas aumentan su energía vibracional y, por lo tanto un mayor número de moléculas son lo suficientemente energéticas para pasar del estado fundamental al excitado. Las variaciones son muy pequeñas porque el número de moléculas que debido a este hecho aumenta la absorbancia de la muestra es en torno al 1% de las presentes.

4.2 FLUORESCENCIA

Con objeto de conocer la posible aplicación de estos compuestos como colorantes de células de Grätzel se estudió su fotoluminiscencia a pH neutro y 25°C. Con los datos obtenidos de este estudio se determinó que el proceso fotoluminiscente que presentan es fluorescencia y se identificó la banda de absorción que da lugar al proceso.

La fotoluminiscencia es la luz emitida por una sustancia como consecuencia de un proceso de excitación-relajación producido al recibir energía de una determinada longitud de onda produce su excitación. Fotoluminiscencia engloba varios fenómenos entre los que destacan fluorescencia y fosforescencia. En ambos se produce la absorción de radiación incidente dando lugar al desplazamiento de un electrón a un nivel energético superior y seguido por el regreso a un nivel energético inferior, emitiendo en este proceso radiación a una longitud de onda distinta a la de excitación. La diferencia entre ambos fenómenos se encuentra en el lapso de tiempo empleado en la reemisión de la radiación una vez finalizada la irradiación. En el caso de la fluorescencia la reemisión cesa casi inmediatamente mientras en el caso de la fosforescencia continua durante un determinado periodo de tiempo.²⁶

En el caso de los compuestos en estudio, se determinó que el fenómeno fotoluminiscente que presentan es la fluorescencia, ya que una vez cesa la radiación incidente decae rápidamente la emisión luminosa.

Por comparación de los espectros experimentales de UV-vis con los de fluorescencia (Figuras 42 y 43), se observó que hay bandas que coinciden, lo que indica que la transición electrónica involucrada en la fluorescencia es una transición de transferencia de carga metal-ligando TCML (Ru \rightarrow bpy). Esta transición electrónica se observa a 315 nm en ambos isómeros.

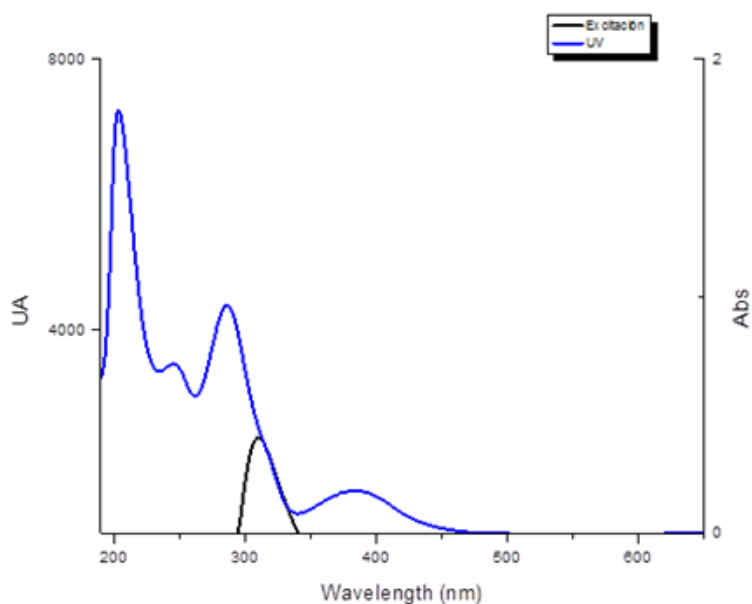


Figura 42. Banda de excitación solapada con medida UV del compuesto *cis*-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](Cl)₂ a pH=7 y 25°C.

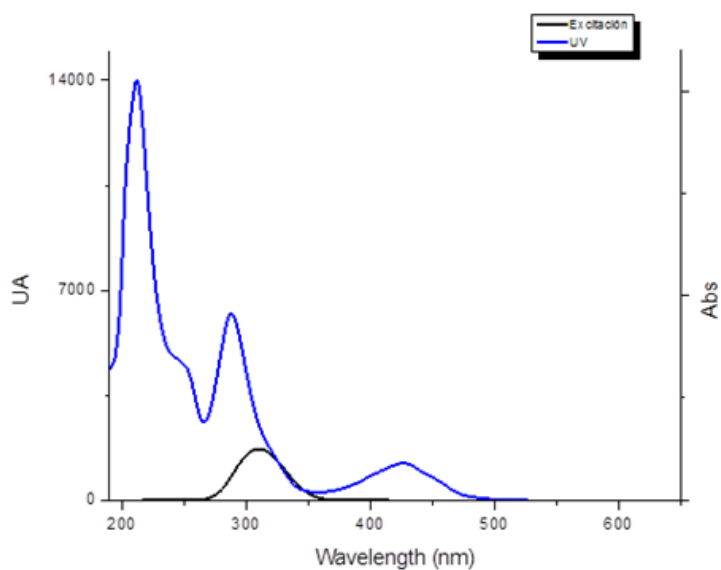


Figura 43. Banda de excitación solapada con medida UV del compuesto *trans*-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂ a pH=7 y 25°C.

En la figura 44 se muestran los espectros de emisión de ambos isómeros a pH = 7 y 25°C. De acuerdo con su geometría el isómero *cis* presenta mayor intensidad y frecuencia en su fluorescencia que el *trans*.

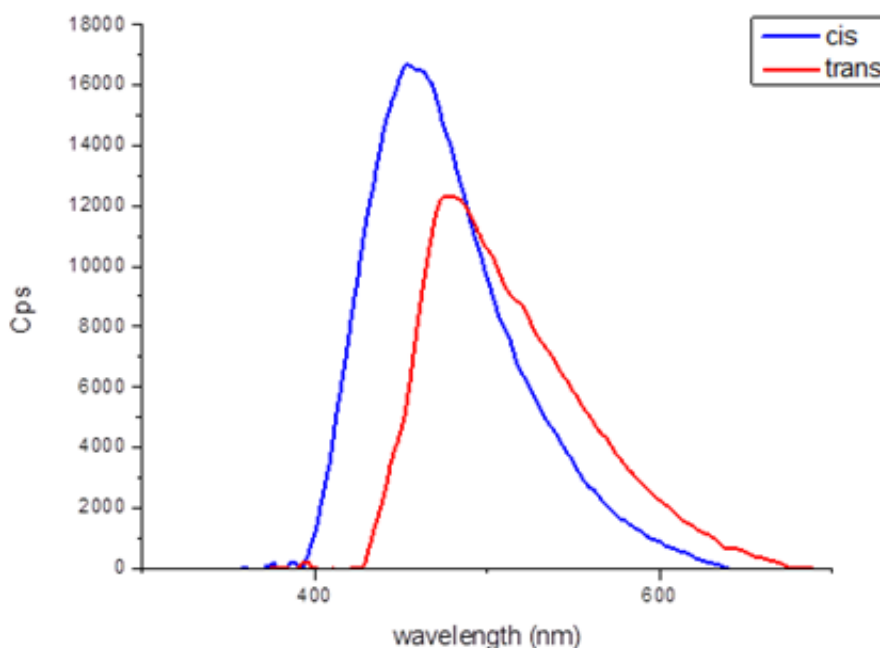


Figura 44. Emisión de los compuestos *cis*-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](Cl)₂ y *trans*-[Ru (bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂ a pH=7 y 25°C.

4.2.1 FLUORESCENCIA EN FUNCIÓN DEL pH

Una característica importante y diferenciadora del agua respecto a otros disolventes es su pH, y la posibilidad de cambiarlo. El pH del agua lejos de ser inocente, suele tener una importancia radical en muchos procesos en los que el agua participa (Biológicos, geológicos, etc.). Por lo tanto es indispensable estudiar como el pH puede afectar a las propiedades fluorescentes de los complejos en agua.

Tras realizar distintas medidas de fluorescencia para ambos compuestos en diferentes condiciones de pH (Figura 10 y 25) se observa que conllevan importantes cambios en las intensidades de emisión. Para ambos isómeros la mayor emisión se observa a pH = 4. La mínima emisión se observa a pH = 2, lo que puede deberse a que en estas condiciones ácidas drásticas se produzca la protonación completa de los ligandos fosfina.

Con respecto a las diferencias encontradas en las intensidades de las bandas de emisión de los dos compuestos, las medidas del isómero *cis* reflejan que este isómero es más sensible que el isómero *trans* a las variaciones de pH del medio, lo que podría deberse a que la diferente disposición espacial de los ligandos de lugar a una mayor interacción entre ellos y las moléculas del medio. Además, en el caso del isómero *cis* se observa que en condiciones básicas (pH = 10) su emisión es elevada y muy cercana a la máxima. Para la explicación de este fenómeno se plantea la hipótesis de la formación de un puente formado por hidroxilos entre los dos ligandos piridina adyacentes, produciendo un movimiento de densidad electrónica interligando (Figura 45), aunque esta hipótesis habría que contrastarla con datos experimentales y teóricos adicionales.

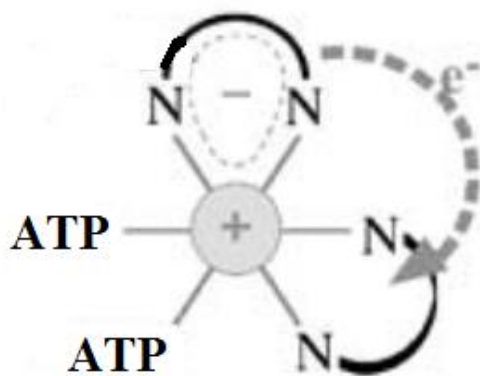


Figura 45. Representación esquemática del movimiento de densidad electrónica entre ligandos piridina.

Con respecto a la posición de las bandas, en ambos isómeros se aprecia un desplazamiento en condiciones de $\text{pH} = 2$ a longitudes de onda menor al igual que en las bandas de absorción en UV-vis comentadas anteriormente, y por la misma razón.

4.2.2 FLUORESCENCIA EN FUNCIÓN DE pH Y TEMPERATURA

La mayoría de los cambios que se producen en la fluorescencia de compuestos en disolución se atribuyen a vías de desactivación no radiante que están asociadas con la estructura de la esfera de solvatación de los compuestos. Por lo tanto, los cambios en la esfera de solvatación provocan importantes efectos en el proceso de relajación y afectan por tanto a la radiación emitida. La hipótesis planteada en bibliografía propone que la aproximación de moléculas de agua al centro metálico a través de uno de los ejes de simetría del complejo da lugar a la formación de interacciones entre el metal y los átomos de hidrogeno del agua. Aunque la interacción entre el átomo de hidrogeno del agua y los electrones d del átomo de rutenio es más débil que la de un enlace de hidrogeno normal, parece tener como consecuencia la reducción de la fluorescencia ya que da lugar a una reducción de energía de los orbitales moleculares implicados en la emisión.²⁷

Por otra parte, un aumento de la temperatura de la disolución da lugar a un incremento en la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de disolvente y soluto lo que aumenta la probabilidad de desactivación no radiante (conversión externa).^{26a}

Cabría esperar por lo explicado con anterioridad que un incremento en la temperatura de la muestra diera lugar a una disminución de la intensidad de emisión. Esto se cumple para las medidas realizadas a pH ácido, neutro y básico del isómero *cis* (Figuras 11, 12,13); En cambio para el isómero *trans* solo se cumple para pH ácido y neutro (Figura 26 y 27). A pH básico (Figura 28) se observa una disminución de la intensidad de emisión al aumentar la temperatura desde 5°C a 15°C pero continuando el aumento se observa el efecto contrario al esperado. Este hecho podría deberse a que en condiciones de elevada temperaturas y pH muy básico, donde la concentración de iones hidroxilo es muy elevada, se produce un intercambio rápido de agua por hidroxilos en la esfera de solvatación, lo que daría como consecuencia la disminución de la interacción mediante

puentes de hidrogeno entre el agua y el centro metálico lo que deriva en que la desactivación no radiante por esta vía sea mínima.

4.3 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica que permite una rápida determinación de los potenciales redox de especies electro-activas. Esta técnica consiste en un barrido lineal del potencial de un electrodo de trabajo estacionario que se encuentra en disolución. Durante este barrido el electrodo de medida registra la corriente que resulta de la aplicación del potencial dando lugar a una gráfica en la que se representa corriente frente a potencial denominada voltamperograma cíclico. Normalmente el barrido se inicia a un potencial en el que no existe ningún proceso, a partir de este valor se barre el potencial a una velocidad constante hasta llegar a un potencial determinado y finalmente se regresa en la dirección contraria hasta el potencial final que puede o no coincidir con el inicial.

Durante el barrido el potencial alcanza el valor característico del proceso de oxidación o reducción (E°) y una corriente anódica o catódica comienza a incrementarse hasta la formación de un pico. Los picos característicos se deben a la formación de una capa de difusión cercana a la superficie del electrodo. Los parámetros obtenidos de estas medidas son la corriente y el potencial de pico. Con estos parámetros se puede determinar, entre otros, la reversibilidad de un proceso.

Se determinó que el pico existente en las medidas en agua de ambos isómeros corresponde a la oxidación desde Ru (II) a Ru (III). Los valores de los potenciales para el isómero *cis* son: $E_{Ox} = 1,27$ V; $E_{Red} = 0,18$ V; $E_{1/2} = 0,725$ V. Para el isómero *trans* los valores encontrados fueron: $E_{Ox} = 1,09$ V; $E_{Red} = 0,32$ V; $E_{1/2} = 0,705$ V. Se trata por tanto de procesos redox cuasi-reversibles ($\Delta E_{cis} = 1,09$ V; $\Delta E_{trans} = 0,67$ V) y por lo tanto no sería totalmente irreversible ya que no se observaría el pico correspondiente al proceso inverso. La relativa facilidad de oxidación de este tipo de complejos se debe a que el átomo de rutenio, como explicamos con anterioridad, cede parte de densidad electrónica a uno de los ligandos bpy por lo que parcialmente se trata de un estado d^5 .^{21a}

En cuanto al análisis de estos datos al realizar la comparación de ambos isómeros (Figura 46) el isómero *cis* presenta un valor de potencial medio superior al isómero *trans*, por lo tanto se necesitara un mayor voltaje para su oxidación como cabía esperar debido a la mayor estabilización del orbital HOMO de este isómero.

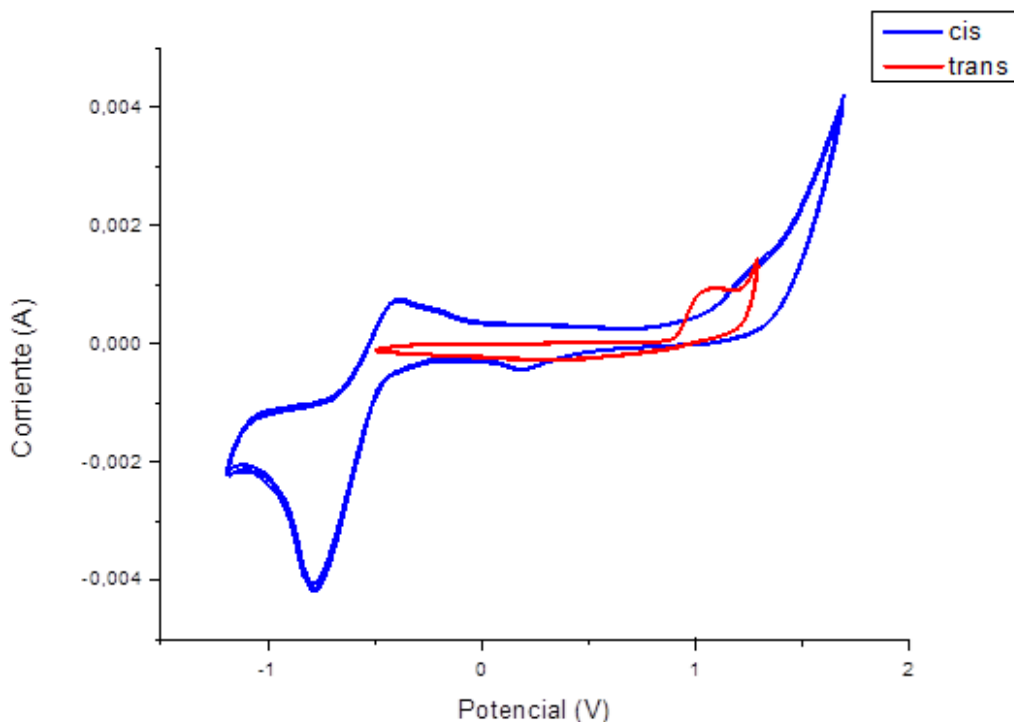


Figura 46. Voltametría cíclica en agua de los compuestos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$ y $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{PF}_6)_2$.

Con objeto de determinar el efecto del disolvente, se determinó el voltamperograma de ambos isómeros en DMF (Figura 47). El número de ondas redox que se observan en ambos complejos serían 3 mientras que habría un proceso irreversible de oxidación.

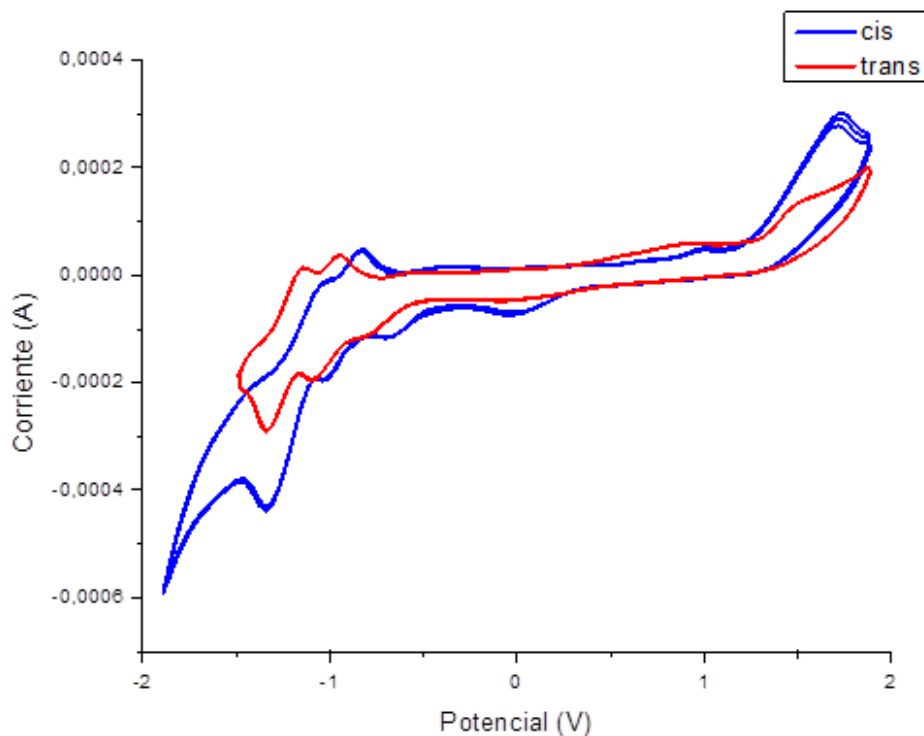


Figura 47. Voltametría cíclica en DMF de los compuestos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{Cl})_2$ y $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PTA})_2](\text{PF}_6)_2$.

En función de los datos bibliográficos para compuestos similares se asignó que los dos primeros picos que se observan en la zona de potencial negativo se deben a la reducción de los dos ligandos bpy presentes en los complejos²⁸. Un electrón se introduce en el orbital menos energético y no ocupado de estos ligandos (Orbital π^*) que es fácilmente intercambiado electrónicamente. En este tipo de complejos se puede esperar que la primera reducción afecte al ligando bpy que tiene el orbital molecular desocupado más estable (LUMO) y posteriormente al otro.²⁹

La primera de estas reducciones es reversible en ambos isómeros ($\Delta E_{cis} = 0,04$ V; $\Delta E_{trans} = 0,04$ V) presentando potenciales para el isómero *cis* de: $E_{Ox} = -1,00$ V; $E_{Red} = -1,04$ V y $E_{1/2} = -1,02$ V. Mientras para el isómero *trans* son: $E_{Ox} = -1,10$ V; $E_{Red} = -1,14$ V; $E_{1/2} = -1,12$ V.

La segunda reducción del segundo ligando bpy es cuasi-reversible, con potenciales para el isómero *cis* de $E_{Ox} = -0,69$ V, $E_{Red} = -0,82$ V y $E_{1/2} = -0,75$ V; Y para el *trans* de: $E_{Ox} = -0,79$ V, $E_{Red} = -0,94$ V y $E_{1/2} = -0,86$ V.

Los restantes dos picos, que se localizan en la zona de potencial positivo, se asignan a oxidaciones del centro metálico. En este caso se supone que se producen dos oxidaciones consecutivas desde Ru (II) a Ru (III) y de Ru (III) a Ru (IV). Una de estas oxidaciones es cuasi-reversible y la otra es irreversible. Como hipótesis se plantea que la oxidación irreversible sea la segunda aunque esto es poco frecuente y necesitaría realizar una serie de estudios adicionales para su comprobación. Los potenciales obtenidos para la primera oxidación son, en el caso el isómero *cis*: $E_{Ox} = 1,00$ V; $E_{Red} = -0,01$ V; $E_{1/2} = 0,50$ V; Para el isómero *trans*: $E_{Ox} = 0,92$ V; $E_{Red} = -0,08$ V y $E_{1/2} = 0,42$ V. Por último, los potenciales encontrados para la oxidación a mayor potencial son: para el isómero *cis* $E_{Ox} = 1,72$ V y para el isómero *trans* $E_{Ox} = 1,53$ V.

Cuando se comparan los potenciales obtenidos para ambos compuestos en DMF, al igual que en el caso de las medidas en agua, el isómero *cis* presenta potenciales de oxidación superiores a los del isómero *trans* por la misma razón en la que se justificó los potenciales encontrados en agua explicada en el caso anterior.

En cuanto a los potenciales de reducción de ambos isómeros el isómero *cis* presenta una onda de reducción menos negativa que el isómero *trans*. Esto puede deberse a que los ligandos y el metal a que en el isómero *cis* presentan un mayor solapamiento de sus orbitales π^* . Por lo tanto el complejo resultante se caracteriza por un orbital HOMO más estable que para el complejo *trans*, dando lugar a potenciales de reducción menos negativos.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

- Se han sintetizado los complejos *cis*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂]Cl₂ y *trans*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂.
- Se han medido las propiedades fotoquímicas y electroquímicas de compuestos *cis*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂]Cl₂ y *trans*-[Ru(bpy)₂(PTA)₂](PF₆)₂ en disolución acuosa y electroquímicas en DMF.
- Se ha determinado que a igual composición el isómero *cis* presenta una luminiscencia mayor que el isómero *trans*.
- Se han obtenido las condiciones de pH y temperatura óptimas para la emisión de fluorescencia para ambos isómeros.
- Se han interpretado los datos, indicando que ambos son candidatos como colorantes para su uso en células de Grätzel.

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFIA

1. Clavier, H.; Grela, K.; Kirschning, A.; Mauduit, M.; Nolan, S. P., Sustainable concepts in olefin metathesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (36), 6786-6801.
2. Anastas, P.; Eghbali, N., Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (1), 301-312.
3. Li, C.-J.; Chen, L., Organic chemistry in water. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35* (1), 68-82.
4. Kovács, G.; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I., Theoretical Mechanistic Study of Rhodium(I) Phosphine-Catalyzed H/D Exchange Processes in Aqueous Solutions. *Organometallics* **2005**, *24* (13), 3059-3065.
5. Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85* (22), 3533-3539.
6. Heredia, J. G. In *Catálisis homogénea en medios acuosos: Un reto de la Química Organometálica moderna*, Anales de la Real Sociedad Española de Química, Real Sociedad Española de Química: 2007; pp 5-12.
7. Phillips, A. D.; Gonsalvi, L.; Romerosa, A.; Vizza, F.; Peruzzini, M., Coordination chemistry of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA): Transition metal complexes and related catalytic, medicinal and photoluminescent applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* (11-12), 955-993.
8. Mena-Cruz, A.; Lorenzo-Luis, P.; Romerosa, A.; Saoud, M.; Serrano-Ruiz, M., Synthesis of the Water Soluble Ligands dmPTA and dmoPTA and the Complex [RuClCp(HdmoPTA)(PPh₃)](OSO₂CF₃) (dmPTA = N,N'-Dimethyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, dmoPTA = 3,7-Dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane, HdmoPTA = 3,7-H-3,7-Dimethyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane). *Inorganic Chemistry* **2007**, *46* (15), 6120-6128.
9. Lorenzo-Luis, P.; Romerosa, A.; Serrano-Ruiz, M., Catalytic Isomerization of Allylic Alcohols in Water. *ACS Catalysis* **2012**, *2* (6), 1079-1086.
10. (a) Ríos-Luci, C.; León, L. G.; Mena-Cruz, A.; Pérez-Roth, E.; Lorenzo-Luis, P.; Romerosa, A.; Padrón, J. M., Antiproliferative activity of dmoPTA-Ru(II) complexes against human solid tumor cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2011**, *21* (15), 4568-4571; (b) Romerosa, A.; Campos-Malpartida, T.; Lidrissi, C.; Saoud, M.; Serrano-Ruiz, M.; Peruzzini, M.; Garrido-Cárdenas, J. A.; García-Maroto, F., Synthesis, Characterization, and DNA Binding of New Water-Soluble Cyclopentadienyl Ruthenium(II) Complexes Incorporating Phosphines. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45* (3), 1289-1298.
11. Fleischauer, P. D.; Fleischauer, P., Photoluminescence of transition metal coordination compounds. *Chemical Reviews* **1970**, *70* (2), 199-230.
12. (a) Demas, J. N.; DeGraff, B. A., Design and Applications of Highly Luminescent Transition Metal Complexes. *Analytical Chemistry* **1991**, *63* (17), 829A-837A; (b) Vinogradov, S. A.; Wilson, D. F., Metallotetrabenzoporphyrins. New phosphorescent probes for oxygen measurements. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1995**, (1), 103-111; (c) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Applied Physics Letters* **1999**, *75* (1), 4-6.
13. Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V., Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. In

- Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Balzani, V.; Campagna, S., Eds. Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 280, pp 117-214.
14. Verma, S.; Kar, P.; Das, A.; Ghosh, H. N., Photophysical properties of ligand localized excited state in ruthenium(ii) polypyridyl complexes: a combined effect of electron donor-acceptor ligand. *Dalton Transactions* **2011**, 40 (38), 9765-9773.
 15. (a) O'Regan, B.; Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737-740; (b) Grätzel, M., Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, 414 (6861), 338-344; (c) Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 4 (2), 145-153.
 16. Grätzel, M., Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44 (20), 6841-6851.
 17. Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G., Photochemical reactions in organized monolayer assemblies. 6. Preparation and photochemical reactivity of surfactant ruthenium(II) complexes in monolayer assemblies and at water-solid interfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99 (15), 4947-4954.
 18. Cruz, A. J.; Kirgan, R.; Siam, K.; Heiland, P.; Rillema, D. P., Photochemical and photophysical properties of ruthenium(II) bis-bipyridine bis-nitrile complexes: Photolability. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, 363 (11), 2496-2505.
 19. Daigle, D. J.; Pepperman, A. B.; Vail, S. L., Synthesis of a monophosphorus analog of hexamethylenetetramine. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1974**, 11 (3), 407-408.
 20. Dobson, J. C.; Meyer, T. J., Redox properties and ligand loss chemistry in aqua/hydroxo/oxo complexes derived from cis- and trans-[(bpy)₂RuII(OH)₂]₂⁺. *Inorganic Chemistry* **1988**, 27 (19), 3283-3291.
 21. (a) Kalyanasundaram, K., Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues. *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, 46 (0), 159-244; (b) Litke, S. V.; Ershov, A. Y.; Meyer, T. J., Deactivation pathways for metal-to-ligand charge-transfer excited states of ruthenium polypyridyl complexes with triphenylphosphine as a ligand. *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115 (50), 14235-14242.
 22. Nakamura, G.; Okamura, M.; Yoshida, M.; Suzuki, T.; Takagi, H. D.; Kondo, M.; Masaoka, S., Electrochemical Behavior of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with a Single Labile Ligand. *Inorganic Chemistry* **2014**, 53 (14), 7214-7226.
 23. Reichenbacher, M.; Popp, J., *Challenges in molecular structure determination*. Springer: 2012.
 24. de Carvalho, I. M. M.; Diógenes, I. C.; Moreira, Í. d. S.; Gehlen, M. H., Effect of the pH in the luminescence of ruthenium tris-bipyridine derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, 171 (2), 107-112.
 25. Dixon, I. M.; Lebon, E.; Sutra, P.; Igau, A., Luminescent ruthenium-polypyridine complexes & phosphorus ligands: anything but a simple story. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (6), 1621-1634.
 26. (a) Sauer, M.; Hofkens, J.; Enderlein, J., Basic Principles of Fluorescence Spectroscopy. In *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2011; pp 1-30; (b) Powell, A. L., The fundamentals of fluorescence. *Journal of Chemical Education* **1947**, 24 (9), 423.



27. Van Houten, J.; Watts, R. J., Temperature dependence of the photophysical and photochemical properties of the tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ion in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98 (16), 4853-4858.
28. Tokel-Takvoryan, N. E.; Hemingway, R. E.; Bard, A. J., Electrogenerated chemiluminescence. XIII. Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence studies of ruthenium chelates. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95 (20), 6582-6589.
29. Ghosh, B. K.; Chakravorty, A., Electrochemical studies of ruthenium compounds part I. Ligand oxidation levels. *Coordination Chemistry Reviews* **1989**, 95 (2), 239-294.