



UCM

Laboratorio de Fotoquímica Aplicada



# Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones



## FOTOSENSIBILIZACIÓN:

Proceso por el que ocurre una **alteración** en una **entidad molecular**, como resultado de la **absorción de radiación** por otra entidad molecular, llamada **fotosensibilizador** o sensibilizador. (Requisito).

En fotoquímica mecánica el término se limita a los casos en los que el **fotosensibilizador no es consumido** en la reacción. (Fotocatálisis).

- IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997).





## FOTOSENSIBILIZACIÓN:

Proceso por el que ocurre una **alteración** en una **entidad molecular**, como resultado de la **absorción de radiación** por **otra entidad molecular**, llamada **fotosensibilizador** o **sensibilizador**. (Requisito).

En fotoquímica mecanística el término se limita a los casos en los que el fotosensibilizador no es consumido en la reacción. (Fotocatálisis).

- IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997).

• Tipos de “**alteración**” o **cambio químico**:



**TRANSFERENCIA DE ENERGÍA**



o bien



**TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA**



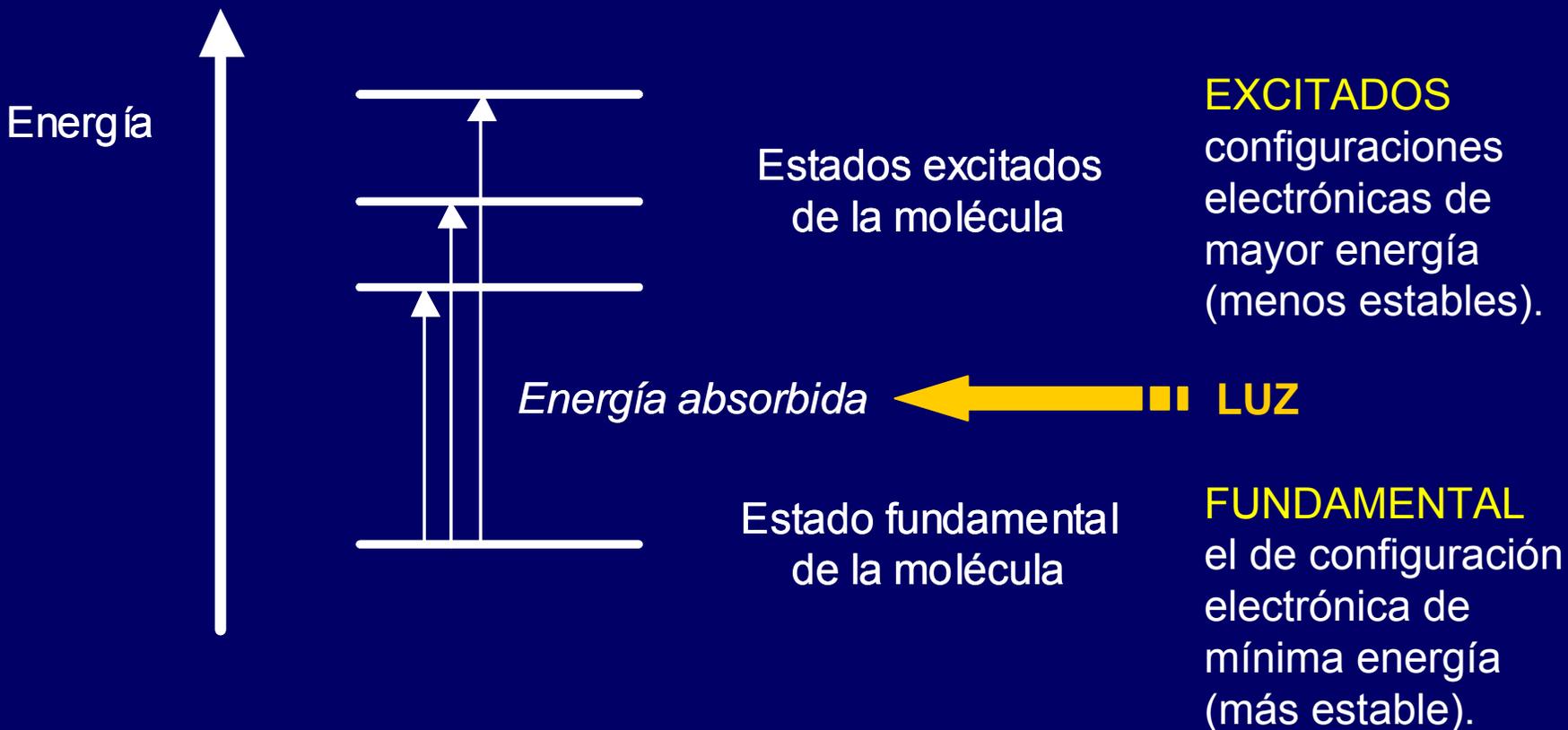
## ÍNDICE:

- FOTOSENSIBILIZACIÓN (fundamentos).  
Generación de *oxígeno singlete* ( $^1\text{O}_2$ ).
- SENSIBILIZADORES.  
Requisitos.  
Tipos.
- COMPLEJOS de Ru(II).  
Ventajas.  
Preparación.  
Inmovilización en polímeros.
- APLICACIONES (producción de  $^1\text{O}_2$ ).  
Desinfección de aguas.  
Degradación de contaminantes.
- LIMITACIONES.  
Eficiencia.  
Pérdida.

NUEVAS TECNOLOGÍAS  
ECONÓMICAS Y LIMPIAS  
PARA EL TRATAMIENTO  
DE AGUAS

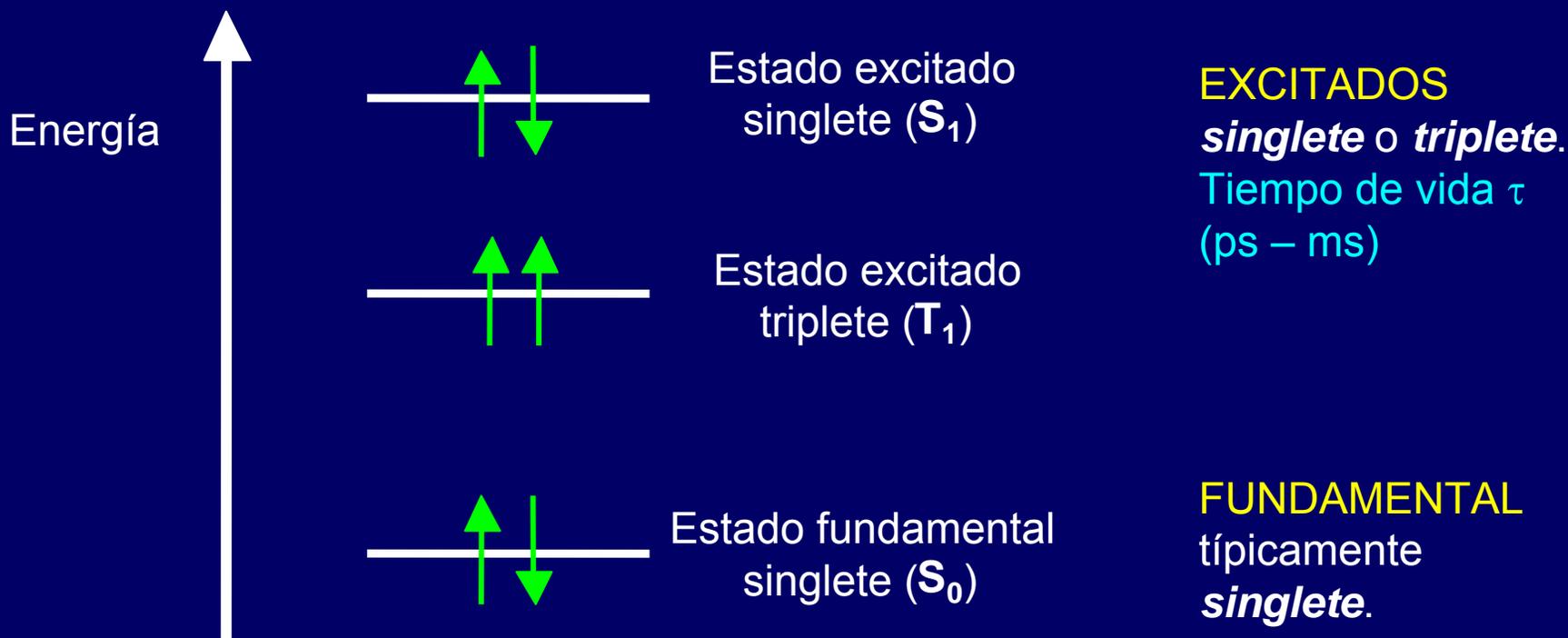


**ESTADOS ENERGÉTICOS DE UNA MOLÉCULA:**  
asociados a la *configuración electrónica*  
o distribución de sus electrones en los orbitales moleculares.





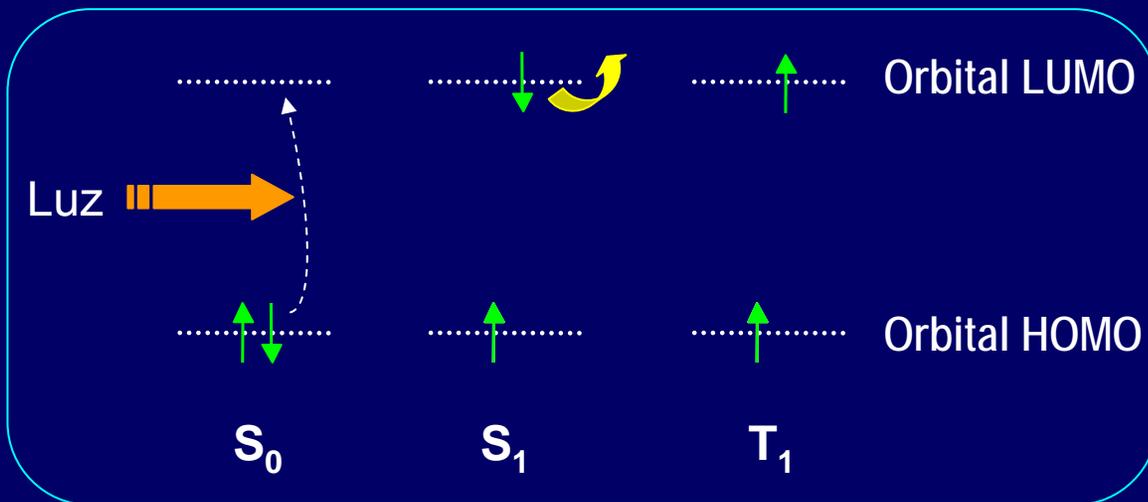
**ESTADOS ENERGÉTICOS DE UNA MOLÉCULA:**  
asociados a la *configuración electrónica* o distribución de sus electrones.



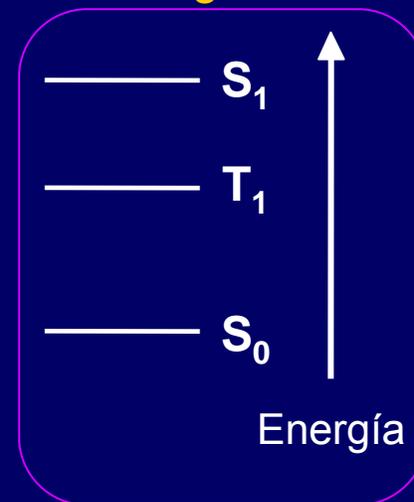


# DIAGRAMAS DE ORBITALES Y ESTADOS ENERGÉTICOS DE UNA MOLÉCULA:

## DIAGRAMAS DE ORBITALES.

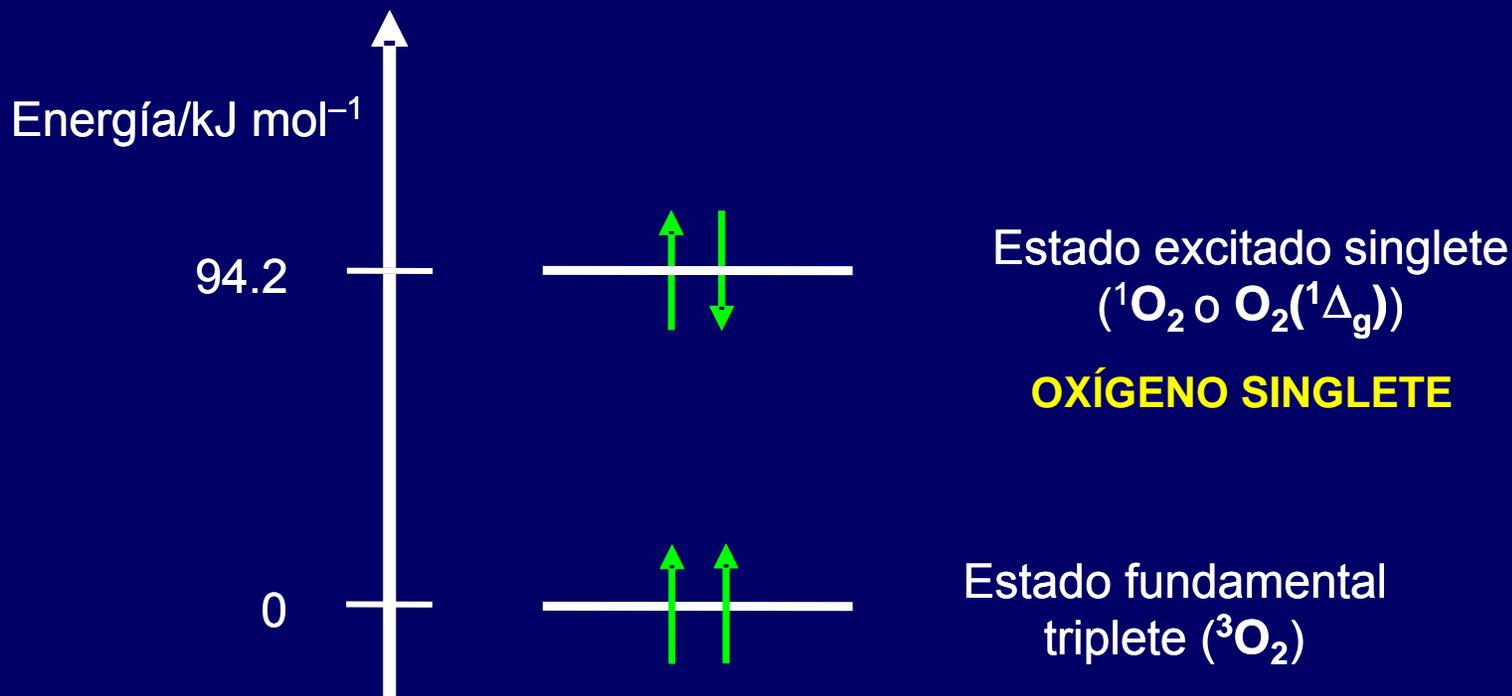


## Estados energéticos.





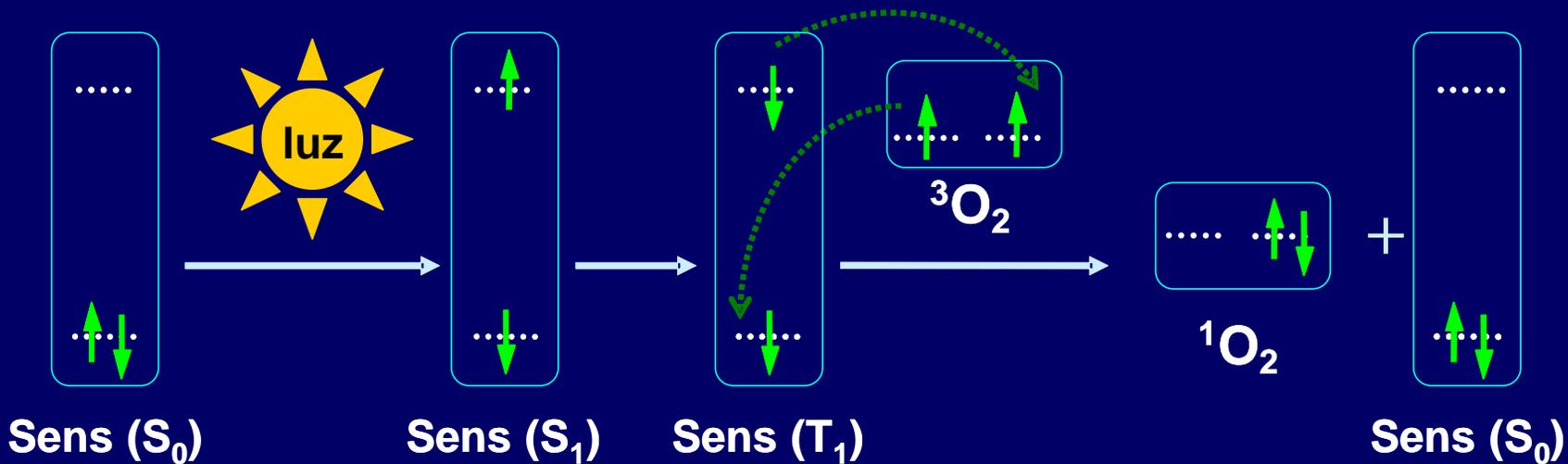
## ESTADOS ENERGÉTICOS DE LA MOLÉCULA DE OXÍGENO: asociados a la distribución de sus electrones.





# PRODUCCIÓN DE OXÍGENO SINGLETE MEDIANTE FOTOSENSIBILIZACIÓN:

Proceso de transferencia de energía por intercambio electrónico.



Proceso fotocatalítico.



## PROPIEDADES DEL OXÍGENO SINGLETE:

- **Tiempo de vida** ( $\tau_{\Delta}$ ) en fase líquida (4  $\mu$ s – 60 ms). Muy dependiente del medio.
- **Exceso de energía**  $\sim 95$  kJ mol<sup>-1</sup>  $\Rightarrow$  especie química **muy reactiva. Oxidante.**
- Comportamiento **electrófilo**  $\Rightarrow$  reacciona con especies ricas en densidad electrónica.
  - Compuestos aromáticos.
  - Enlaces dobles.
  - Compuestos con heteroátomos (N, S,...).
  - **Biomoléculas**: lípidos (pared de membrana), aminoácidos (proteínas) y bases nitrogenadas (ácidos nucleicos).
- Débil **emisión de luz** a 1270 nm (NIR).



## SENSIBILIZADORES:

### REQUISITOS:

- **Intensa absorción de luz UV-Vis** (preferentemente 400–750 nm y  $\varepsilon \geq 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
- **Alta eficiencia de paso desde  $S_1$  a  $T_1$**  ( $\Phi_{\text{ISC}} \sim 1$ ).
- **Energía de  $T_1$  superior a la del estado singlete del oxígeno** (95 kJ mol<sup>-1</sup>).
- **Tiempo de vida ( $\tau_T$ ) largo** ( $\mu\text{s} - \text{ms}$ ).
- **Alto rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete ( $\Phi_{\Delta}$ )**.

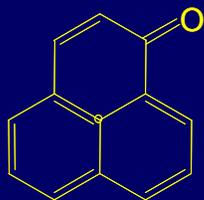
$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\text{ISC}} \times P_{O_2^T} \times f_{\Delta}^T$$

- Buena **estabilidad térmica y fotoquímica**.
- **Capacidad de inmovilización en polímeros**.

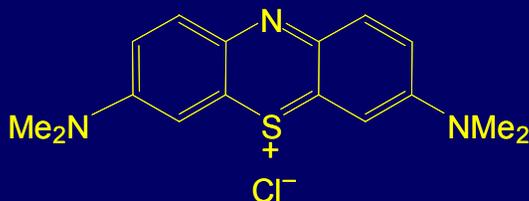
**SENSIBILIZADORES:**

**TIPOS:**

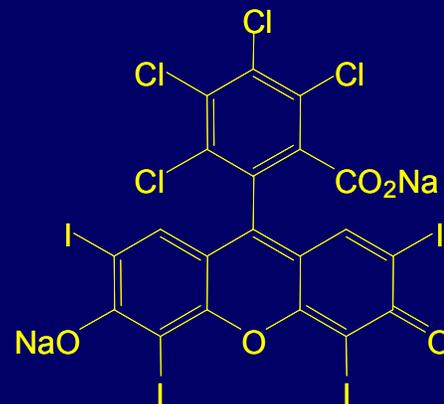
- Orgánicos.



Fenalenona

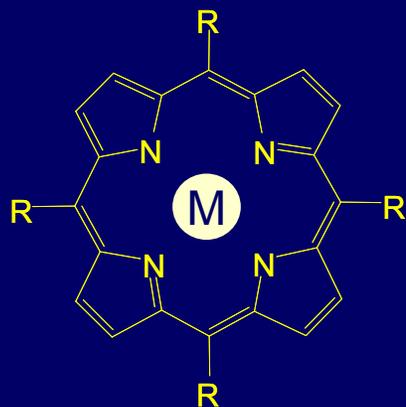


Azul de Metileno

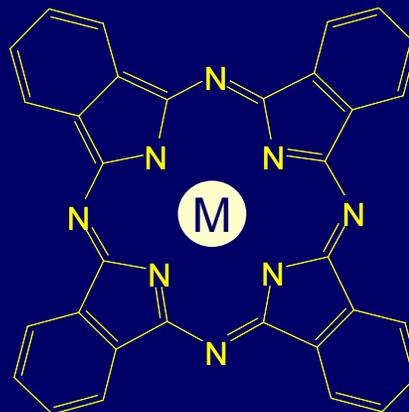


Rosa de Bengala

- Compuestos de coordinación.

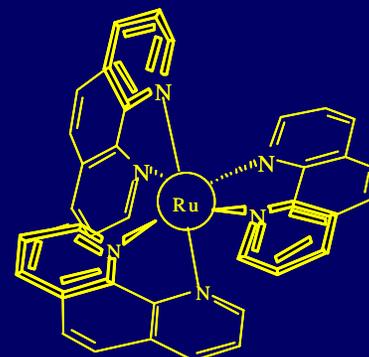
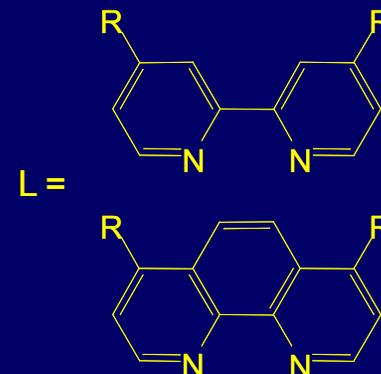
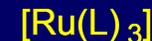


Porfirinas



Ftalocianinas

**Complejos de Rutenio(II)**

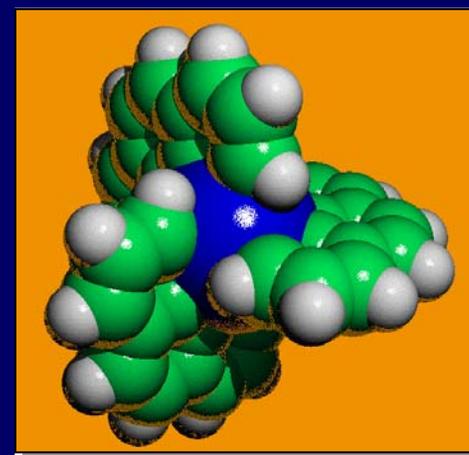




## LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

### VENTAJAS:

- Intensa absorción de luz **Vis** (400 – 550 nm,  $10^4 < \varepsilon < 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
- $\Phi_{\text{ISC}} \sim 1$ .
- **Energía** del estado excitado  $\sim 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- **Largo tiempo de vida** del estado excitado ( $10^{-7} < \tau_T < 6 \times 10^{-6} \text{ s}$ ).
- $\Phi_{\Delta}$  moderado-alto, en función del medio ( $0.2 < \Phi_{\Delta} < 1$ ).
- Alta **estabilidad** térmica y fotoquímica.
- Fácil **inmovilización** en distintos polímeros.
- Selección “a medida” de las **propiedades**.





# LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

## VENTAJAS:

### • ESTABILIDAD

Complejo de Ru(II)  
COM

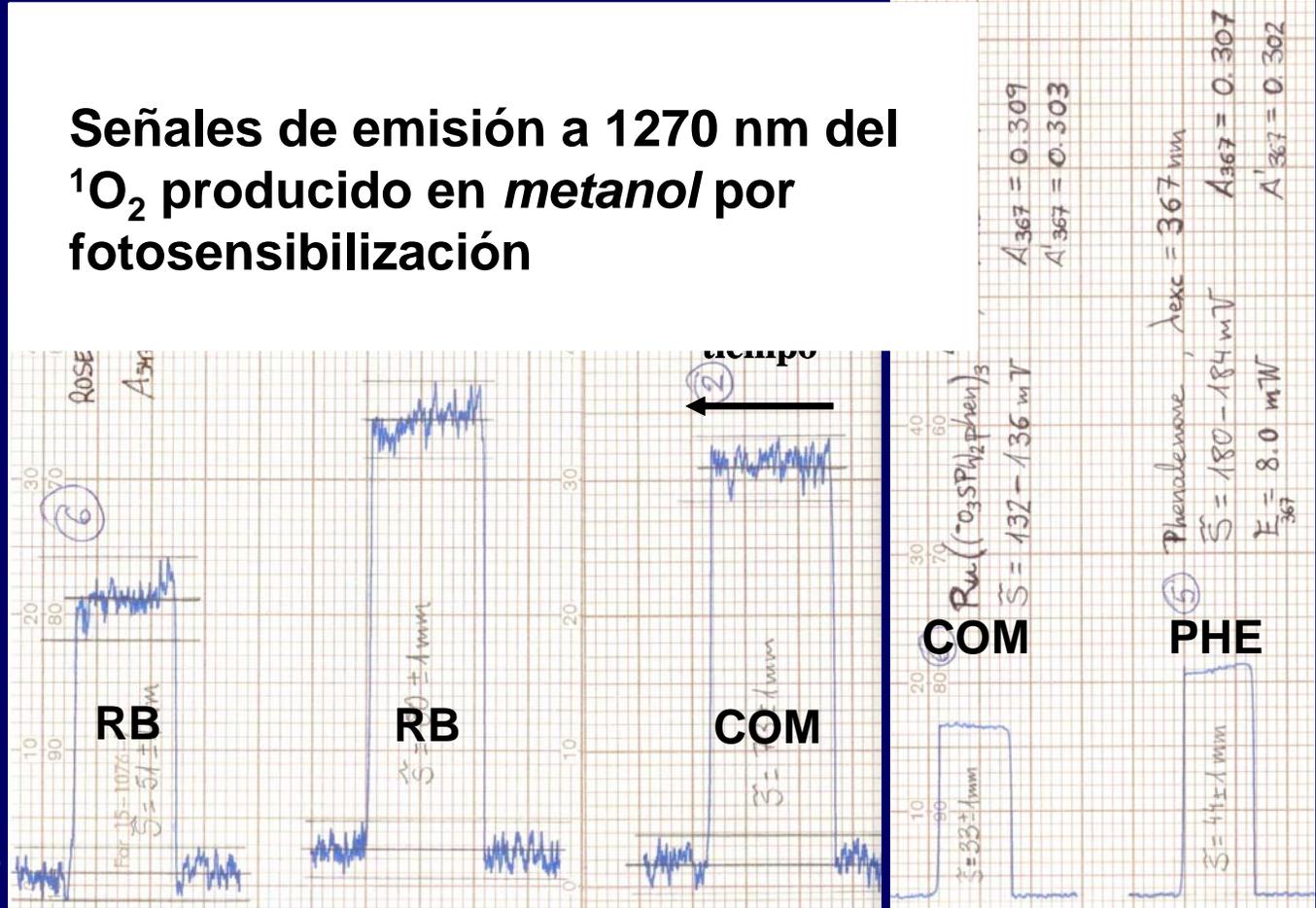
vs.

Fenalenona PHE

vs.

Rosa de Bengala RB

Señales de emisión a 1270 nm del <sup>1</sup>O<sub>2</sub> producido en *metanol* por fotosensibilización





# LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

## VENTAJAS:

- ESTABILIDAD

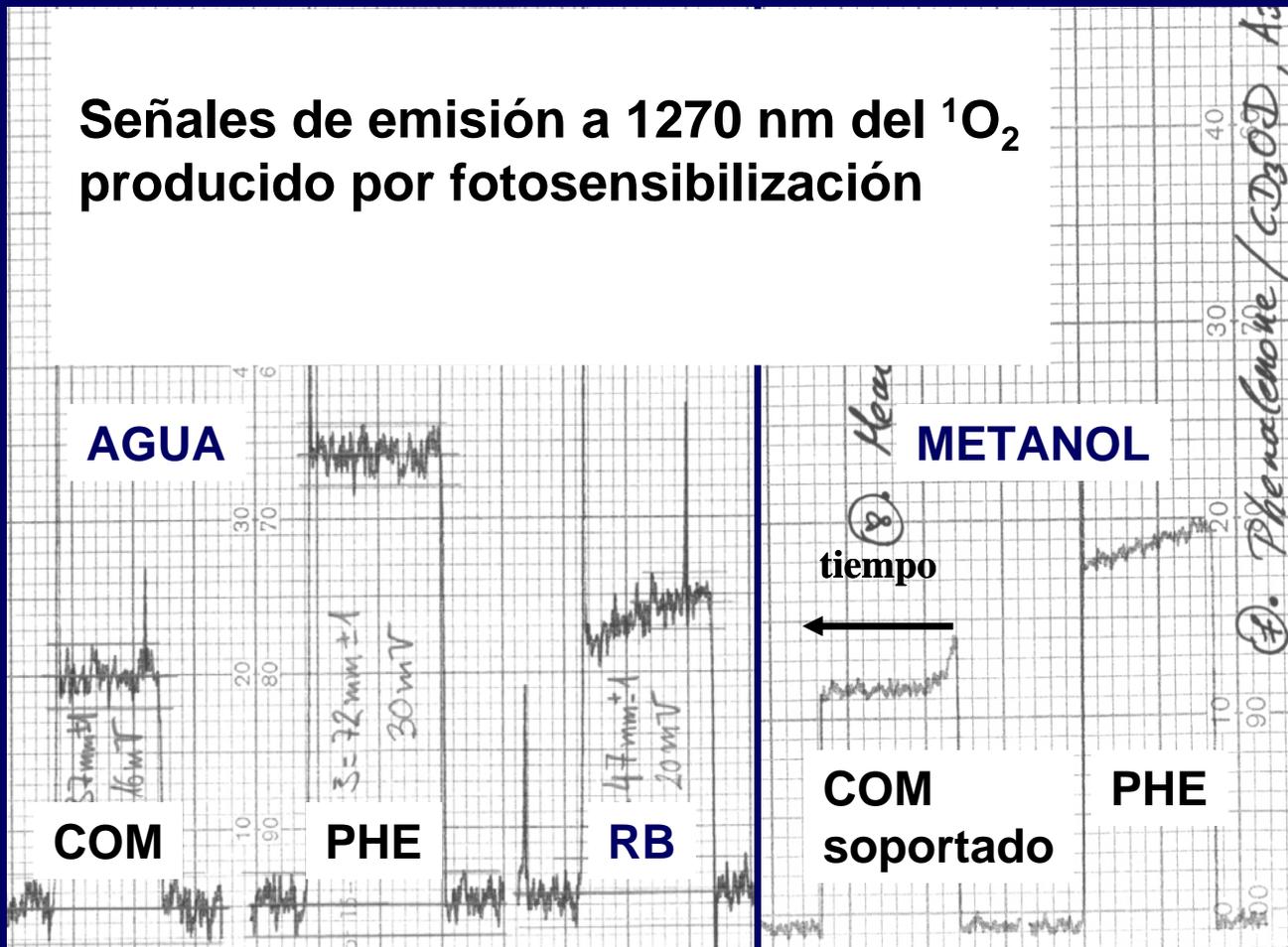
Complejo de Ru(II)  
COM

vs.

Fenalenona PHE

vs.

Rosa de Bengala RB

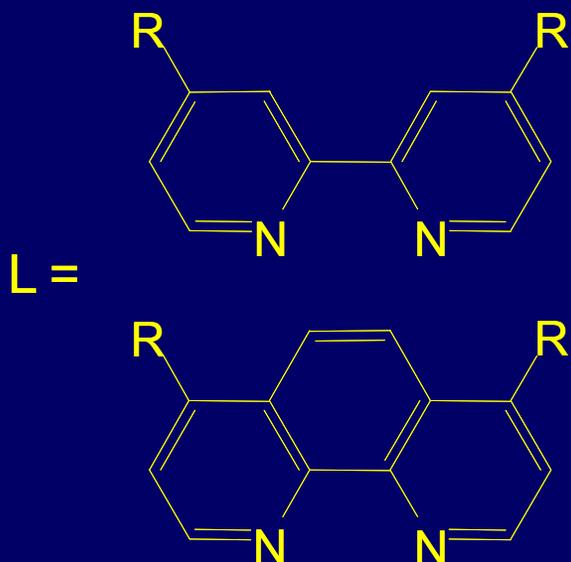




## LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

## SÍNTESIS:

- Preparación de **complejos homolépticos**  $[\text{Ru}(\text{L})_3]$ .





## LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

### SÍNTESIS:

- Preparación de **complejos heterolépticos**  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')]$ .





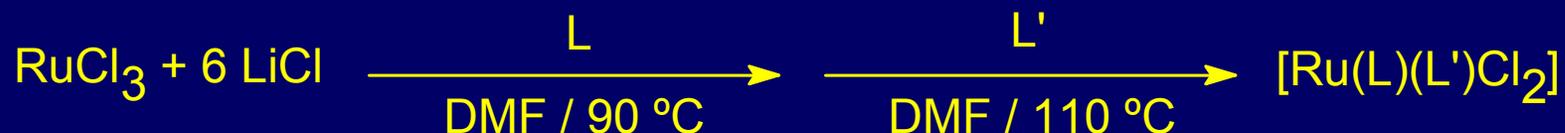
## LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

### SÍNTESIS:

- Preparación de **complejos heterolépticos**  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]$ .
  - Varias etapas sintéticas con preparación de complejos intermedios.

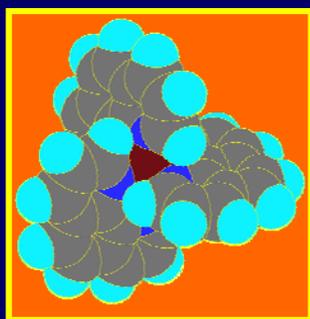


- A partir de  $\text{RuCl}_3$  en DMF y  $\text{LiCl}_{\text{exc}}$  con incorporación sucesiva de ligandos a T  $\uparrow$ .



## LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

### INMOVILIZACIÓN EN POLÍMEROS: fotosensibilización en *fase heterogénea*.



**Versatilidad de la estructura** de los complejos de Rutenio(II) homolépticos y heterolépticos:



- **Ion central:**  $Ru^{2+}$  (*carácter catiónico*)
- **Esfera de coordinación** con 3 ligandos poliazaheterocíclicos:
  - L = derivado de 2,2'-bipiridina (*carácter hidrófilo*)
  - L = derivado de 1,10-fenantrolina, R= fenilo (*carácter hidrófobo*)
  - R =  $CO_2^-$ ,  $SO_3^-$  (*carácter aniónico*)



- **Grupos funcionales (R):**

$-NH_2$   
 $-SH$   
 $-OH$   
 $-SO_3H$   
 $-CO_2H$   
 $-CH_2I$   
 epóxido...

- **Contraión (X):**

$Cl^-$   
 $Na^+$   
 $(PF_6)^-$   
 $CH_3(CH_2)_{12}SO_4^-$   
 $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3^+$   
 ...



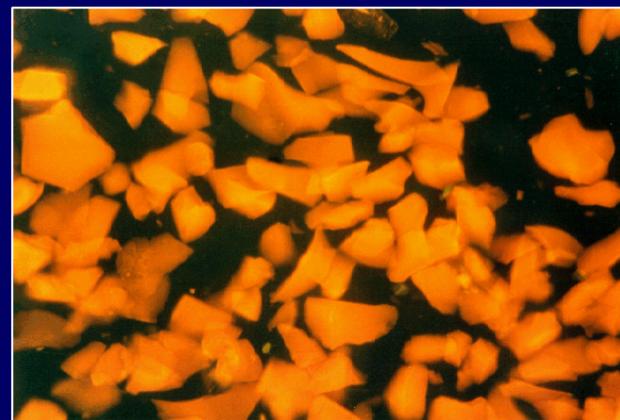
## LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

### INMOVILIZACIÓN EN POLÍMEROS:

**ADSORCIÓN:** requiere buena afinidad entre sensibilizador y polímero.

+ inmovilización rápida y fácil.

– unión débil y superficial.





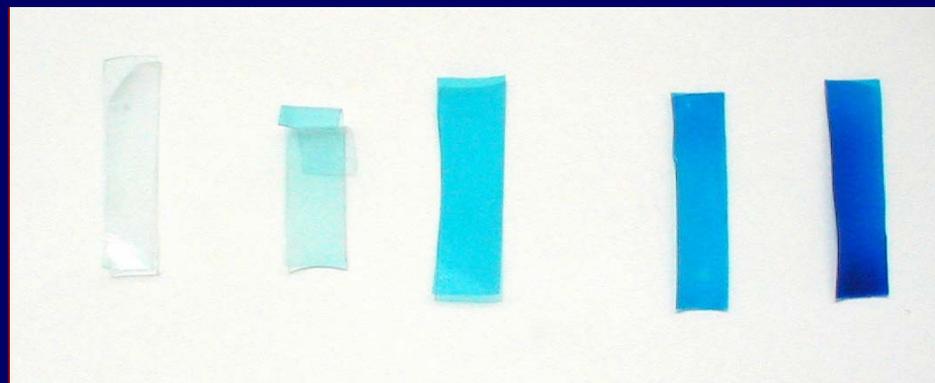
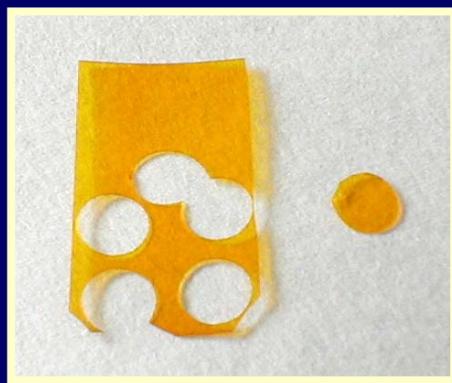
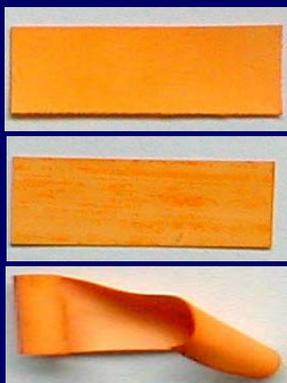
## LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

### INMOVILIZACIÓN EN POLÍMEROS:

**UNIÓN ELECTROSTÁTICA:** requiere carácter iónico complementario entre sensibilizador y polímero.

+ inmovilización rápida y fácil, más fuerte que la adsorción.

– restringido a sensibilizadores y polímeros iónicos.





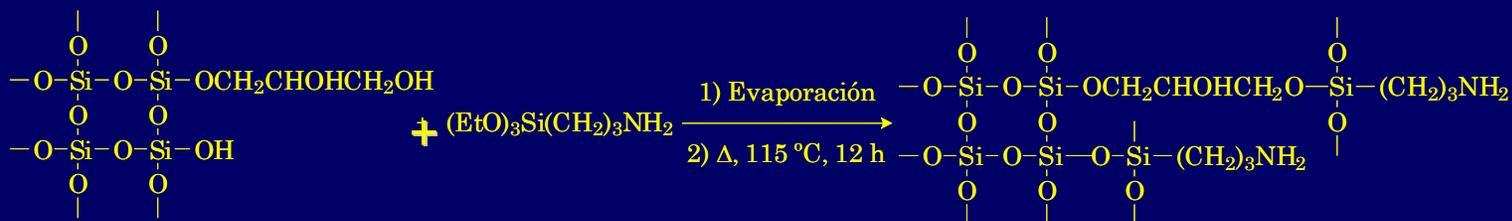
## LOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II) COMO SENSIBILIZADORES:

### INMOVILIZACIÓN EN POLÍMEROS:

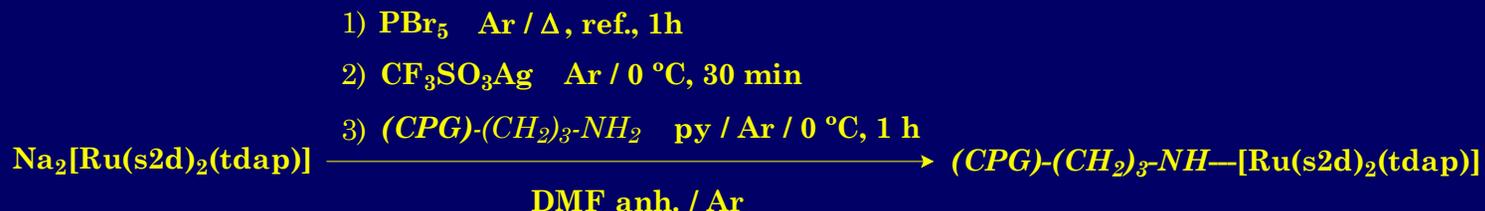
**UNIÓN COVALENTE:** requiere grupos funcionales adecuados en sensibilizador y polímero.

- + inmovilización más fuerte y estable, sin pérdidas de sensibilizador.
- procedimiento laborioso que puede requerir varias etapas sintéticas.

#### 1) Silanización orgánica del CPG



#### 2) Activación y unión covalente del complejo de Ru(II)





## APLICACIONES:

**SÍNTESIS ORGÁNICA:** oxidación de moléculas orgánicas.

**DESINFECCIÓN DE AGUAS:** tecnologías limpias y económicas.

- $^1\text{O}_2$  se genera in situ.
- no requiere la adición de aditivos/reactivos químicos.
- se consume en poco tiempo en el medio donde se produce.
- no contaminante.
- ausencia de riesgos para los operarios y el medioambiente.
- permite el uso de luz solar  $\Rightarrow$  ahorro energético.

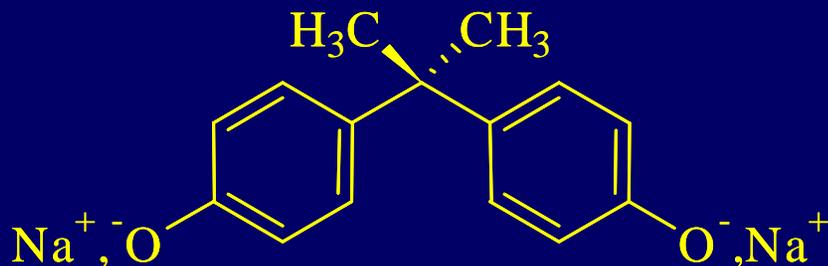
*economía – seguridad – respeto al medioambiente – autonomía*

**FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES:** oxidación de materia orgánica.

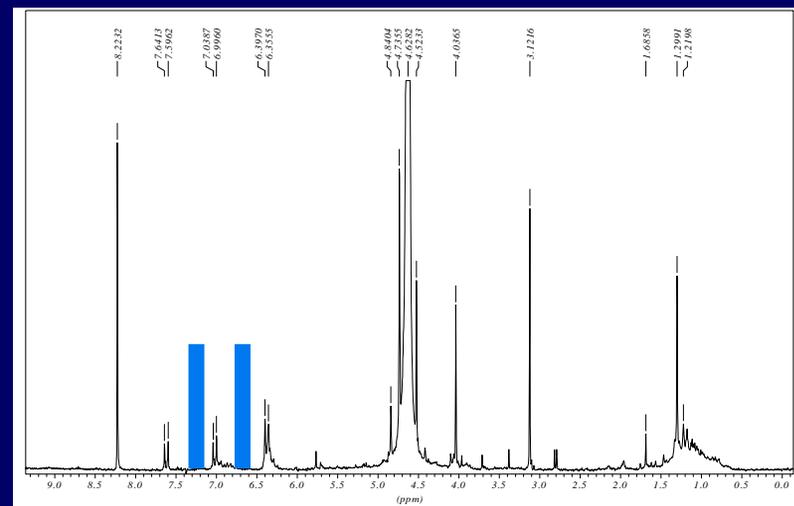
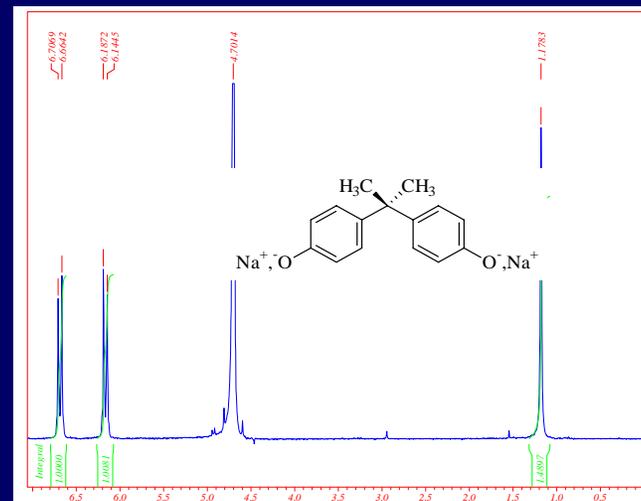
### APLICACIONES:

### FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES:

oxidación de materia orgánica.



Bisfenol A





## LIMITACIONES DE LOS SENSIBILIZADORES DE $^1\text{O}_2$ :

**INTRÍNSECAS:** afectan a *parámetros del fotosensibilizador*.

⇒ incumplimiento de los requisitos de un buen sensibilizador.

- baja absorción de luz (Vis).
- bajos  $\Phi_{\text{ISC}}$  o  $E_{\text{T}}$ .
- cortos tiempos de vida ( $\tau_{\text{T}}$ ).
- baja estabilidad.

**Para la producción de  $^1\text{O}_2$  interesan sensibilizadores con:**

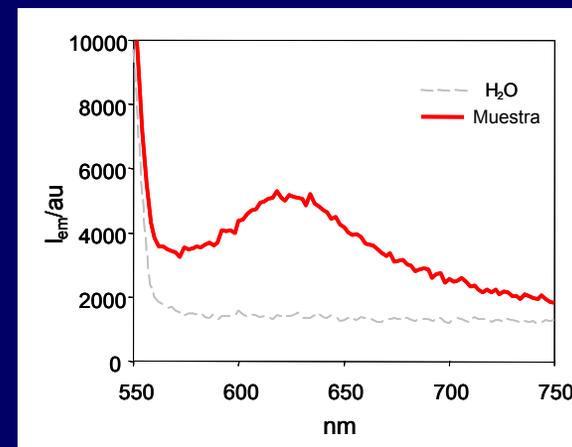
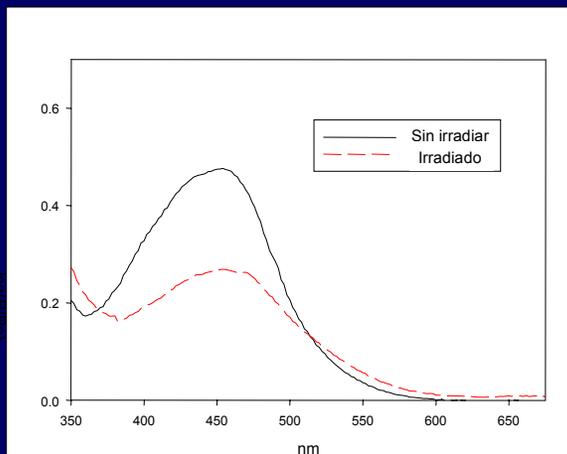
- Intensa absorción de luz (Vis para aplicaciones solares).
- Estados excitados triplete de vida larga y alta energía.
- Valores grandes de  $\Phi_{\Delta}$ .
- Buena (foto)estabilidad.



## LIMITACIONES DE LOS SENSIBILIZADORES DE $^1\text{O}_2$ :

**EXTRÍNSECAS:** derivadas de la *inmovilización en el polímero*.

- Que limitan la **eficiencia** de producción de  $^1\text{O}_2$ :
  - cambios en la fotofísica del sensibilizador (espectrales,  $\tau_T$ , etc).
  - desactivación del  $^1\text{O}_2$  fotogenerado ( $\tau_\Delta$  disminuye).
  - agotamiento de la concentración de oxígeno.
- Relacionadas con la **pérdida** del sensibilizador:
  - fotodegradación del sensibilizador.
  - lavado del sensibilizador (débilmente unido).



**FOTOSENSIBILIZACIÓN de  $^1\text{O}_2$ .**

**SENSIBILIZADORES DE Ru(II).**

**DESINFECCIÓN DE AGUAS  
MEDIANTE  $^1\text{O}_2$  Y LUZ SOLAR.**

***economía – seguridad –  
respeto al medioambiente –  
autonomía***

**NUEVAS TECNOLOGÍAS  
ECONÓMICAS Y LIMPIAS  
PARA EL TRATAMIENTO DE  
AGUAS.**

SOLARS**SAFE**WATER

