

## **CAPÍTOL 2: *Fotoquímica***

---



## 2.1.- INTRODUCCIÓ

### 2.1.1.- INTRODUCCIÓ GENERAL I CONCEPTES BÀSICS

La vida a la Terra depèn directament i indirectament de la influència que la llum té en els processos químics. Així, l'energia del sol promou processos que permeten la continuïtat de l'existència de la vida i l'evolució en el planeta.

Es pot afirmar doncs, que el procés de la fotosíntesi en les plantes és l'exemple més obvi de procés químic produït per la llum i important per al desenvolupament de les formes de vida <sup>1</sup>.

Altres processos diferents a la fotosíntesi demostren igualment el paper essencial que la fotoquímica té en aquest planeta. Destaquen el *fototropisme* (orientació de les plantes en la direcció de la llum), la *fototaxi* (deslocalització d'algunes fotobactèries com a resposta a l'estímul de la llum), la *visió* (procés que resulta de l'estímul de molts impulsos nerviosos per part de reaccions fotoquímiques que es donen a la retina en cèl·lules específiques), i processos de control de l'ozó a l'estratosfera, en el mar o en el sòl <sup>2</sup>. Tots aquests processos fan que es pugui considerar que la fotoquímica és un nexa entre les àrees de la química, la física i la biologia.

Els processos químics que produeixen llum són exemples de processos fotoquímics. Molts dels exemples importants d'aquest camp s'engloben dins del que s'anomena **luminiscència** on la llum s'emet des d'espècies químiques que l'han absorbida prèviament. Es pot definir aquest terme com l'emissió de radiació que correspon a la pèrdua radiativa de l'energia d'excitació <sup>1</sup>.

Durant els últims 30 anys aproximadament s'observa un marcat creixement de l'aplicació de la luminiscència en les diferents àrees de la ciència.

Les primeres observacions de caràcter científic daten de 1772, any en què Scheele dugué a terme un estudi de l'efecte de la llum sobre el clorur de plata. Gràcies a aquest estudi, cap al 1830 sorgeix la fotografia <sup>3</sup>.

Destaquen molts personatges importants en aquest camp de la ciència. Cal anomenar Grotthus, Draper, Ciamician i molts d'altres que han permès que aquesta tècnica vagi evolucionant i millorant amb els recursos i avenços científics i tecnològics que han anat sorgint al llarg de la història.

Cal dir que són moltes les aplicacions que té la fotoquímica avui dia: des del camp de la fotografia (ja comentat), passant pel fotocromisme, emmagatzematge d'energia solar, reaccions químiques de síntesi mitjançant la llum, làsers, fabricació de retoladors fluorescents, i fins i tot, aplicacions en medicina (en desinfecció, esterilització, fotoquimioteràpia, etc) <sup>1</sup>.

La luminiscència es pot dividir formalment en dues categories: fluorescència i fosforescència, depenent de la natura del seu estat excitat. Si l'estat excitat és singlet, l'electró situat en l'orbital excitat es troba aparellat, és a dir, té un *spin* oposat a l'electró situat en l'estat fonamental. Per tant, el retorn a l'estat fonamental està permès per les regles de selecció d'*spin* i té lloc ràpidament mitjançant l'emissió d'un fotó. S'està parlant en aquest cas de la **fluorescència**.

La fluorescència té lloc típicament en molècules aromàtiques. A mode d'exemple es pot dir que un fluoròfor força conegut (del qual es va enregistrar el primer espectre d'emissió) és la quinina, que es troba a l'aigua tònica. Aquesta substància va ser la responsable d'estimular el desenvolupament dels primers espectrofluorímetres, que van aparèixer en la dècada de 1950.

Molts altres fluoròfors es troben actualment en la nostra vida diària. Per exemple, la brillantor verda o taronja que s'observa algunes vegades en substàncies anticongelants es deu a certes quantitats de traces de fluoresceïna o rodamina, respectivament. Un altre exemple són els hidrocarburs aromàtics com l'antracè i el perilè, que també són fluorescents. L'emissió que produeixen s'usa per a la monitorització mediambiental de la pol·lució produïda pel petroli <sup>4</sup>.

Els espectres de fluorescència, es presenten generalment com espectres d'emissió. Aquests són una representació de la intensitat de fluorescència *versus* la longitud d'ona expressada en nanòmetres (nm) o números d'ona (cm<sup>-1</sup>). S'obtenen mesurant la intensitat

d'emissió en funció de la longitud d'ona (o números d'ona) excitant en una longitud d'ona fixada.

La **fosforescència** és l'emissió de llum des d'un estat excitat de tipus triplet. En aquest cas l'electró situat en l'estat excitat té la mateixa orientació de *spin* que el que es troba situat en l'estat fonamental. D'aquesta manera les transicions fins a l'estat fonamental estan prohibides i, per tant, la seva velocitat d'emissió serà menor.

Exemples de substàncies fosforescents que es poden trobar a la vida diària són les joguines que brillen en la foscor després d'haver estat exposades a la llum.

La fosforescència no se sol observar en solucions a temperatura ambient. Això es deu al fet que existeixen molts processos de desactivació que competeixen amb l'emissió, com poden ser els decaïments no radiatius i els processos de *quenching*. Per tal d'observar la fosforescència, cal reduir al màxim aquests processos de desactivació. És important, a més, fer les experiències amb dissolvents molt purs, per tal d'observar la fosforescència de la mostra estudiada i no de les impureses que hi puguin ser presents<sup>1</sup>. També cal estar segurs que ni el dissolvent emprat, ni les impureses desactivin l'estat triplet que produeix l'emissió.

És força comú que la fosforescència provingui d'un procés d'*intersystem crossing* des de  $S_1$  (estat excitat mitjançant absorció de la llum) fins a l'estat triplet  $T_1$ , que sol ser de menor energia. Per tant, l'emissió resultant s'observarà a longituds d'ona més grans que les emissions corresponents a una transició  $S_1 \rightarrow S_0$ .

Les molècules que contenen àtoms pesants són freqüentment fosforescents, ja que aquests faciliten el procés d'*intersystem crossing*, i per tant, afavoreixen l'emissió per fosforescència.

Cal destacar que, en molts casos, la diferència entre fluorescència i fosforescència no és sempre clara. Els complexos formats per metalls de transició que contenen un o més lligands orgànics poden tenir estats que siguin mescla entre singlets i triplets. Aquests compostos es consideren com un pont entre els dos fenòmens que constitueixen la luminiscència<sup>4</sup>.

El temps de vida i el rendiment quàntic són probablement dues de les principals característiques que defineixen les espècies luminiscent. El **temps de vida** d'una espècie luminiscent ( $\tau$ ) és el temps promig que transcorre entre l'excitació d'un electró i el retorn al seu estat fonamental <sup>4</sup>. També es pot definir com el temps en què la intensitat d'emissió disminueix en 1/e el seu valor inicial immediatament després d'aturar la radiació d'excitació <sup>1</sup>.

El temps de vida per a espècies fluorescents sol ser proper a 10 ns, mentre que el d'espècies fosforescents és molt més gran, ja que es correspon a una transició  $T_1 \rightarrow S_0$  (transició prohibida), i generalment és de mil·lisegons a segons.

El **rendiment quàntic**, es pot definir com el nombre de fotons emesos enfront del de fotons absorbits. Així, les substàncies que tenen rendiments quàntics més grans (propers a 1) seran molt més luminiscent.

D'altra banda, cal fer esment dels **diagrames de Jablonski**. Aquests diagrames reben el nom del professor Alexander Jablonski, considerat el pare de l'espectroscòpia de fluorescència. Se solen usar per tal de representar els processos que tenen lloc entre l'absorció i l'emissió de la llum. Existeixen en una gran varietat de formes per tal d'il·lustrar diferents processos moleculars que poden tenir lloc en els estats excitats <sup>4</sup>.

Es mostra a la Figura 2.1 un exemple d'aquests diagrames en un dels seus modes més senzills.

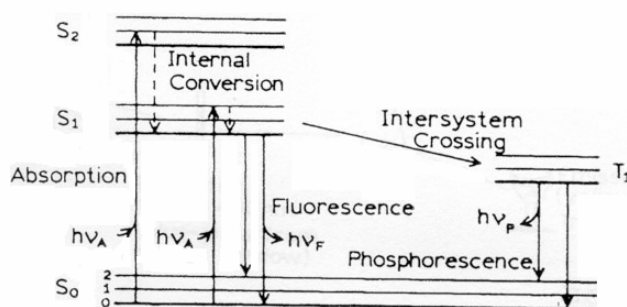


Figura 2.1.- Diagrama de Jablonski en una versió senzilla.

L'estat fonamental i el primer i segon estats electrònics excitats es representen com a  $S_0$ ,  $S_1$  i  $S_2$  respectivament. En cadascun d'aquests nivells electrònics d'energia, poden existir diferents nivells vibracionals, que s'anomenarien 0, 1, 2, ...

En aquest diagrama s'han exclòs interaccions com són el *quenching*, la transferència d'energia i les interaccions del dissolvent, per tal que quedi més clar. Les transicions entre estats es troben representades per línies verticals.

L'absorció té lloc típicament des dels estats vibracionals de menor energia. A més, cal dir que la diferència d'energia entre els estats  $S_0$  i  $S_1$  és prou gran com per no produir-se una transició tèrmica cap al primer estat excitat. Per aquesta raó s'usa llum i no calor per tal d'induir la luminiscència.

Després de l'absorció de la llum poden tenir lloc diferents processos. El fluoròfor s'excita a diferents nivells vibracionals d'energia superior dels estats  $S_1$  o  $S_2$ . En general, té lloc una relaxació fins al nivell vibracional més baix de  $S_1$  (procés de conversió interna) i es produeix posteriorment el procés d'emissió.

D'altra banda, cal dir que les molècules que es troben en l'estat  $S_1$  poden experimentar una conversió d'*spin* (anomenada *intersystem crossing*) cap al primer estat excitat de tipus triplet,  $T_1$ . En aquest cas, el procés d'emissió que es produiria és l'anomenat fosforescència, tal i com ja s'ha comentat anteriorment.

Si s'observa el diagrama de Jablonski (Figura 2.1), es pot veure com l'energia del procés d'emissió és menor a la corresponent al procés d'absorció. Aquesta pèrdua d'energia entre excitació i emissió, es tradueix en un desplaçament de la banda obtinguda en l'espectre d'emissió cap a longituds d'ona més grans que en l'espectre d'absorció. Aquest desplaçament és el que es coneix com a **Stokes shift o desviament d'Stokes** (procés observat per primer cop per G. G. Stokes el 1852) <sup>4</sup>.

Per últim, és important definir el terme: **quenching de fluorescència**. Aquest procés, es defineix com la disminució de la intensitat de fluorescència d'un compost a causa d'una gran varietat de processos diferents. Per exemple, el *quenching* per col·lisió, es produeix quan l'estat excitat del fluoròfor es desactiva amb el contacte d'alguna altra molècula que es trobi en la solució (que s'anomena *quencher*). També pot ocórrer que el

fluoròfor formi un complex no fluorescent amb alguna substància que actuï com a *quencher*. A aquest procés se l'anomena *quenching* estàtic, sempre que tingui lloc en l'estat fonamental i no es basi en la difusió ni en col·lisions entre molècules. D'altra banda, també es pot dir que hi ha altres efectes molt més trivials que poden produir un *quenching* de l'emissió, com pot ser l'atenuació de la llum incident pel mateix fluoròfor o per altres espècies absorbents, i també el *quenching* observat entre les mateixes molècules d'una substància luminiscent en enregistrar un espectre d'una mostra amb una concentració massa elevada.

Cal dir que aquests efectes, no els presenten els espectres d'absorció. Aquesta observació ja fou realitzada per Stokes el 1852, i això el va portar a proposar que la fluorescència, es pot usar en la detecció de substàncies orgàniques i representa un punt de partida del que actualment, s'anomenen sensors químics de fluorescència.

### 2.1.2.- SENSORS QUÍMICS DE FLUORESCÈNCIA

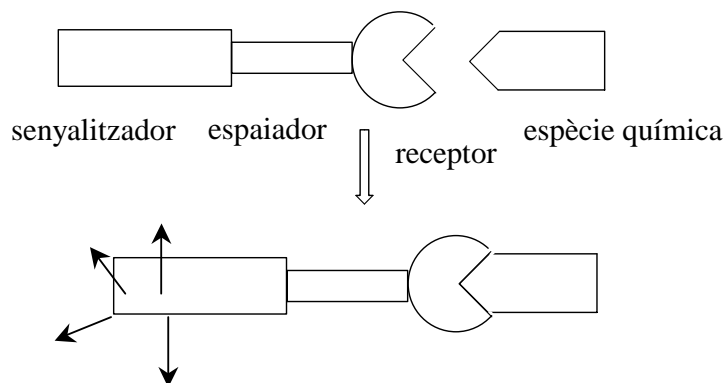
Un **sensor** és un sistema que interacciona amb la matèria o l'energia i dóna, com a resposta, un senyal mesurable<sup>5</sup>. D'aquesta manera, es pot obtenir un cert grau d'informació en funció que tingui lloc o no un determinat esdeveniment.

En funció de la natura del senyalitzador, es troben sensors químics, sensors electroquímics, sensors de massa, sensors de calor, sensors òptics, ...<sup>6</sup>.

Un **sensor químic** és un sistema que interacciona reversiblement amb una espècie química com a resposta d'un senyal<sup>5</sup>.

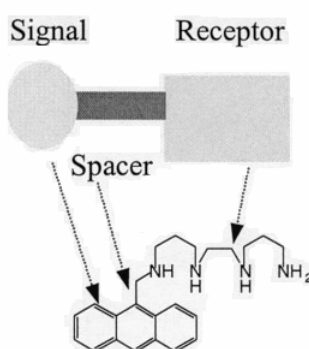
Els sensors químics estan constituïts bàsicament per dues unitats: el *receptor*, que interacciona amb el substracte, i el *senyalitzador* (que informa de la presència o absència del substracte). A més, pot també existir una tercera unitat, l'*espaiador*, que uniria les dues unitats principals. A la Figura 2.2, es mostra un esquema del que pot ser un sensor químic.





**Figura 2.2.-** Esquema d'un sensor químic.

Es pot dir que un sensor químic constitueix una entitat supramolecular quan es coordina amb un substracte. Així, per a una millor detecció les unitats senyalitzadores han de disposar d'unes propietats que siguin fortament afectades en el moment de la formació de l'entitat supramolecular substracte-receptor. La propietat que s'analitza en aquest capítol (d'aquesta tesi) és l'emissió per fluorescència de compostos orgànics formats per una unitat senyalitzadora aromàtica (antracè), un grup espaiador ( $\text{CH}_2$ ) i una unitat receptora constituïda per una cadena poliamínica (Figura 2.3).



**Figura 2.3.-** Esquema dels sensors químics estudiats en aquest capítol.

Aquests compostos són **sensors químics de fluorescència** ja que disposen d'una posició d'unió (receptor), un fluoròfor (senyalitzador) i en alguns casos una altra unitat

(espaiador) que serveixi de lligam entre les dues anteriors. Així, els fluoròfors aquí estudiats són antracens, dels quals prèviament ja se n'han fet altres estudis, que ens serveixen com a base per conèixer algunes de les seves propietats<sup>7-10</sup>.

Amb aquests sistemes, es volen estudiar les causes que poden produir una modificació del senyal de fluorescència. Un dels efectes que pot provocar aquesta modificació o fins i tot una supressió d'aquest senyal, és la transferència fotoinduïda d'un electró. Es troben a la literatura nombrosos exemples de casos similars que descriuen aquest procés en què el sensor estudiat conté el mateix fluoròfor o d'altres, com per exemple naftalè o benzè<sup>7-12</sup>.

Cal destacar els estudis realitzats recentment amb compostos similars que disposen del mateix grup receptor (cadena poliamíniques) en què s'ha demostrat, tal i com ja s'havia observat anteriorment, que les amines actuen com a donadors d'electrons i, en conseqüència, com a supressors de l'emissió de fluorescència<sup>11</sup>.

Aquestes cadenes poliamíniques són espècies constituïdes per àtoms de nitrogen units entre ells per ponts formats per àtoms de carboni i d'hidrogen, bàsicament grups etil i propil. Així, els compostos estudiats són interessants pel fet de posseir grups que actuen com a bons fluoròfors (antracens) i com a bons receptors (cadena poliamíniques), i que ens donaran un dels mecanismes més simples de detecció per fluorescència a través de transferències d'electrons fotoinduïdes.

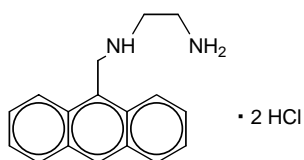
## 2.2.- ESTUDI DE LA TRANSFERÈNCIA ELECTRÒNICA A TRAVÉS DE CADENES POLIAMÍNIQUES QUE CONTENEN UN GRUP ANTRACÈ EN POSICIÓ TERMINAL

Els processos de transferència electrònica tenen un paper molt important en els sistemes biològics, tal i com són la cadena respiratòria i els processos fotosintètics<sup>13-16</sup>. D'aquesta manera, mitjançant diferents etapes de transferència electrònica tèrmica i/o fotoinduïda, es pot produir la transferència d'electrons des d'una unitat donadora a una receptora que estiguin localitzades a distàncies que poden superar la suma dels seus radis de Van der Waals. Un exemple d'això és el procés de transferència electrònica que té lloc en proteïnes, que es produeix a distàncies compreses entre 10 i 30 Å. Molts altres exemples d'aquest tipus es troben descrits a la bibliografia<sup>13</sup>.

Seguint aquests exemples, s'ha fet un estudi amb una família de compostos formats per diferents cadenes poliamíniques, que contenen un antracè en posició terminal. Aquest estudi, ens permetrà trobar un model de transferència electrònica comparable amb els processos biològics anomenats anteriorment.

Per tal de dur a terme aquest objectiu, s'han dut a terme valoracions dels compostos entre pH = 1 i 12 i, aplicant una sèrie d'equacions i representacions gràfiques que es comentaran a continuació, s'han obtingut paràmetres que ens verifiquen que aquests compostos es poden considerar models biològics.

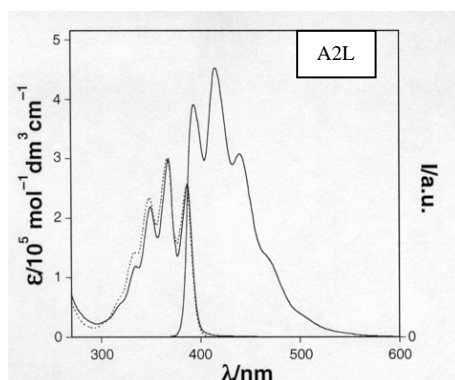
### 2.2.1.- VALORACIÓ DEL COMPOST A2L:



La valoració d'aquest compost des de pH = 1 a pH = 12 amb variacions de 0,4 unitats aproximadament, es va seguir mitjançant espectres d'absorció i d'emissió en

cadascun dels valors de pH. Primerament, però, es va verificar la puresa del compost fent també l'espectre d'excitació corresponent.

A la Figura 2.4, es mostren els espectres d'absorció, emissió i excitació del compost A2L.



**Figura 2.4.-** Espectres d'absorció (—), excitació (.....) (esquerra) i emissió (dreta) obtinguts per al compost estudiat.

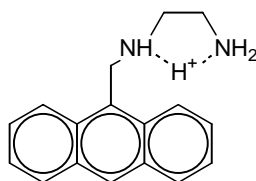
Els espectres d'absorció, pràcticament no varien amb el diferent grau de protonació de la unitat receptora i la seva forma és igual a la de l'antracè. Es va observar tan sols que els màxims d'absorció disminueixen lleugerament, però aquest canvi, es va atribuir a efectes de dilució pel fet d'estar afegint diferents quantitats de base consecutivament. D'aquesta manera, es pot dir que les bandes trobades en aquest espectre es deuen a transicions  $\pi$ - $\pi^*$  de l'antracè.

D'altra banda, a partir dels diferents espectres d'emissió obtinguts, s'observa que a mesura que s'augmenta el valor de pH, es produeix una disminució de la intensitat d'emissió del compost<sup>7-8, 17</sup>. Això es deu al fet que a pH = 1, tots els nitrògens de la cadena poliamínica estan protonats. En augmentar el valor de pH, s'observa un *quenching* en l'emissió del grup fluoròfor.

Aquest efecte *quenching* es deu al procés de transferència electrònica intramolecular que té lloc entre el parell d'electrons no enllaçants del nitrogen de l'amina desprotonada i el fluoròfor excitat<sup>11, 18-21</sup>.

Tenint en compte que es parteix de l'espècie totalment protonada, es pot dir que, en fer la valoració, el primer nitrogen que se sol desprotonar és el central si el nombre d'aquests és senar. En el cas que el nombre de nitrògens sigui parell, es considera que es desprotona un dels dos protons situats entre els dos nitrògens centrals. Aquest fet s'ha confirmat per RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{13}\text{C}$ <sup>10-11</sup> i es recolza en el mateix comportament observat en espècies similars on el cromòfor és un naftalè o un benzè<sup>7-8, 11, 17, 22</sup>.

D'aquesta manera, en aquest cas que el nombre de grups amina és dos, es considera que en perdre el primer protó, la molècula queda protonada de la manera següent:



Així, la distància de transferència electrònica del parell d'electrons del nitrogen cap a l'antracè, es considera la mitjana entre els dos grups amina i és de 5,16 Å. Cal destacar que les distàncies de transferència electrònica es calculen considerant la distància que separa el grup  $\text{CH}_2$  (que actua com a espaiador) unit al C(9) de l'antracè, del nitrogen no protonat més proper a la cadena poliamínica. A partir d'aquest nitrogen, es considera que s'inicia el procés de transferència electrònica que produeix el *quenching* estudiat i de la mateixa manera, es troba un valor de la constant de velocitat de *quenching* per a cada distància considerada.

En seguir augmentant el pH, es considera que el parell d'electrons que es transfereix és el de l'amina més propera a l'antracè des d'una distància de 2,95 Å.

Amb aquestes dades es procedeix a aplicar l'equació d'Stern-Volmer adaptada per a processos intramoleculars:

$$I_0/I = 1 + K_q \times \tau_0$$

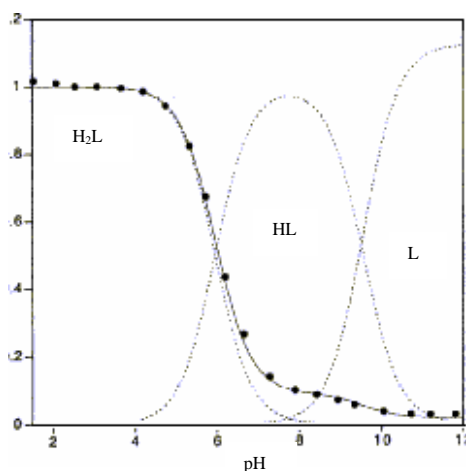
on  $I_0$  és la intensitat d'emissió inicial;  $I$ , la intensitat d'emissió de l'espècie menys protonada;  $K_q$  és la constant de velocitat de transferència electrònica i  $\tau_0$  és el temps de

vida de l'espècie excitada totalment protonada. Sabent que  $\tau_0 = 12$  ns (en solucions airejades)<sup>31</sup>, ja que és el temps de vida de l'antracè, i que el valor de  $I/I_0$  s'obté dels valors experimentals, es pot trobar el valor de la constant de velocitat de transferència electrònica.

En aquest cas, per a la primera desprotonació, el valor de  $K_q$  trobada ha estat de  $8,8 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>. Amb la intensitat de la segona desprotonació, s'ha trobat el valor de  $K_q + K_q'$ . Així, com el valor de  $K_q$  era conegut, s'ha pogut saber que el valor de  $K_q' = 4,8 \times 10^9$  s<sup>-1</sup>.

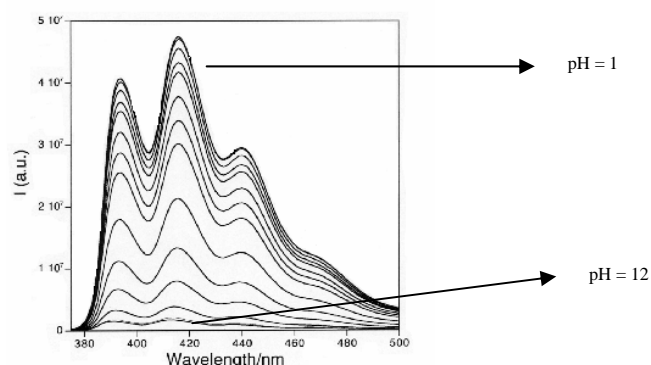
Per a tots els casos que s'expliquen, es van representar gràficament les fraccions molars del compost en funció del pH. Els valors de la intensitat d'emissió es van normalitzar de manera que la intensitat màxima (pH = 1) fos igual a 1.

Així, es va representar a la mateixa gràfica la intensitat d'emissió en funció del pH i es va fer un *fitting* que es va ajustar al màxim als valors experimentals. La gràfica obtinguda per a aquest compost es mostra a la Figura 2.5:



**Figura 2.5.-** Representació gràfica de les fraccions molars de les diferents espècies per al compost A2L i les intensitats d'emissió *versus* el pH.

A mode d'exemple per a aquest primer cas, es mostra com són els espectres d'emissió enregistrats i la seva variació en augmentar el pH (Figura 2.6):



**Figura 2.6.-** Variació de la intensitat d'emissió del compost en augmentar el pH.

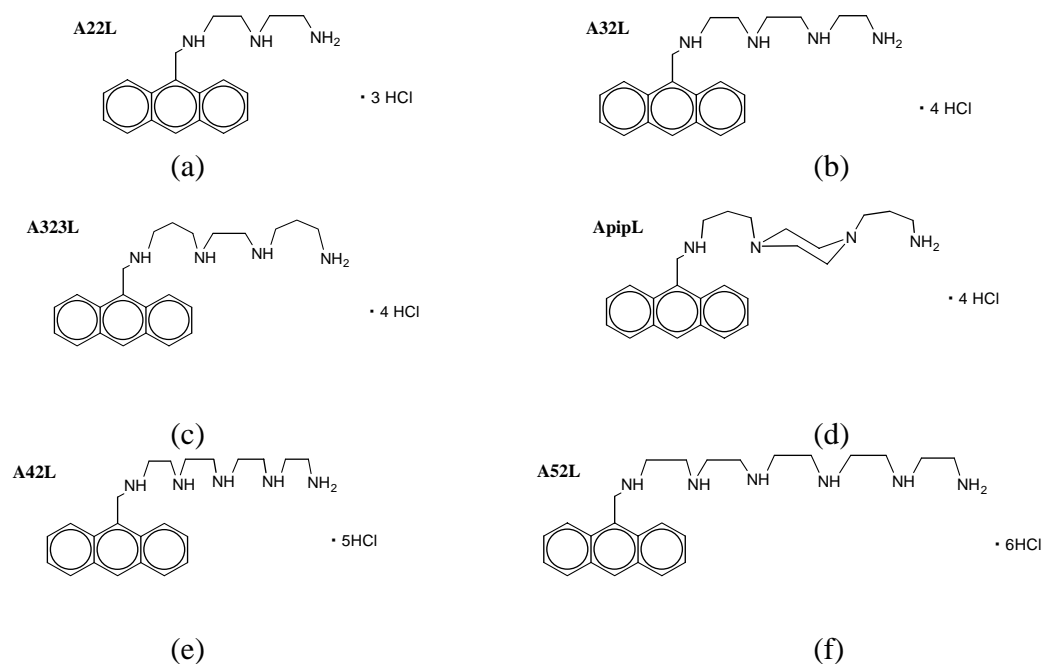
S'observa que en augmentar el pH, disminueix la intensitat d'emissió del compost, fins a anul·lar-se pràcticament, en arribar a pH = 12 a causa del *quenching* produït pels parells d'electrons lliures dels nitrògens de les amines, tal i com ja s'ha comentat anteriorment.

També cal destacar la forma característica de l'espectre d'emissió dels antracens, que tradicionalment es diu que és similar als cinc dits d'una mà.

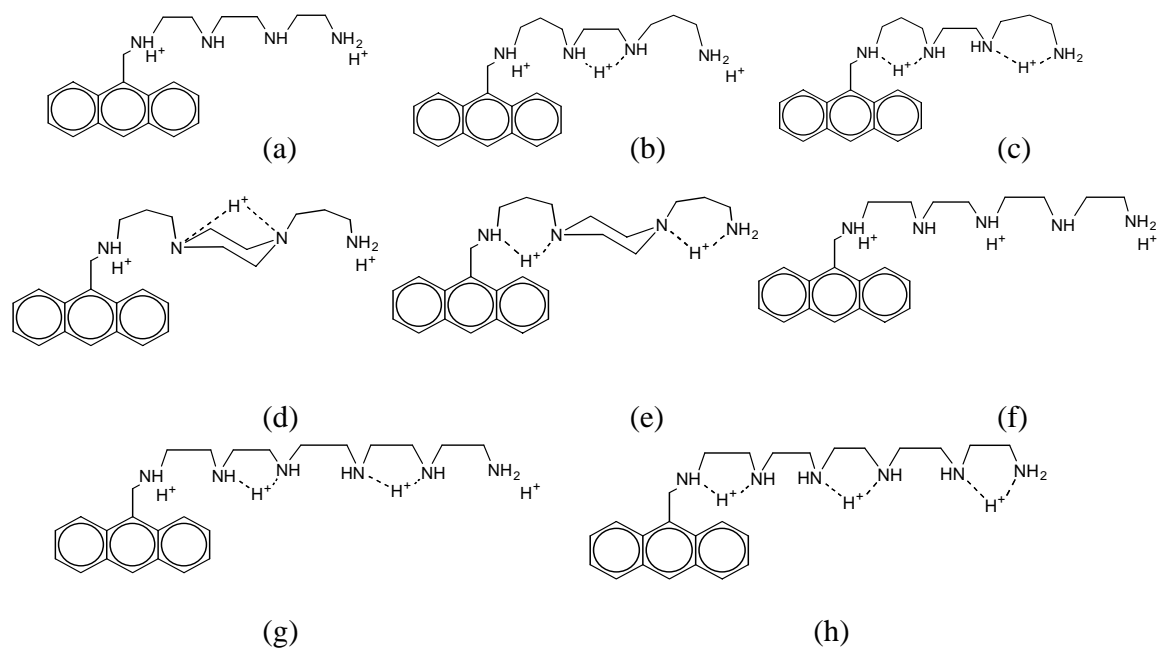
### 2.2.2.- RESULTATS OBTINGUTS AMB LA RESTA DELS LLIGANDS

El procediment descrit detalladament per al compost A2L es va seguir de la mateixa manera per a la resta dels lligands. A mode d'aclariment s'inclouen a la Figura 2.7 els lligands estudiats, a la Figura 2.8 es mostren els esquemes de desprotonació d'algunes de les diferents espècies obtingudes i a la Figura 2.9, els gràfics de fraccions molars i intensitat *versus* pH per a cadascun dels lligands estudiats. A continuació, a la Taula 2.1 es recullen els valors de les constants de velocitat de *quenching* (mitjançant transferència electrònica) obtingudes per a cadascun dels lligands en les primeres desprotonacions.

És important remarcar el fet que en aplicar l'equació d'Stern-Volmer, la constant de velocitat de *quenching* trobada és la global per a tot el procés de transferència electrònica del lligand. Així, en el cas que hi hagi més d'un nitrogen desprotonat i, per tant, la transferència electrònica es produeixi des de més d'un punt, el valor de la constant trobat serà la suma de les constants de velocitat de *quenching* per a cada procés considerat individualment.



**Figura 2.7.-** Lligands emprats en les valoracions i determinacions de les  $K_q$ .



**Figura 2.8.-** Esquema de les principals desprotonacions dels lligands estudiats.



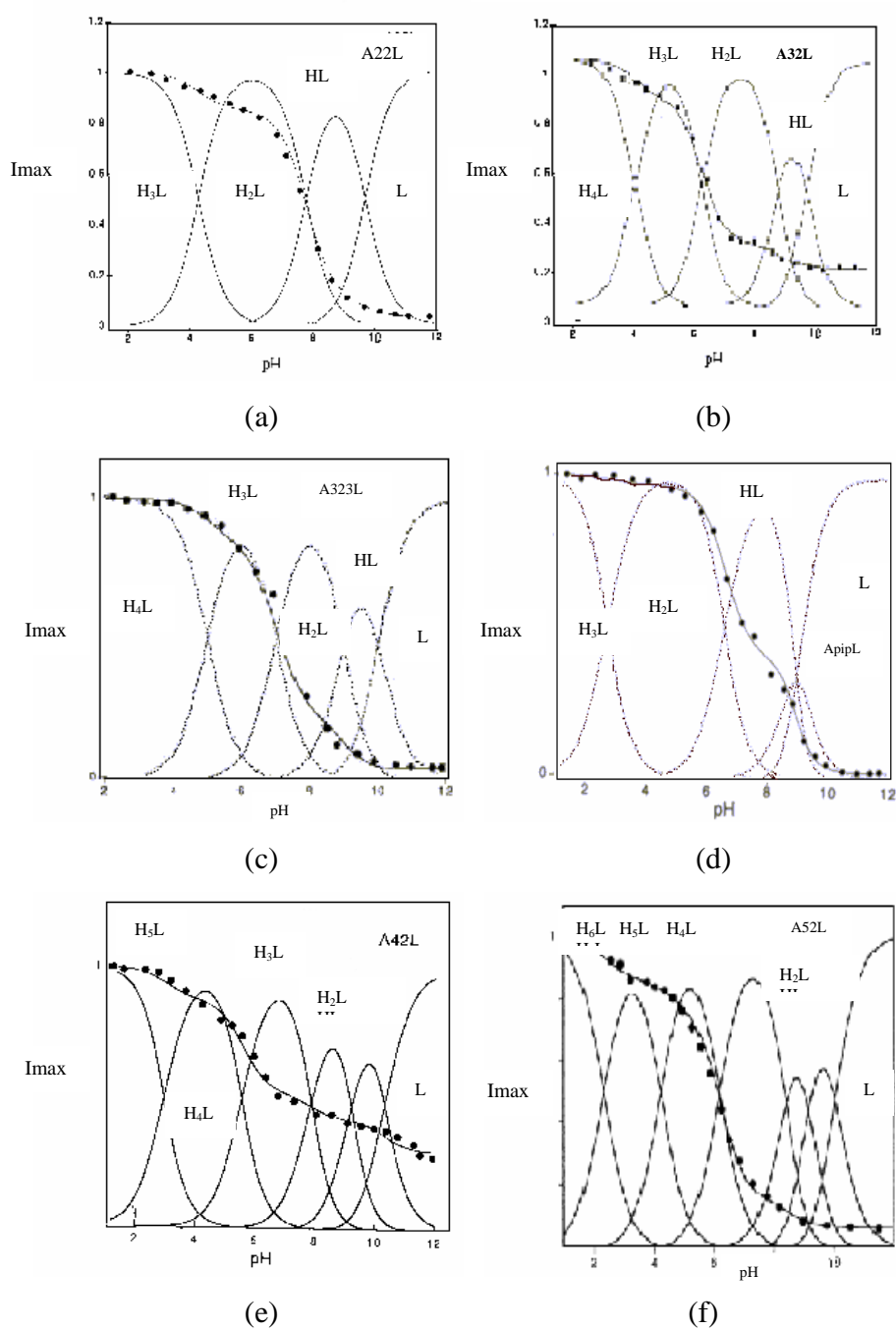


Figura 2.9.- Representacions de les relacions molars i intensitats *versus* pH.

Lligand	1a. desprotonació	$d_1$	$K_q$ ( $s^{-1}$ )	2a. desprotonació	$d_2$	$K_q'$ ( $s^{-1}$ )	3a. desprotonació	$K_q''$ ( $s^{-1}$ )	Gràfic distrib. espècies
A22L	N central	7,38 Å	$1,5 \times 10^7$	N més proper a l'antracè	2,95 Å	$7,7 \times 10^8$			Fig. 9(a)
A32L	H <sup>+</sup> situat entre els 2 N centrals	9,59 Å	$1,5 \times 10^7$	Fig. 8(a)	5,16 Å	$2,3 \times 10^8$			Fig. 9(b)
A323L	Fig. 8(b)	11,1 Å	$1,5 \times 10^7$	Fig. 8(c)	5,93 Å	$3,3 \times 10^8$			Fig. 9(c)
ApipL	Fig. 8(d)	11,1 Å	$2,7 \times 10^6$	Fig. 8(e)	5,93 Å	$1,3 \times 10^8$			Fig. 9(d)
A42L	N central	11,8 Å	$1,2 \times 10^7$	Fig. 8(f)	7,34 Å	$6,8 \times 10^7$			Fig. 9(e)
A52L	H <sup>+</sup> situat entre els 2 N centrals	14,0 Å	$0,9 \times 10^7$	Fig. 8(g)	9,59 Å	$1,2 \times 10^7$	Fig. 8(h)	$4,8 \times 10^8$ ( $d_3 = 5,93$ Å)	Fig. 9(f)

**Taula 2.1.-** Valors obtinguts per a les diferents distàncies i constants de transferència electrònica dels lligands estudiats.

$d_1$ : distància de transferència electrònica en la primera desprotonació

$d_2$ : distància de transferència electrònica en la segona desprotonació

$d_3$ : distància de transferència electrònica en la tercera desprotonació

$K_q$ : constant de velocitat de *quenching* en l'espècie monodesprotonada

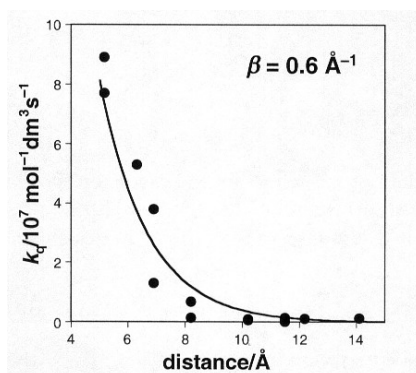
$K_q'$ : constant de velocitat de *quenching* en la segona desprotonació

$K_q''$ : constant de velocitat de *quenching* en la tercera desprotonació

### 2.2.3.- ESTUDI DELS LLIGANDS ESTUDIATS COM A MODELS DE SISTEMES BIOLÒGICS

Per tal de comparar el comportament d'aquests compostos amb el de sistemes biològics i poder afirmar que poden actuar com a models químics d'aquests sistemes, cal fer una representació de la constant de velocitat en funció de la distància de transferència electrònica de tots els compostos. Per als compostos estudiats, aquesta representació és la que es mostra a la Figura 2.10.

S'observa una clara dependència de la  $K_q$  amb la distància i amb el pH, evidenciada per l'efecte *quenching*. Aquesta dependència és exponencial i segueix l'equació  $K_q = K_q(0)\exp(-\beta d)$ .



**Figura 2.10.-** Representació de les constants de velocitat de *quenching* obtingudes amb les dades de les valoracions fluorimètriques en funció de la distància a través dels enllaços entre el cromòfor i el nitrogen desprotonat.

El valor  $\beta$  en aquest cas és de  $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ , valor molt proper al trobat en estudis realitzats recentment amb lligands similars on el grup fluoròfor és un naftalè i el valor de  $\beta = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ ,<sup>11</sup>. Això suggereix que la transferència electrònica en aquests sistemes pot tenir lloc a distàncies més llargues que les esperades per a sistemes alifàtics<sup>13-16, 23-25</sup>. Es pot dir doncs, que la cadena poliamínica sembla ser un pont a través del qual els electrons poden trobar una bona ruta per al seu moviment.

Els valors típics de  $\beta$  trobats són  $0,9^{26}$ ,  $1,01^{25}$ ,  $0,85^{27}$  i  $0,5^{28}$  Å<sup>-1</sup>. Segons Page i col·laboradors, en el cas de transferència electrònica en sistemes biològics de tipus redox, un valor de  $\beta = 0,9$  Å<sup>-1</sup> correspondria a un medi totalment empaquetat, mentre que  $\beta = 2,8$  Å<sup>-1</sup> correspondria a l'espai intersticial en l'estructura de la proteïna fora del seu radi atòmic de Van der Waals<sup>29</sup>. Aquests mateixos autors suggereixen un valor promig de  $\beta = 1,4$  Å<sup>-1</sup> per al procés de transferència electrònica que té lloc a les proteïnes.

Els valors de  $\beta$  presentats en aquest estudi són força baixos i similars als trobats per Michel-Beyerle i col·laboradors, per als factors preexponencials de les constants de velocitat en sistemes anomenats CLDA (*covalently linked donor/acceptor molecules*) on un pirè, que actua com a acceptor d'electrons es troba unit a un grup dimetilanilina, que actua com a donador d'electrons, a través d'un pont que consisteix en dos grups metilens terminals i diferents fragments aromàtics centrals. En el seu cas, el baix valor de  $\beta$  s'atribueix a la presència de grups aromàtics en la unitat pont.

### **2.3.- EFECTE DEL $K_3[Co(CN)_6]$ COM A *QUENCHER***

Els sensors químics de fluorescència poden donar dues possibles respostes en unir-se un substracte a una unitat receptora. D'una banda, es pot produir un augment de la fluorescència (*chelation enhancement of the fluorescence*, CHEF) o, d'altra banda, és possible que es produeixi una disminució de la fluorescència a causa d'un *quenching* (*chelation enhancement of the quenching*, CHEQ).

Les cadenes poliamíniques tenen un interès particular per la seva capacitat ambivalent com a receptors. Això es reflecteix en la seva capacitat de coordinar ions metàl·lics, quan un nombre suficient de grups amina es troben desprotonats, o, d'altra banda, si el nombre dels grups amina protonats és suficientment elevat, es poden coordinar espècies aniòniques<sup>30</sup>.

Com s'ha comentat anteriorment, els nitrògens de les cadenes poliamíniques poden produir *quenching* en l'emissió dels fluoròfors que tinguin units en posició terminal mitjançant un procés de transferència electrònica (des dels parells d'electrons no enllaçants

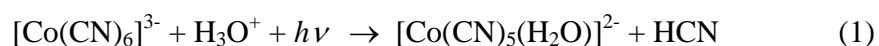
dels nitrògens de les poliamines cap al fluoròfor excitat). En el cas que un substracte, com pot ser  $Zn^{2+}$  o  $H^+$  es coordini a la cadena receptora, els parells d'electrons no enllaçants intervenen en l'enllaç impedit que es doni el procés de transferència electrònica <sup>12</sup>. També pot tenir lloc el procés contrari, és a dir, es pot produir una supressió de la fluorescència mitjançant la unió d'altres metalls <sup>30</sup>, com per exemple el  $Cu^{2+}$ .

El present estudi es basa en l'ús de sensors químics que indiquen les interaccions moleculars amb anions per tal d'estudiar el tipus d'enllaç que té lloc a la segona esfera de coordinació. La força d'enllaç per a la unió d'aquests anions, sembla que és de tipus electrostàtic junt amb la possibilitat de formació d'enllaços d'hidrogen. Cal dir que s'ha parat menys atenció als efectes de solvatació <sup>31</sup>.

Així, aquest estudi és l'efecte de l'addició de diferents quantitats d'una solució de  $K_3[Co(CN)_6]$  sobre una altra solució de cadascun dels lligands estudiats. Cal destacar que l'experiment es du a terme a  $pH = 1$  tant de les solucions del lligand com del  $K_3[Co(CN)_6]$ . D'aquesta manera, tot el lligand es troba en forma protonada per tal de poder interaccionar més fàcilment amb l'anió.

Es va observar que l'addició del complex de cobalt produeix una disminució de la intensitat d'emissió del cromòfor i per tant, es pot dir que aquest complex actua com a *quencher*.

En els estudis aquí realitzats, el grup receptor està dissenyat segons es mostra a la Figura 2.3 (p. 43). Així doncs, tots els lligands emprats contenen una cadena poliamínica protonada unida a la unitat fluorescent, l'antracè, l'emissió del qual es veurà afectada per la unió de l'anió al receptor, segons:



L'anió hexacianocobaltat(III) és conegut per dur a terme la reacció d'aquatització fotoquímica (equació (1)) i aquest fet es pot usar per tal d'obtenir informació de les estructures supramoleculares i els adductes formats en solució <sup>31</sup>. S'ha demostrat

anteriorment a la bibliografia exemples on la forma totalment protonada de receptors macrocíclics que contenen poliamines, com per exemple [24]ane-N<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>6+</sup> i [32]ane-N<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>8+</sup>, dóna lloc a adductes amb estequiometria 1:1 amb el complex de cobalt i altres complexos metàl·lics que contenen lligands cianur. S'observa que els supracomplexos dóna lloc a la mateixa reacció d'aquatització fotoquímica que l'anió lliure, tot i que el rendiment quàntic de la reacció es redueix significativament quan aquest anió es troba involucrat en els adductes formats<sup>33-35, 37-38</sup>. Aquest efecte *quenching* s'ha emprat per tal de saber si es dóna la formació d'estructures definides, mitjançant tres o quatre dels lligands cianur units als nitrògens protonats de les cadenes poliamíniques, per interaccions de ponts d'hidrogen. Per tant, la reacció d'aquatització fotoquímica es pot emprar com una prova estructural en solució per a aquests i altres adductes que continguin cadenes poliamíniques.

Entre els hexacianocomplexos dels metalls de transició, l'hexacianocobaltat(III) és probablement el que té una fotoquímica millor estudiada i interpretada<sup>32,36</sup>, raó que va fer que fos escollit per als primers estudis fotoquímics en supracomplexos.

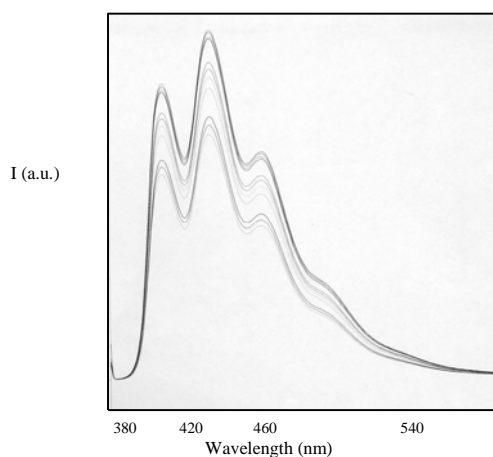
### **2.3.1.- VALORACIONS AMB EL COMPLEX K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]**

Es va fer primerament la valoració del compost A2L amb K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>], la qual s'explicarà detalladament. El procés es va seguir mitjançant espectres d'absorció i d'emissió.

En els espectres d'absorció s'observa la formació d'una nova banda a 380 nm que s'atribueix a la formació del complex [Co(CN)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> i que per tant, ens demostra que la reacció d'aquatització ha tingut lloc. D'altra banda, la intensitat dels espectres d'emissió disminueix progressivament en addicionar el complex metàl·lic. Per tant, es pot dir que existeix una transferència electrònica des del cobalt cap el cromòfor perquè el complex s'uneix al lligand mitjançant ponts d'hidrogen entre els àtoms de nitrogen dels lligands ciano del complex i els protons de les amines protonades, degut al fet que, com s'ha dit, el pH de les solucions és àcid. Així, a part de considerar les interaccions per ponts d'hidrogen entre els lligands cianur del complex i els nitrògens protonats de les poliamines, també cal

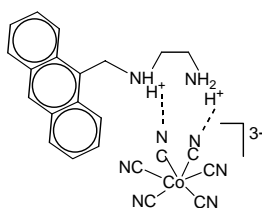
destacar les atraccions electrostàtiques entre les càrregues positives d'aquests àtoms de nitrogen protonats i les negatives de l'anió hexacianocobaltat(III)<sup>12</sup>.

Tot i això, cal destacar que en acabar la valoració l'adducte resultant va continuar essent encara emissiu, i que per tant, el *quenching* no va ser total. Els espectres d'emissió per a aquests compostos es mostren a la Figura 2.11.

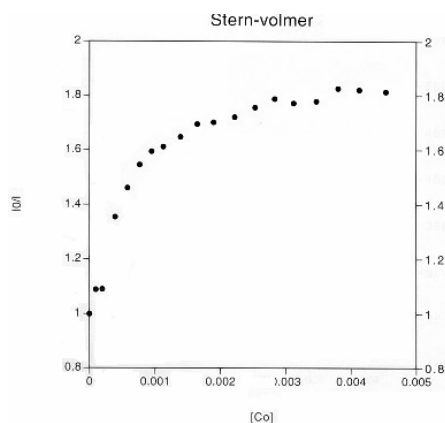


**Figura 2.11.-** Espectres d'emissió obtinguts de la valoració del lligand A2L amb  $K_3[Co(CN)_6]$ .

L'adducte format en aquesta valoració seria:



Es pot fer una representació de la relació  $I/I_0$  en funció de la concentració del complex de cobalt addicionat, i obtenim la corba que es mostra a la Figura 2.12.

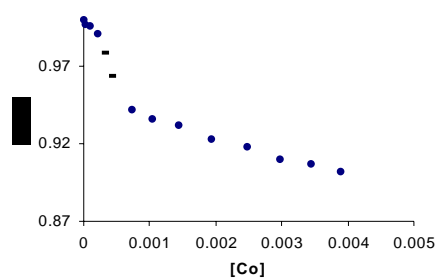


**Figura 2.12.-**  $I_0/I$  versus  $[K_3[Co(CN)_6]]$  en la valoració del lligand A2L amb  $K_3[Co(CN)_6]$ .

S'observa que la variació de la relació d'intensitats enfront de la concentració del complex de cobalt addicionat no és lineal. Així, es pot deduir que el *quenching* que es produeix amb la formació de l'adducte és bàsicament estàtic. Això vol dir que, en unir-se el complex de cobalt al lligand A2L, ho fa de forma definitiva i no s'hi uneix i se'n separa alternativament com passaria si es produís un procés de *quenching* dinàmic.

Es representa la intensitat d'emissió normalitzada en cada punt en funció de la concentració del complex de cobalt addicionat (Figura 2.13).

El fet que el *quenching* no sigui dinàmic, permet trobar el valor de la constant d'associació mitjançant el mètode descrit per Lehn i col·laboradors<sup>37</sup>. Així, la corba obtinguda s'ajusta a l'equació de Lehn, i es pot obtenir el valor de  $K_s = 100 \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 2.13.-** Representació de I normalitzada versus  $[K_3[Co(CN)_6]]$  en la valoració del lligand A2L amb  $K_3[Co(CN)_6]$ .



### 2.3.2.- ANÀLISI GLOBAL DELS RESULTATS OBTINGUTS

El mateix procediment descrit per al lligand A2L es va seguir igualment per a la resta dels lligands estudiats. A la Taula 2.2 s'inclouen els valors de les constants d'associació obtingudes per a la formació dels diferents adductes mitjançant l'ajust dels valors experimentals a l'equació de Lehn i a la Figura 2.14 (a-g) les corbes experimentals obtingudes per a cadascuna de les valoracions dels diferents lligands.

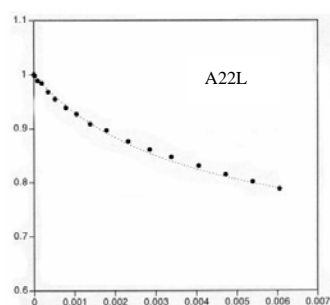
compost	A22L	A32L	A323L	ApipL	A42L	A52L	A52A
$K_s/s^{-1}$	251	708	316	251	955	1000	1000

**Taula 2.2.-** Valors de les constants d'associació de formació dels adductes amb el complex de cobalt obtinguts amb l'ajust de l'equació de Lehn als valors experimentals.

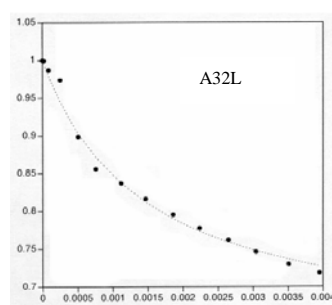
A la Taula 2.2, s'observa que els valors de les constants d'associació augmenten amb la longitud de la cadena poliamínica i, per tant, amb el grau de protonació, la qual cosa demostra la importància de les interaccions entre càrregues en aquest tipus d'adductes. Aquests resultats ja s'havien trobat amb compostos similars on el grup cromòfor era un naftalè<sup>12</sup>. D'altra banda, podem observar que el valor de la constant obtinguda per al compost A52L i el seu anàleg no lineal, és a dir, amb un antracè a cadascun dels extrems de la cadena poliamínica (compost A52A) són iguals, per tant no hi ha impediment estèric per part del segon grup antracè en la formació de l'adducte. Cal dir que els estudis fets amb els compostos anàlegs amb naftalens donaven uns valors de les constants d'associació més grans per als compostos que contenien dos grups naftalens comparats amb els seus corresponents lineals. Això s'explicava a causa d'una hidrofòbia més gran de la cavitat que afavoriria una interacció més forta entre el lligand i el complex de cobalt. De la mateixa manera, la formació de ponts d'hidrogen entre ambdós compostos estaria igualment afavorida en aquest cas<sup>12</sup>, la qual cosa justificaria l'augment del valor de  $K_s$ . En el nostre treball, tan sols es va estudiar un compost que conté dos grups antracens. Per tant, per tal de

corroborar que aquests compostos segueixen el mateix comportament que els anàlegs amb naftalens, s'hauria de fer un estudi amb altres sistemes que continguessin dos d'aquests cromòfors.

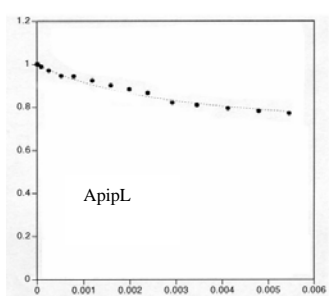
Finalment, els valors trobats per a la formació dels adductes corresponents a la reacció amb els compostos A323L i ApipL són menors als trobats quan la cadena poliamínica està formada per diferents grups etilendiamina. Cal dir, però, que el valor de  $K_s$  per a l'adducte format amb el lligand A323L té un valor comprès entre el corresponent als lligands A22L i A42L com seria d'esperar, ja que la longitud de la seva cadena poliamínica es troba compresa entre les longituds dels lligands A22L i A42L. D'altra banda, el baix valor de  $K_s$  per a l'adducte format amb el lligand ApipL, es podria deure a l'impediment estèric del grup piperazina situat en el centre del compost.



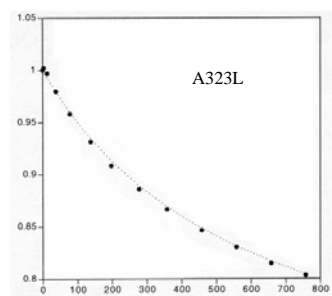
(a)



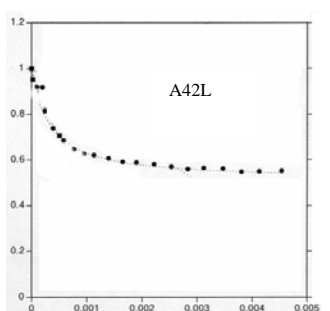
(b)



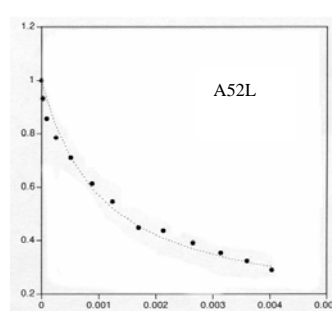
(c)



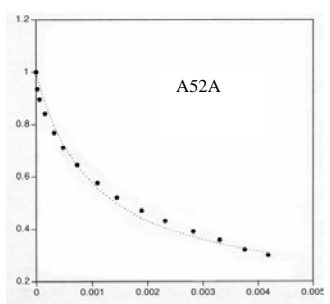
(d)



(e)



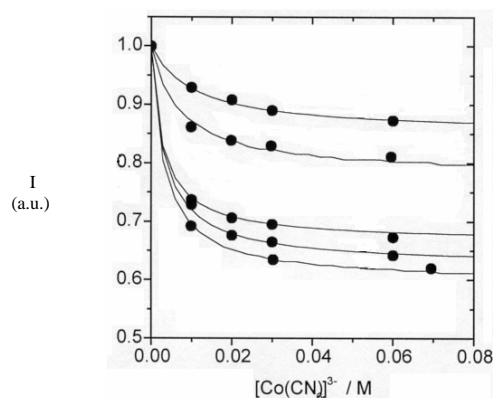
(f)



(g)

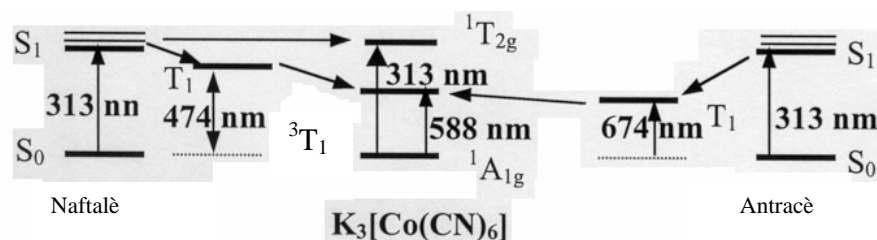
Figura 2.14.- Representació de la relació  $I_0/I$  versus  $[K_3[Co(CN)_6]]$ .

Així, per tal de fer una valoració global del procés que s'ha estudiat amb aquests lligands, es mostra a la Figura 2.15 el *quenching* experimentat en la intensitat d'emissió de fluorescència observat per als lligands de la sèrie A2L fins a A52L en anar augmentant la concentració del complex de cobalt addicionat.



**Figura 2.15.-** Intensitat d'emissió normalitzada a 416 nm ( $\lambda_{exc} = 387$  nm) per als diferents lligands a pH = 1,0 en funció de la concentració de  $K_3[Co(CN)_6]$ .

Com s'ha comentat anteriorment, es pot observar a la Figura 2.15 com la intensitat de l'emissió no s'anul·la totalment després de la formació de l'adducte. Aquests resultats contrasten amb els trobats recentment en compostos similars on el fluoròfor és un naftalè en lloc d'un antracè <sup>12</sup>, on s'observa un efecte *quenching* complet en formar-se l'adducte. Aquest diferent comportament, es pot atribuir al fet que l'estat triplet de l'antracè és de més baixa energia que el corresponent del naftalè <sup>31</sup> (Figura 2.16) i dóna lloc a una transferència d'energia tan sols parcial i no total, com tenia lloc amb els compostos anàlegs amb naftalens.



**Figura 2.16.-** Diagrames d'estats energètics entre els dos tipus de fluoròfors i el complex de cobalt(III) que actua com a *quencher*.

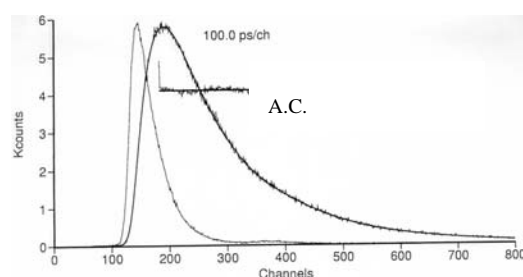
Se sap que la reacció d'aquatització fotoquímica de l'hexacianocobaltat(III) té lloc des del seu estat  ${}^3T_{1g}$ <sup>38</sup>. Així, en el cas dels naftalens, el procés de transferència electrònica, és permès termodinàmicament. Això vol dir que, si es deixa arribar el sistema a l'equilibri, els electrons poblaran de forma majoritària l'estat corresponent a l'anió hexacianocobaltat(III) i no al naftalè, pel fet de trobar-se a una energia menor respecte als corresponents singlet i triplet del naftalè. És per això que la reacció és més eficaç que en el cas dels antracens, on l'estat triplet dels quals es troba a més baixa energia que el corresponent del complex de cobalt i, per tant, la transferència d'energia que es produeix tan sols és parcial i a més, requereix una activació tèrmica.

Com ja s'ha dit anteriorment, es pot afirmar que el *quenching* que té lloc en la formació d'aquests adductes és de tipus estàtic. Una altra manera de poder determinar quin tipus de *quenching* es produeix, és mitjançant la mesura dels temps de vida de les espècies fluorescents. Si, en anar augmentant la quantitat del complex de cobalt (Q), el temps de vida no varia, es pot dir que el procés de *quenching* és estàtic, i en cas contrari seria dinàmic.

Per això, es van mesurar els temps de vida de tots els compostos amb diferents quantitats d'hexacianocobaltat(III). Les desactivacions de fluorescència obtingudes en la presència de l'anió, es van mesurar a 450 nm ( $\lambda_{exc} = 337$  nm). Es van obtenir unes corbes que s'ajusten a una suma de dues exponencials, l'anàlisi de les quals dona un temps de

desactivació més llarg, que es pot assignar al del lligand en absència de *quencher* ( $\tau_2$ ) i un altre més curt ( $\tau_1$ ), l'amplitud del qual augmenta en augmentar la concentració de l'anió.

A mode d'exemple, es mostra a la Figura 2.17 la corba enregistrada en la mesura de la desactivació de la fluorescència per al compost A52A, i també la funció d'autocorrelació (A.C.) obtinguda per al millor *fit*, corresponent a dues exponencials.



**Figura 2.17.-** Anàlisi global de la desactivació de fluorescència per al compost A52A amb una  $[Q] = 1,30 \times 10^{-3}$  M.

A la Taula 2.3, es mostren els resultats obtinguts per a una anàlisi global de les desactivacions de la fluorescència d'un dels lligands (compost A22L) amb diferents concentracions del complex de cobalt.

$K_3[Co(CN)_6]$	$\tau_1/ns$	$\tau_2/ns$	$a_1$	$a_2$
0	10,5	12,3	-	1,0
$8,63 \times 10^{-5}$	10,5	12,3	-	1,0
$1,30 \times 10^{-3}$	10,5	12,3	0,30	0,70
$4,65 \times 10^{-3}$	10,5	12,3	0,73	0,27

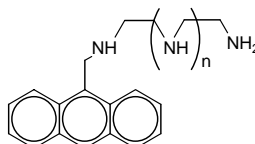
**Taula 2.3.-** Temps de desactivació ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) i factors preexponencials (amplituds) normalitzats ( $a_1, a_2$ ) resultants d'una anàlisi global de mesures de comptatge de fotó únic del compost A22L a  $pH = 1,0$  per a diferents concentracions de l'anió hexacianocobaltat(III).

Si s'analitzen els resultats que es presenten en aquesta taula, es pot atribuir fàcilment el temps de vida més curt, tal i com s'ha dit, a l'espècie formada pel lligand en formar l'adducte amb el complex de cobalt i el temps de vida més llarg al lligand lliure (ja que quan la concentració de  $K_3[Co(CN)_6]$  és igual a zero, tan sols existeix una espècie en solució, amb un temps de vida de 12,3 ns).

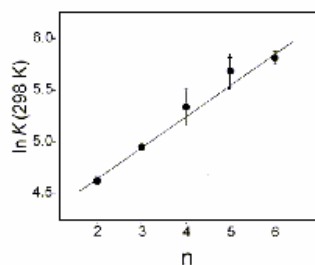
D'altra banda, s'observa que els canvis en l'amplitud mostren una dependència amb la concentració del complex metàl·lic tal i com es podria esperar, ja que en augmentar la seva concentració, es troba més afavorida la formació de l'adducte.

Per tant, es confirma que el tipus de *quenching* produït en la interacció entre aquests dos compostos és de tipus estàtic. S'observa el requisit anomenat anteriorment, és a dir, en augmentar la concentració del compost que actua com a *quencher*, no varien els temps de vida de les espècies en solució.

Per a aquest tipus de *quenching* es van poder calcular les constants d'associació mitjançant l'equació de Lehn (valors recollits a la Taula 2.2, pàgina 59). A la Figura 2.18 es mostra representat el logaritme de les constants d'associació en funció de n, on n varia amb la llargada de la cadena poliamínica segons l'esquema següent:

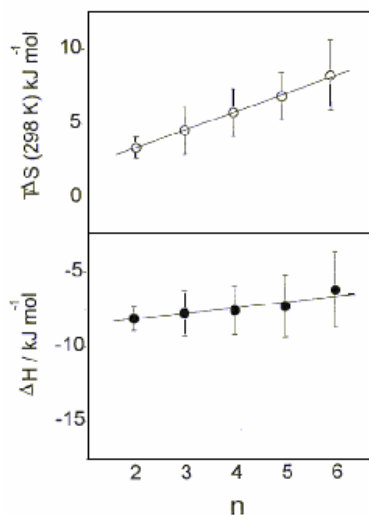


Els valors d'aquests logaritmes són menors a d'altres obtinguts per a adductes amb hexacianocobaltat(III) amb macrocicles que contenen poliamines, per exemple [24]ane- $N_6$  ( $\ln K = 9,0$ )<sup>39</sup>, i augmenten amb la càrrega positiva del lligand, suggerint que l'energia lliure per la complexació està dominada per la interacció electrostàtica existent entre la càrrega positiva del lligand i la negativa de l'anió metàl·lic.



**Figura 2.18.-** Logaritme de la constant de complexació dels lligands *versus* el número de nitrògens a pH = 2,0 i 298 K, obtinguts del *fitting* de les dades de fluorescència.

Per tal de trobar els valors d'entalpia i entropia per al procés de complexació entre l'anió hexacianocobaltat(III) i les cadenes poliamíniques dels lligands estudiats, es van fer mesures de fluorescència a diferents temperatures. D'aquesta manera, es pot observar la dependència de les constants d'associació amb la temperatura. Els valors de  $\Delta H$  i  $\Delta S$  que es van obtenir mitjançant la representació de Van't Hoff de les constants, es presenten a la Figura 2.19.



**Figura 2.19.-** Contribucions de l'entalpia i l'entropia a l'energia lliure de complexació dels lligands *versus* el número de nitrògens a pH = 1.

S'observa que el terme d'entropia és positiu i augmenta lleugerament amb n (número de nitrògens), mentre que l'entalpia és negativa i mostra una variació menor. Tot i que



ambdós termes contribueixen a l'energia lliure, el comportament observat en els valors de les constants es deu de forma important a l'entropia (terme positiu). Aquests valors de  $\Delta S$  positius es poden atribuir a la diferència en l'entropia de solvatació entre productes i reactius. Aquesta diferència és positiva perquè l'aigua té una distribució menys ordenada al voltant de l'adducte, per ser més voluminós i menys carregat, que al voltant del lligand lliure i l'anió hexacianocobaltat(III) lliure que són menors i amb una càrrega major.

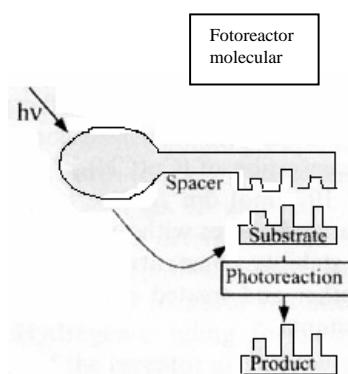
D'altra banda, el terme d'entalpia s'associa generalment a les interaccions electrostàtiques, dipolars i enllaços d'hidrogen que es produeixen en l'adducte. Així, la petita variació que experimenta aquest factor amb  $n$  reflecteix una constància d'aquestes interaccions, com per exemple el mateix nombre dels enllaços d'hidrogen en tots els lligands<sup>38</sup>.

Es pot obtenir més informació de la contribució dels enllaços d'hidrogen en l'estabilització de l'adducte mesurant el rendiment quàntic del procés d'aquatització fotoquímica de l'anió hexacianocobaltat(III) en la presència d'un lligand. Es va escollir el compost A52L per ser el que té una constant d'associació més gran. Aquests experiments se solen fer amb una concentració del complex metàl·lic de  $5 \times 10^{-3}$  M. La solució de complex es va irradiar a una longitud d'ona de 313 nm, a pH = 1 en presència del lligand A52L que es trobava en una concentració de  $2 \times 10^{-4}$  M. En aquest cas, l'experiment es va realitzar en H<sub>2</sub>O : EtOH amb una relació 1:1 perquè si no, l'adducte resultant precipitava.

El rendiment quàntic de la reacció d'aquatització fotoquímica (equació (1), pàgina 56) es troba com a resultat de diferents contribucions: i) de l'excitació directa de l'hexacianocobaltat(III) lliure; ii) de l'excitació de la fracció d'hexacianocobaltat(III) unit al quimiosensor; iii) de l'excitació de la fracció de quimiosensor que forma part de l'adducte seguida per la transferència d'energia al complex metàl·lic, i posterior fotoreacció. Així, el rendiment quàntic observat és  $\phi = 0,24$  i es pot dir que prové d'una contribució del complex metàl·lic lliure ( $\phi = 0,30$ )<sup>33-34</sup>, del complex metàl·lic unit ( $\phi = 0,20$ )<sup>12</sup> i d'una petita contribució del producte fotoquímic per la transferència d'energia del quimiosensor al receptor, dins de l'adducte ( $\phi = 0,20$ ), l'eficiència del qual és de 0,55.

Així, es demostra una vegada més que els sistemes supramoleculars que actuen com a *host-guest* es poden emprar com a fotoreactors moleculars. Aquest comportament ha estat estudiat per Valeur i Lehn<sup>40</sup> amb ciclodextrines substituïdes amb naftalens.

En el cas dels lligands aquí estudiats, es mostra la possibilitat de dur a terme la reacció d'aquatització fotoquímica de l'anió hexacianocobaltat(III) mitjançant una excitació directa de l'antracè, que conté una cadena poliamínica unida a la posició 9, segons l'esquema que es mostra a la Figura 2.20.



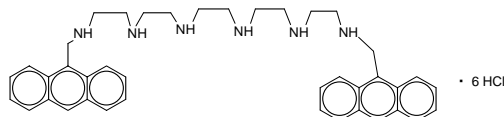
**Figura 2.20.-** Esquema d'un reactor fotoquímic molecular.

En general, un reactor fotoquímic es pot transformar en un centre fotocatalític molecular si la unitat receptora s'uneix fortament al substrate i dèbilment al producte fotoquímic<sup>12</sup>.

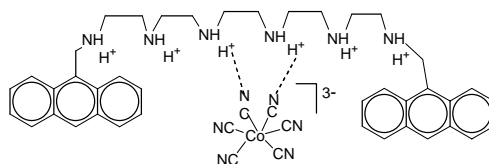
En aquest sistema, el substrate (complex de cobalt, amb 3 càrregues negatives) s'uneix més fortament al receptor que el producte fotoquímic (amb 2 càrregues negatives), però la diferència no és prou gran per a obtenir un bon *turnover* de la reacció. Per tal d'obtenir un bon *turnover*, és convenient que el producte un cop format, es desprengui del lligand. En aquest cas, el producte de la reacció encara està carregat amb dues càrregues negatives i, per tant, continua unit al lligand (que es troba totalment protonat ja que la reacció es realitza a pH = 1).

Resultats similars, es van obtenir amb compostos estudiats recentment on el cromòfor és un grup naftalè en lloc d'un antracè<sup>12</sup>.

## 2.4.- ESTUDI DE L'EFECTE DE LA IRRADIACIÓ DE LA LLUM EN EL COMPOST A52A:



L'estudi que es descriu a continuació té com a objectiu veure quin és l'efecte de la irradiació de la llum sobre el compost que anomenem A52A. De tota la sèrie de lligands fins ara estudiats, és l'únic que presenta dos grups cromòfors: un a cada extrem de la cadena poliamínica. D'altra banda, es va estudiar l'efecte que es produeix quan en la solució hi ha la quantitat suficient de cobalt per suposar que la majoria del compost es trobava formant el complex:



Els antracens són coneguts per produir reaccions de dimerització fotoquímica tant en solució com en estat sòlid<sup>41</sup>. Es troben descrits a la literatura exemples recents d'aquest procés<sup>42-44</sup>.

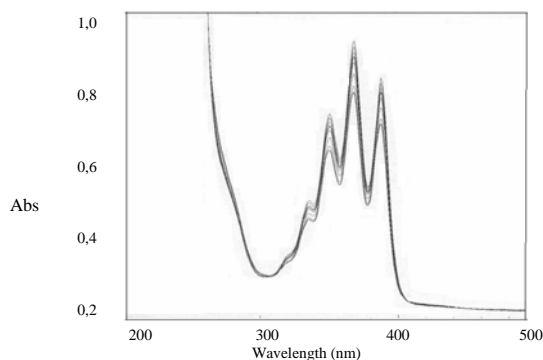
Així, es va analitzar el nostre compost i es va observar si es produïa aquest tipus de dimerització fotoquímica. Es va comparar també com influïa el fet de tenir el lligand A52A formant un adducte amb el complex de cobalt en aquest tipus de reacció.

Vam disposar de dues dissolucions diferents. Totes dues contenien el lligand A52A en una concentració  $5 \times 10^{-5} \text{M}$ , NaCl i solució de tampó universal, però en una, a més hi havia  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  en una concentració deu vegades superior a la del lligand per tal d'assegurar que es formava la quantitat màxima de l'adducte entre el lligand i el complex metàl·lic. Els compostos es van dissoldre en una mescla de dissolvents  $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH}$  per tal que tot el producte quedés ben dissolt i no s'hi formés precipitat.

L'estudi, es va efectuar amb les dues mostres per separat, seguint el mateix procediment: primerament es va enregistrar un espectre d'absorció inicial; a continuació, es va procedir a irradiar amb llum de 366 nm la solució del lligand, durant un cert temps mesurat acuradament amb un cronòmetre. Cal destacar la importància de la mesura exacta del temps, ja que posteriorment es representa l'absorbància en funció del temps i aquests valors hauran de ser el màxim fiables possible per tal d'obtenir uns bons resultats.

Durant el temps d'irradiació, el sistema es va mantenir en agitació constant per tal d'homogeneïtzar la mostra el màxim possible. A més, és important saber que s'irradia a aquesta longitud d'ona perquè és on se situa el màxim d'absorció de l'antracè i, per tant, mentre més llum absorbeixi el sistema, la probabilitat que es produeixi alguna reacció serà més gran.

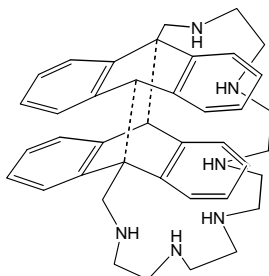
Així, en certs intervals de temps, es van enregistrar els espectres d'absorció de la mostra i es va tornar a irradiar el sistema amb la mateixa llum. Es va observar que es produïa una disminució de l'absorció en augmentar el temps d'irradiació de la mostra tal i com es representa a la Figura 2.21.



**Figura 2.21.-** Espectres d'absorció enregistrats en irradiar el lligand A52A a diferents temps.

Aquesta disminució de l'absorció s'atribueix a la formació d'un nou compost amb una aromaticitat menor.

Així, es pot dir que en irradiar el compost A52A amb llum de 366 nm, es forma l'adducte següent:

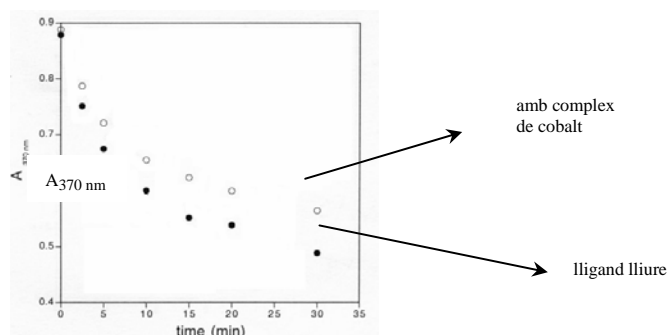


La formació d'aquest compost es pot considerar que ja es produeix majoritàriament amb tan sols 30 minuts d'irradiació, ja que a partir d'aquest temps, l'espectre d'absorció pràcticament no varia.

En les mateixes condicions, es va estudiar quin era l'efecte d'introduir el complex de cobalt en la formació d'aquest adducte.

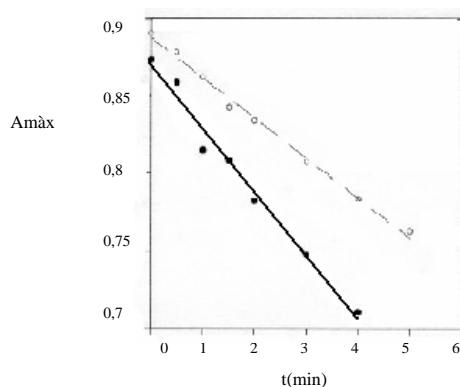
Així, es va procedir de la mateixa manera que amb la solució de lligand lliure i es va observar que la disminució de l'absorbància enregistrada era menor i que, per tant, el complex de cobalt dificultava la interacció entre els dos antracens i, per tant, la formació del nou adducte.

Si es representa l'absorbància del compost en funció del temps per als dos casos estudiats, s'observa que l'absorció disminueix al llarg del temps tal i com es mostra a la Figura 2.22:



**Figura 2.22.-** Variació de l'absorbància màxima en funció del temps.

Entre 0 i 5 minuts d'irradiació, els punts obtinguts segueixen una variació lineal (Figura 2.23). Es pot observar que els corresponents a la solució que conté el complex de cobalt tenen un pendent menys pronunciat que els corresponents al lligand lliure.

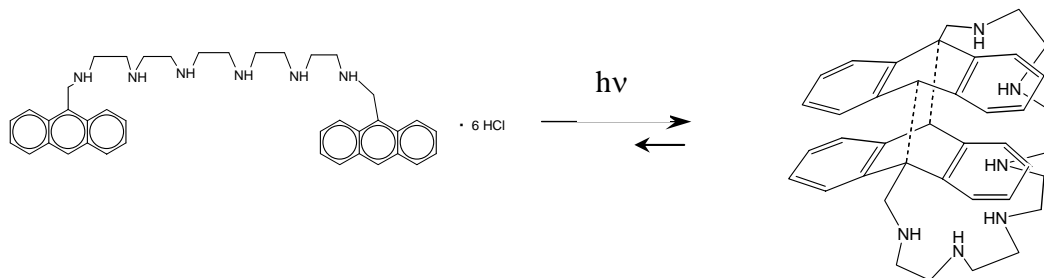


**Figura 2.23.-** Variació de l'absorbància màxima en els 5 primers minuts d'irradiació.

Si es calcula la relació entre els pendents de les dues rectes es troba que el valor obtingut per a la mostra que conté l'hexacianocobaltat(III) és 10 vegades menor a l'obtingut a la solució del lligand lliure. Això vol dir que el complex de cobalt dificulta la formació de l'adducte, format per les interaccions entre els dos antracens, en un factor de 10.

Per últim es va voler comprovar si aquest procés era reversible. Així, un cop format l'adducte, se li va fer incidir llum de 313 nm i es va procedir de la mateixa manera. Es va observar que l'espectre d'absorció del compost lliure tornava a augmentar una mica, tot i que no arribava a la posició original. Per tant, aquesta reacció es pot dir que és reversible, però no totalment.

Així doncs, mitjançant aquest experiment d'irradiació de llum sobre el compost A52A, es va poder comprovar que es produeix el procés de fotodimerització:



i que aquest procés es troba impedit pel fet d'introduir un anió, com per exemple l'hexacianocobaltat(III) que, pel fet d'unir-se a la cadena poliamínica del lligand, dificulta la formació del nou complex.

## 2.5.- BIBLIOGRAFIA

- [1] C. E. Wayne, R. P. Wayne, *Photochemistry*; Oxford Science Publications, Oxford University Press, **2001**.
- [2] V. Balzani, L. Moggi, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 313.
- [3] D. H. D. John, G. T. J. Field, *A Textbook of Photographic Chemistry*, Chapman and Hall, London, **1963**.
- [4] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed, New York, Kluber Academic, **1999**.
- [5] W. Czarnik, *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, **1992**, ACS Symposium Series, Washington, DC: American Chemical Society.
- [6] R. W. Cattrall, *Chemical Sensors*, New York: Oxford University Press Inc, **1997**.
- [7] F. Pina, M. A. Bernardo, E. García-España, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2143.
- [8] S. Alves, F. Pina, M. T. Albelda, E. García-España, C. Soriano, S. Luis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 405.
- [9] M. T. Albelda, P. Díaz, E. García-España, J. C. Lima, C. Lodeiro, J. Seixas de Melo, A. J. Parola, F. Pina, C. Soriano, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 353, 63.
- [10] M. A. Bernardo, F. Pina, B. Escuder, E. García-España, M. L. Godino-Salido, J. Latorre, S. V. Luis, J. A. Ramírez, C. Soriano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 915.
- [11] F. Pina, J. C. Lima, C. Lodeiro, J. Seixas de Melo, P. Díaz, M. T. Albelda, E. García-España, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 8207.
- [12] P. Arranz, M. T. Albelda, E. García-España, J. C. Lima, C. Lodeiro, J. Seixas de Melo, A. J. Parola, F. Pina, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3024.
- [13] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*; Ellis Horwood, Chichester, U.K., **1991**; Capítol 5.
- [14] F. R. Salemne, B. Chance, D.C. de Vault, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schirreffler, N. Sutin, *Tunneling in Biological Systems*; Academic Press: New York, **1979**.



- [15] M. E. Michel-Beyerle. *Antennas and Reaction Centers in Photosynthetic Bacteria*; Springer: New York, **1985**.
- [16] J. Breton, H. Vermeglio. *The Photosynthetic Bacterial Reaction Center-Structure and Dynamics*; Plenum Press: New York, **1988**.
- [17] M. T. Albelda, M. A. Bernardo, P. Díaz, E. García-España, J. S. de Melo, F. Pina, C. Soriano, S. V. Luis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1520.
- [18] S. P. Van, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3895.
- [19] D. G. Lishan, G. S. Hammond, W. A. Yee, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3435.
- [20] a) R. A. Bissel, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 187; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaughsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- [21] a) A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 302.  
b) A. W. Czarnik, *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*; American Chemical Society: Washington DC, **1992**.
- [22] J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl, T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11012.
- [23] G. L. Gloss, J. R. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440.
- [24] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Gloss, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047.
- [25] G. L. Gloss, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3637.
- [26] J. F. Smalley, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, M. R. Lindford, M. D. Newton, Y.-P. Liu, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13141.
- [27] P. Finckh, H. Heitele, M. Volk, M. E. Michele-Beyerle, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6584.
- [28] H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Olivier, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3258.
- [29] C. C. Page, C. C. Moser, X. Chen, P. L. Dutton, *Nature* **1999**, *402*, 47.

- [30] A. Bencini, M. A. Bernardo, A. Bianchi, E. García-España, C. Giorgi, S. Luis, F. Pina, Valtancoli in *Advances in Supramolecular Chemistry*, ed., G. Gokel, Cerberus Press, South Miami, Florida, USA, **2002**, vol. 8, p.79.
- [31] L. Rodríguez, S. Alves, J. C. Lima, A. J. Parola, F. Pina, C. Soriano, T. Albelda, E. García-España, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**, 159, 253.
- [32] L. Moggi, F. Bolleta, V. Balzani, F. Scandola, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 2589.
- [33] M. F. Manfrin, L. Moggi, V. Castelvetro, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6888.
- [34] F. Pina, L. Moggi, M. F. Manfrin, V. Balzani, M. Hosseini, J.-M. Lehn, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, 119, 65.
- [35] a) A. Bianchi, E. García-España, M. Micheloni, P. Paoletti, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 102, L9.  
b) A. Bencini, A. Bianchi, E. García-España, M. Giusti, S. Mangani, M. Micheloni, P. Orioli, P. Paoletti, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3902.
- [36] L. G. Vanquickenborne, M. Hendrickx, I. Hyla-Kryspin, L. Haspeslagh, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 885.
- [37] P. Cudic, M. Zinic, V. Tomisic, V Simeon, J.-P. Vigneron, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1073.
- [38] M. Mingardi, G. B. Porer, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 4354.
- [39] B. Dietrich, M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, R. B. Sessions, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, 66, 1262.
- [40] P. F. Wang, L. Jullien, B. Valeur, J.-S. Filhol, J. Canceill, J.-M. Lehn, *New J. Chem.* **1996**, 20, 895.
- [41] H. Bouas-Laurent, A. Castellán, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 43.
- [42] S. Nakatsuji, T. Ojima, H. Akutsu, J. Yamada, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 916.
- [43] J. Wesemann, P. G. Jones, D. Schomburg, L. Heuer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2187.

[44] L. Heuer, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1473.