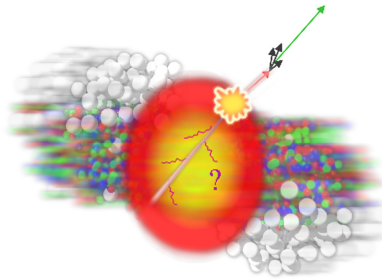




UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA



TRANSFERENCIA ELECTRONICA FOTOINDUCIDA EN
CONDICIONES DE GEOMETRIA RESTRINGIDA

TESIS DOCTORAL

TÂNIA ISABEL LOPES DA COSTA

Sevilla, 19 de Diciembre de 2011

TESIS DOCTORAL
EN QUÍMICA
(QUÍMICA FÍSICA)

FDO. TÂNIA ISABEL LOPES DA COSTA

FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS Y MARÍA DEL PILAR LÓPEZ CORNEJO

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

Fdo. Francisco Sánchez Burgos

Fdo. María del Pilar López Cornejo

Catedrático del

Profesora Titular del

Departamento de Química Física

Departamento de Química Física

de la Universidad de Sevilla

de la Universidad de Sevilla

ALFREDO MAESTRE ÁLVAREZ

**Profesor titular y director del Departamento de Química-Física de la
Universidad de Sevilla,**

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral titulada “**Transferencia Electrónica Fotoinducida en Condiciones de Geometría Restringida**”, presentada por D^a Tânia Isabel Lopes da Costa para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Sevilla, se ha realizado en los laboratorios del Departamento de Química Física de dicha Universidad, bajo la dirección de los profesores D. Francisco Sánchez Burgos y D^a María del Pilar López Cornejo.

Sevilla, 19 de Diciembre de 2011

Fdo. Alfredo Maestre Álvarez

Agradecimientos

Por fin...parece que esta tesis está terminada. Ha sido un largo camino, tan largo que no parece que se haya acabado. En este camino he conocido a muchas personas, he vivido distintas situaciones, y he aprendido mucho de muchas cosas, investigando y viviendo.

Esta ciudad, Sevilla, me ha dado mucho pero también me ha hecho llorar muchas veces. Estar lejos de los tuyos no es fácil por ello quiero dar las gracias a todas las personas que de una forma u otra me han apoyado y han hecho que este camino por tierras españolas no haya sido tan duro.

Quiero darle las gracias al Profesor D. Francisco Sánchez Burgos por darme la posibilidad de trabajar en su grupo de investigación y por algunas buenas conversaciones.

A la profesora María del Pilar López Cornejo quiero agradecerle el haberme ayudado durante todo el tiempo que he estado trabajando para que esta tesis se concluyera. Gracias Pilar por la ayuda, por las horas que has dejado de estar con tus niños, por permitir que yo haya disfrutado de tus peques, por compartir conmigo horas y momentos a veces duros (aunque también los ha habido muy buenos), gracias por escucharme.

Dar las gracias a todos los profesores del Departamento de Química-Física de la Universidad de Sevilla y a algunos profesores mas esparcidos por la Universidad. Gracias a vosotros que de una forma u otra me habéis hecho pasar buenos ratos y por alguna que otra sonrisa. Tampoco me he olvidado de todos los compañeros que he tenido a lo largo del tiempo de tesis, compañeros del curso de Doctorado, del

laboratorio, del departamento, de la Universidad. Gracias a todos por haber aportado vuestro granito de arena, por alegrarme la vida.

Por supuesto no puedo olvidarme de mis compañeros de la Universidad Pablo de Olavide, gracias a todos, profesores y becarios, por preocuparse por mi en todo momento, por preguntarme por la tesis, por desear que la "leyera", por haberme recibido tan bien en vuestro "nido", que es nuestro "nido".

La familia, mi fuente de energía, sin ellos hubiera sido imposible terminar esta tesis, hubiera desistido a la primera de cambio. Obrigada Pai por estares aí. Obrigada Mano pelo apoio que me tens dado não só durante o tempo de tese mas durante toda a Vida, obrigada por estares ao lado dos pais durante todos estes anos que eu não pude estar aí...o que é que eu posso pedir mais? Que continues a ser o meu menino, que nunca mudes. Mãe, oh mãe que difícil é agradecer-te algo quando eu sei que tudo o que tu nos fazes o fazes de coração, com todo o amor que tens para dar, Mãezinha sem ti não seria possível esta tese nem nada nesta Vida, tenho tanto orgulho em ti. Mãe obrigada por teres estado comigo em todos os momentos da minha vida (longe ou perto) e por me teres apoiado em todas as minhas decisões. Obrigada Mãe.

Pepe, tu has sido un Ángel que se ha cruzado en mi camino, has entrado en mi vida para siempre. Te debo tantas cosas. Perdona por todo este duro camino pero hemos llegado, si que hemos llegado. Sin ti, hubiera sido muy difícil, quizás imposible, no lo sé, pero no quiero ni pensarlo porque yo sé que tu has estado y estarás siempre a mi lado. Gracias por la amistad, por el compañerismo, por el amor...

A ti, a razão do meu viver, o meu filho, Rafael...

02/06/2011

17:15

INDICE

INDICE

Objetivos.....	1
I – Introducción.....	5
1.1. Catálisis homogénea y heterogénea. Formulación común.....	8
1.2. Catálisis microheterogénea con participación de reactivos en el estado fundamental.....	21
1.2.1. Disoluciones micelares.....	24
1.2.2. Disoluciones que contienen receptores saturables.....	42
1.2.3. Sistemas Complejos.....	47
1.3. Catálisis microheterogénea con participación de reactivos en estado excitado.....	53
1.3.1. Disoluciones micelares.....	68
1.3.2. Disoluciones de polímeros.....	76
1.3.3. Disoluciones que contienen receptores saturables.....	82
1.3.4. Sistemas complejos.....	86
1.4. Conclusiones.....	92
1.5. Bibliografía.....	94
II – Disoluciones Salinas y Mezclas Agua-Metanol.....	105
2.1. Introducción	107
2.2. Parte Experimental	111
2.2.1. Material utilizado	111
2.2.2. Técnicas experimentales	111
2.3. Resultados y Discusión	119

2.3.1. Cálculos	125
2.3.2. Discusión de los efectos salinos	130
2.3.3. Discusión de los efectos del disolvente.....	132
2.4. Conclusiones	139
2.5. Bibliografía	140
III – Disoluciones de Dendrímero SB4.5G.....	143
3.1. Introducción.....	145
3.2. Parte Experimental.....	151
3.2.1. Material utilizado.....	151
3.2.2. Técnicas experimentales.....	152
3.3. Resultados y Discusión.....	153
3.4. Conclusiones.....	164
3.5. Bibliografía.....	165
IV – Disoluciones de Ácido desoxiribonucleico (ADN)	169
4.1. Introducción.....	171
4.2. Parte Experimental.....	179
4.2.1. Material utilizado.....	179
4.2.2. Técnicas experimentales.....	180
4.3. Resultados y Discusión.....	181
4.4. Conclusiones.....	192
4.5. Bibliografía.....	193
V – Disoluciones de α -Ciclodextrina.....	199
4.1. Introducción.....	201

5.2. Parte Experimental.....	207
5.2.1. Material utilizado.....	207
5.2.2. Técnicas experimentales.....	208
5.3. Resultados y Discusión.....	208
5.3.1. Reacción $*Ru(bpy)_3^{2+} + Co(NH_3)_5pz^{3+}$	208
5.3.2. Reacción $*Ru(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$	213
5.4. Bibliografía.....	221
VI – Disoluciones Micelares.....	225
6.1. Introducción.....	227
6.2. Parte Experimental.....	233
6.2.1. Material utilizado.....	233
6.2.2. Técnicas experimentales.....	234
6.3. Resultados y Discusión.....	236
6.4. Conclusiones.....	246
6.5. Bibliografía.....	247
VII –Obtención de las verdaderas constantes de interacción.....	251
7.1. Introducción.....	253
7.2. Parte Experimental.....	257
7.2.1. Medidas de tiempos de vida.....	257
7.2.2. Medidas de índices de refracción.....	258
7.2.3. Medidas de rendimientos cuánticos.....	258
7.3. Resultados.....	259
7. 4. Discusión.....	266
7.5. Bibliografía.....	269

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Esta tesis se encuadra dentro de un proyecto titulado "Estudios sobre la reactividad química en condiciones de geometría restringida". Se pretende, de acuerdo con el título y la temática del proyecto, estudiar cómo influyen las condiciones de geometría restringida en la reactividad química. En particular, se aborda el estudio de los procesos de desactivación (*quenching*) de especies electrónicamente excitadas en condiciones de geometría restringida. Estas condiciones (caracterizadas por una limitación en el movimiento de alguno, o todos, los reactivos que participan en un proceso)¹, se debe siempre a una intensa interacción ligando/receptor. Esa interacción modifica la energía libre, y por tanto la reactividad de los participantes en el proceso.

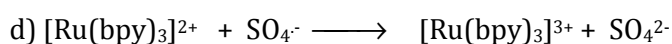
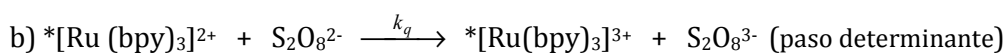
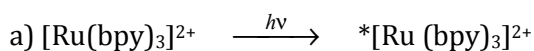
El objetivo de esta tesis es considerar la validez del Modelo de Pseudofase cuando se aplica a un proceso en el que participa un reactivo electrónicamente excitado. Ese proceso se hace, así, necesariamente muy rápido, de forma que puede competir con los procesos de unión y separación del ligando y del receptor. En tales circunstancias, el Modelo de Pseudofase podría dejar de ser adecuado.

Como un paso previo al estudio de la influencia que ejercen las condiciones de geometría restringida sobre el proceso estudiado, se ha considerado de interés conocer el comportamiento de dicho proceso en medios homogéneos (no microheterogéneos) constituidos por disoluciones salinas y mezclas agua-codisolvente. Estos medios, en los que no se dan limitaciones dimensionales del

movimiento de los reactivos, permiten variar la polaridad y la fuerza iónica del entorno de éstos, dos variables relevantes, en relación con nuestros estudios, porque es frecuente que en el entorno de los receptores se produzca una disminución de polaridad y una alta concentración iónica.

Como medios en los que se producen condiciones de geometría restringida hemos elegido disoluciones de dendrímeros (SB4.5G), disoluciones de ADN, disoluciones micelares de DTAC (cloruro de dodeciltrimetilamonio) y disoluciones de ciclodextrinas (α -ciclodextrinas),

La reacción que se estudia en esta tesis, en los distintos medios anteriormente mencionados, es la oxidación de una especie electrónicamente excitada, el $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, con el ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, que transcurre según el siguiente mecanismo:



I - INTRODUCCIÓN

I - INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas ha habido un interés creciente en los estudios sobre reactividad química en condiciones de geometría restringida¹, es decir, en condiciones en las que al menos uno de reactivos se ve obligado a permanecer en la superficie de un receptor (micelas, polímeros, etc.) o en la cavidad de algunos de ellos (por ejemplo, ciclodextrinas). El interés que presenta este tipo de estudios se debe a diversas razones: i) según la carga de reactivos y receptores, la concentración local de los reactivos puede aumentar o disminuir en relación con su concentración en disolución. Esto puede provocar un cambio, frecuentemente considerable, de la velocidad de reacción². ii) Por supuesto, el efecto de cambio de concentración local no puede explicar la variación de velocidad de un proceso unimolecular (tal como una sustitución disociativa de ligandos³ o una reacción de transferencia electrónica intramolecular⁴). En estos casos, el cambio de la velocidad de la reacción se debe necesariamente a una modificación en la reactividad intrínseca que, a su vez, es causada por un cambio en el entorno de los reactivos debido a las condiciones de geometría restringida. Así, en términos generales, las propiedades locales en las regiones próximas a un receptor cargado son muy diferentes de las propiedades del seno de la disolución como consecuencia de la existencia de campos locales intensos. Estos campos modifican propiedades de los medios tales como la constante dieléctrica⁵. En algunos casos, estos campos locales pueden afectar a la adiabaticidad

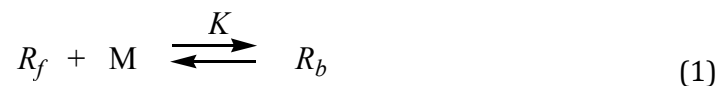
de la reacción, provocando la polarización de los orbitales de los reactivos que intervienen en el proceso químico. Esto puede dar lugar a un cambio en el término pre-exponencial de la constante de velocidad. Dicho término también puede ser modificado si la relajación del disolvente en la región cercana al receptor es diferente de la relajación en el seno de la disolución⁶.

1.1. Catálisis homogénea y heterogénea. Formulación común

En términos generales, los cambios de reactividad, de procesos que se desarrollan en el estado fundamental de los reactivos, causados por condiciones de geometría restringida se han explicado tomando como base el Modelo de Pseudofase de Menger y Portnoy⁷. Este modelo fue desarrollado inicialmente para describir los efectos que ejercen sistemas micelares sobre procesos unimoleculares. Sin embargo, estudios posteriores han demostrado que puede aplicarse a otras reacciones (no unimoleculares) y a otros sistemas que produzcan condiciones de geometría restringida¹. Para ello, hay que introducir, en la ecuación de dicho modelo, algunas modificaciones a fin de tener en cuenta las características particulares de cada uno de los sistemas, tales como el posible carácter cooperativo de la interacción entre el ligando y el receptor, la saturación de estas uniones, los cambios en los parámetros del modelo (velocidad y constantes de equilibrio) o las posibles modificaciones que se produzcan de las concentraciones del receptor y/o ligandos (reactivos o co-reactivos)⁸. Alternativamente, uno puede usar la ecuación de Brønsted⁹ para discutir los resultados de los experimentos cinéticos llevados a

cabo en condiciones de geometría restringida¹⁰. De hecho, estas condiciones pueden interpretarse como un efecto del medio, que es descrito por dicha ecuación. Por otra parte, se ha demostrado, con argumentos puramente termodinámicos, que las ecuaciones derivadas de la ecuación de Brönsted y las ecuaciones resultantes del modelo de Pseudofase son equivalentes¹¹.

Es interesante examinar con cierto detalle la hipótesis básica del modelo de Pseudofase. En este modelo se considera que un reactivo, R, interacciona con un receptor, M, estableciéndose el siguiente equilibrio:



de tal manera que las concentraciones de ligando libre, R_f , y ligando unido al receptor, R_b , están relacionados por la constante de equilibrio K:

$$K = \frac{[R_b]}{[R_f][M]} \quad (2)$$

En esta ecuación las concentraciones están referidas al volumen total del sistema, constituido por los receptores, los reactivos y el medio continuo, donde los receptores y los reactivos se encuentran dispersos. Se deduce de esta ecuación que, si hay un exceso de receptor:

$$[R_f] = \frac{1}{1 + K[M]} [R] \quad (3a)$$

$$[R_b] = \frac{K[M]}{1 + K[M]} [R] \quad (3b)$$

siendo:

$$[R] = [R_b] + [R_f] \quad (4)$$

De acuerdo con el Modelo de Pseudofase, las ecuaciones 2 y 3 son válidas incluso si R participa en algún tipo de reacción, siempre que la reacción no perturbe el equilibrio que aparece en la ecuación 1. Esto, por supuesto, implica que la velocidad de la reacción en la que participa R es lenta en relación con los procesos directos e inversos de dicha ecuación. En estas circunstancias, la constante de velocidad observada, k_{obs} , viene dada por:

$$k_{obs} = \frac{k_f + k_b K[M]}{1 + K[M]} \quad (5)$$

Donde k_f y k_b son las constantes de velocidad correspondientes a las reacciones de los estados de R libre y ligado al receptor, respectivamente.

La ecuación 5 es la ecuación del Modelo de Pseudofase, cuando [M] es la concentración de la pseudofase dispersa, o la ecuación de Olson-Simonson¹², si [M] representa la concentración de una sal que influye en la reacción. Por supuesto, esta ecuación también describe el comportamiento observado en un proceso de catálisis homogénea, siempre que la concentración de catalizador (receptor) se encuentre en exceso respecto del reactivo.

Pocos años después de la publicación del artículo de Olson y de Simonson al que se ha hecho referencia en el párrafo anterior, Scatchard¹³ demostró que la ecuación

5 se puede derivar de la ecuación de Brönsted⁹. Esta ecuación, para un proceso unimolecular, es la siguiente:

$$k_{obs} = (k_{obs})_o \frac{\gamma_R}{\gamma_{\ddagger}} \quad (6a)$$

o, alternativamente:

$$-RT \ln k_{obs} = -RT \ln (k_{obs})_o - RT \ln \gamma_R + RT \ln \gamma_{\ddagger} \quad (6b)$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G_o^{\ddagger} - RT \ln \gamma_R + RT \ln \gamma_{\ddagger} \quad (6c)$$

En las ecuaciones anteriores k_{obs} es la constante de velocidad actual, $(k_{obs})_o$ la constante de velocidad que se mediría en un estado de referencia (arbitrario) y γ_R y γ_{\ddagger} son los coeficientes de actividad del reactivo y del estado de transición, correspondientes al estado de referencia seleccionado. La ecuación de Brönsted es, en cierto sentido, una identidad, porque $RT \ln \gamma_i$ ($i = R, \ddagger$) es la variación en la energía libre de la especie i cuando se pasa del estado de referencia al estado actual, en el que la constante de velocidad es k_{obs} .

De acuerdo con esto, la ecuación 6c establece que la diferencia entre la energía libre del estado de transición y la energía libre del reactivo, en el estado actual, es la misma que esta diferencia en el estado de referencia más la variación de la energía libre del estado de transición menos la energía libre del reactivo cuando se pasa del estado de referencia al estado actual (véase el esquema 1).

Es claro que la ecuación de Brønsted describe los cambios en la reactividad cuando se pasa desde el estado de referencia al estado actual., siempre que la Teoría del Estado de Transición se cumpla.



Esquema 1. Representación esquemática de los cambios en la energía libre de activación de una reacción cuando el sistema pasa de un estado de referencia a un estado actual.

A continuación se va a establecer la relación entre la ecuación del Modelo de Pseudofase y la ecuación de Brønsted¹¹. Para ello considérese una disolución de reactivo R, y alguna especie, M, capaz de unirse a R (Ecuación 1). M puede ser un catalizador o un contraión. La contribución de R a la energía libre de la disolución viene dada por:

$$G_R = n_R \mu_R \quad (7a)$$

o:

$$G_R = n_R (1 - \theta) \mu'_{R_f} + n_R \theta \mu'_{R_b} \quad (7b)$$

donde μ'_{R_f} es el potencial químico de R libre y μ'_{R_b} el potencial químico de R unido al catalizador (véase la ecuación 1). θ representa el grado de asociación de R a M.

En la ecuación 7a, n_R es el número total de moles de R en la disolución y μ_R su potencial químico. La ecuación 7b se ha escrito teniendo en cuenta explícitamente la unión de R y M. Se desprende de las ecuaciones 7a y 7b que:

$$\mu_R = \mu'_{R_f} (1 - \theta) + \mu'_{R_b} \theta \quad (8)$$

Las formas de reactivo R unido al receptor y libre se encuentran en equilibrio, por lo que sus potenciales químicos son iguales, es decir:

$$\mu'_{R_f} = \mu'_{R_b} \quad (9)$$

Esto, teniendo en cuenta la ecuación 8, implica que:

$$\mu_R = \mu'_{R_f} \quad (10)$$

Esto es:

$$\mu_R^o + RT \ln \gamma_R [R] = \mu_R^o + RT \ln \{ \gamma'_{R_f} (1 - \theta) [R] \} \quad (11)$$

Por otro lado, está claro que $\mu_R^o = \mu'^o_R$ y por lo tanto:

$$\gamma_R [R] = \gamma'_{R_f} (1 - \theta) [R] \quad (12)$$

De esta ecuación se deduce que:

$$\gamma_R = \gamma'_{R_f} (1 - \theta) \quad (13)$$

En consecuencia, el coeficiente de actividad experimental, γ_R , sería el producto del coeficiente de actividad de los reactivos libres, γ'_{R_f} , y el grado de disociación. Si se toma como estado de referencia el estado de R libre (y por lo tanto $\gamma'_{R_f} = 1$), de la ecuación 13 resulta:

$$\gamma_R = 1 - \theta = \frac{1}{1 + K[M]} \quad (14)$$

Considérese ahora que las dos formas de R (libre y unida) pueden reaccionar para dar un producto. De acuerdo con la ecuación de Brønsted, la constante de velocidad sería la siguiente:

$$k_{obs} = (k_{obs})_0 \frac{\gamma_R}{\gamma_{\ddagger}} = (k_{obs})_0 \frac{1 + K_{\ddagger}[M]}{1 + K[M]} \quad (15)$$

Pero $(k_{obs})_0$ es k_f , debido a que el estado de referencia es el de los iones libres, por lo que:

$$k_{obs} = k_f \frac{1 + K_{\ddagger}[M]}{1 + K[M]} \quad (16)$$

Por otro lado, $k_f K_{\ddagger} = k_b K$ (véase la referencia 10), por lo que partiendo de la ecuación de Brønsted se llega a la ecuación 3, la correspondiente al Modelo de Pseudofase.

En el caso de catálisis homogénea o microheterogénea, la velocidad de reacción de acuerdo a las ecuaciones anteriores vendría dada por:

$$v = k_{obs}[R] = \frac{k_f + k_b K[M]}{1 + K[M]} [R] \quad (17)$$

donde [R], de nuevo, representa la concentración total del reactivo en el sistema.

Si el camino de reacción catalizado es poco significativo, se puede escribir:

$$v = \frac{k_b K[M]}{1 + K[M]} [R] \quad (18)$$

El valor máximo de v corresponde al caso en el que el reactivo está completamente enlazado al catalizador, de tal manera que $[R]=[R_b]$:

$$v_{max} = k_b [R] \quad (19)$$

Escribiendo ahora $K_m=1/K$, la ecuación 19 se traduce en:

$$v = \frac{v_{max} [M]}{K_m + [M]} \quad (20)$$

Esta ecuación es similar a la ecuación de Michaelis-Menten, y, como se ha demostrado, puede obtenerse a partir de la ecuación de Brönsted. Sin embargo, la ecuación 20 es aplicable sólo cuando la concentración de M es muy superior a la de R, ya que ésta es la condición para aplicar las ecuaciones anteriores y, en particular, la ecuación 12.

Consideraremos ahora el caso de la catálisis heterogénea. En particular, se considera el caso en que el catalizador es un sólido y el reactivo es un gas. Para utilizar la ecuación de Brönsted, se supone que los procesos de adsorción/desorción

son rápidos en comparación con la etapa de reacción, es decir, que se cumple la condición de equilibrio.

Bajo estas circunstancias, tomando como referencia el estado del gas libre, se puede escribir:

$$RT \ln \gamma'_R = \Delta G_{ads}(R) \quad (21a)$$

$$RT \ln \gamma'_{\ddagger} = \Delta G_{ads}(\ddagger) \quad (21b)$$

Si K_R y K_{\ddagger} son las constantes de equilibrio que corresponden a la adsorción del reactivo y del estado de transición, respectivamente, es claro que:

$$\Delta G_{ads}(i) = -RT \ln K_i \quad (i = R, \ddagger) \quad (22)$$

Esto es:

$$\gamma'_R = \frac{1}{K_R} \quad (23a)$$

$$\gamma'_{\ddagger} = \frac{1}{K_{\ddagger}} \quad (23b)$$

De la ecuación de Brønsted, la constante de velocidad correspondiente a la reacción del reactivo adsorbido k'_c está dada por:

$$k'_c = k_g \frac{\gamma'_R}{\gamma'_{\ddagger}} = k_g \frac{K_{\ddagger}}{K_R} \quad (24)$$

En la ecuación anterior k_g es la constante de velocidad para el reactivo libre, es decir, el reactivo en el estado de referencia, la fase gaseosa.

De la ecuación 24 se obtiene:

$$k_g K_{\ddagger} = k'_c K_R \quad (25)$$

Consideremos ahora un sistema a volumen y temperatura constante, de tal manera que la concentración y el número de moles de un gas contenido en este volumen son proporcionales. Este volumen contiene el gas (el reactivo R) que puede ser adsorbido en una superficie contenida en el volumen (el catalizador), y que tiene N sitios de adsorción. Bajo estas circunstancias, ocurre el siguiente proceso:



donde S_F representa un sitio libre en el catalizador. Por lo tanto, se puede escribir:

$$K_R = \frac{[R_{ad}]}{[R_g][S_F]} \quad (27)$$

En esta ecuación, las concentraciones están referidas al volumen (fijo) del sistema.

Si el gas experimenta una reacción (lo suficientemente lenta como para mantener el equilibrio de adsorción, dado por la ecuación 26) se puede escribir:

$$v = k_{obs} [R] \quad (28a)$$

o:

$$v = k_g [R_g] + k_b [R_{ad}] \quad (28b)$$

Por supuesto:

$$[R] = [R_g] + [R_{ad}] \quad (29)$$

De las ecuaciones anteriores, se deduce que:

$$[R_g] = [R] \frac{1}{1 + K_R [S_F]} \quad (30a)$$

$$[R_{ad}] = [R] \frac{K_R [S_F]}{1 + K_R [S_F]} \quad (30b)$$

y así

$$v = \frac{k_g + k'_c K_R [S_F]}{1 + K_R [S_F]} [R] \quad (31)$$

De esta forma

$$k_{obs} = \frac{k_g + k'_c K_R [S_F]}{1 + K_R [S_F]} \quad (32)$$

La ecuación 32 se puede obtener directamente de la ecuación de Brönsted, teniendo en cuenta que los coeficientes de actividad del reactivo, R, y del estado de transición, ‡, en el sistema (no en el estado adsorbido, dado por las ecuaciones 23 a-b) son los siguientes:

$$\gamma_R = \frac{1}{1 + K_R [S_F]} \quad (33a)$$

$$\gamma_{\ddagger} = \frac{1}{1 + K_{\ddagger} [S_F]} \quad (33b)$$

Así

$$k_{obs} = k_g \frac{\gamma_R}{\gamma_{\ddagger}} = \frac{k_g + k_g K_{\ddagger} [S_F]}{1 + K_R [S_F]} \quad (34)$$

Pero esta ecuación, teniendo en cuenta la ecuación 25, es la misma que la ecuación 32.

Consideremos ahora de nuevo la ecuación 31. Suponiendo que la velocidad de la reacción no catalizada es despreciable, se puede escribir:

$$v = \frac{k'_c K_R [S_F]}{1 + K_R [S_F]} [R] \quad (35)$$

o (véase la ecuación 30b):

$$v = k'_c [R_{ad}] \quad (36)$$

Por supuesto, la concentración de reactivo adsorbido es la misma que la concentración de sitios ocupados, $[S_{oc}]$, si cada molécula de reactivo absorbido ocupa un solo sitio. Por tanto:

$$v = k'_c [S_{oc}] \quad (37)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\frac{V[S_{oc}]}{N} = \theta \quad (38)$$

siendo θ la fracción de superficie cubierta, se puede escribir:

$$v = k'_c [S_{oc}] = \frac{k'_c N}{V} \theta = k_c \theta \quad (39a)$$

$$k_c = \frac{k'_c N}{V} \quad (39b)$$

Si la adsorción del gas es de tipo Langmuir, θ está dada por^{14,15}:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (40)$$

Y así:

$$v = k_c \frac{KP}{1 + KP} \quad (41)$$

que es la conocida ecuación para la velocidad de una reacción catalizada cuando el gas reactivo es adsorbido en el catalizador de acuerdo con una adsorción de tipo Langmuir.

De lo que antecede es posible concluir que puedan obtenerse ecuaciones que describan los diferentes tipos de catálisis (homogénea, microheterogénea, heterogénea y electrocatálisis¹⁶, aunque este último tipo no se ha incluido en esta introducción) partiendo de la ecuación de Brönsted.

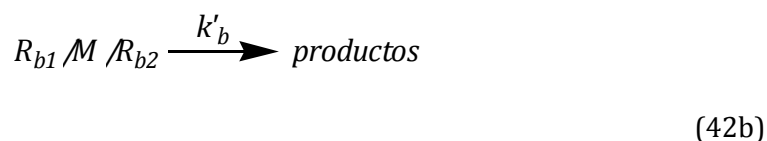
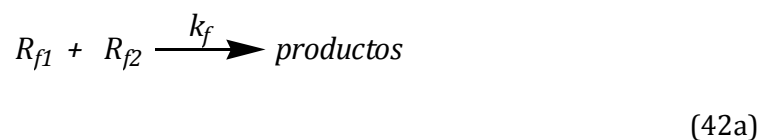
A continuación se consideran algunos ejemplos de catálisis microheterogénea, los más relacionados con los procesos estudiados en esta tesis. En primer lugar nos referiremos a casos en los que los reactivos se encuentran en sus estados fundamentales, y luego se considerarán procesos en los que participan estados excitados.

1.2. Catálisis microheterogénea con participación de reactivos en el estado fundamental

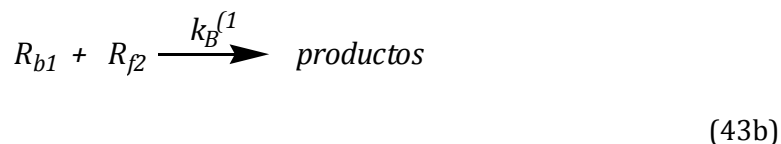
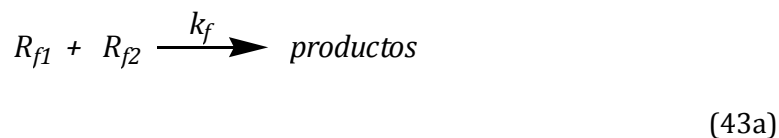
Como se ha repetido, la aplicación de los tratamientos desarrollados anteriormente supone que la unión de los reactivos y el receptor (ecuación 1) debe estar en equilibrio. Este requisito se cumple generalmente, en el caso de procesos que ocurren en el estado fundamental, pero en el caso de reacciones fotoquímicas (procesos en los al menos algunos de los reactivos se encuentra en estado excitado) la posibilidad de alcanzar el equilibrio de la ecuación 1 depende del tiempo de vida del estado excitado, de tal manera que la condición de equilibrio no siempre se cumple.

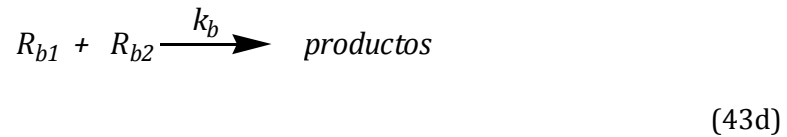
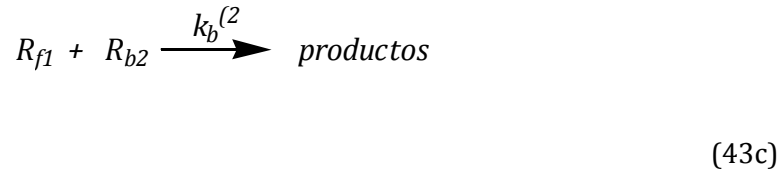
Aunque los tratamientos desarrollados anteriormente son válidos para cualquier tipo de receptor (catalizador), pueden existir diferencias esenciales entre ellos debido a sus diferentes características. Así, en el caso de receptores saturables, el número de especies enlazadas al receptor es generalmente pequeño y bien definido (uno o dos en algunos casos). Esto produce algunas diferencias con el caso de las micelas ya que, aunque este tipo de receptores son saturables, dadas las bajas

concentraciones de reactivos generalmente empleadas en relación con el número de sitios de unión de las micelas, éstas se comportan prácticamente como receptores insaturables. Por otro lado, las reacciones que tienen lugar entre dos reactivos unidos a diferentes micelas cargadas se ven impedidas por la interacción repulsiva entre micelas (o polímeros cargados). De acuerdo con esto, sólo ocurrirán aquellos procesos en los que los reactivos enlazados se encuentran en la misma micela. Esto implica que, para una reacción bimolecular en presencia de micelas, sólo hay dos caminos de reacción posibles:



mientras que en el caso de otro tipo de receptores, como las ciclodextrinas neutras, hay cuatro caminos de reacción posibles:





Esto, por supuesto, produce ecuaciones diferentes de las constantes de velocidad experimental, es k_{obs} . A partir de los argumentos dados anteriormente, es posible demostrar que, en el caso micelar, k_{obs} viene dada por¹¹:

$$k_{obs} = \frac{k_f + k'_b K_1 K_2 [M]}{(1 + K_1 [M])(1 + K_2 [M])} \quad (44)$$

donde k_f es la constante de velocidad de la reacción 42a y k'_b la constante de velocidad para el proceso unimolecular^{17,18} 42b. K_1 y K_2 representan las constantes de unión de los reactivos R_1 y R_2 a las micelas.

En el caso de las ciclodextrinas (y sistemas relacionados), de las ecuaciones 43a-d se obtiene la siguiente expresión de k_{obs} :¹⁶

$$k_{obs} = \frac{k_f + k^{(1)}_b K_1 [M] + k^{(2)}_b K_2 [M] + k_b K_1 K_2 [M]^2}{(1 + K_1 [M])(1 + K_2 [M])} \quad (45)$$

Por otra parte, en el caso de ciertos receptores, la constante de unión es una verdadera constante, es decir, no depende de las concentraciones de dichos receptores y de los reactivos. Por el contrario, las constantes de unión pueden cambiar, en el caso de las micelas y polielectrolitos, debido a la condensación de los

contraiones¹⁹ o a efectos de cooperatividad²⁰. Por supuesto, la formulación desarrollada anteriormente es válida siempre que la influencia de estos efectos se incorpore al tratamiento¹.

Por otro lado, las micelas y polielectrolitos presentan algunas diferencias. Así, en el caso de las micelas constituidas por un solo tipo de tensioactivo todos los sitios de la superficie micelar son equivalentes. Por el contrario, los materiales poliméricos son frecuentemente heterogéneos en el sentido de que muestran diferentes tipos de sitios de unión. Por ejemplo, en el caso del ADN es conocido que los ligandos se unen al polímero a través de interacciones electrostáticas con los grupos fosfatos, mediante interacciones que los unen a los surcos (mayor y menor), y mediante intercalación entre las bases que forman el polinucleótido.^{21,22} Está claro que la reactividad de los ligandos será diferente según sea el tipo de unión que se produzca entre el reactivo y el receptor, es decir, según el sitio de unión. De hecho, como la proporción de sitios ocupados de cada tipo dependerá de las concentraciones relativas de los ligandos y del polímero, la constante de interacción (macroscópica) medida dependerá de esa proporción. En este sentido, el polímero se comporta como una mezcla de receptores.

1.2.1. Disoluciones micelares

La reactividad en micelas, directas e inversas, ha sido el objetivo de una gran cantidad de estudios. Así, reacciones tales como oxidación, deshalogenación, polimerización por radicales libres, reacciones enzimáticas²³, reacciones de

sustitución de ligando²⁴, reacciones de transferencia electrónica²⁵, etc, han sido estudiadas en este tipo de sistemas.

Este interés surge por varias razones. Una de ellas es la posibilidad de localización de los reactivos en microambientes diferentes, lo que permite la catálisis y el control de las velocidades de una amplia variedad de reacciones²⁶. Así, por ejemplo, las microemulsiones se han utilizado para inducir regioselectividad en reacciones orgánicas²³. Por otro lado, es posible solubilizar reactivos que no pueden ser disueltos en el disolvente que constituye la fase continua en disoluciones micelares. En otros casos, el interés se debe a que los sistemas microheterogéneos pueden imitar características importantes de los sistemas biológicos. Otros estudios de reactividad en sistemas micelares están dirigidos a conocer la estructura de estos sistemas²⁷. En relación con este último tipo de estudio, sin embargo, es importante darse cuenta de que una constante de velocidad es una magnitud macroscópica (y en cierto sentido, si se acepta la teoría del estado de transición, una magnitud termodinámica). Como tal, representa un valor medio y, en consecuencia, no puede dar información estructural directamente. Sin embargo, los datos termodinámicos y cinéticos son útiles para verificar la información estructural obtenida a partir del uso de otras técnicas.

Muchas (pero no todas) de las reacciones que tienen lugar en sistemas micelares ocurren, al menos parcialmente, en las interfases. Un aspecto importante de estas interfases es el hecho de que sus propiedades no son uniformes. Esto implica que la reactividad en diferentes puntos de las interfases puede ser diferente. Por otra parte, este carácter heterogéneo implica que las interacciones intermoleculares

sobre una molécula determinada en las regiones interfaciales son fuertemente anisotrópicas. Como resultado de ello, algunas orientaciones moleculares y ciertas localizaciones pueden ser preferibles en la interfase²⁸. Por supuesto, la localización y la orientación son específicas, es decir, dependen de las características de la molécula que se está estudiando. Esto da lugar a ciertos problemas cuando uno está considerando algunas de las propiedades de las interfases. Por ejemplo, la constante dieléctrica en las interfases micelares se ha deducido, a veces, empleando sondas y midiendo algunas propiedades de éstas que tienen relación con la polaridad dieléctrica de su entorno²⁹. Estos datos dieléctricos se utilizan para explicar la reactividad de procesos en los que intervienen reactivos diferentes de las sondas. Sin embargo, esto no sería correcto si las sondas y los reactivos no se localizan en la misma región de la interfase. Esta circunstancia también debe tenerse en cuenta cuando se está tratando con potenciales eléctricos en las interfases.

Volviendo a la consideración de la reactividad en sistemas micelares (micelas directas), el efecto micelar ha sido interpretado generalmente haciendo uso del Modelo de Pseudofase⁷ y modelos relacionados, tales como el Modelo de Pseudofase de Intercambio Iónico³⁰. Como se ha demostrado anteriormente, el Modelo de Pseudofase de Menger y Portnoy produce las mismas ecuaciones que la ecuación de Brönsted. Así, para una verdadera reacción unimolecular, se obtiene la ecuación 5. Esta ecuación sigue siendo válida para reacciones bimoleculares, siempre que uno de los reactivos se localice principalmente en la pseudofase acuosa³¹. Por tanto, para una reacción:



si sólo el reactivo B se reparte entre las micelas y la pseudofase acuosa, teniendo en cuenta que el volumen de esta pseudofase tiene prácticamente el mismo valor que el volumen total del sistema, se puede escribir:

$$[A] \approx [A_f] \approx [A]_f \quad (47)$$

donde:

$$[A] = \frac{\text{moles de A en la disolución}}{\text{volumen de la disolución}} \quad (48a)$$

$$[A_f] = \frac{\text{moles de A en la pseudofase acuosa}}{\text{volumen de la disolución}} \quad (48b)$$

$$[A]_f = \frac{\text{moles de A en la pseudofase acuosa}}{\text{volumen de la pseudofase acuosa}} \quad (48c)$$

De esta manera, $k_f \cong k^f$ donde k_f tiene el mismo significado que en la ecuación 5 y k^f es la constante de velocidad del proceso que tiene lugar en la pseudofase acuosa referida a las concentraciones de los reactivos en esta pseudofase. Por otro lado, k_b está relacionada con la verdadera constante de velocidad (de segundo orden) de la reacción en el receptor, k^b , mediante la expresión:

$$k_b = \frac{k^b [A]_b}{[A]} \quad (49)$$

La ecuación 49 puede escribirse como:

$$k_b = k^b \kappa_A \quad (50)$$

donde

$$\kappa_A = \frac{[A]_b}{[A]} \cong \frac{[A]_b}{[A]_f} \quad (51)$$

Por supuesto κ_A tiene un significado diferente de K_A (véase la ecuación 1), pero se relacionan como se indica a continuación:

$$K_A[M] = \kappa_A \varphi \quad (52)$$

siendo φ :

$$\varphi = \frac{\text{volumen de la pseudofase acuosa}}{\text{volumen de la pseudofase micelar}} \quad (53)$$

En otras palabras, para reacciones bimoleculares, cuando sólo uno de los reactivos se reparte apreciablemente entre las pseudofases micelar y acuosa, la ecuación 5 es válida. En esta ecuación k_f tiene el mismo significado que para el caso de reacciones unimoleculares, pero el significado de k_b es algo diferente, como se muestra en la ecuación 50.

En el caso de reacciones bimoleculares, cuando los dos reactivos se encuentran repartidos entre las pseudofases micelar y acuosa, la ecuación 5 no se puede aplicar. En este caso es la ecuación 44 la que se debe utilizar. Esta ecuación pone de manifiesto que, en este caso, el efecto del receptor se debe, al menos en parte, a un efecto de concentración, ya que la concentración local de los reactivos aumenta respecto de su valor en la pseudofase continua. Por otro lado, si la reactividad intrínseca en la pseudofase micelar es mayor que en la pseudofase acuosa, se observa un aumento adicional de la velocidad. La ecuación 44 implica que k_{obs}

pasará por un máximo cuando la concentración del receptor varía. Así, para pequeñas concentraciones de receptor, de tal manera que $K_1 [M]$ y $K_2[M]$ sean $\ll 1$, la constante de velocidad observada dependerá linealmente de esta concentración:

$$k_{obs} = k_f + k'_b K_1 K_2 [M] \quad (54)$$

Sin embargo, a grandes concentraciones de M, el término cuadrático en la ecuación 44 domina, lo que produce una disminución de k_{obs} . Este comportamiento refleja el hecho de que cuando la $[M]$ es pequeña, hay una alta probabilidad de encontrar dos reactivos en la misma micela, de tal manera que el efecto de la concentración es operativo. Por otro lado, cuando la concentración del catalizador (receptor) es lo suficientemente grande, la probabilidad de encontrar dos reactivos en la misma micela es baja, y desaparece el efecto de la concentración.

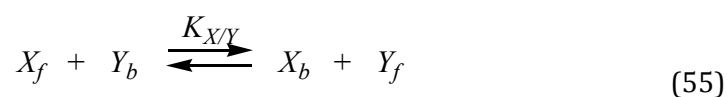
Es interesante observar que este comportamiento fue deducido teóricamente por Scatchard¹³, para el caso de los efectos salinos en reacciones entre iones con el mismo signo, partiendo de la ecuación de Brønsted y empleando el tratamiento de Mayer³² de disoluciones iónicas para el cálculo del coeficiente de actividad de los reactivos y del estado de transición. Este hecho revela que no hay diferencias esenciales entre los efectos catalíticos de las sales y de las micelas para reacciones iónicas³³.

Las ecuaciones 5 y 44 han sido usadas muchas veces en estudios de reactividad en disoluciones micelares. Sin embargo, varias causas pueden producir desviaciones del comportamiento predicho por estas ecuaciones. En particular, para reactivos

cargados, las constantes de unión (véase la ecuación 2) varían cuando lo hace la concentración de micelas cargadas. Esto es una consecuencia del hecho de que, cuando aumenta la concentración de micelas, el grado de asociación de los contraiones (de las micelas) también varía. Obviamente, esto produce una disminución de la carga micelar que, a su vez, reduce la componente electrostática de la energía libre de la unión.

Los efectos de asociación del contraión (con las micelas) se pueden incorporar en las ecuaciones anteriores de una manera simple¹⁹. Así, la energía libre correspondiente a K (ecuación 2) se puede escribir como la suma de dos contribuciones: una contribución no electrostática y otra electrostática (esta última dependiente del campo electrostático en la interfase, es decir, del grado de asociación con los contraiones).

El efecto que ejercen los cambios producidos en la composición de la interfase también se puede considerar desde otros puntos de vista. Así, como se mencionó anteriormente, Quina y Chaimovich³⁰ desarrollaron el Modelo de Pseudofase de Intercambio Iónico aplicando a la catálisis micelar un tratamiento análogo al tratamiento clásico de las resinas de intercambio iónico. Consideraron el caso de una disolución micelar formada a partir de un tensioactivo DY, en la que una sal BX del ion reactivo, X, está también presente. Según los autores, X ocupa un sitio en la interfase a través de un proceso de intercambio iónico:



donde:

$$K_{xy} = \frac{[X_b][Y_f]}{[X_f][Y_b]} \quad (56)$$

Suponiendo que:

1) La distribución de tamaños de los agregados puede representarse en términos del número de agregación más probable, \bar{N} .

2) Las interacciones ion-ion e ion-cabeza del tensioactivo son no cooperativas, de tal forma que las velocidades de intercambio iónico dependen sólo del número de iones presentes en un agregado dado y de las concentraciones de iones libres en la fase continua.

3) Los grados de ionización micelar α de las especies micelares MY_iX_j son los mismos independientemente de los valores de i y j . Si m es el número total de sitios ocupados en la superficie micelar:

$$m = \bar{N}(1 - \alpha) \quad (57)$$

4) Los procesos de intercambio iónico son relativamente rápidos en comparación con el tiempo de vida de las micelas.

5) Las actividades de diferentes especies unidas a las micelas y libres se pueden sustituir por sus concentraciones analíticas.

Una suposición adicional es que $K_{x/y}$, α y la CMC no dependen de la concentración total de tensioactivo³⁰.

Partiendo de estas suposiciones, se cumplen las siguientes ecuaciones para el caso en el que BY se añade a la disolución:

$$C = C_D + cmc \quad (58a)$$

$$[Y] = [Y_b] + [Y_f] = [DY] + [BY] \quad (58b)$$

$$[Y_f] = \alpha C_D + cmc + [BY] + [X_b] \quad (58c)$$

$$[Y_b] = (1 - \alpha)C_D - [X_b] \quad (58d)$$

$$[BX] = [X] = [X_f] + [X_b] \quad (58e)$$

De estas ecuaciones y de la 56, se obtiene que:

$$K_{X/Y} = \frac{[X_b]}{[X] - [X_b]} \times \frac{\alpha C_D + cmc + [X_b] + [BY]}{(1 - \alpha)C_D - [X_b]} \quad (59)$$

Esta ecuación puede resolverse para $[X_b]$ para dar:

$$[X_b] = \frac{\{-(A_1 + [BX]) + [(A_1 + [BY])^2 + 4(1 - K_{X/Y})[X]K_{X/Y}(1 - \alpha)C_D]^{1/2}\}}{2(1 - K_{X/Y})} \quad (60a)$$

$$A_1 = \alpha C_D + cmc + K_{X/Y}[X] + (1 - \alpha)C_D K_{X/Y} \quad (60b)$$

Conocido el valor de $[X_b]$, el de $[X_f]$ puede calcularse a partir de:

$$[X_f] = [XB] - [X_b] \quad (61)$$

de tal forma que la constante de velocidad observada vendrá dada por:

$$k_{obs}[X] = k_f[X_f] + k_b[X_b] \quad (62)$$

Los autores también consideraron situaciones más complejas, tales como el efecto de la adición de una sal ZB, el caso en que se añade una disolución amortiguadora al sistema micelar, así como la reacción de X con un sustrato sin carga, S, (cuando la $[X] \gg [S]$), cuya unión a la micela se describe por una constante de unión K_S .

El problema que estamos mostrando ha sido considerado también por Rodenas et al.^{34,35}. Estos autores utilizaron un tratamiento basado en un modelo de celda de la disolución. En este modelo la disolución micelar se divide en celdas, y cada una de ellas contiene una micela y la cantidad de agua y de electrolitos que corresponden a la concentración total del sistema. Las celdas y las micelas se consideran esféricas, con radios r_c y r_m , respectivamente. Se considera que la carga micelar está distribuida uniformemente sobre la superficie de la micela. La distribución de los iones alrededor de las micelas se calcula a partir de la ecuación no linealizada de Poisson-Boltzmann. Esta ecuación, bajo condiciones de simetría esférica, viene dada por:

$$\frac{\epsilon}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = - \sum_i z_i F c_i \quad (63)$$

donde ϵ representa la permitividad de la disolución, y z_i y c_i las cargas y concentraciones de los iones presentes en la disolución. Integrando esta ecuación se puede obtener la concentración de los iones reactivos cerca de la superficie micelar para diferentes concentraciones de electrólitos.

En los párrafos anteriores se han considerado los cambios en las constantes de unión de los reactivos con las micelas causados por la condensación del contraión. Hay otras posibles causas para un cambio en K . Así, este parámetro puede también variar como consecuencia de un cambio en la estructura de la micela. Obviamente, una variación en la forma de las micelas implica un cambio en la curvatura de la superficie de la misma y, por tanto, en la densidad de carga en las micelas. Esto implicaría un cambio en la componente electrostática de la energía libre de unión de los sustratos cargados a las micelas. Esta posibilidad de cambio de la constante de unión tiene consecuencias cinéticas, como demostraron Moyá et al.^{36,37} Estos autores pusieron de relieve que una modificación de la forma micelar provoca cambios en el grado de disociación de los contraiones, el número de agregación, el contenido de agua en la región interfacial y la polaridad local³⁸. Estos cambios, como se mencionó anteriormente, influyen tanto en la constante de interacción como en la reactividad local. Así, según estos autores, y debido a estos cambios, se observa un aumento de la reactividad de las reacciones de metil-4-nitrobenzeno-sulfonato de naftaleno y metil naftaleno-2-sulfonato con el ion bromuro, como consecuencia de una transición estructural de las micelas desde una geometría esférica a otra cilíndrica en disoluciones que contienen tensioactivos gémuni, así como en disoluciones que contienen mezcla de tensioactivos de una sola cadena y gémuni.³⁶

Otra causa de fallo de la expresión más simple derivada de la ecuación de Brönsted (o del Modelo de Pseudofase) se ha observado para reacciones entre iones cargados, de signos opuestos, en disoluciones micelares³⁹. En este caso, sólo uno de los iones reactivos se asociará con las micelas. El otro reactivo se mantendrá en el seno de la disolución. Si la carga del reactivo situado en la fase continua es alta, y/o su concentración es relativamente alta, y/o la concentración micelar es baja, este reactivo compite con las micelas para unirse con el otro reactivo. Esto producirá un cambio en K (ecuación 2), que dependerá de la concentración del reactivo no asociado a la micela. Así, considérese una reacción que tiene lugar entre dos reactivos, A y B, con cargas opuestas en la que sólo uno de los reactivos está asociado con las micelas, de acuerdo con la ecuación 1. Supóngase ahora que A y B también pueden asociarse formando pares iónicos A/B. En este caso, el reactivo A puede encontrarse en tres estados diferentes: libre (A_f), enlazado a las micelas (A_B) y enlazado al reactivo B (A/B). La proporción de A en cada estado dependerá de las constantes definidas de la siguiente forma:

$$K = \frac{[A_B]}{[A_f][M]} \quad (64a)$$

$$K' = \frac{[A/B]}{[A_f][B]} \quad (64b)$$

Puede definirse también K_{ap} de la siguiente forma:

$$K_{ap} = \frac{[A_B]}{[A'_f][C]} \quad (64c)$$

donde A'_f representa la concentración total de A que no está unida a las micelas, es decir:

$$[A'_f] = [A_f] + [A/B] \quad (65)$$

La constante de unión aparente, K_{ap} , vendrá dada por:

$$K_{ap} = \frac{[A_b]}{\{[A_f] + [A/B]\}[M]} \quad (66)$$

o:

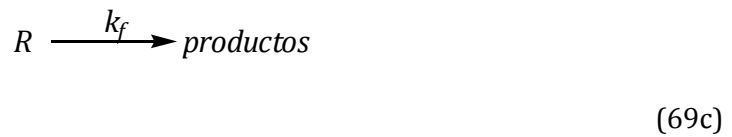
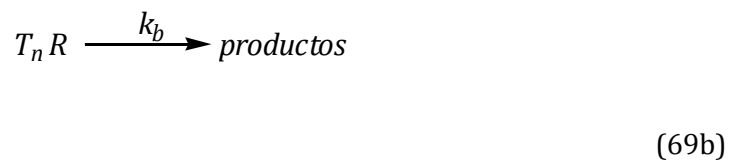
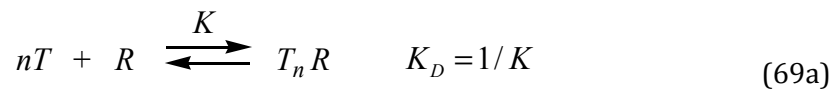
$$\frac{1}{K_{ap}} = \frac{[A_f][M]}{[A_b]} + \frac{[A/B][M]}{[A_b]} = \frac{1}{K} + \frac{[A/B]}{K[A_f]} = \frac{1}{K} + \frac{K'[B]}{K} \quad (67)$$

Esto es:

$$K_{ap} = \frac{K}{1 + K'[B]} \quad (68)$$

De acuerdo con esta ecuación, el valor de la constante de interacción con las micelas que aparece en la ecuación 5 será K_{ap} , esto es, dependerá de la concentración de B. Téngase en cuenta que si la concentración de B no está en gran exceso sobre la de A, su valor cambiará durante el transcurso de la reacción provocando una desviación del comportamiento más simple predicho por la ecuación 5. Por otro lado, el valor de la constante de interacción del reactivo A con un tipo de micela dada, obtenida a partir de datos cinéticos correspondientes a reacciones con reactivos diferentes B y C, que tienen distintos valores de K' , será diferente.³⁹

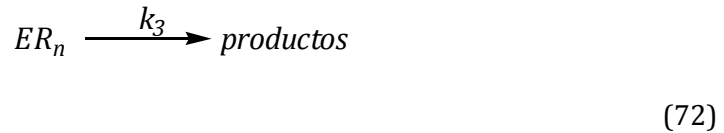
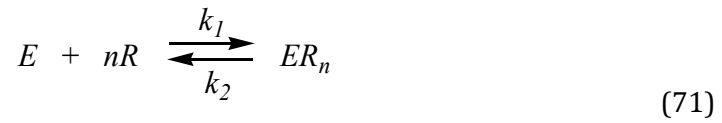
Un interesante punto de vista en relación con los procesos que tienen lugar en disoluciones micelares es el de Piszkiwicz⁴⁰⁻⁴². Este autor propuso un modelo de catálisis micelar diferente del Modelo clásico de Pseudofase. En este modelo se considera que las moléculas del reactivo R, y el tensioactivo T, se agregan para formar complejos supramoleculares T_nR , de acuerdo con:



Según esto, k_{obs} viene dada por:

$$k_{obs} = \frac{k_b[T]^n + k_f K_D}{K_D + [T]^n} \quad (70)$$

El mecanismo de reacción que conduce a la ecuación 70 es similar al mecanismo propuesto por Hill⁴³ para describir la dependencia sigmoideal de la velocidad con la concentración de sustrato en reacciones enzimáticas:



De acuerdo con este mecanismo, la velocidad de reacción, v , vendrá dada por:

$$v = \frac{v_{\max} [R]^n}{K' + [R]^n} \quad (73a)$$

$$K' = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (73b)$$

Las ecuaciones 70 y 73a pueden reordenarse para dar, respectivamente:

$$\log \frac{k_{obs} - k_f}{k_b - k_{obs}} = n \log [T] - \log K_D \quad (74a)$$

$$\log \frac{v}{v_{\max} - v} = n \log [R] - \log K' \quad (74b)$$

Si en la ecuación 74a $k_f \ll k_{obs}$ (es decir, si la reacción no catalizada no es significativa) resulta:

$$\log \frac{k_{obs}}{k_b - k_{obs}} = n \log [T] - \log K_D \quad (75)$$

que es formalmente idéntica a la ecuación 74b.

Las ecuaciones anteriores, descritas para la catálisis micelar, corresponden a variaciones logarítmicas de k_{obs} frente a $[T]$. Esta ley de variación ha sido observada, en algunos casos, a concentraciones bajas de tensioactivo⁴⁰⁻⁴². Un punto interesante en este tratamiento es que n es mucho menor que el número de agregación que se encuentra normalmente en las micelas, lo que ha sido considerado como una manifestación de catálisis debida a estructuras premicelares. Esta posibilidad ha sido considerada también por otros autores^{23,44}.

Biresaw y Bunton⁴⁵ también estudiaron el efecto catalizador que presentan los agregados premicelares. Su modelo explica la dependencia sigmoideal que presenta la constante de velocidad observada de $[T]$, para valores bajos de esta concentración (véase también la referencia 44). Este tratamiento se basa en las siguientes consideraciones:

- 1) El modelo se aplica a los tensioactivos de cadena corta que forman agregados polidispersos (en lugar de micelas), de tal manera que no presentan una concentración micelar crítica.
- 2) Esta agregación puede deberse a una interacción cooperativa con el reactivo (que experimenta la reacción catalizada), como en la ecuación 71.
- 3) Los agregados se originan (al menos formalmente) a través de un proceso de autoasociación gradual, paso a paso, consistente con la ausencia de una concentración micelar crítica.
- 4) La distribución del reactivo entre la fase continua (agua) y el agregado formado por q monómeros, T_q (para $q \geq 2$), viene dada por una constante de equilibrio K_q .

5) La constante de velocidad del proceso en el que participa el reactivo unido con T_q es k_q .

Se añaden dos hipótesis simplificadoras:

6) $k_q = k_b$, independiente del valor de q .

7) $K_q = qK_s$, siendo K_s la constante de unión intrínseca del sustrato expresada por concentración de monómero.

De acuerdo con estas consideraciones se puede escribir la siguiente ecuación:

$$k_{obs} = k_f[R_f] + \sum_{q=2}^{\infty} k_b[R_q] \quad (76)$$

donde R_q representa el reactivo unido a T_q .

La concentración de R_q , de acuerdo con las consideraciones anteriores, puede escribirse como:

$$[R_q] = qK_s[R_f][T_q] \quad (77)$$

y así:

$$k_{obs} = \frac{[R_f]}{[R]} \{k_f + k_b K_s \sum_{q=2}^{\infty} q[T_q]\} \quad (78)$$

Si $[R_b]$ es la concentración total de reactivo enlazado,

$$[R_b] = [R] - [R_f] = K_s \sum_{q=2}^{\infty} q[R_f][T_q] \quad (79)$$

Así,

$$[R] = [R_f] \left\{ 1 + K_S \sum_{q=2} q [T_q] \right\} \quad (80)$$

y, por consiguiente,

$$k_{obs} = \frac{k_f + k_b K_S \sum_{q=2} q [T_q]}{1 + K_S \sum_{q=2} q [T_q]} \quad (81)$$

Esta ecuación puede simplificarse suponiendo que las constantes de equilibrio correspondientes a los procesos:



Son independientes del valor de i, es decir:

$$K_2 = K_3 = \dots = K \quad (83)$$

Bajo esta circunstancia, se obtiene la siguiente expresión de k_{obs} :

$$k_{obs} = \frac{k_f + k_b (K_S / K) A_q}{1 + (K_S / K) A_q} \quad (84a)$$

$$A_q = \sum_q q (K [T])^q \quad (84b)$$

Esta ecuación describe bien el efecto catalizador que provocan los agregados en procesos unimoleculares, del tipo descrito por el modelo de Piskiewicz, con valores razonables de los parámetros que aparecen en las ecuaciones⁴⁵. Como el modelo de Piskiewicz, este tratamiento prevé una dependencia sigmoïdal de k_{obs} de $[T]$. Sin embargo, los valores máximos de q son mayores que los valores de n obtenidos en el modelo Piskiewicz.

Debe indicarse que lo que antecede no agota todas las posibilidades de complejidad. Algunos de estos casos complejos se considerarán en detalle en los siguientes capítulos. También se considerarán receptores distintos de micelas, en concreto receptores saturables.

1.2.2. Disoluciones que contienen receptores saturables

En este apartado se considerará la catálisis microheterogénea producida por receptores tales como ciclodextrinas y otros similares. En primer lugar, es importante aclarar que no existen diferencias significativas entre estos tipos de receptores y, por ejemplo, micelas. Así, el Modelo de Pseudofase se puede utilizar en la interpretación de datos obtenidos en disoluciones de ciclodextrinas¹. Sin embargo, los hemos incluido en una sección separada por el hecho de que el número de ligandos que estos receptores pueden admitir en su cavidad es pequeño y bien definido (uno, o dos, en algunos casos)⁴⁶

Como se mencionó anteriormente, las reacciones que ocurren entre dos reactivos unidos a receptores diferentes son posibles, por lo que la ecuación 45 podría aplicarse. Sin embargo, para bajas concentraciones del receptor y/o grandes constante de unión al receptor saturable, las ecuaciones 5 y 45 deben usarse con precaución: en sentido estricto, en estas ecuaciones, [M] representa la concentración de catalizador libre. Cuando esta concentración es lo suficientemente grande, puede ser tomada como la concentración total de M. Sin embargo, algunos receptores saturables (como, por ejemplo, β -CD) presentan baja solubilidad de tal manera que la concentración de catalizador libre puede ser muy diferente de la concentración total. Bajo estas circunstancias, si se utiliza la ecuación 5 con [M] = concentración total de catalizador, se obtendrá una constante de unión aparente y, para una concentración de ligando fija, esta constante aumenta con la concentración de M. En este caso el sistema se comporta, formalmente, como un sistema en el que la unión ligando/catalizador es anticooperativa. Por tanto, se puede demostrar fácilmente que la constante de unión aparente definida como:

$$K_{ap} = \frac{[R_b]}{[R_f][C]} \quad (131)$$

se relaciona con la constante de unión verdadera, K, mediante la ecuación:

$$\frac{1}{K_{ap}} = \frac{1}{K} + [R_f] \quad (132)$$

Según esta expresión, K_{ap} sólo será igual a K cuando $[R_f]=0$, es decir, a concentraciones muy elevadas de M para las que la concentración de reactivo libre es despreciable.

Considerando ahora los efectos que provocan las ciclodextrinas (y sistemas relacionados) sobre la reactividad de reactivos enlazados a ellos, se pueden encontrar ejemplos en los que esta reactividad aumenta o disminuye en relación con la de los ligandos libres. De hecho, a veces pequeñas modificaciones de los receptores puede provocar cambios en la unión y, por lo tanto, en la reactividad. Así, la β -CD disminuye la velocidad de oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-fenilpiridina})]^{3-}$ con $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ mientras que la velocidad de este proceso aumenta en presencia de 2-hidroxiopropil- β -CD. Por otro lado, para una ciclodextrina dada, se observan cambios en la reactividad de los procesos al añadir al medio sustancias tales como codisolventes o sales, los cuales provocan cambios en las constantes de unión de los reactivos con el receptor.⁴⁷⁻⁵²

Las ciclodextrinas son, actualmente, los receptores saturables más estudiados. Se han demostrado que provocan efectos significativos en una variedad de procesos. Así, se ha llevado a cabo estudios sobre los efectos que las ciclodextrinas ejercen sobre procesos biomiméticos⁵³, reacciones orgánicas⁵⁴⁻⁶⁰, reacciones redox⁶¹⁻⁶³, reacciones de sustitución de ligandos⁶⁴, etc., de tal manera que han sido estudiados los efectos que este tipo de catalizador provoca en prácticamente cualquier tipo de reacción.

Otros receptores saturables han sido menos estudiados que las ciclodextrinas. Entre estos receptores son quizás los calixarenos los más empleados. Éstos son compuestos macrocíclicos obtenidos a través de la condensación de fenoles con formaldehído. Pueden actuar como receptores de iones y moléculas neutras pequeñas. La selectividad y la eficiencia del proceso de unión dependen del tamaño del anillo, de la naturaleza de los grupos que se unen y de la conformación estereoquímica de estas moléculas macrocíclicas versátiles, que puede adoptar un gran número de conformaciones. Esta libertad conformacional, que es mayor para los anillos más grandes, es un factor clave en el establecimiento de las interacciones ligando-receptor⁶⁵.

Los calixarenos se han empleado para el transporte de cationes alcalinos a través de fases orgánicas hidrofóbicas, y se han medido las constantes de estabilidad de estos complejos (calixarenos/catión)⁶⁶, así como la influencia de aditivos sobre dichas constantes^{59,65}

Se han preparado y estudiado estructuras supramoleculares formadas por la unión de dos o más unidades de calixareno. Concretamente, Casnati et al.⁶⁷ estudiaron las estructuras formadas por calixarenos funcionalizados con α -aminoácidos. Curiosamente, los calixarenos unidos a péptidos a través de nitrógenos muestran propiedades muy diferentes de las observadas para derivados en los que la unión ocurre a través de carbonos.

En cualquier caso, el número de estudios que se encuentran en la bibliografía sobre la influencia que ejercen los calixarenos en la reactividad es relativamente

pequeño en comparación con los correspondientes estudios de ciclodextrinas. Entre éstos se encuentran los realizados por López-Cornejo et al.⁶⁸, quienes estudiaron la influencia que ejercen diversos tipos de calixarenos, *para*-sulfonatocalix[n]arenos (n = 4, 6, 8), sobre la cinética de oxidación de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$ por $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, así como el efecto que la presencia de sales provocaba en la reactividad de dicho proceso. Según estos autores, sólo el complejo de rutenio interacciona con el receptor. Los resultados cinéticos se explicaron usando el Modelo de Pseudofase como punto de partida, demostrándose que el efecto de los receptores en la cinética depende de la flexibilidad del receptor.

López-Cornejo et al.⁶⁹ estudiaron también los efectos que 4-sulfonatocalixareno provoca en la cinética de oxidación de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$ con $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ y $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. En este caso el complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$ /calixareno presenta una estequiometría 1:2, que se convierte en una mezcla de complejos con estequiometría 1:1 y 1:2 cuando una sal (NaCl) se añade al medio. Una vez más, el Modelo de Pseudofase puede ser utilizado para discutir los resultados obtenidos.

Para concluir esta sección, se puede decir que los receptores saturables no presentan diferencias especiales en relación con los no saturables, en el sentido de que el Modelo de Pseudofase puede ser empleado para explicar los efectos que estos receptores provocan en la reactividad de diversos procesos.

1.2.3. Sistemas Complejos

En esta sección se presentan los efectos que las mezclas de receptores provocan en la reactividad. Obviamente, estas mezclas producen efectos catalíticos más complejos que los de los receptores simples considerados anteriormente. Sin embargo, ofrecen la posibilidad de ajuste fino de dichos efectos. Por otra parte, también son interesantes como modelo de receptores simples que presentan distintos sitios de unión.

En una mezcla de receptores surgen dos posibilidades. La primera es que los dos (o más) receptores no interactúen entre sí. Este caso implica que el reactivo se unirá con los dos receptores de forma independiente. Una situación de este tipo surge, por ejemplo, para una mezcla de ciclodextrinas neutras. Este sistema ha sido investigado por algunos de autores, que estudiaron los efectos que las mezclas de metil- β -ciclodextrina ($M\beta CD$) y 2-hidroxiopropil- β -ciclodextrina ($H\beta CD$) provocan en la reacción de oxidación de $[Fe(CN)_5(4-PhePy)]^{3-}$ con $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$.⁷⁰ En este caso, sólo el complejo de hierro interactúa con las ciclodextrinas (por encapsulación del ligando 4-PhePy). Para esta reacción, cuando sólo un catalizador (receptor) está presente, se observa un incremento en la velocidad de reacción, más marcado para $M\beta CD$. Como era de esperar, el efecto de los receptores sigue el modelo simple representado por la ecuación 5. En el caso de mezclas de ciclodextrinas, los experimentos se realizaron para una concentración fija de $M\beta CD$ y una concentración variable de $H\beta CD$. Para una $[M\beta CD] = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, el efecto observado al aumentar la $[H\beta CD]$ es el esperado: un aumento en la velocidad de reacción. Sin embargo, para una $[M\beta CD] = 3,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ no se observó

ningún cambio al variar la concentración de H β CD. Por último, si la [M β CD] = 2,5 x 10⁻² mol dm⁻³, un aumento de la [H β CD] produce una disminución de la velocidad de reacción. En todos los casos, los resultados pueden explicarse haciendo uso de la ecuación:

$$k = \frac{k_w + k_{CD1}K_1[CD_1] + k_{CD2}K_2[CD_2]}{1 + K_1[CD_1] + K_2[CD_2]} \quad (87)$$

Una segunda posibilidad para una mezcla de receptores corresponde al caso en el que éstos interaccionen entre sí. Esto sucede, por ejemplo, en mezclas de tensioactivos (neutro + iónico o aniónico + catiónico). Estas mezclas producen micelas en las que la densidad de carga superficial puede controlarse cambiando la proporción de los tensioactivos en la mezcla. Este tema ha sido estudiado por Moyá et al.^{37,71-75} Así, en el trabajo presentado en la referencia 71, los autores estudiaron los efectos que micelas mixtas de bromuro de tetradeciltrimetilamonio y pentanol ejercen sobre la hidrólisis básica de 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano y 2-(p-nitrofenil)etil bromuro. La presencia del alcohol provoca un cambio en el grado de ionización de las micelas, así como en la *CMC*. En todos los casos los resultados pueden ser interpretados mediante el Modelo de Pseudofase de Intercambio Iónico³⁰.

Moyá et al.⁷² han estudiado la hidrólisis espontánea de cloroformiato de fenilo en micelas mixtas. Los resultados obtenidos muestran que el efecto de la carga (de micelas) no es el único factor responsable de la variación en la velocidad de reacción: la pérdida de agua en la región interfacial, así como los cambios

estructurales de esta región, también influyen en la reactividad. Otros factores que intervienen, en los sistemas complejos constituidos por tensioactivos y alcoholes, son: el aumento que sufre el volumen de la región micelar interfacial al aumentar la concentración de alcohol y la disminución de la polaridad de esta región por la presencia de alcohol⁷³. Moyá et al.⁷⁴ han aplicado el Modelo de Pseudofase a disoluciones que contienen mezclas de tensioactivos (CTAC y TX-100) utilizando como sonda la reacción entre el metil-4-nitrobenzenosulfonato y Cl⁻. En esta mezcla, según los autores, el tensioactivo neutro ejerce poca influencia sobre las características de la región interfacial, donde tiene lugar la reacción.

En un estudio cinético y estructural llevado a cabo en disoluciones que contienen mezclas de tensioactivo SDS/Tween 20 y SDS/SB3-12, Moyá et al.⁷⁵ demostraron que se forman dos tipos de agregados micelares al aumentar la concentración de tensioactivo. Sin embargo, los datos cinéticos no mostraban discontinuidad, lo que fue interpretado por los autores como una consecuencia del hecho de que la región interfacial es similar en los dos tipos de agregados. También se han observado transiciones morfológicas de los agregados formados en disoluciones que contienen mezclas de tensioactivos de cadena simple y tensioactivos gemini⁴². Estas transiciones sí se reflejan en los datos cinéticos.

Los sistemas constituidos por tensioactivos mixtos tienen propiedades interesantes fuera del campo de la catálisis. Por lo tanto, las micelas constituidas por mezclas de tensioactivos aniónicos y catiónicos (micelas cataniónicas) se han utilizado como modelo para imitar las membranas biológicas en presencia de alcoholes anestésicos⁷⁶. Se encontró una relación entre la influencia que ejercen los

alcoholes en la solubilidad de las micelas catiónicas y el proceso de anestesiado de renacuajos. Según los autores, los alcoholes se incorporan a la membrana biológica (lípidos) durante anestesia. Por otro lado, los cambios en la solubilidad de las micelas catiónicas también se deben a la incorporación de alcoholes en las micelas. Para esta incorporación, en ambos casos, se requiere la presencia de una cadena relativamente larga de alcoholes, de tal manera que éstos puedan entrar en las zonas hidrofóbicas de las membranas y de las micelas catiónicas.

Un sistema complejo formado por unos tensioactivos (SDS y TTABr) y β -ciclodextrina ha sido estudiado por García-Río et al.⁷¹ Los efectos cinéticos que provocan estos sistemas se analizaron utilizando como sonda la hidrólisis del cloruro de 4-metoxibencenosulfonilo (MBSC). Micelas y ciclodextrinas (por separado) influyen en la hidrólisis de una forma esperada: el comportamiento cinético puede ser explicado haciendo uso de la ecuación 5, cuando la concentración de micela o de ciclodextrina varía. Sin embargo, en la mezcla de tensioactivo/CD el comportamiento de los sistemas es más complejo. En este caso, los receptores interaccionan formando complejos de inclusión, pseudorotaxanos. El estudio se realizó a tres concentraciones de ciclodextrina (fijas) y concentraciones de tensioactivo variables. La constante de velocidad observada, a concentración de CD fija cuando la concentración de tensioactivo cambia, pasa por un máximo, a pesar del hecho de que ambos, las ciclodextrinas y los tensioactivos, por separado, disminuyan la velocidad del proceso de hidrólisis. Los cambios en la velocidad del proceso de hidrólisis sigue la ecuación⁷⁷:

$$k_{obs} = \frac{k_f + k_{CD}K_{CD}[CD_f] + k_m K_m[M]}{1 + K_{CD}[CD_f] + K_m[M]} \quad (88)$$

En esta ecuación K_{CD} representa la constante de unión de los reactivos a la ciclodextrina y K_m la constante de unión a las micelas. $[CD_f]$ representa la concentración de ciclodextrina libre, es decir, la concentración de este receptor que no forma un pseudorotaxano con el tensioactivo.

La concentración de la ciclodextrina libre se calcula resolviendo la ecuación:

$$\alpha[CD_f]^3 + \beta[CD_f]^2 + \gamma[CD_f] = [CD] \quad (89)$$

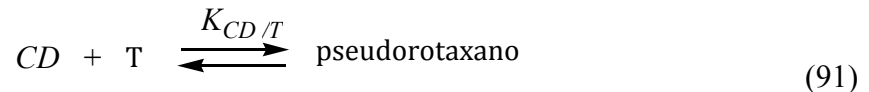
siendo $[CD]$ la concentración total de ciclodextrina y:

$$\alpha = K_{CD/T} K_{CD} \quad (90a)$$

$$\beta = K_{CD/T} + K_{CD} K_{CD/T} ([T] - [CD]) + [MBSC] \quad (90b)$$

$$\gamma = 1 + K_{CD/S} ([T] - [CD]) + K_{CD} [MBSC] - [CD] \quad (90c)$$

En las estas ecuaciones $[T]$ es la concentración total de tensioactivo y $K_{CD/T}$ la constante de unión del tensioactivo a la ciclodextrina para formar el pseudorotaxano:



La interpretación de los resultados es muy simple: tanto las ciclodextrinas como las micelas provocan una disminución en la velocidad de hidrólisis de la especie MBSC. Por lo tanto, en presencia de una cantidad dada de ciclodextrina, la velocidad de reacción es menor que en agua. Cuando el tensioactivo se añade a la disolución, compite con la especie MBSC por la ciclodextrina. Así, algunas moléculas de MBSC se liberan y reaccionan más rápidamente. Cuando todas las ciclodextrinas están ocupadas por el tensioactivo, la velocidad de reacción alcanza el valor máximo. Después de este punto, una nueva adición de tensioactivo implica la formación de micelas, que disminuyen la velocidad de la reacción. Es interesante señalar que un comportamiento similar se observa en las mezclas de tensioactivos y ADN⁷⁸.

Son interesantes los trabajos realizados por Lee et al.⁷⁹ en los que intervienen agregados formados por más de un componente. Estos agregados son toroides solubles en agua con una cavidad hidrofóbica a los que se les ensamblan, lateralmente, unas estructuras anfifílicas. Los resultados muestran que los toroides, que tienen estructuras tubulares, se apilan cuando el receptor (C60) se encapsula en su cavidad hidrofóbica. Por el momento, no hay estudios sobre la influencia que estos agregados ejercen sobre velocidades de reacción.

Para concluir esta sección es importante destacar que la posibilidad de preparar agregados con más de un componente es prácticamente ilimitada. Estos agregados son de interés porque se pueden utilizar en muchos campos, incluida la conversión de energía solar (véase la sección 3.4). En el campo de la microcatálisis, como hemos visto en los ejemplos considerados en esta sección, no está todo hecho, de manera que la puerta sigue abierta a futuras investigaciones.

1.3. Catálisis microheterogénea con participación de reactivos en estado excitado

La catálisis heterogénea es un caso especial de reactividad en condiciones de geometría restringida. Entre los procesos que podemos englobar en catálisis heterogénea se encuentran, entre otras, las reacciones enzimáticas y muchos otros procesos biológicos, tales como los procesos fotosintéticos, que son procesos en los cuales participan reactivos electrónicamente excitados. Es interesante mencionar que muchos de los estudios de reacciones fotoquímicas en sistemas microheterogéneos se han originado con el objetivo de encontrar sistemas artificiales que imiten a los naturales⁸⁰. En este sentido se ha establecido que *“cualquier sistema práctico utilizado para la conversión y almacenamiento de energía solar debe constar de reacciones microheterogéneas en una determinada etapa del proceso”*.⁸¹ Esto deriva en la necesidad de aislar los productos primarios de la separación de carga inducida por la luz a fin de evitar la recombinación rápida de productos ricos en energía. Obviamente, si estos productos se localizan en diferentes fases, el problema de la transferencia de carga del proceso inverso se puede resolver. En este sentido, son de interés procesos de transferencia electrónica fotoinducida entre reactivos neutros en presencia de receptores cargados, por ejemplo micelas cargadas positivamente:



Los productos obtenidos, que tienen carga de signo diferente, se localizarán en pseudofases diferentes. Así, el aceptor oxidado, A^- , tenderá a irse hacia las micelas con carga positiva, mientras que el producto cargado positivamente, D^+ , se verá parcial o totalmente eliminado de la región próxima a las micelas. Esta separación de los productos puede eliminar (o reducir) la reacción de transferencia electrónica inversa:



La mayoría de los estudios que se han llevado a cabo sobre el tema de las reacciones de transferencia electrónica han sido realizados en medios acuosos. Sin embargo también existe una cantidad considerable de datos correspondientes a otros medios de reacción. Con frecuencia, el interés de este tipo de investigaciones se centra en los cambios que el medio de reacción puede producir sobre la velocidad y la energía libre del proceso. Estos cambios son especialmente relevantes cuando el proceso considerado es una transferencia electrónica. De hecho, la energía de interacción de una especie cargada con el medio de reacción es del mismo orden de magnitud que la correspondiente a la energía del enlace químico. Por tanto, la solvatación de los reactivos (y productos) juega un papel esencial en los procesos de transferencia electrónica. Es por este motivo por lo que el estudio y la comprensión de los efectos del medio sobre los procesos de transferencia electrónica tienen gran importancia.

Por otra parte, las condiciones de geometría restringida pueden favorecer la selectividad de productos en las reacciones fotoquímicas, lo que puede ser de interés en relación a la química de síntesis⁸².

Lo indicado en los párrafos anteriores muestra claramente la importancia que presentan los estudios sobre reacciones fotoquímicas en condiciones de geometría restringida.

Como se ha indicado anteriormente, cuando una molécula se mueve desde el seno de una disolución hacia un receptor, el entorno de la molécula cambia de forma espectacular. Esto, por supuesto, produce cambios en las propiedades de la molécula y, entre ellos, sus propiedades fotofísicas. Por lo tanto, hay un cambio en la vida de la molécula en el estado excitado, en su espectro de emisión (tanto en la intensidad como en la posición), etc. Los cambios producidos por los receptores dependen del tipo de sitios donde se localice la molécula. Por ejemplo, en el caso de los receptores micelares estos cambios son diferentes si el ligando va hacia la superficie de las micelas o hacia el núcleo micelar. Del mismo modo, en el caso del ADN las propiedades del ligando serán diferentes en función de su posición (unión externa, surco menor, surco mayor o intercalación). Por supuesto, la influencia que la posición del reactivo ejerce sobre las propiedades fotofísicas depende de las características de los ligandos. Así, el $[\text{Ru}(\text{Phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ (dppz= dipiridofenazina) en su estado excitado sufre, en disolución acuosa, un rápido proceso de *quenching* como consecuencia de una transferencia protónica al ligando dppz⁸³. En la presencia de ADN, este ligando se intercala entre las bases de ADN, de tal forma que está protegido del agua y de la desactivación ya que la transferencia de protones se ve

impedida, lo que resulta en un cambio en el tiempo de vida en el estado excitado del complejo. Un incremento similar se ha observado en la presencia de micelas catiónicas⁸³. Por otra parte, el pireno y sus derivados tienen propiedades fotofísicas que dependen de la polaridad de su entorno^{84,85}. Esta es una consecuencia de la existencia de dos estados excitados del pireno que tienen energías no muy diferentes: un estado luminiscente y un "estado oscuro", cuyas poblaciones relativas dependen de la polaridad del medio⁸⁵. Por tanto, en presencia de ADN los pirenos son menos emisivos. Esto, según Nakamura et al.⁸⁶ surge de la intercalación de los pirenos entre los pares de bases del ADN, de tal manera que los ligandos sienten una disminución en la polaridad, que promueve un aumento de la población en el "estado oscuro". Estos ejemplos muestran claramente cómo la semejanza de la posición de dos ligandos diferentes en un receptor determinado puede producir efectos opuestos: un aumento de la emisión en el caso del complejo de rutenio y una disminución en el caso de los pirenos.

Los cambios en las propiedades fotofísicas de las moléculas fluorescentes cuando están unidos a los receptores se han utilizado como sondas para estudiar las propiedades de los entornos y las características de los receptores. Así, la dinámica de solvatación en condiciones de geometría restringida se ha investigado con sondas fluorescentes⁸⁷. Esta cuestión es de interés porque, como se mencionó anteriormente, muchos procesos importantes, entre ellos algunos procesos biológicos, pueden estar influidos por la dinámica local. Parece bien establecido por estos estudios la existencia de una componente muy lenta en la dinámica de solvatación, de tal manera que la solvatación en estos ambientes con geometría

restringida es más lenta que en el seno del disolvente (agua). Esta componente lenta tiene consecuencias cinéticas: una disminución notable de la velocidad de las reacciones en relación con el seno de la disolución, como consecuencia de la solvatación incompleta de los estados de transición polares por las moléculas del disolvente. Eso hace que la barrera de energía libre de las reacciones aumente en relación a la barrera en el seno de la disolución.

Por otra parte, los estudios de la polarización de fluorescencia de las sondas solubilizadas proporcionan información relativa a la movilidad de la sonda y su orientación, así como las características mecánicas del entorno de la sonda. De esta manera, se puede estimar la microviscosidad de la región donde se solubiliza la sonda⁸⁸.

Los cambios en los espectros de emisión de algunos fluoróforos cuando están unidos a los receptores han sido empleados por distintos grupos con otros objetivos. Así, las variaciones observadas en los espectros de emisión de la 10-metilacridina en presencia de iones metálicos se han utilizado para determinar la acidez de estos iones, ya que la energía de emisión ($h\nu_{em}$) es una medida de la acidez⁸⁹. En el campo de las disoluciones micelares se ha hecho uso de sondas fluorescentes para la investigación de propiedades de las micelas tales como la concentración micelar crítica o el número de agregación⁹⁰, el coeficiente de distribución de los solutos entre las diferentes pseudofases del sistema, el grado de enlace del contraión (para receptores cargados), la penetración del oxígeno, la influencia de los aditivos en las propiedades de permeabilidad del receptor, etc.

Las condiciones de geometría restringida también afectan a las ecuaciones que describen la reactividad de las sondas. Por lo tanto, las características del decaimiento de fluorescencia en presencia de desactivadores dependerá de una variedad de factores: en los casos donde hay un proceso de desactivación único, el proceso es monoexponencial, y el proceso de desactivación se describe adecuadamente a través de un sistema cinético de Stern-Volmer. Las desviaciones de este esquema se observan cuando hay una distribución significativa de la sonda y/o desactivador entre pseudofases diferentes. Por otra parte, se observan desviaciones del proceso de Stern-Volmer cuando las dos especies, desactivador y sonda, se unen al receptor en diferentes sitios de unión.

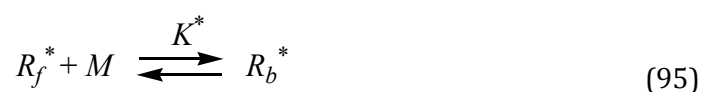
La cuestión de la reactividad de especies excitadas en condiciones de geometría restringida introduce la siguiente pregunta: dado que las reacciones fotoquímicas son generalmente reacciones muy rápidas, ¿siguen siendo aplicables las ecuaciones deducidas para procesos que ocurren en el estado fundamental a reacciones fotoquímicas? Por otra parte, en el caso de que estas ecuaciones sean válidas (en el sentido de que los datos experimentales puedan ser ajustados con algunas de las ecuaciones), ¿cuál es el significado de las constantes de equilibrio que aparecen en estas ecuaciones? Antes de dar una respuesta a estas preguntas se tendrán en cuenta algunos ejemplos:

Cuando el receptor es β -ciclodextrina (β -CD) las constantes de velocidad correspondientes a los procesos directo y inverso de la ecuación 1, para $R = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 4,4'\text{bpy}]^{2+}$ son, respectivamente, $36 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ y 122 s^{-1} .⁹¹ Estas constantes de velocidad son menores que las constantes de velocidad

correspondientes al decaimiento de una especie excitada típica tal como $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $k \sim 1.6 \times 10^6 s^{-1}$, o la constante de velocidad de la desactivación de esta sonda excitada debido a la presencia de $S_2O_8^{2-}$, $k_q = 6 \times 10^9 mol^{-1} dm^3 s^{-1}$ (ambos valores obtenidos en el agua)⁹². Estos hechos parecen apuntar un fallo en el Modelo de Pseudofase para las reacciones fotoquímicas. Sin embargo, las ecuaciones 5, 44 y 45 se han aplicado con éxito a las reacciones fotoquímicas en condiciones de geometría restringida.⁹³⁻⁹⁵. En particular, la ecuación 5 se aplicó a los datos correspondientes a la desactivación de $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ por $S_2O_8^{2-}$ en disoluciones micelares de AOT⁹⁶, ajustando bien la variación que experimenta k_{obs} cuando cambia la concentración de tensioactivo. De hecho, la constante de unión del complejo de rutenio obtenida a partir del ajuste es muy similar a la constante de la reacción de oxidación en el estado fundamental del $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ por $S_2O_8^{2-}$ en las mismas disoluciones micelares⁹⁷.

En cuanto a las cuestiones planteadas anteriormente sobre la aplicabilidad del Modelo de Pseudofase a reacciones fotoquímicas, la respuesta, en términos generales, es que no se puede aplicar. En lo que sigue consideraremos esta cuestión en dos casos límites:

1) En el primer caso (***límite de intercambio rápido***), la cinética de los procesos de interacción de las especies excitadas con los receptores es lo suficientemente rápida, tanto en sentido directo como inverso, lo que permite suponer que el siguiente proceso está en equilibrio.



(a) Considerérese, en primer lugar, que se realizan medidas del decaimiento de la fluorescencia, es decir, que se miden los cambios producidos en la emisión de una disolución que contiene el reactivo, R, los receptores, M, y el desactivador, Q, después (por ejemplo) de un pulso de luz que produce el estado excitado en $t = 0$:



Obviamente, para $t=0$ la proporción de R^* entre las formas R_f^* y R_b^* será la misma que la del estado fundamental, siempre que la frecuencia de la radiación láser corresponda a la del punto isobéptico de los espectros de absorción de R_f y R_b . Sin embargo, por hipótesis, tras un período de tiempo corto en relación con el tiempo de decaimiento, R^* se reorganiza y las proporciones de R_f^* y R_b^* vendrán dadas por las ecuaciones:

$$[R_f^*] = \frac{1}{1 + K^*[M]} [R^*] \quad (97a)$$

$$[R_b^*] = \frac{K^*[M]}{1 + K^*[M]} [R^*] \quad (97b)$$

por lo que:

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = -\frac{d[R_f^*]}{dt} - \frac{d[R_b^*]}{dt} = k_f[R_f^*] + k_b[R_b^*] \quad (98)$$

con

$$k_f = k_{of} + k_{qf}[Q] \quad (99)$$

$$k_b = k_{ob} + k_{qb}[Q] \quad (100)$$

En las ecuaciones 99 y 100, k_{oi} representa las constantes de velocidad correspondiente al decaimiento espontáneo ($i = f, b$) y k_{qi} las constantes de velocidad correspondientes a las reacciones de *quenching*. Con el fin de simplificar los cálculos, se supone que, en ausencia del desactivador, el decaimiento es solamente radiativo. Se supone también que la concentración de desactivador, $[Q]$, es la misma en las dos pseudofases del sistema. Bajo estas circunstancias:

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = \frac{k_f + k_b K^* [M]}{1 + K^* [M]} [R^*] \quad (101)$$

Es decir, se observará un decaimiento monoexponencial de la intensidad de emisión con una constante de velocidad aparente que viene dada por:

$$k_{ap} = \frac{k_f + k_b K^* [M]}{1 + K^* [M]} \quad (102)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones 83, 84 y 86, se puede escribir:

$$k_{ap} = \frac{k_{of} + k_{qf}[Q] + (k_{ob} + k_{qb}[Q])K^* [M]}{1 + K^* [M]} \quad (103)$$

Esta ecuación puede transformarse en:

$$k_{ap} = k_{o,ap} + k_{q,ap}[Q] \quad (104)$$

con

$$k_{o,ap} = \frac{k_{of} + k_{ob}K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (105)$$

$$k_{q,ap} = \frac{k_{qf} + k_{qb}K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (106)$$

En consecuencia, tanto la constante de velocidad espontánea ($k_{o,ap}$) como la de desactivación ($k_{q,ap}$), obedecerán a las ecuaciones del Modelo de Pseudofase, pero en ellas aparecerá K^* , la constante de equilibrio correspondiente a la interacción de la especie excitada con el receptor, en lugar de K .

(b) Supóngase ahora que se realizan medidas en estado estacionario. En condiciones estacionarias se puede escribir⁹⁵:

$$\frac{d[R_f^*]}{dt} = (I_{abs})_f - k_f[R_f^*] = 0 \quad (107)$$

$$\frac{d[R_b^*]}{dt} = (I_{abs})_b - k_b[R_b^*] = 0 \quad (108)$$

donde I_{Abs} es la constante de velocidad de absorción de la luz.

Por lo tanto, la intensidad de emisión será igual a:

$$I_f = \frac{(I_{abs})_f}{k_f} k_{of} \quad (109)$$

$$I_b = \frac{(I_{abs})_b}{k_b} k_{ob} \quad (110)$$

En ausencia del desactivador ($k_i=k_{oi}$) se puede escribir:

$$I_{of} = (I_{abs})_{of} \quad (111)$$

$$I_{ob} = (I_{abs})_{ob} \quad (112)$$

Si la absorbancia es pequeña se cumplirá:

$$(I_{abs})_{of} = \frac{(I_{abs})_o}{1 + K[M]} \quad (113)$$

$$(I_{abs})_{ob} = \frac{(I_{abs})_o K[M]}{1 + K[M]} \quad (114)$$

$$(I_{abs})_o = (I_{abs})_{of} + (I_{abs})_{ob} \quad (115)$$

De acuerdo con las ecuaciones anteriores, y teniendo en cuenta las ecuaciones 99 y 100, se puede escribir:

$$\frac{I_{of}}{I_f} = \frac{(I_{abs})_o}{I_{abs}} (1 + (K_{SV})_f [Q]) \quad (116)$$

$$\frac{I_{ob}}{I_b} = \frac{(I_{abs})_o}{I_{abs}} (1 + (K_{SV})_b [Q]) \quad (117)$$

Hay que tener en cuenta que, en un sentido estricto, $(I_{abs})_o \neq I_{abs}$. Sin embargo, si la proporción $[R]^*/[R]$ es pequeña (como suele ocurrir), las ecuaciones 116 y 117 se pueden simplificar:

$$\frac{I_{of}}{I_f} = 1 + (K_{SV})_f [Q] \quad (118)$$

$$\frac{I_{ob}}{I_b} = 1 + (K_{SV})_b [Q] \quad (119)$$

y, por tanto:

$$\frac{I_o}{I} = \frac{I_{of} + I_{ob}}{I_f + I_b} = 1 + \frac{I_f (K_{SV})_f + I_b (K_{SV})_b}{I} [Q] \quad (120)$$

Si $k_{of} \sim k_{ob} \sim k_o$, y hay una distribución de equilibrio entre R_f^* y R_b^* , se puede escribir:

$$\frac{I_f}{I} = \frac{1}{1 + K^* [M]} \quad (121)$$

$$\frac{I_b}{I} = \frac{K^* [M]}{1 + K^* [M]} \quad (122)$$

y así,

$$\frac{I_o}{I} = 1 + \frac{(K_{SV})_f + (K_{SV})_b K^* [M]}{1 + K^* [M]} [Q] \quad (123)$$

Es decir, se puede definir una constante de Stern-Volmer aparente como:

$$(K_{SV})_{ap} = \frac{(K_{SV})_f + (K_{SV})_b K^* [M]}{1 + K^* [M]} \quad (124)$$

Esto es, la constante de Stern-Volmer aparente está de acuerdo con la ecuación del Modelo de Pseudofase. Además, cuando $k_{of}=k_{ob}=k_o$ uno tiene:

$$\frac{(K_{SV})_{ap}}{1/k_o} = k_{q,ap} = \frac{k_{qf} + k_{qb}K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (125)$$

En esta ecuación $k_{q,ap}$ es la misma que la mostrada en la ecuación 106. Sin embargo, en este caso, para obtener $k_{q,ap}$, a través de medidas de fluorescencia dinámica, no es necesario que $k_{ob}=k_{of}$.

2) A continuación se considerará el segundo caso, el ***límite de intercambio lento de R****.

(a) En este límite, el decaimiento de la intensidad de emisión (después de un pulso de luz) es biexponencial⁹⁵:

$$I(t) = aI_1(t) + bI_2(t) \quad (126)$$

que corresponde al hecho de que una vez que el fluoróforo es excitado, $[R_f]^*$ y $[R_b]^*$ decaerán de forma independiente, esto es, en la misma fase en que aparecieron como consecuencia de la excitación.

(b) En el caso de que se lleven a cabo medidas de fluorescencia estacionarias en el límite de intercambio lento, las ecuaciones 118, 119 y 120 todavía se pueden aplicar. En este caso, sin embargo, las ecuaciones 121 y 122 ya no son válidas. Ahora se cumple que:

$$\begin{aligned}
I_o &= (I_{of} + I_{ob}) = I + I_f (K_{SV})_f [Q] + I_b (K_{SV})_b [Q] = \\
&= I + a_f (I_{abs})_f (K_{SV})_f [Q] + a_b (I_{abs})_b (K_{SV})_b [Q]
\end{aligned} \tag{127}$$

con $I = I_f + I_b$ y:

$$a_f = \frac{k_{of}}{k_{of} + k_{qf}[Q]} \tag{128}$$

$$a_b = \frac{k_{ob}}{k_{ob} + k_{qb}[Q]} \tag{129}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
\frac{I_o}{I} &= 1 + \frac{a_f (I_{abs})_f (K_{SV})_f + a_b (I_{abs})_b (K_{SV})_b}{a_f (I_{abs})_f + a_b (I_{abs})_b} [Q] = \\
&= 1 + \frac{(K_{SV})_f + K_{ap}[M](K_{SV})_b}{1 + K_{ap}[M]} [Q]
\end{aligned} \tag{130}$$

siendo:

$$K_{ap} = K \frac{a_b}{a_f} \tag{131}$$

Esto implica que:

$$(K_{SV})_{ap} = \frac{(K_{SV})_f + K_{ap}[M](K_{SV})_b}{1 + K_{ap}[M]} \tag{132}$$

Obsérvese que en este caso (K_{SV}) se comporta de acuerdo con la ecuación 5. Sin embargo, K_{ap} depende de $[Q]$ (a través de a_f y a_b). Así, a menos que $k_{oi} \gg k_{qi}[Q]$, las representaciones de Stern-Volmer pueden ser no lineales. La ecuación 132 es

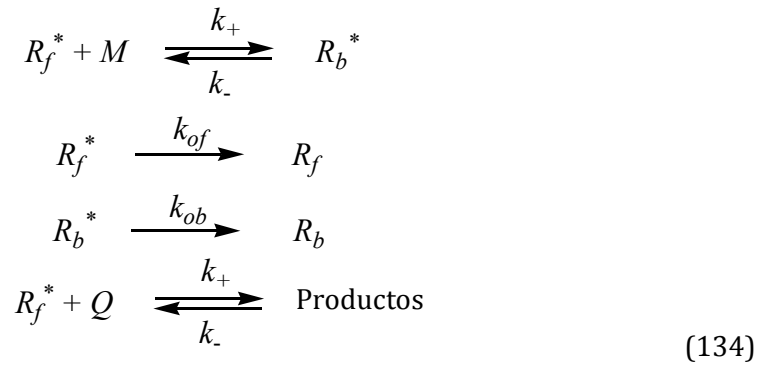
formalmente idéntica a la ecuación 124. Sin embargo, en la ecuación 124 K_{ap} no representa la constante de equilibrio correspondiente a la distribución del estado excitado, ni la del estado fundamental.

Los ejemplos anteriores en los que la ecuación del Modelo de Pseudofase se cumple (al menos formalmente) son, de hecho, casos extremos y muy simplificados. Independientemente de lo que se ha indicado anteriormente, se supone que el desactivador no interacciona con el receptor de tal manera que sólo se utiliza una concentración de esta especie. Sin embargo, esta hipótesis no puede mantenerse cuando los desactivadores y los receptores son especies cargadas. Además, frecuentemente, la cinética de entrada y salida del reactivo (y desactivador) en el receptor está acoplada a las cinéticas de los procesos de decaimiento espontáneo y desactivación del reactivo. De hecho, la posibilidad de que exista más de un estado excitado no puede ser descartada. Una idea de la complejidad de los sistemas fotoquímicos en condiciones de geometría restringida viene dada por el esquema de "reacciones mínimas", que aparece en la referencia 98.

Esta complejidad implica que para obtener información sobre los procesos fotoquímicos realizados en condiciones de geometría restringida es preciso realizar planteamientos experimentales cuidadosos y hacer una elección adecuada de la sonda (reactivo) y/o del sistema reactivo/desactivador. Por ejemplo, para el caso (intermedio entre los dos previamente considerados) en el que las velocidades de entrada y salida de los receptores deben ser tenidos en cuenta, Yoshida y colaboradores⁹⁹ obtuvieron una ecuación para I_0/I , válida cuando sólo el fluoróforo está repartido entre el receptor y la fase continua:

$$\frac{I_o}{I} = \frac{k_- + k_{ob} - \frac{k_- k_+ [M]}{k_{of} [Q] + k_{of} + k_+ [M]}}{k_- + k_{ob} - \frac{k_- k_+ [M]}{+ k_{of} + k_+ [M]}} \quad (133)$$

Las constantes de velocidad que aparecen en esta ecuación corresponden a los siguientes procesos:



Es decir, se supone que el proceso de desactivación sólo tiene lugar en la fase continua y que la distribución de R^* entre los receptores es de tipo Poisson.

1.3.1. Disoluciones micelares

Lo visto hasta ahora da idea de la complejidad de la catálisis microheterogénea cuando el reactivo se encuentra en un estado excitado. Esta complejidad implica que para obtener información sobre este tipo de sistemas hay que tener cuidado y hacer una elección juiciosa del reactivo (o del par reactivo/desactivador). Sin embargo, si esto se hace adecuadamente, como se verá en las siguientes secciones, se puede obtener abundante información sobre el proceso y sobre el catalizador y su entorno.

Como se mencionó anteriormente, la cinética de la catálisis microheterogénea cuando uno de los reactivos está en un estado de excitación se complica por el acoplamiento de los procesos de reacción y de difusión. Esta complicación, sin embargo, proporciona información sobre las características de los pasos de difusión. Con el fin de explorar este campo, se han desarrollado varios tratamientos. Así, Infelta et al.^{100,101} consideraron el caso en el que el reactivo, en su estado excitado, está sólo presente en el pseudofase micelar y el desactivador se distribuye entre las dos pseudofases presentes en el sistema:



Bajo estas circunstancias, el decaimiento de R^* sigue la ecuación:

$$-\frac{d[R_b^*(t)]}{dt} = F(t)dt + G(t) \quad (136)$$

donde $F(t)$ representa la velocidad de decaimiento de R^* en ausencia de desactivador, dada por:

$$F(t) = k_{ob}[R_b^*] \quad (137)$$

y $G(t)$ la contribución de la reacción (*quenching*) al decaimiento de R_b^* :

$$G(t) = \frac{k_{qb}k_{q+}[Q]_f[R_b^*(t)]}{k_{q-} + k_{qb}} \left\{ \frac{k_{qb} \exp[-(k_{q-} + k_{qb})t]}{k_{q-}} + 1 \right\} \quad (138)$$

donde $[Q]_f$ representa la concentración de desactivador en la pseudofase acuosa. De las ecuaciones anteriores se deduce que:

$$[R_b^*(t)] = [R_b^*(0)] \exp[-(k_{ob} + C[Q]_f)t] - B[Q]_f \{1 - \exp[-(k_{q-} + k_{qb})t]\} \quad (139a)$$

$$C = \frac{k_{qb}k_{q+}}{k_{qb} + k_{q-}} \quad (139b)$$

$$B = \frac{(k_{q+} / k_{q-})k_{qb}^2}{(k_{qb} + k_{q-})^2} \quad (139c)$$

La ecuación anterior da una idea de la complejidad que resulta del acoplamiento de los procesos de reacción y de difusión. Sin embargo, estas ecuaciones se simplifican en algunas circunstancias. Así, para tiempos largos, cuando $\exp[-(k_{q-} + k_{qb})t] \ll 1$, se deduce que:

$$\log[R_b^*(t)] = \log[R_b^*(0)] - (k_{ob} + C[Q]_f)t - B[Q]_f \quad (140)$$

Esta ecuación, trabajando a diferentes $[Q]_f$, nos permite conocer C, B y k_{obs} y, una vez que se han obtenido estos parámetros, es posible calcular k_{q+} y k_{q-} :

$$k_{q-} = \frac{C}{\sqrt{K_Q B}} \left(K_Q = \frac{k_{q+}}{k_{q-}} \right) \quad (141a)$$

$$k_{q+} = C \sqrt{K_Q B} \quad (141b)$$

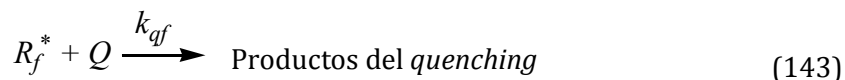
(nótese que K_Q se puede obtener a partir de un experimento independiente). De esta forma se pueden obtener todas las constantes de velocidad implicadas en la cinética de decaimiento de R_b^* .

Infelta et al. consideraron otros escenarios, pero como en el ejemplo considerado anteriormente, siempre es posible, seleccionando las condiciones de los experimentos, conocer todos los parámetros cinéticos del sistema. De hecho, el modelo de Infelta et al. es un modelo aproximado, como señalaron Barzykin y Tachiya, debido a que suponen una ocupación de las micelas de tipo Poisson, y que los efectos llamados *many-bodies*, que pueden ser importantes a altas concentraciones de micelas, se desprecian. En cualquier caso, Barzykin y Tachiya¹⁰² llegaron a la conclusión de que el modelo aproximado Infelta funciona bien en la mayoría de los casos.

Almgren et al.¹⁰³ consideraron la situación en la que el reactivo puede intercambiar su localización, mientras que el desactivador sólo es soluble en la pseudofase acuosa:



y, cuando el desactivador se añade al sistema:



De acuerdo con este esquema de reacción,

$$[R_f^*] = \frac{k_- [R_b^*]}{k_{qf} [Q_f] + k_{of} + k_+ [M]} \quad (144)$$

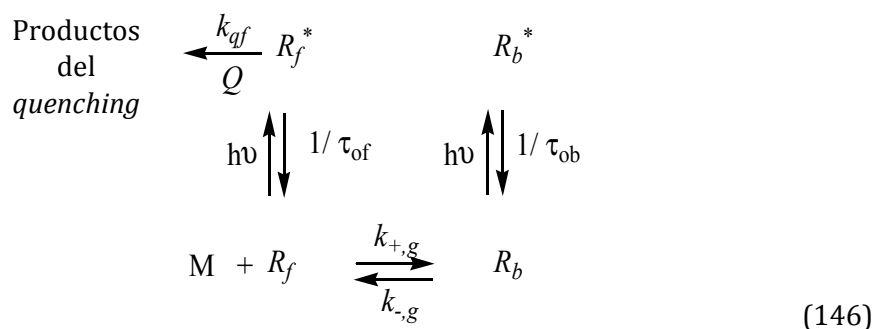
y la desactivación de $[R_b^*(t)]$ viene dada por:

$$-\frac{d[R_b^*]}{dt} = k_{ap} [R_b^*] \quad (145a)$$

$$k_{ap} = k_- + k_{ob} - \frac{k_- k_+ [M]}{k_{qf} [Q_f] + k_{of} + k_+ [M]} \quad (145b)$$

Esta ecuación permite obtener las diferentes constantes de velocidad trabajando a diferentes concentraciones de Q y/o M. Extensiones del Modelo de Almgren a otros sistemas se pueden encontrar en las referencias 103 y 104.

Otro esquema de reacción fue considerado por Quina y Toscano:



En este caso no hay intercambio de R^* entre la pseudofases micelar y acuosa, es decir, la situación se corresponde con un límite de intercambio lento. Si, como

suponen Quina y Toscano, el desactivador no tiene acceso al reactivo enlazado, es obvio que el decaimiento de R_b^* es independiente de la concentración del *quencher*. Así, para la pseudofase acuosa se cumple la ecuación de Stern-Volmer:

$$\frac{\Phi_f^o}{\Phi_f} = 1 + k_{qf} \tau_f^o [Q] \quad (147)$$

Si la longitud de onda de excitación corresponde al punto isobéptico del espectro de absorción (en presencia de micelas), el rendimiento cuántico total, en ausencia de desactivador, es:

$$\Phi^o = a\Phi_b^o + b\Phi_f^o \quad (148)$$

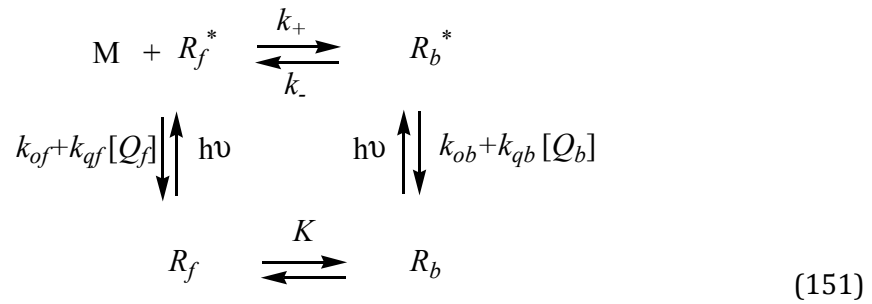
y cuando el desactivador está presente:

$$\Phi = a\Phi_b^o + b\Phi_f \quad (149)$$

De las ecuaciones anteriores se deduce que:

$$\frac{\Phi_o}{\Phi_o - \Phi} = \left(\frac{a\Phi_{0,b}}{b\Phi_{0,b}} + 1 \right) \left(1 + \frac{1}{K_{sv} [Q_f]} \right) \quad (150)$$

Quina y Toscano también consideraron el caso en el que es posible un intercambio en el estado excitado, pero este intercambio no es lo suficientemente rápido como para estar en equilibrio:



Si, como los autores suponen, $[Q_f] = [Q_b] = [Q]$, la constante de velocidad aparente correspondiente al decaimiento de fluorescencia, y la constante de velocidad del decaimiento de fluorescencia está dada por:

$$k_{ap} = \frac{1}{\tau_{ap}} = k_- + k_{ob} + k_{qb} [Q] - \frac{k_- k_+ [M]}{k_{qf} [Q] + k_{of} + k_+ [M]} \tag{152}$$

En esta ecuación k_{of} y k_{qf} pueden obtenerse directamente a partir de experimentos en la ausencia de receptores, M. Las otras constantes de velocidad de la ecuación 152 se pueden obtener directamente de los datos correspondientes a los experimentos a diferentes $[M]$ y/o $[Q]$.

Las ecuaciones de Quina y Toscano han sido usadas en disoluciones micelares¹⁰⁵, así como en agregados de sales biliares^{106,107} y ciclodextrinas¹⁰⁸. Todos los modelos anteriores se han comprobado muchas veces para procesos en disoluciones micelares con resultados experimentales. De acuerdo con esto, parece razonable concluir que estos modelos funcionan bien siempre que sus suposiciones básicas se tengan en cuenta. Sin embargo, las disoluciones micelares con más de dos componentes pueden tener un comportamiento complejo, con diagramas de fase complicados. Está claro que, si uno se mueve a través de diferentes regiones del

diagrama de fase, el comportamiento de la reacción puede cambiar, lo que refleja la complejidad estructural del sistema. Esta circunstancia se ve claramente en el caso de la desactivación de antraceno por N, N-dietilanilina en el sistema SDS/alcohol bencílico/agua.¹⁰⁹

En el extremo opuesto de simplicidad, se puede mencionar la desactivación del estado excitado $^*[Ru(Phe)_2bps]$ por 4,4'-diheptilviológeno en presencia de SDS, estudiado por Hackett y Turro¹¹⁰. Este sistema fue seleccionado para obtener "constantes de velocidad de transferencia electrónica en la superficie de las micelas sin el empleo de ecuaciones complejas". En este caso, se espera que el complejo neutro de rutenio resida en la fase acuosa, mientras que los desactivadores estén anclados en el interior hidrofóbico de las micelas a través de sus cadenas heptilo, con sus grupos redox activos en la superficie de las micelas. Por lo que sólo es posible que la desactivación tenga lugar en esta superficie.

En relación con los procesos de transferencia electrónica, otros autores estudiaron este tipo de reacción en sistemas micelares, empleando el tratamiento de Marcus¹¹¹. Así, Dressik et al.¹¹² han estudiado la oxidación de complejos de Ru(II) fotoexcitados en disoluciones micelares. Según ellos, hay un aumento de la energía libre de reorganización como consecuencia de la interacción complejo/micela. Este comportamiento ha sido observado por otros autores¹¹³. Por otro lado, Weidemaier et al.¹¹⁴⁻¹¹⁶ han desarrollado un modelo para la transferencia de electrones en micelas. Este modelo puede explicar la influencia que ejerce la longitud de la cadena del tensioactivo en la energía libre de reorganización del proceso de transferencia electrónica.

Barzikyn y Tachiya¹¹⁷ han estudiado también el problema de las reacciones de transferencia electrónica en sistemas micelares. Presentaron una teoría de reacción controlada por difusión en las superficies de las micelas y aplicaron este tratamiento a procesos de transferencia electrónica fotoinducida. Los resultados del tratamiento pueden obtenerse en forma de matriz cerrada que, según los autores, puede describir cualquier reacción en cualquier geometría. Un tratamiento relativamente similar ha sido aplicado por Ranagathan et al.¹¹⁸

1.3.2. Disoluciones de polímeros

Los polímeros pueden actuar como receptor (o catalizador) mostrando un comportamiento similar a las micelas. Sin embargo, el interés en la fotoquímica y fotofísica de ligandos unidos a polímeros proviene no tanto en relación a la catálisis como en relación con algunas aplicaciones como la fabricación de sensores¹¹⁹. Por otra parte, en muchos casos el comportamiento fotoquímico ha sido estudiada bajo condiciones en las que el ligando está covalentemente unido a polielectrolitos. Así, Morrison et al.¹²⁰ estudiaron la fotoquímica de arenos unidos covalentemente a polielectrolitos (así, sólo R_b^* está presente en el sistema), cuando el desactivador se distribuye entre el polímero y la fase continua. En este caso, los arenos se pueden colocar en diferentes sitios, por lo que no son accesibles por igual al *quencher*. Estas diferencias en la accesibilidad, en este caso, son consecuencia de cambios en la conformación de los polímeros, de tal manera que la fotoquímica del ligando proporciona información estructural sobre el polímero. Es interesante indicar que,

en este caso, para bajas concentraciones de desactivador, se observa un comportamiento de Stern-Volmer. Sin embargo, cuando aumenta la concentración de *quencher*, se observa una desviación de este comportamiento, de tal manera que:

$$\frac{\langle \tau_o \rangle}{\langle \tau \rangle} = \frac{I_o}{I} = 1 + K_{SV}[Q] + A_I[Q]^2 \quad (153)$$

En consecuencia, el decaimiento de fluorescencia es monoexponencial a concentraciones bajas de desactivador y multiexponencial a concentraciones más altas.

Según los autores, hay dos posibles causas para este comportamiento: 1) cambios conformacionales en el receptor, causado por el desactivador, ó 2) una distribución no homogénea del desactivador cerca del polímero. Representando con los símbolos A y B los dos sitios y usando un modelo de dos estados en el que la especie fluorescente está protegida del *quencher* en el sitio B, los autores derivaron la siguiente ecuación:

$$\frac{I_o}{I_o - I} = \frac{1}{f_A} + \frac{1}{k_q \tau_{ob,A} f_A [Q]} \quad (154a)$$

$$f_A = \frac{I_{ob,A}}{I_{ob,A} + I_{ob,B}} \quad (154b)$$

lo que está de acuerdo con los resultados experimentales.

Por otro lado, Chu y Thomas¹²¹ también estudiaron la desactivación de un cromóforo unido covalentemente a un polielectrolito. El cromóforo (pireno) se

encontraba en presencia de polimetacrilato de tres maneras diferentes: a) como una molécula huésped por simple solubilización en su forma más compacta, b) unido covalentemente a los extremos del polímero y c) unido en forma aleatoria a la cadena de polímero (con no más de una unidad de pireno por cada cadena de polímero en c) y en b)). En este caso, la carga del polímero y su conformación pueden cambiar variando el pH. Se usaron Tl^+ y I^- como desactivadores. Estos *quenchers* se comportan de manera similar, cuando el polímero está en una conformación compacta (hasta $\text{pH}=4$). Sin embargo, una vez que el polímero se abre, hay diferencias entre Tl^+ y I^- . En el primer caso la carga negativa del polímero aumenta la concentración local del desactivador, lo que conduce a un aumento espectacular de la desactivación. Por el contrario, los iones yoduro son repelidos del polímero abierto (con carga negativa), lo que disminuye el proceso de *quenching*.

El mismo sistema, pireno/ polimetacrilato fue también estudiado por Turro et al.^{122,123} a una densidad de pireno más alta (respecto al polímero), de tal manera que las interacciones pireno/pireno son posibles. Se emplearon como desactivadores nitrometano, Tl^+ , Cu^{2+} , I^- y 4-dimetilaminopiridina. Además, se estudió el *quenching* de pireno enlazado al monómero. En este último caso, las representaciones de I_0/I vs. $[\text{Q}]$ fueron lineales para todos los desactivadores utilizados, pero las constantes de Stern-Volmer obtenidas sólo coincidieron con las obtenidas a partir de las representaciones de τ_0/τ vs. $[\text{Q}]$ cuando $\text{Q}=\text{nitrometano}$, Tl^+ , y I^- , pero no en los demás casos.

El comportamiento de estos otros dos *quenchers* fue atribuido, según los autores, a *quenching* estático a pesar del carácter lineal que presentaban las

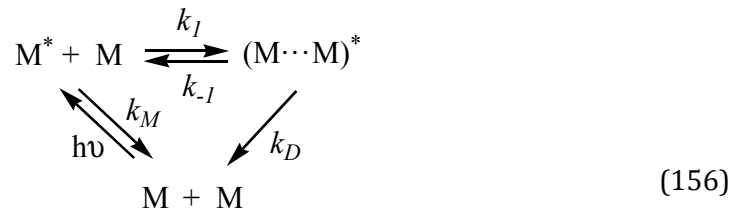
correspondientes representaciones de Stern-Volmer. De hecho, un caso de *quenching* estático implicaría:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + (K_{Q/R} + K_{SV})[Q] + K_{Q/R}K_{SV}[Q]^2 \quad (155)$$

donde $K_{Q/R}$ es la constante de unión fluoróforo/desactivador (en el estado fundamental) y K_{SV} la verdadera constante de Stern-Volmer (que se obtendría a partir de la representación de τ_0/τ vs. $[Q]$).

Se considerará ahora el caso de un desactivador presente a concentraciones bajas. En este caso el término que contiene $[Q]^2$ puede ser pequeño, de tal forma que se obtendría una representación de Stern-Volmer lineal. Cuando el pireno se une a un polímero (en vez de monómero), el *quenching* es menos eficaz, lo cual es consecuencia de una lenta difusión del *quencher* hacia R_b^* (lo que implica un control por difusión total o parcial). En este caso, también aparecen diferencias entre los dos tipos de desactivadores, obteniéndose representaciones de Stern-Volmer lineales para nitrometano, Tl^+ y I^- y curvadas para Cu^{2+} y 4-dimetilaminopiridina. También se observa fluorescencia debida a excímeros por la interacción entre grupos pireno enlazados a una misma cadena^{122,123}. De hecho, los polímeros pueden producir un aumento de la formación de excímeros y exciplejos si provocan un aumento de la concentración local de cromóforo. Esta cuestión ha sido estudiada por Turro et al.¹²⁴ que estudió la influencia que produce el poli(estireno-sulfonato) en la formación de excímeros de cloruro de (α -naftilmetil)amonio. El análisis cinético de la formación

de excímeros, en agua pura y en disoluciones que contienen el polímero, se hizo a partir del siguiente esquema de reacción:



Según los autores, el decaimiento de la fluorescencia del monómero, I_M , y del excímero, I_D , vienen dados por:

$$I_M(t) = C_M \{ \exp(-\lambda_1 t) + A \exp(-\lambda_2 t) \} \quad (157a)$$

$$I_D(t) = C_D \{ \exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t) \} \quad (157b)$$

Siendo C_M y C_D las concentraciones de monómero y excímero, respectivamente; y A , λ_1 y λ_2 las funciones de las constantes de velocidad mostradas en el esquema. De hecho, λ_1 y λ_2 pueden obtenerse a partir de las curvas de decaimiento. De ellas, teniendo en cuenta que:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = k_M + k_D + k_{-1} + k_1[M] \quad (158)$$

k_1 puede obtenerse de la representación (lineal) de $\lambda_1 + \lambda_2$ frente a $[M]$. Los resultados de este trabajo revelan que el polímero aumenta el valor de k_1 en un factor de 10^3 , aunque su efecto sobre k_{-1} es insignificante. Un caso interesante es el estudiado por Wensel et al.¹²⁵ en el que R^* tiene un tiempo de vida de larga duración, lo suficiente para mantener una distribución de equilibrio entre R_b^* y R_f^* . En este trabajo los autores consideraron el efecto que provoca el ADN en las

velocidades de transferencia de energía entre iones. Según los autores, en el caso de intercambio rápido entre R_b^* y R_f^* , el decaimiento es monoexponencial y viene dado por:

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = \frac{[R^*]}{\tau} = [R^*] \left(\frac{1}{\tau_o} + k_q[Q] \right) \quad (159)$$

de tal manera que, en presencia de ADN, se cumple la siguiente ecuación:

$$\frac{k}{k_o} = \frac{a[ADN]}{(C_+)^2} + \left[1 - \frac{a[ADN]}{C_+} \right]^2 \quad (160)$$

siendo k la constante de velocidad de decaimiento a una concentración dada de desactivador y $k_o = 1/\tau_o$. C_+ es la concentración total de cationes (R, Q y contraiones). Por otro lado, Arkin et al.¹²⁶ estudiaron el *quenching* de la especie fotoexcitada $^*[Ru(Phen)_2ddpz]_2$, que se une por intercalación, por $[Ru(phi)_2bpy]^{3+}$ y $[Ru(phe)_2phe]^{3+}$. La ecuación de Stern Volmer se cumple para estos procesos en disoluciones micelares de SDS, pero la representación de I_o/I vs. $[Q]$ se curva en presencia de ADN, como corresponde a un proceso de *quenching* estático. En el caso de las micelas, la constante de velocidad observada viene dada por:

$$k_{obs} = \frac{(k_b/V)K_aK_b}{K_a + K_b + K_aK_b[M]} \quad (161)$$

donde V es el volumen molar parcial del tensioactivo en la micela y K_a y K_b las constantes de unión del fluoróforo y del *quencher* con la micela. Las diferencias observadas para ADN y disoluciones micelares indican que la estructura del ADN

juega un papel central como mediador en las reacciones de transferencia electrónica: el apilamiento π del ADN permite un acoplamiento electrónico íntimo entre el donador y el aceptor que no hay en las micelas.

En relación con la transferencia de electrones fotoinducida entre reactivos intercalados en el ADN, Fukuzumi et al.¹²⁷ investigaron la variación de energía libre del proceso de desactivación del bromuro de etidio con una serie de intercaladores. Observaron un comportamiento de las constantes de velocidad del proceso de *quenching* (transferencia electrónica) acorde con el tratamiento de Marcus para reacciones de transferencia electrónica no adiabáticas. Mediante el uso de intercaladores con diferentes potenciales redox demostraron que algunas de estas reacciones estaban en la llamada región invertida, es decir, k_q disminuye al aumentar la variación de energía libre.

Las complicaciones que presenta el empleo de polímeros como receptores (fenómenos de cooperatividad, cambios conformacionales, etc.) se reflejan en el bajo número de trabajos que hay sobre esta materia. Además, la mayor parte de los estudios se centran en el desarrollo de teorías sobre polielectrolitos y otros sistemas de interés biológico.

1.3.3. Disoluciones que contienen receptores saturables

Como se mencionó anteriormente cuando se trataron los efectos que este tipo de receptores provocan en procesos en los que los reactivos están en el estado

fundamental, para una molécula huésped dada, las ciclodextrinas (y los receptores relacionados) pueden influir en la reactividad de diferentes maneras. Uno de los factores que influyen en la acción de este tipo de catalizador (receptor) es el tamaño de la cavidad del receptor. Así, en el trabajo de Yorozu et al.¹²⁸ se estudiaron los efectos de α -, β - y γ - ciclodextrinas sobre la fotoquímica de β -naftol. En este caso, el tiempo de vida es el mismo para las especies ligada y libre. Bajo estas circunstancias, los parámetros a_b y a_f , que se definen en las ecuaciones 128 y 129, son iguales ($a_b = a_f = 1$) de tal forma que la distribución de naftol libre y enlazado en el estado excitado es el mismo que en el estado fundamental.

Los autores realizaron sus estudios en dos situaciones límite: (i) $[R_f] = [R]$, $[R_b] = 0$ y (ii) $[R_b] = [R]$, $[R_f] = 0$ (a concentración lo suficientemente alta de ciclodextrina para encapsular todo el naftol). La constante de disociación ácida de β -naftol en estado excitado (K_a^*) disminuye en presencia de ciclodextrinas y depende del tipo de receptor (α -, β - o γ -CD). Sin embargo, la disminución de K_a^* es diferente para los tres receptores: $(K_a^*)_\alpha < (K_a^*)_\beta < (K_a^*)_\gamma$. Este comportamiento se ha atribuido a las diferencias en la geometría de la inclusión: para la α -CD el grupo OH del naftol se coloca en la cavidad del receptor, mientras que en el caso de la β - y γ -CD el grupo OH está parcialmente expuesto al agua y más aún para la γ -CD. Los autores también estudiaron la desactivación de β -naftol por el I-. Dado que el grupo naftaleno está más expuesto en la α -CD, la desactivación es más eficaz en el caso de este receptor.

La presencia de sustituyentes también ejerce influencia en la acción de las ciclodextrinas. Así, Andrade-Dias et al.¹²⁹ han demostrado las diferencias existentes en las interacciones de decanoato de sodio con ciclodextrinas metiladas y sin

metilar. Según los autores, estas diferencias surgen como consecuencia de la distorsión de conformación que sufre las ciclodextrinas al funcionalizarlas, lo cual disminuye el acceso del tensioactivo a la cavidad y el espacio disponible para la inclusión.

Una complicación en la interpretación de los datos fotoquímicos (y térmicos) en disoluciones de ciclodextrinas se produce cuando hay la posibilidad de formación de varios complejos. Así, el naftaleno y la β -CD pueden formar dos tipos de complejos de inclusión, 1:1 y 2:2. Hamai¹³⁰ estudió el *quenching* del estado excitado del naftaleno por los desactivadores aniónicos I^- y IO_3^- en presencia de β -CD. Los resultados ponen de relieve que las constantes de desactivación son diferentes para los distintos complejos. Por otro lado, Nelson y Warner¹³¹ estudiaron la desactivación de naftaleno en disoluciones que contenían β -CD y un 1% (v/v) de alcohol bencílico. Los datos se interpretaron teniendo en cuenta que, en esas condiciones, se forma sólo el complejo 1:1. Según los autores se cumple:

$$\frac{I_o}{I} = \frac{((K_{SV})_f [Q] + 1)(1 + r_{\max})}{(K_{SV})_f [Q] + 1 + r_{\max}} \quad (162)$$

donde r_{\max} está dado por:

$$r_{\max} = \frac{\alpha_2 / \alpha_1}{K[CD]} \quad (163)$$

siendo α_1 y α_2 constantes de proporcionalidad definidas como:

$$I_f = \alpha_2 [R_f] \quad (164a)$$

$$I_b = \alpha_1 [R_b] \quad (164b)$$

Estas ecuaciones se cumplen en presencia del alcohol, pero no en ausencia del mismo.

Una interesante posibilidad surge cuando el *quencher* y el fluoróforo se pueden incluir en la misma ciclodextrina, lo que acelera el proceso de desactivación (bimolecular). Este caso fue considerado inicialmente por Kano et al.¹³² y más tarde por otros autores.¹³³⁻¹³⁵ Se demuestra claramente la formación de un complejo ternario R/CD/Q porque aparece una fuerte componente de *quenching* estático no observada en ausencia de CD¹³⁶. Este tipo de complejos ternarios es de interés en relación con las aplicaciones analíticas. Así, se ha usado el 1-bromonaftaleno como sonda para la detección de mentol¹³⁷.

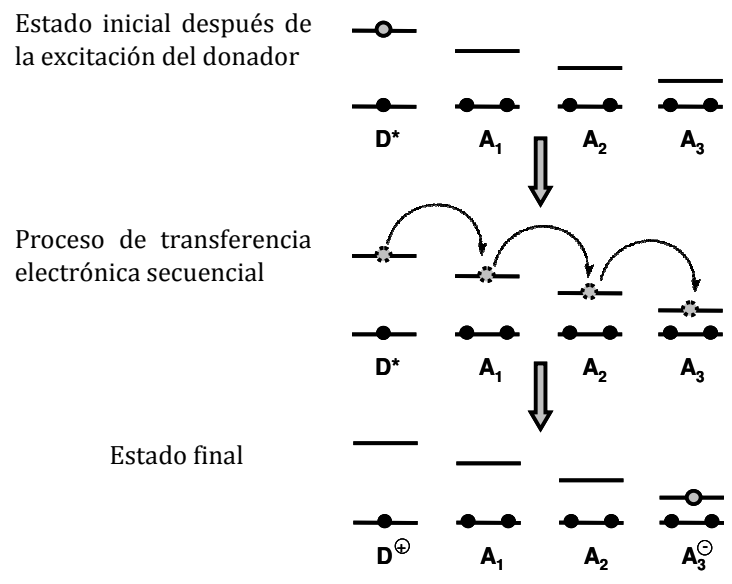
Las ciclodextrinas, a diferencia de los polímeros, son receptores con una estructura bien definida en un gran rango de condiciones y concentraciones. Su cavidad está disponible para dar cabida a una gran variedad de especies luminiscentes con una estequiometría bien definida. Además, la posibilidad de tener ciclodextrinas sustituidas (que, eventualmente, podrían convertirlas en receptores de carga, por ejemplo) ofrece un amplio espectro de posibilidades para investigar. Por todas estas razones, las ciclodextrinas son receptores muy adecuados para comprobar modelos cinéticos.

1.3.4. Sistemas complejos

Según lo establecido con anterioridad a comienzos de esta sección 3, el principal interés de los estudios en el campo de la catálisis microheterogénea con participación de estados excitados ha sido el desarrollo de sistemas fotosintéticos artificiales, que podrían reproducir el comportamiento de los naturales. En el proceso de fotosíntesis uno de los pasos clave es una separación de carga fotoinducida (véanse las ecuaciones 92 y 93).

Los procesos representados en esas ecuaciones son, en general, reacciones rápidas. Por tanto, el problema principal de un proceso de este tipo no es la producción de un estado de cargas separadas. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la reacción 93 viene seguida por una recombinación de carga, representada en la ecuación 94. Esta reacción implica que la energía acumulada en el par $D^{+} + A^{-}$ se pierde. En este sentido, una buena parte de los esfuerzos para producir sistemas artificiales de fotosíntesis se han relacionado con la producción de los donadores (D) o aceptores (A) que produzcan estados de carga separada de larga vida. En esta línea se han realizado importantes avances. Así, Fukuzumi et al.¹³⁸ han preparado donadores y aceptores que participan en procesos de transferencia electrónica fotoinducida que conducen a productos con tiempos de vida más largos que el tiempo de vida de los sistemas naturales, y que acumulan una mayor energía. Estas dos características son importantes, pero es necesario algo más: aunque el par $D^{+} + A^{-}$ tuviese un tiempo de vida largo, es necesario extraer la energía acumulada de ese par antes de que ocurra la reacción inversa. Una manera de conseguir esta estabilización es la de mantener una serie de aceptores (o donadores) cerca del par

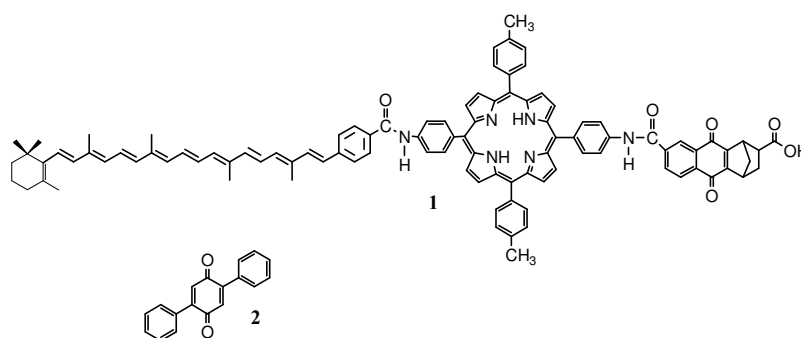
inicial que sean capaces de experimentar un proceso de transferencia de carga. Esta situación se ilustra en el Esquema 2.



Esquema 2. Esquema simplificado de un proceso secuencial de transferencia de electrones en un sistema fotosintético.

De este esquema se desprende que en una transferencia sucesiva de electrones se produce una pérdida de energía; pero, al mismo tiempo, la distancia entre los constituyentes, D^+ y A^- , aumenta. Dado que la velocidad de una transferencia de electrones disminuye exponencialmente con la distancia¹³⁹, la pérdida de energía se compensa con un tiempo de vida mucho más largo, lo bastante como para permitir la transferencia de energía en la dirección correcta y, por tanto, abrir la posibilidad de que se pueda almacenar. Una cuestión importante es que, con el fin de alcanzar estos objetivos, los donadores y aceptores deben ser fijados para evitar la difusión que podrían producir las especies D^+/A^- , con la consiguiente transferencia de

electrones inversa (*back electron transfer*). Por esta razón, en los sistemas naturales, D y A se fijan en las membranas celulares. En los sistemas fotosintéticos artificiales, el sistema D/A debe ser fijado a algún tipo de membrana. A modo de ejemplo se muestra el dispositivo desarrollado por Gust et al.⁴⁵ Este sistema está constituido por una tríada compuesta de una quinona, una porfirina y un caroteno (véase 1 en el esquema 3), que se coloca en una membrana artificial (una vesícula) junto con una segunda quinona (véase 2 en el esquema 3).



Esquema 3. Fórmulas de la tríada y la quinona empleadas en la referencia 45.

La tríada (1) se inserta en la membrana vectorialmente, con la quinona apuntando hacia el exterior de la vesícula. Después de la excitación de la porfirina, hay un proceso de separación de carga, de tal manera que el caroteno adquiere una carga positiva, mientras que la quinona en la tríada adquiere una carga negativa. Después de esto, la quinona libre (2) es reducida por la quinona de la tríada, produciendo un anión semiquinona. Este anión puede aceptar un protón de la disolución en la que las vesículas se encuentran dispersas. La semiquinona protonada (y neutra) puede moverse libremente en la membrana. Si esta

semiquinona entra en contacto con el caroteno, se oxida formando una quinona protonada con carga positiva, que tiene carácter ácido, $pK_a = -6$. Esta quinona protonada puede liberar un protón en el interior de la vesícula, de tal manera que se crea un gradiente protónico. La energía libre correspondiente a este gradiente, es decir, a la diferencia de potencial químico del protón, se utiliza para producir ATP a partir de ADP y fosfato. El rendimiento del sistema es relativamente bajo, se produce una molécula de ATP por cada catorce fotones incidentes. Sin embargo, es un sistema prometedor que abre la posibilidad de futuras mejoras.

Hay alternativas a la producción de combustibles en sistemas fotosintéticos artificiales. Algunas de estas alternativas se han considerado en un reciente artículo de revisión de Gust et al.¹⁴⁰ Las alternativas van desde los sistemas, parecidos al que acaba de describirse, capaces de producir ATP a otros sistemas capaces de producir conversión de biocombustibles en hidrógeno. Estos sistemas emplean células fotoquímicas de combustible biológico. Estas células consumen biocombustibles tales como glucosa, etanol o metanol para generar hidrógeno. El sistema fotoactivo es el ánodo de la pila que está constituida por un vaso cubierto con un conductor transparente donde se inserta una delgada capa de nanopartículas de SnO_2 y TiO_2 . Estas nanopartículas, a su vez, están cubiertas con un sensibilizador (una porfirina). El electrodo resultante se sumerge en una solución de NADH/NAD^+ (NADH = dinucleótido de β -nicotinamida adenina). Tras la iluminación, la porfirina excitada, P^* , inyecta un electrón al electrodo, generando P^+ . Estos electrones fluyen hacia el cátodo a través de un circuito externo: en el compartimiento catódico (que se separa del resto de la disolución por una membrana selectiva de iones que permite a los

iones de hidrógeno difundir a través de la disolución) los protones se reducen a hidrógeno. Por otro lado, P^{+} se reduce en el compartimiento anódico por el NADH para producir P y NAD^{+} . En el compartimiento anódico, NAD^{+} se reduce con un catalizador enzimático de deshidrogenasa, de tal manera que la forma oxidada de la enzima oxida al biocombustible. De esta manera, el sistema funciona reformando el biocombustible, y produciendo hidrógeno a partir de una reducción de H^{+} , empleando electrones que, en último extremo, provienen del biocombustible.

Otro interesante dispositivo fotoquímico se basa en la idea de emplear el agua en vez de biocombustible. En este caso, el catalizador para la oxidación del biocombustible se sustituye por un catalizador para la oxidación del agua (nanopartículas $IrO_2 \cdot nH_2O$). También la porfirina se sustituye por un complejo de tipo polipiridil rutenio, que se pasa al electrodo mediante grupos funcionales adecuados.

El principio de funcionamiento de esta célula es similar a la de una celda de biocombustible fotoquímica. En este caso, los electrones inyectados en el ánodo por el complejo de rutenio se emplean (en el cátodo) para reducir los protones a hidrógeno. Por otro lado, el complejo de rutenio oxidado se reduce por las nanopartículas de óxido de iridio, las cuales, a su vez, oxidan el agua a O_2 y protones. Este sistema de descomposición de agua mediante energía solar es claramente ineficiente e inestable para ser utilizado a efectos prácticos. Sin embargo, el sistema tiene la posibilidad de producir hidrógeno a través de la oxidación del agua, con ideas extraídas de la fotosíntesis natural y de la fotoquímica molecular.

Se han desarrollado otras estrategias para la conversión de energía solar. Entre ellas está la basada en el uso de células solares de especies fluorescentes sensibilizadas que implican la inmovilización de una sola especie molecular de TiO_2 nanocrystalino. Choi et al.¹⁴¹ han demostrado que el rendimiento de estas células se puede aumentar si las especies fluorescentes están, a su vez, encapsuladas en ciclodextrinas. Una consecuencia interesante de la encapsulación es un aumento de la estabilidad del sistema.

Como hemos visto las nanopartículas son componentes cruciales de los sistemas descritos anteriormente para la conversión de la energía solar. Otras aplicaciones de las nanopartículas en el campo de la catálisis también son posibles: así, en el campo de la catálisis química ofrecen interesantes posibilidades porque su selectividad química puede conseguirse mediante el control de la forma y el tamaño de las nanopartículas. Una excelente revisión sobre este tema se puede encontrar en la referencia 142.

Una conclusión se desprende del párrafo anterior. Aunque los sistemas simples constituidos por un solo tipo de receptor pueden ser útiles, y son realmente útiles para conocer las características básicas de la microcatálisis, parece que, desde un punto de vista práctico, son necesarios abordar sistemas más complejos para conseguir algunas funciones como la división fotoquímica del agua. En realidad, esto abre nuevas puertas a la investigación básica y aplicada. En este sentido, el desarrollo rápido de nuevas técnicas experimentales jugará un papel importante¹⁴².

1.4. Conclusiones

En este apartado se ha revisado el tema de la catálisis microheterogénea con origen en condiciones de geometría restringida. El interés de este tema se debe a razones diferentes. Por un lado, se puede imitar la catálisis de los sistemas biológicos. Por otro lado, las cuestiones que se han considerado son también de interés en los campos de la síntesis inorgánica y orgánica, ya que es posible obtener un producto deseado, favoreciendo su estabilidad mediante la aplicación de condiciones de geometría restringida. El interés principal de los estudios en que participan especies en estado excitado se ha centrado en la búsqueda de sistemas prácticos para la conversión y almacenamiento de energía solar.

Como se ha visto, para la interpretación de reacciones en condiciones de geometría restringida cuando los reactivos se encuentran en su estado fundamental, se ha utilizado generalmente el Modelo de Pseudofase porque esta formulación es suficientemente flexible para tener en cuenta las peculiaridades de cada sistema. En este sentido, Quina y Chaimovich desarrollaron el Modelo de Pseudofase de Intercambio Iónico y Rodenas et al. estudiaron el efecto de la interacción micela-contraciones utilizando un tratamiento basado en un modelo de celdas y la ecuación no-lineal de Poisson-Boltzmann. El efecto de la formación de pares iónicos entre los reactivos puede ser también tenido en cuenta a través de una modificación formal de la formulación del Modelo de Pseudofase.

A concentración premicelar, se observa una dependencia sigmoideal de la constante de velocidad con la concentración de sustrato. Este comportamiento,

observado también en las disoluciones de enzimas, ha sido tratado por Piszkiwicz y Biresaw-Bunton.

Para receptores saturables, el Modelo de Pseudofase puede ser modificado teniendo en cuenta la existencia de cuatro posibles caminos de reacción cuando los dos reactivos pueden unirse al mismo receptor.

Los efectos de cooperatividad, presentes en disoluciones de polímeros, se pueden introducir en el Modelo de Pseudofase expresando la constante de unión como un parámetro que depende de la concentración de polímero.

El uso del Modelo de Pseudofase requiere que los reactivos libres y ligados estén en equilibrio. Sin embargo, en los procesos fotoquímicos esta premisa no siempre se cumple. Ello depende de la relación entre el tiempo de vida del estado excitado y las velocidades de los procesos directos e inversos correspondientes a la unión con el catalizador. Sin embargo, dentro de los límites de intercambio rápido o lento, el Modelo de Pseudofase se cumple, al menos formalmente. Para otras situaciones se han tratado los modelos más importantes. Básicamente el Modelo de Infelta trata el caso en el que la especie excitada sólo está presente en la pseudofase micelar y los *quenchers* se distribuyen entre las pseudofases acuosa y micelar, siguiendo una distribución de Poisson. El Modelo de Almgren se ha desarrollado a dos niveles distintos. En ambos las especies excitadas están presentes en las pseudofases acuosa y micelar, pero el desactivador sólo está presente en la pseudofase acuosa en un caso y, en el otro, el desactivador está también presente en la pseudofase micelar. Las diferencias entre estos modelos derivan de la distribución del desactivador en una micela dada que también contiene una sonda excitada. Por otro lado, el Modelo

de Quina trata los casos en los que el intercambio de la sonda es, o no, posible. Estos modelos se han desarrollado para estudiar las reacciones fotoquímicas en las micelas como receptor, pero también se han considerado su aplicabilidad cuando los polímeros y ciclodextrinas actúan como receptores.

5. Bibliografía

- (1) López Cornejo, P.; Pérez, P.; García, F.; de la Vega, R.; Sanchez, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5154, 2002, y sus referencias.
- (2) Bunton, C. A.; Nome, F.; Quina, F. M. and Romsted, L. S. *Acc. Chem. Res.*, 24, 357, 1991.
- (3) Muriel-Delgado, F.; Jiménez, R.; Gómez-Herrera, C. and Sanchez, F. *Langmuir*, 15, 4344, 1999.
- (4) Neto-Ponce, P.; Sanchez, F.; Perez, F.; García-Santana, A. and Perez-Tejeda, P. *Langmuir*, 17, 980, 2001.
- (5) Böttcher, C. J. F. *Theory of Dielectric Polarization*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam; Vol. 1, Chapter 7, 1973.
- (6) La dinámica de relajación del agua en, por ejemplo, micelas inversas, es más lenta que en agua pura (véase: Harza, P. and Sarkar, N. *Chem. Phys. Lett.*, 342, 303, 2001, y sus referencias). Se propuso un tratamiento de la dinámica del agua en condiciones de geometría restringida. Véase: Bagchi, B. and Chandra, A. *Adv. Chem. Phys.*, 80, 1, 1991.
- (7) Menger, F. M. and Portnoy, C. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4698, 1917.

- (8) López-Cornejo, P.; Prado-Gotor, R.; Gómez-Herrera, C.; Jiménez, R.; Sánchez, F. *Langmuir.*, 19, 5991, 2003.
- (9) Brønsted, J. N. *Physik. Chem.*, 102, 169, 1922.
- (10) Marchena, M. y Sanchez, F. *Prog. React. Kinet. Mech.*, 31, 221, 2006.
- (11) Gómez-Herrera, C.; Jiménez, R.; Pérez-Tejeda, P.; López-Cornejo, P.; Prado-Gotor, R. y Sánchez, F. *Prog. React. Kinet. Mech.*, 29, 289, 2004.
- (12) Olson, A.R., Simonson, T.R.; *J. Chem. Phys.*, 17, 1167, 1949.
- (13) Scatchard, G.; *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51, 660-672, 1949.
- (14) Muriel-Delgado, F.; Jiménez, R.; Gómez-Herrera, C.; Sanchez, F. *Langmuir*, 15, 4344-4350.
- (15) Grueso, E.; Prado-Gotor, R., Lopez, M.; Gomez-Herrera, C., Sanchez, F. *Chem. Phys.* 314, 101-107, 2005.
- (16) Bockris, J. O'M. ; Reddy, A. K. N. en *Modern Electrochemistry*; Plenum Press: New York, USA; Vol. 2, p. 1141 y ss, 1970.
- (17) Miller, D. D.; Evans, D. F. J. *Phys. Chem.*, 93, 323-333, 1989.
- (18) Miller, D. D.; Magid, L. J.; Evans, D. F. J. *Phys. Chem.*, 94, 5921-5930, 1990.
- (19) de la Vega, R.; Lopez-Cornejo, P.; Perez-Tejeda, P.; Sanchez, A.; Prado, R.; Lopez, M.; Sanchez, F. *Langmuir*, 16, 7986-7990, 2000.
- (20) Lopes-Costa, T.; Sanchez, F.; Lopez-Cornejo, P. *J. Phys. Chem. B*, 113, 9373-9378, 2009.
- (21) Armitage, B.A. en *In DNA Binders and Related Subjects (Top. Curr. Chem.* 2005, 263, 55). Ed.: Waring, M.J. y Chaires, J.B. Springer Verlas, New York, Berlin, 2005.

- (22) Lavery, R. en *Multiple Aspects of DNA and RNA: From Biophysics to Bioinformatics*. Ed.: Chatenay, D. and Cocco, S. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- (23) Garcia-Rio, L.; Mejuto, J. C.; Perez-Lorenzo, M. J. *Phys. Chem. B*, 111, 11149-11156, 2007.
- (24) Graciani, M. D.; Rodriguez, M. A.; Moya, M. L. *Int. J. Chem. Kinet.*, 29, 377-384, 1997.
- (25) Prado-Gotor, R.; Jimenez, R.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Cornejo, P.; Lopez-Lopez, M.; Sanchez, A.; Muriel-Delgado, F.; Sanchez, F. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 25, 371-407, 2000.
- (26) Barzykin, A. V.; Tachiya, M. J. *Phys. Chem. B*, 102, 1296-1300, 1998.
- (27) Alargova, R. G.; Petkov, J. T.; Petsev, D. N. *J. Colloid Interface Sci.*, 261, 1-11, 2003.
- (28) Benjamin, I. *Chem. Rev.*, 96, 1449-1475, 1996.
- (29) Abuin, E.; Lissi, E.; Ceron, A.; Rubio, M. A. *J. Colloid Interface Sci.*, 258, 363-366, 2003.
- (30) Quina, F. H.; Chaimovich, H. J. *Phys. Chem.*, 83, 1844-1850, 1979.
- (31) Lopez-Cornejo, P.; Sanchez, F. J. *Phys. Chem. B*, 105, 10523-10527, 2001.
- (32) Mayer, J. E. *J. Chem. Phys.*, 18, 1426-1436, 1950.
- (33) Lopez, P.; Sanchez, F.; Moya, M. L.; Jimenez, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 3381-3384, 1996.
- (34) Rodenas, E.; Ortega, F.; Vera, S.; Otero, C. and Maestro, S. en *Surfactants in Solution* vol. 9, Ed. Mittal, K.L. Plenum Pub. Co, pp 211 y ss., 1989.
- (35) Ortega, F.; Rodenas, E. *J. Phys. Chem.*, 91, 837-840, 1987.

- (36) Rodriguez, A.; del Mar Graciani, M.; Bitterman, K.; Carmona, A. T.; Moya, M. L. J. *Colloid Interface Sci.*, 313, 542-550, 2007.
- (37) Graciani, M. D.; Rodriguez, A.; Moya, M. L. J. *Colloid Interface Sci.*, 328, 324-330, 2008.
- (38) Rodriguez, A.; Graciani, M. D.; Munoz, M.; Robina, I.; Moya, M. L. *Langmuir* 2006, 22, 9519-9525.
- (39) Lopez-Cornejo, P.; Prado-Gotor, R.; Gomez-Herrera, C.; Jimenez, R.; Sanchez, F. *Langmuir*, 19, 5991-5995, 2003.
- (40) Piszkiwicz, D. J. *Am. Chem. Soc.*, 98, 3053-3055, 1976.
- (41) Piszkiwicz, D. J. *Am. Chem. Soc.*, 99, 1550-1557, 1977.
- (42) Piszkiwicz, D. J. *Am. Chem. Soc.*, 99, 7695-7697, 1977.
- (43) Hill A.V. *J Physiol (Lond)*, 40, 4, 1910.
- (44) Sánchez, F.; Moyá, M.L.; Jiménez, R.; Gómez-Herrera, C.; Carmona, M.C.; López-Cornejo, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 2181, 1997.
- (45) Biresaw, G.; Bunton, C. A. *J. Phys. Chem* 90, 5849-5853, 1986.
- (46) Miyoshi, H.; Matsuo, Y.; Liu, Y. Y.; Sakata, T.; Mori, H. *J. Colloid Interface Sci.* 331, 507-513, 2009.
- (47) Martin, C.; Sanchez, F.; Jimenez, R.; Prado, R.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Cornejo, P. *J. Phys. Chem. B* 110, 12959-12963, 2006.
- (48) Connors, K. A. *Chem. Rev.* 97, 1325-1357, 1997.
- (49) de Namor, A. F. D.; Chahine, S.; Castellano, E. E.; Piro, O. E. *J. Phys. Chem. B* 108, 11384-11392, 2004.
- (50) Dey, J.; Roberts, E. L.; Warner, I. M. *J. Phys. Chem. A* 102, 301-305, 1998.

- (51) Lima, S.; Goodfellow, B. J.; Teixeira-Dias, J. J. C. *J. Phys. Chem. A* 108, 10044-10049, 2004.
- (52) Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 12361-12371, 2002.
- (53) Breslow, R.; Dong, S. D. *Chem. Rev.* 98, 1997-2011, 1998.
- (54) Takahashi, K. *Chem. Rev.* 98, 2013-2033, 1998.
- (55) Iglesias, E. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 13057-13069, 1998.
- (56) Ramachandran, M. S.; Lathakannan. *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 508-513, 2002.
- (57) Sueishi, Y.; Hishikawa, H. *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 481-487, 2002.
- (58) Tee, O. S.; Gadosy, T. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 2307-2311, 1994.
- (59) Tee, O. S. *Adv. Phys. Org. Chem.* 29, 1-85, 1994.
- (60) Tee, O. S. *Carbohydr. Res.* 192, 181-195, 1989.
- (61) Imonigie, J. A.; Macartney, D. H. *Inorg. Chem.* 32, 1007-1012, 1993.
- (62) Kaifer, A. E. *Acc. Chem. Res.* 32, 62-71, 1999.
- (63) Nielson, R. M.; Hupp, J. T.; Yoon, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 9085-9086, 1995.
- (64) Shortreed, M. E.; Wylie, R. S.; Macartney, D. H. *Inorg. Chem.* 32, 1824-1829, 1993.
- (65) Lonetti, B.; Lo Nostro, P.; Ninham, B. W.; Baglioni, P. *Langmuir* 21, 2242-2249, 2005.
- (66) Izatt, R. M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J. S.; Bruening, R. L. *Chem. Rev.* 91, 1721-2085, 1991.
- (67) Casnati, A.; Sansone, F.; Ungaro, R. *Acc. Chem. Res.* 36, 246-254, 2003.
- (68) Sanchez, A.; Jimenez, R.; Ternero, F.; Mesa, R.; Pinero, C. A.; Muriel, F.; Lopez-Cornejo, P. *J. Phys. Chem. B* 111, 10697-10702, 2007.

- (69) Lopez-Cornejo, P.; Bote, B.; Felix, R.; Infantes, I.; Lopez, P.; Martin, A.; Mateos, E.; Perez, M.; Rojas, A.; Suarez, R. *J Phys. Chem. B* 113, 12721-12726, 2009.
- (70) Marchena, M.; Sanchez, F. *Chem. Phys. Lett.* 471, 234-238, 2009.
- (71) Rodriguez, A.; Munoz, M.; Graciani, M. D. M.; Moya, M. L. *J. Colloid Interface Sci.* 248, 455-461, 2002.
- (72) Muñoz, M.; Rodriguez, A.; Graciani, M. D.; Moya, M. L. *Int J Chem Kinet* 34, 445-451, 2002.
- (73) Muñoz, M.; Graciani, M. D.; Rodriguez, A.; Moya, M. L. *J. Colloid Interface Sci.* 266, 208-214, 2003.
- (74) Fernandez, G.; Rodriguez, A.; Graciani, M. D.; Munoz, M.; Moya, M. L. *Int J Chem Kinet* 35, 45-51, 2003.
- (75) Muñoz, M.; Rodriguez, A.; Graciani, M. D.; Moya, M. L. *Langmuir* 20, 10858-10867, 2004.
- (76) Mahiuddin, S.; Zech, O.; Raith, S.; Touraud, D.; Kunz, W. *Langmuir* 25, 12516-12521, 2009.
- (77) Garcia-Rio, L.; Mendez, M.; Paleo, A. R.; Sardina, F. J. *J Phys Chem B* 111, 12756-12764, 2007.
- (78) Cardenas, E.; Grueso, E.; Lopez-Cornejo, P. *Chem. Phys. Lett.* 511, 413-417, 2011.
- (79) Lee, E.; Kim, J.-K. and Lee, M. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 18242-18243, 2009.
- (80) Gust, D.; Moore, T. A. and Moore, T. L. *Acc. Chem. Res.*, 34, 40, 2001.
- (81) Clark, C. D. and Hoffman, M. Z. *Coord. Chem. Rev.*, 159, 359, 1997.
- (82) Pattabiran, M.; Kaanumalle, L. S. and Ramamurthy, V. *Langmuir*, 22, 2185, 2006.

- (83) Olson, E. J. C.; Hu, D.; Horman, A. M.; Jonkman, A. M., Arkin, M. R.; Stemp, E. D. A.; Barton, J. K. and Barbara, P. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 11458, 1997.
- (84) See for example: a) Okamoto, A.; Katani, K. and Saito, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 4820, 2004. b) Kawamoto, T.; Hashidzume, A. and Moroshima, Y. *J. Colloid Interface Sci.*, 291, 537, 2005, y referencias en estos articulos.
- (85) Kalyanasundaram, K. and Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.*, 81, 2176, 1977.
- (86) Nakamura, M.; Fukunaga, Y.; Sasa, K.; Ohtoshi, Y.; Kanaori, K.; Hayashy, H.; Nakano, H. and Yamana, K. *Nucleic Acids Res.*, 33, 5887, 2005.
- (87) Bhattacharyya, K. *Acc. Chem. Res.*, 36, 95, 2003, y sus referencias.
- (88) Kalyanasundaram, K. *Chem. Soc. Rev.*, 7, 453, 1978.
- (89) Fukumuzi, S. and Ohkubo, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 10270, 2002.
- (90) Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D.; Turro, N. J. and Kuo, P. L., *Langmuir*, 1, 352, 1985.
- (91) Martin, C.; Sánchez, F.; Jiménez, R.; Prado, R.; Perez-Tejeda, P. y López-Cornejo, P. *J. Phys. Chem. B.*, 110, 12959, 2006.
- (92) Pelizzeti, E. y Pramauro, E. *Inorg. Chem.*, 18, 882, 1979.
- (93) Lopes-Costa, T.; Lopez-Cornejo, P.; Villa, I.; Perez-Tejeda, P.; Prado-Gotor, R. y Sánchez, F. *J. Phys. Chem. B.*, 110, 4196, 2006.
- (94) Sánchez, M.; Moyá, M. L.; Jiménez, R.; Gómez-Herrera, C.; Carmona, M. C. y López-Cornejo, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93(12)*, 2181, 1997.
- (95) Maiti, N. C.; Krishna, M. M. G.; Britto, P. J.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B*, 101, 11051-11060, 1997.

- (96) Lopez-Cornejo, P.; Mozo, J. D.; Roldán, E.; Domínguez, M. y Sanchez, F. *Chem. Phys. Lett.*, 352, 33, 2001.
- (97) Maiti, N. C.; Krishna, M. M. G.; Britto, P. J. y Periasamy, N. J. *Phys. Chem. B*, 101, 11051, 1997.
- (98) Quina, F. H. y Lise, E. A. *Acc. Chem. Res.*, 37, 703, 2004.
- (99) Yoshida, N.; Takechi, M.; Asano, T.; Moroi, Y.; Humphry-Baker, R. y Grätzel, M. *Chem. Phys. Lett.*, 332, 265, 2000.
- (100) Infelta, P. P.; Gratzel, M. J. *Chem. Phys.*, 70, 179-186, 1979.
- (101) Maestri, M.; Infelta, P. P.; Gratzel, M. J. *Chem. Phys.*, 69, 1522-1526, 1978.
- (102) Barzykin, A. V.; Tachiya, M. J. *Phys. Chem. B*, 102, 1296-1300, 1998.
- (103) Almgren, M.; Grieser, F.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 279-291, 1979.
- (104) Almgren, M.; Lofroth, J. E.; Vanstam, J. J. *Phys. Chem.*, 90, 4431-4437, 1986.
- (105) Quina, F. H.; Toscano, V. G. J. *Phys. Chem.*, 81, 1750-1754, 1977.
- (106) Dougherty, S.; Berg, J. C. *J. Colloid Interface Sci.*, 48, 110-121, 1974.
- (107) Rinco, O.; Nolet, M. C.; Ovans, R.; Bohne, C. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2, 1140-1151, 2003.
- (108) Turro, N. J.; Okubo, T.; Chung, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1789-1794, 1982.
- (109) Guo, X.; Xu, H.; Guo, R. *J. Colloid Interface Sci.*, 240, 559-565, 2001.
- (110) Hackett, J. W.; Turro, C. J. *Phys. Chem. A* 1998, 102, 5728-5733.
- (111) Marcus, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 15, 155-196, 1964.
- (112) Dressick, W. J.; Hauenstein, B. L.; Demas, J. N.; Degraff, B. A. *Inorg. Chem.*, 23, 1107-1113, 1984.
- (113) Sanchez, F.; Lopez-Lopez, M.; Perez-Tejeda, P. *Langmuir*, 14, 3762-3766, 1998.

- (114) Weidemaier, K.; Fayer, M. D. *J. Phys. Chem.*, 100, 3767-3774, 1996.
- (115) Weidemaier, K.; Tavernier, H. L.; Fayer, M. D. *J. Phys. Chem. B*, 101, 9352-9361, 1997.
- (116) Weidemaier, K.; Fayer, M. D. *J. Chem. Phys.*, 102, 3820-3829, 1995.
- (117) Barzykin, A. V.; Seki, K.; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B*, 103, 9156-9160, 1999.
- (118) Ranganathan, R.; Vautier-Giongo, C.; Bales, B. L. *J. Phys. Chem. B*, 107, 10312-10318, 2003.
- (119) Ami, T.; Fujimoto, K. *Sci. Tech. Adv. Mat.*, 7, 249-254, 2006.
- (120) Morrison, M. E.; Dorfman, R. C.; Clendening, W. D.; Kiserow, D. J.; Rossky, P. J.; Webber, S. E. *J. Phys. Chem.*, 98, 5534-5540, 1994.
- (121) Chu, D. Y.; Thomas, J. K. *Macromolecules*, 17, 2142-2147, 1984.
- (122) Turro, N. J.; Arora, K. S. *Polymer*, 27, 783-796, 1986.
- (123) Arora, K.; Turro, N. J. *J. Pol. Sci. Part A-Polymer Chemistry*, 25, 259-269, 1987.
- (124) Turro, N. J.; Okubo, T.; Chung, C. J.; Emert, J.; Catena, R. J. *Am. Chem. Soc.*, 104, 4799-4803, 1982.
- (125) Wensel, T. G.; Meares, C. F.; Vlachy, V.; Matthew, J. B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 83, 3267-3271, 1986.
- (126) Arkin, M. R.; Stemp, E. D. A.; Turro, C.; Turro, N. J.; Barton, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2267-2274, 1996.
- (127) Fukuzumi, S.; Nishimine, M.; Ohkubo, K.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. J. *J. Phys. Chem. B*, 107, 12511-12518, 2003.
- (128) Yorozu, T.; Hoshino, M.; Imamura, M.; Shizuka, H. *J. Phys. Chem.*, 86, 4422-4426, 1982.

- (129) Andrade-Dias, C.; Lima, S.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Teixeira, J. J. *Phys. Chem B*, 112, 15327-15332, 2008.
- (130) Hamai, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 2721-2729, 1982.
- (131) Nelson, G.; Warner, I. M. *J. Phys. Chem.*, 94, 576-581, 1990.
- (132) Kano, K.; Takenoshita, I.; Ogawa, T. *Chem. Lett.*, 1035-1038, 1980.
- (133) Rideout, D. C.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7816-7817, 1980.
- (134) Kobashi, H.; Takahashi, M.; Muramatsu, Y.; Morita, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 2815-2816, 1981.
- (135) Breslow, R.; Czarniecki, M. F.; Emert, J.; Hamaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 762-770, 1980.
- (136) Kano, K.; Takenoshita, I.; Ogawa, T. *J. Phys. Chem.*, 86, 1833-1838, 1982.
- (137) Garcia-Ruiz, C.; Hu, X. S.; Ariese, F.; Gooijer, C. *Talanta*, 66, 634-640, 2005.
- (138) Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Ohkubo, K.; Ogo, S.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 1600-1601, 2004.
- (139) Creutz, C. *J Phys Chem B*, 111, 6713-6717, 2007.
- (140) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.*, 42, 1890-1898, 2009.
- (141) Choi, H.; Kang, S. O.; Ko, J.; Gao, G.; Kang, H. S.; Kang, M. S.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 48, 5938-5941, 2009.
- (142) Somorjai, G. A.; Frei, H.; Park, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16589-16605, 2009.

II – ESTUDIO DE LA REACCIÓN $[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN*

DISOLUCIONES SALINAS Y EN MEZCLAS

AGUA-METANOL

2.1. Introducción

Las reacciones de transferencia electrónica son procesos muy frecuentes en campos tales como la Química, la Biología, etc., así como en el campo industrial. Estos procesos ocupan, en cierto sentido, un lugar especial en la química en disolución debido, en gran parte, a los trabajos pioneros de Marcus¹ y Hush² que elaboraron un tratamiento cuantitativo que permite tener una idea clara de los factores que controlan la constante de velocidad de este tipo de reacciones. Esta formulación, clásica, ha sido extendida por otros autores produciendo tratamientos cuánticos³ y semiclásicos⁴. Todo ello ha dado lugar a una actividad fructífera en este campo, estimulando la conexión entre la teoría y el experimento. Así, como es sabido, la constante de velocidad para las reacciones de transferencia electrónica, k_{et} , que viene dada por⁵:

$$k_{et} = K_{el} v_n e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (1)$$

está controlada por un factor electrónico, K_{el} , un factor de frecuencia nuclear, v_n , y por la energía libre de activación del proceso, ΔG^\ddagger .

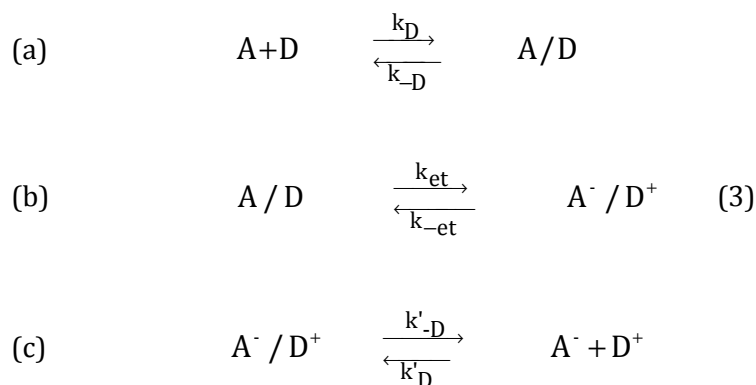
Esta energía libre puede escribirse como:^{2, 3, 6}

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G')^2}{4\lambda} \quad (2)$$

donde λ es la energía libre de reorganización y $\Delta G'$ representa la variación de energía libre en la etapa de transferencia electrónica.

Para una reacción de transferencia electrónica que tenga lugar en un medio dado, K_{el} y ν_n son prácticamente fijos, de forma que el control de la velocidad puede obtenerse a través de la modulación, por el medio de reacción, de λ y $\Delta G'$. En consecuencia, el conocimiento de cómo estos parámetros cambian cuando la reacción se produce en diferentes medios es relevante en relación con el control de la velocidad de la reacción. Para conseguir este objetivo es necesario obtener k_{et} en diferentes medios de reacción.

En este sentido es importante notar que, para reacciones bimoleculares de transferencia electrónica, como la que estudiamos en este trabajo, k_{et} no es un dato obtenido a partir de un experimento cinético. El dato experimental es k_{obs} . Esta diferencia surge del hecho de que, tal como ocurre en el caso de otros procesos en disolución, k_{obs} corresponde a una combinación de diferentes etapas. Una de esas etapas es precisamente el proceso de transferencia electrónica, caracterizado por k_{et} . Así, para un par donador/aceptor (D/A), las etapas del proceso global son:



La primera etapa representa la formación del complejo precursor, o *encounter-complex*, que es el complejo originado a partir de la unión de los reactivos separados. La segunda etapa es la verdadera reacción de transferencia electrónica, que produce el complejo sucesor. Finalmente, la etapa c representa la formación de los productos separados a partir de dicho complejo. Como k_{obs} corresponde a:



esta constante de velocidad contiene contribuciones de las reacciones directa e inversa en las tres etapas. La factorización de k_{obs} en las diferentes contribuciones puede hacerse a través de la selección de los sistemas adecuados. Así, si la reacción viene acompañada por un gran descenso de la energía libre, tal como ocurre en la reacción que hemos estudiado en esta tesis, k_{obs} no contiene contribuciones ni de la tercera etapa ni del proceso inverso de la segunda etapa. No obstante, la constante de velocidad observada, k_{obs} , sigue teniendo contribuciones de los procesos directo e inverso de la primera etapa, k_D y k_{-D} , y de la reacción directa de la segunda etapa, k_{et} . La relación entre k_{obs} y estas constantes de velocidad depende de su magnitud relativa. Cuando k_D , k_{-D} y k_{et} tienen valores comparables, como en nuestro caso, puede demostrarse fácilmente que:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_D k_{\text{et}}}{k_{-D} + k_{\text{et}}} \quad (5)$$

En consecuencia, k_{et} puede ser obtenida a partir de k_{obs} , una vez calculadas k_D y k_{-D} . Conocida k_{et} a partir de k_{obs} , ΔG^\ddagger se obtiene fácilmente. De esta forma, conocido el valor de $\Delta G'$, se puede calcular λ (véase la ecuación 2).

La reacción que estudiamos fue seleccionada siguiendo las ideas expuestas en los últimos párrafos: en primer lugar se buscó que la energía libre de reacción fuera muy favorable, de forma que resulte aplicable la ecuación 5. En segundo lugar, como recientemente demostraron Simonin y Hendrawan⁶, k_D y k_{-D} pueden calcularse con precisión razonable utilizando el tratamiento EMSA (*Extended Mean Spherical Approximation*). Por otro lado, los potenciales del par redox $S_2O_8^{2-}/S_2O_8^{3-}$ en los medios de reacción estudiados en este trabajo se encuentran disponibles^{7,8} de forma que, si se determinan los potenciales redox del par $[Ru(bpy)_3]^{3+}/[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ en estos medios, la energía libre de la reacción puede ser obtenida.

Los resultados obtenidos en este trabajo pueden considerarse normales en el caso de las disoluciones salinas: k_{obs} disminuye cuando se incrementa la concentración de sal. Sin embargo, los obtenidos en las mezclas agua-metanol no están de acuerdo con la teoría clásica de los efectos del disolvente⁹ que predice un incremento de la constante de velocidad, k_{obs} , cuando la constante dieléctrica del medio de reacción disminuye; en cambio, en nuestro estudio se observa un descenso en la k_{obs} . Este efecto anormal, no obstante, puede ser explicado a partir de los datos (λ y $\Delta G'$) obtenidos para las mezclas agua-metanol siguiendo la línea indicada en los párrafos anteriores.

2.2. Parte Experimental

2.2.1. Material utilizado

El complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ y el peroxodisulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) fueron adquiridos en Biomedicals Inc. y Fluka, respectivamente. La sal NaNO_3 y el metanol (CH_3OH) utilizados son de Merck (P.A.). Las disoluciones se prepararon con agua desionizada con el sistema Millipore Milli-Q, y presenta una conductividad $< 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$. El agua fue desoxigenada pasando argón durante, aproximadamente, 30 minutos, para evitar el proceso de *quenching* del complejo $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ que pueda provocar el oxígeno disuelto en la disolución. Se comprobó que este tiempo era suficiente para eliminar prácticamente todo el oxígeno del medio de reacción. Asimismo, las disoluciones de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se protegieron de la luz con el fin de evitar reacciones fotoquímicas indeseadas.

2.2.2. Técnicas experimentales

2.2.2.1. Espectroscopía de fluorescencia

Las medidas de fluorescencia fueron llevadas a cabo en un espectrofluorímetro (Hitachi F2500) conectado a un ordenador que registra y permite tratar los espectros.



Figura 1 - Espectrofluorímetro Hitachi F2500.

Este equipo funciona en una configuración como la que se muestra en el siguiente esquema.

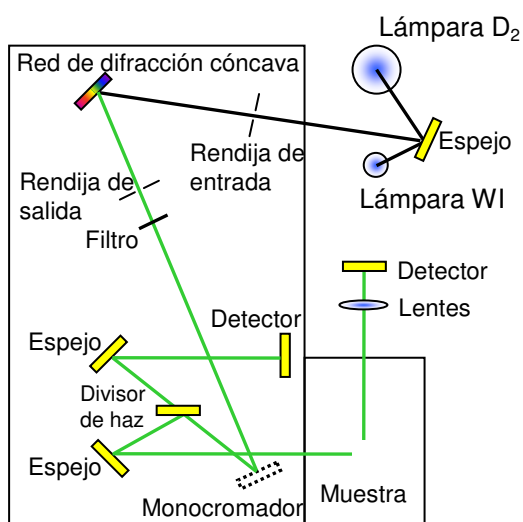


Figura 2 - Esquema del funcionamiento del espectrofluorímetro Hitachi F2500.

Las medidas de fluorescencia se realizaron en presencia y ausencia de desactivador. La concentración de especie fluorescente $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ fue de 5×10^{-6} mol dm^{-3} y la de desactivador ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) varió desde 5×10^{-4} hasta 3×10^{-3} mol dm^{-3} . El

hecho de variar la concentración de desactivador provoca que las disoluciones tengan diferentes fuerzas iónicas. Con el fin de evitar esto, las medidas se realizaron manteniendo constante la fuerza iónica del medio. Esto se consiguió añadiendo NaNO_3 a las disoluciones ($I=9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$).

Existen diversos factores que pueden afectar la intensidad de fluorescencia de una determinada muestra. Uno de los más importantes es el conocido efecto de *self-quenching*, un fenómeno de transferencia de energía, especialmente importante cuando el solapamiento de los espectros de absorción y emisión de la sustancia que se está estudiando es elevado. Este fenómeno se minimiza si se trabaja con concentraciones de fluoróforo relativamente bajas, de forma que la absorbancia máxima de la disolución sea inferior a 0.1.

Se utilizó un baño termostático para mantener la temperatura a $298.2 \pm 0.1 \text{ K}$. Todos los espectros de emisión y excitación fueron obtenidos con temperatura controlada.

Para estudiar la influencia del medio de reacción se utilizaron disoluciones salinas de NaNO_3 y otras constituidas por mezclas de agua y metanol.

La longitud de onda de excitación fue siempre 452 nm y se registró la emisión en el intervalo 500-700 nm. Se tomaron los datos de intensidad a la longitud de onda del máximo de emisión, esto es, a 596 nm para el caso de NaNO_3 y de 593 nm para el caso de las mezclas agua-metanol. La rendija de excitación usada fue de 0.5 mm y la de emisión de 5 mm. La velocidad de barrido se mantuvo a $2 \text{ nm} \times \text{s}$.

2.2.2.2. Decaimientos de fluorescencia

Los tiempos de vida del estado excitado del complejo de rutenio fueron obtenidos a partir de los decaimientos de la fluorescencia usando la técnica *Time Correlated Single Photon Counting* (TCSPC).

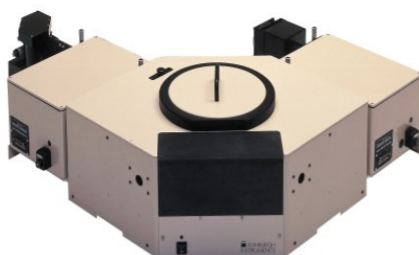


Figura 3 - Aparato SPC Edinburgh FL920.

El principio de esta técnica es el siguiente: el aparato posee una fuente de radiación pulsada (que puede ser una lámpara de hidrógeno, deuterio o nitrógeno, o un láser - en nuestro caso usamos una lámpara de nitrógeno-). Estos pulsos deben ser extremadamente cortos. Así, en los sistemas con lámparas se consiguen pulsos con anchuras entre 1 y 2 nanosegundos (ns), mientras que en sistemas con láser es posible obtener pulsos con una anchura de algunos picosegundos o hasta femtosegundos. Una vez que la radiación excita la muestra se genera una emisión de fotones que es detectada por un fotomultiplicador. Cada vez que la lámpara emite un pulso tiene lugar la transmisión de una señal eléctrica. A esta señal eléctrica se le denomina *comienzo*, mientras que la señal generada por el fotomultiplicador, cuando le llega un fotón, se le denomina *final*. Estas dos señales son recibidas por un

conversor tiempo/amplitud (TAC), que dispone de un potenciómetro que se inicia cuando recibe la señal *comienzo* y termina cuando recibe una señal *final*. Finalmente, el potencial acumulado en este proceso es convertido en tiempo. Un esquema de este proceso se muestra en la Figura 4.

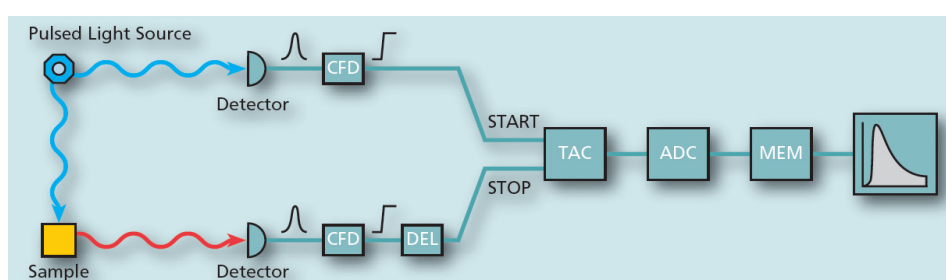


Figura 4 - Esquema del funcionamiento del SPC Edinburgh FL920.

Los decaimientos de fluorescencia obtenidos alcanzaban las 10^4 cuentas y fueron analizados por un procedimiento de deconvolución basado en el algoritmo de Marquardt¹⁰. La precisión del ajuste fue medido utilizando la magnitud χ^2 ($\chi^2 = \sum_i |F_i - f_i|^2$, donde F_i es el valor para cada punto y f_i es el valor obtenido a partir del ajuste) y la función correspondiente a los residuales. En la Figura 5 se muestra un ejemplo de los resultados obtenido a partir de este procedimiento.

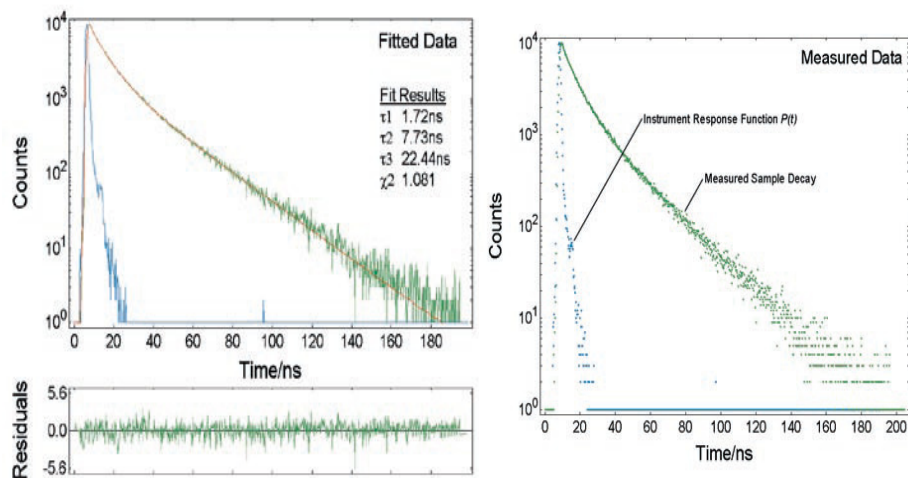


Figura 5 – Decaimiento de fluorescencia con los respectivos tiempos de vida (ns), χ^2 y residuales. En la grafica de la derecha se puede observar la respuesta de la lámpara.

Las medidas de los tiempos de vida de la especie $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se realizaron en todos los medios de reacción estudiados (sales y mezclas agua-metanol). La concentración de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ empleada fue siempre de $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Los decaimientos obtenidos al excitar las muestras a 452 nm se ajustaron a una función monoexponencial.

2.2.2.3. Electroquímica

Para las medidas de potenciales redox se ha usado un método voltamétrico. En este método se ha utilizado un sistema electroquímico PDC 1212 de INELECESA. Este sistema está diseñado para el empleo de distintas técnicas electroquímicas (en las

cuales se mide la intensidad de corriente continua en función del potencial) tales como voltametría cíclica lineal (VCL), voltametría de pulso diferencial (VPD), voltametría de onda cuadrada (VOC), polarografía tast, etc. La técnica utilizada en esta tesis ha sido la de voltametría cíclica¹¹.

La célula de medida, Metrohn, de 25 ó 50 cm³, se termostatóizó mediante una camisa por la que circula el agua procedente de un termostato Julabo U3, manteniéndose de esta manera la temperatura en 298 ± 0.1 K.

El cierre, hermético, de la célula se consigue con un tampón de cinco bocas con aberturas estándar, que permiten la entrada simultánea del electrodo de trabajo, el electrodo de referencia, el electrodo auxiliar y de los tubos para la entrada y salida de nitrógeno.

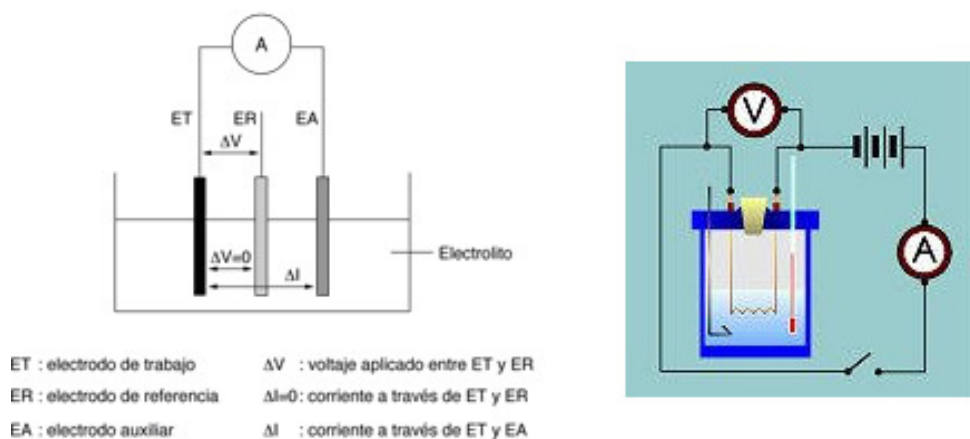


Figura 6 – Representación esquemática de una celda electroquímica.

Como electrodo de referencia se ha usado un electrodo de calomelanos saturado (SCE), Metrohm 6.0724.140. Este electrodo se introduce en la célula de medida

usando una camisa con una disolución de KCl de concentración 3 mol dm^{-3} , a fin de evitar alteraciones en el electrodo y minimizar el potencial de unión líquida. El electrodo auxiliar es un electrodo de platino, también de Metrohm. Por último, el electrodo de trabajo utilizado ha sido un electrodo de carbón vitrificado. En la Figura 6 se muestra un esquema de una celda electroquímica de 3 electrodos.

La medida de los potenciales redox se hicieron para el par $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ en disoluciones salinas de NaNO_3 y en mezclas agua-metanol. En las experiencias realizadas en las disoluciones de la sal se utilizaron concentraciones de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ entre 1.0×10^{-3} y $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. En el caso de las mezclas agua-metanol la concentración del complejo de rutenio usada fue $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Para las mezclas agua-metanol se añadió NaNO_3 a una concentración fija de 0.1 mol dm^{-3} .

Como se ha mencionado con anterioridad, las experiencias para determinar los potenciales del par $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ se realizaron mediante voltametría cíclica lineal. Cuando se utiliza esta técnica voltamétrica, los datos de intensidad de corriente y potencial se someten a un análisis convolutivo¹¹.

La convolución de los datos de intensidad de corriente frente a potencial (i-E) genera datos (I-E), donde I es la intensidad convolucionada. A partir de estos datos el potencial de onda media, $E_{1/2}$, se calcula mediante la expresión general, correspondiente a un proceso anódico (+) o catódico (-) monoelectrónico cuasirreversible:

$$E_{1/2} = E_{i=0} \pm \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I_L - I_{i=0}}{I_{i=0}} \right) \quad (6)$$

donde I_L es la intensidad convolucionada límite, $I_{i=0}$ la intensidad convolucionada a $E_{i=0}$, y $E_{i=0}$ el potencial en el que se igualan las componentes anódica y catódica de la intensidad.

Una vez obtenido $E_{1/2}$, éste se relaciona con el potencial estándar formal, E^0 , a través de la ecuación:

$$E^0 = E_{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right) \quad (7)$$

donde D_{ox} y D_{red} son los coeficientes de difusión de las formas oxidada y reducida, respectivamente. En la mayoría de los casos $D_{ox} \approx D_{red}$. En consecuencia, $E^0 \approx E_{1/2}$.

En todas las experiencias se ha empleado una velocidad de barrido de 0.2 V s^{-1} .

2.3. Resultados y Discusión

La tabla 1 contiene las constantes de Stern-Volmer, K_{sv} , para la disolución salina obtenida a partir de la ecuación de Stern-Volmer (ecuación 8).¹²

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} [S_2O_8^{2-}] \quad (8)$$

En todos los casos se obtuvo una buena relación lineal entre el cociente I_0/I y la concentración de desactivador. Como ejemplo, la figura 1 muestra la recta correspondiente a una concentración de NaNO_3 igual a 6 mol dm^{-3} .

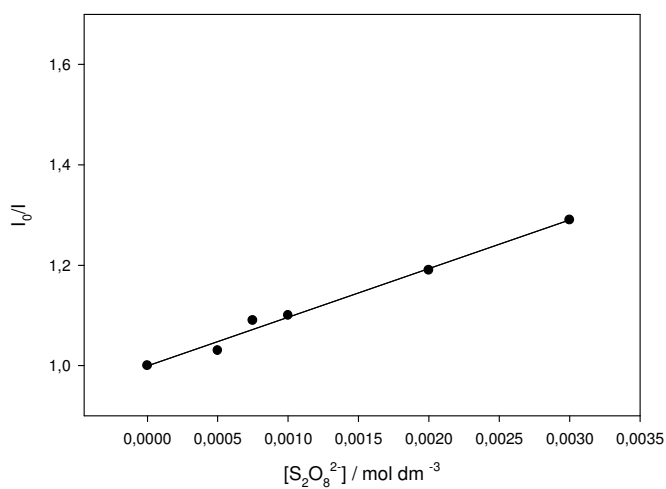


Figura 1 - Representación de I_0/I frente a la concentración de *quencher* ($S_2O_8^{2-}$).

La tabla contiene también los tiempos de vida, τ_0 , en ausencia de *quencher*, obtenidos como hemos descrito anteriormente. Conocidos los valores de K_{sv} y τ_0 , se obtuvo la constante de *quenching* observada, k_{obs} ($k_{obs} = K_{sv}/\tau_0$, véase la tabla 1).

La tabla 2 contiene los mismos tipos de datos que la tabla 1 pero referente a las mezclas de agua-metanol.

Tabla 1 - Constantes de velocidad de Stern-Volmer (K_{sv}) y k_{obs} de la reacción $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ y $S_2O_8^{2-}$ en las disoluciones de $NaNO_3$.

$[NaNO_3]$ ($mol\ dm^{-3}$)	$10^{-2}K_{sv}$ ($mol^{-1}\ dm^3$)	τ_0 (ns)	$10^{-9}k_{obs}$ ($mol^{-1}s^{-1}dm^3$)
0.009	36.8	603.6	6.10
0.2	7.88	603.4	1.31
0.5	3.87	603.6	0.64
1	1.82	603.5	0.30
2	1.46	603.9	0.24
3	1.27	603.6	0.21
4	1.19	603.7	0.20
5	1.10	603.5	0.18
6	0.97	603.4	0.16

Tabla 2 - Constantes de velocidad de Stern-Volmer (K_{sv}), y k_{obs} de la reacción $[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en las mezclas de agua-metanol.

% peso (metanol)	$10^{-3}K_{sv}$ ($mol^{-1} dm^3$)	τ_0 (ns)	$10^{-9}k_{obs}$ ($mol^{-1} s^{-1} dm^3$)
5.68	1.18	624	1.88
10.20	1.04	644	1.62
18.37	0.85	687	1.24
26.53	0.67	709	0.93
30.64	0.58	723	0.80
39.15	0.40	746	0.55

Los potenciales redox (estándar formal) de los pares $[Ru(bpy)_3]^{3+}/[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $S_2O_8^{2-}/S_2O_8^{3-}$ (referencia 7) y $*[Ru(bpy)_3]^{3+}/*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ en disoluciones salinas aparecen en la tabla 3. Los potenciales redox del par de rutenio en estado excitado fueron calculados a partir de la siguiente ecuación:¹³

$$E_{Ru(bpy)_3^{3+}/Ru(bpy)_3^{2+}}^{0'} = E_{Ru(bpy)_3^{3+}/Ru(bpy)_3^{2+}}^{0'} - E(0-0) \quad (9)$$

en la que $E(0-0)$ representa la energía de emisión $0-0$.

Todos estos potenciales están referidos al electrodo normal de hidrogeno (ENH).

Tabla 3 - Potenciales redox estándar formales para los pares $S_2O_8^{2-}/S_2O_8^{3-}$, $[Ru(bpy)_3]^{3+}/[Ru(bpy)_3]^{2+}$ y $[Ru(bpy)_3]^{3+}/[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ frente a ENH de las diferentes concentraciones de $NaNO_3$ a 298K.

$[NaNO_3]$ (mol dm ⁻³)	$E^0 S_2O_8^{2-}/S_2O_8^{3-}$ (V)	$E^0 [Ru(bpy)_3]^{3+}/[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (V)	$E^0 [Ru(bpy)_3]^{3+}/[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ (V)
0.009	1.32	1.34	-0.74
0.2	1.44	1.28	-0.80
0.5	1.48	1.28	-0.81
1	1.50	1.25	-0.83
2	1.53	1.23	-0.85
3	1.55	1.23	-0.85
4	1.56	1.23	-0.86
5	1.57	1.22	-0.86
6	1.57	1.22	-0.86

La Tabla 4 contiene los potenciales redox correspondientes a las mezclas agua-metanol.

Los valores del par $S_2O_8^{2-}/S_2O_8^{3-}$ fueron tomados de la bibliografía.⁸ Estos valores contienen la corrección de los potenciales de unión líquida. Una corrección similar

se hizo en el caso de los potenciales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Para hacer esta corrección se utilizaron los potenciales redox del par $\text{Fe}(\mu^5\text{-Cp})_2^+/\text{Fe}(\mu^5\text{-Cp})_2^0$.¹⁴

Tabla 4 - Potenciales redox estándar formales para los pares $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ frente a ENH de las diferentes mezclas de agua-metanol a 298K.

% peso (metanol)	$E^0\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$ (V)	$E^0[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (V)	$E^0[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ (V)
5.68	1.40	1.30	-0.80
10.20	1.40	1.32	-0.78
18.37	1.39	1.35	-0.76
26.53	1.38	1.36	-0.75
30.64	1.38	1.37	-0.74
39.15	1.37	1.39	-0.73

2.3.1. Cálculos

Para conocer el valor de la constante de transferencia electrónica, k_{et} , o sea, para obtener la constante de velocidad correspondiente al proceso 3b, hay que calcular los valores de k_D y k_{-D} (ecuación 3a).

Los valores de las constantes de difusión fueron calculados siguiendo el procedimiento descrito en la referencia 6, que corresponde al empleo del tratamiento EMSA. En esta aproximación, los iones (reactivos y electrólitos de fondo) se caracterizan por sus cargas y diámetros. k_D viene dada por:

$$k_D = 4\pi(D_A + D_D)L \quad (10)$$

en esta ecuación D_A y D_D representan los coeficientes de difusión del aceptor ($S_2O_8^{2-}$) y del donador $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$, respectivamente. El parámetro L viene dado por:

$$L^{-1} = \int_{d_R}^{\infty} r^{-2} \exp[\beta V_{AD}^{MSA}(r)] dr \quad (11)$$

donde β es $(k_B T)^{-1}$ (siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura), d_R la distancia de reacción y $V_{AD}^{MSA}(r)$ el potencial de fuerza media entre el donador y el aceptor a una distancia r .

Según el tratamiento EMSA, este potencial de fuerza media viene dado por la ecuación:

$$\beta V_{AD}^{MSA}(r) = \left(\frac{\alpha_{AD}}{r} \right) \frac{1}{(1 + \Gamma r_A)(1 + \Gamma r_D)} \sum_{n=1}^{\infty} G_n(X_n) H(\Gamma - r_n) \quad (a)$$

$$\alpha_{AD} = Z_A - Z_D \alpha \quad (b) \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{\beta e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{H_2O}} \quad (c)$$

Tabla 5 - Valores de las constantes k_D , k_{-D} , K_{IP} y k_{et} , $\Delta G'$ y energía de reorganización λ para diferentes concentraciones de NaNO_3 .

$[\text{NaNO}_3]$ (mol dm^{-3})	$10^{-9}k_D$ ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{dm}^3$)	$10^{-9}k_{-D}$ (s^{-1})	K_{IP} ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)	$10^{-7}k_{et}$ (s^{-1})	$\Delta G'$ (kJ mol^{-1})	λ (kJ mol^{-1})
0.009	16	0.73	22.4	44	-219	419
0.2	11	1.3	8.2	18	-225	439
0.5	9.6	1.6	6.2	11	-228	449
1	8.9	1.7	5.2	7.6	-233	464
2	7.8	1.7	4.6	5.5	-236	469
3	6.8	1.6	4.3	4.7	-237	472
4	5.9	1.4	4.2	4.3	-238	473
5	5.0	1.2	4.1	4.1	-238	475
6	4.2	1.1	4.0	4.0	-238	476

En la ecuación 12 a, H es la función de *Heaviside* y G(r) se define como:

$$G(r) \equiv r g_{AD}^{el}(r) \quad (13)$$

siendo g_{AD}^{el} la contribución electrostática a la función de distribución radial (para una explicación más detallada véanse las referencias 6 y 15).

Por otro lado, K_{IP} (k_D/k_{-D}), la constante de equilibrio que correspondería a la reacción 3a en ausencia de la reacción de *quenching*, ha sido calculada a partir de $V_{AD}^{MSA}(dr)$, es decir, a partir del potencial a la distancia de contacto, usando la expresión:

$$K_{IP} = \exp(-\beta V_{AD}^{EMSA})(dr) \quad (14)$$

Después de calcular K_{IP} y k_D , es posible obtener k_{-D} de la siguiente forma:

$$k_{-D} = \frac{K_{IP}}{k_D} \quad (15)$$

Así, los valores de k_D , k_{-D} , K_{IP} , y k_{et} (esta última obtenida a partir de la ecuación 5) aparecen en las tablas 5 y 6 para las disoluciones salinas y para las mezclas agua-metanol, respectivamente.

Tabla 6 - Valores de las constantes k_D , k_{-D} , K_{IP} y k_{et} , $\Delta G'$ y energía de reorganización λ para las mezclas de agua-metanol.

% peso (metanol)	$10^{-9}k_D$ ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{dm}^3$)	$10^{-8}k_{-D}$ (s^{-1})	K_{IP} ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)	$10^{-7}k_{et}$ (s^{-1})	$\Delta G'$ (kJ mol^{-1})	λ (kJ mol^{-1})
5.68	12	5.1	24	9.6	-222	443
10.20	11	4.5	25	7.2	-220	444
18.37	9.5	3.4	28	4.7	-218	447
26.53	8.7	2.7	31	3.3	-216	449
30.64	8.5	2.5	34	2.8	-215	450
39.15	8.5	2.2	39	2.1	-214	452

Por último, antes de terminar esta sección, parece pertinente un comentario final. Para calcular k_{et} no se han usado los valores experimentales de k_{obs} sino los valores de la constante de velocidad resultantes del ajuste de estos valores experimentales a la ecuación:¹⁶

$$k_{obs} = \frac{k_0 + Kk_1[\text{NaNO}_3]}{1 + K[\text{NaNO}_3]} \quad (16)$$

en las disoluciones salinas. En este caso de las mezclas agua-metanol los valores experimentales de k_{obs} se ajustaron a la expresión:¹⁷

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_0 + Kk_1x}{1 + Kx} \quad (17)$$

donde x representa el cociente entre las fracciones molares de agua y metanol.

Esto es, para calcular k_{et} se usaron los valores de k_{obs} dados por las curvas de las figuras 2 y 3, es decir, los valores que resultan al ajustar los datos experimentales a las ecuaciones 16 y 17.

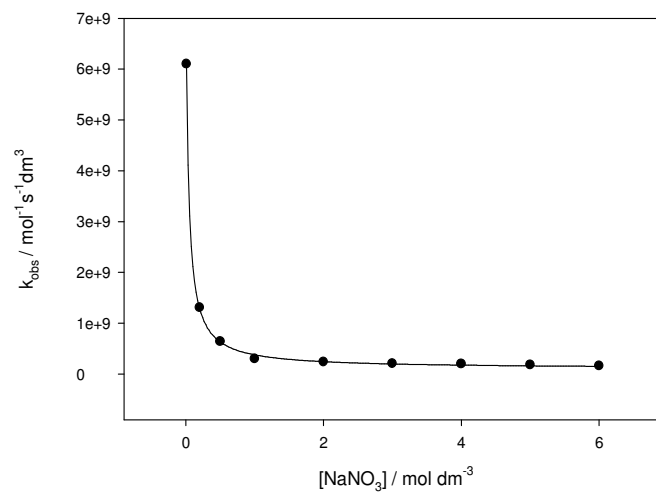


Figura 2 - Representación de $k_{\text{obs}} / \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{dm}^3$ frente a la concentración de NaNO_3 .

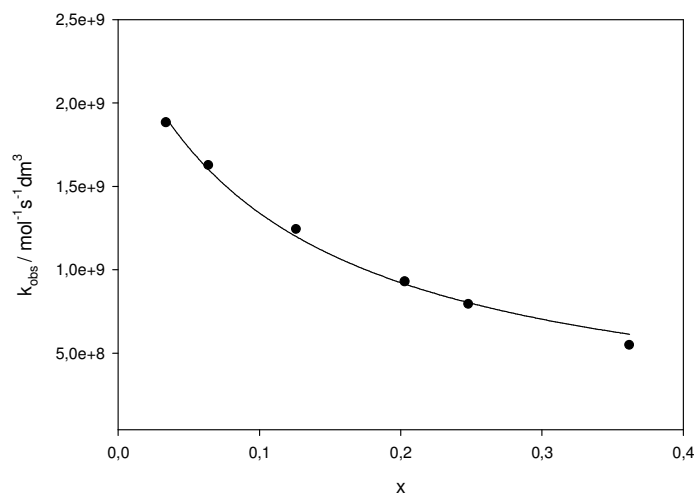


Figura 3 - Representación de k_{obs} frente a la fracción molar (x) (véase texto).

2.3.2. Discusión de resultados de los efectos salinos

De acuerdo con los datos de k_{obs} de la tabla 1, se observa un efecto salino normal para la reacción estudiada, teniendo en cuenta que los reactivos son iones de carga opuesta. Sin embargo, de acuerdo con los datos de la tabla 5, k_{et} aumenta cuando se incrementa la concentración de sal. Es decir, se observa un efecto salino positivo sobre k_{et} . Por tanto, el efecto salino negativo (global) proviene del efecto de la sal en la etapa de difusión (véase la ecuación 3a y la tabla 5).

Para tener una idea mas clara del origen del efecto salino positivo en la k_{et} se ha usado la formulación de Marcus-Hush para las reacciones de transferencia electrónica que conduce a la ecuación 1 para k_{et} . En esta ecuación el término preexponencial, $K_{el} v_n$, puede considerarse independiente del medio de reacción.

Este término, excepto para los procesos fuertemente no adiabáticos, es del mismo orden que la frecuencia de vibración que promueve la activación del complejo precursor. Así, parece razonable usar un valor del factor preexponencial entre 10^{12} - 10^{13} s^{-1} . En los cálculos se usa un valor de $6.62 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, que corresponde al valor del factor preexponencial en la expresión de la constante de velocidad dada por la teoría clásica del estado de transición ($k_{\beta}T/h$) a la temperatura de trabajo. De esta forma, ΔG^{\ddagger} se puede obtener a partir de la k_{et} (véase la ecuación 1).

Tras calcular ΔG^{\ddagger} es posible obtener los otros dos parámetros (λ y $\Delta G'$) que, de acuerdo con la ecuación 2, aparecen en ΔG^{\ddagger} . Es importante recordar que $\Delta G'$ no es la energía libre de reacción estándar formal, $\Delta G^{0'}$:

$$\Delta G^{0'} = -nF(E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^{0'} - E_{\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}}^{0'}) \quad (18)$$

Sin embargo, $\Delta G'$ y $\Delta G^{0'}$ se relacionan de la siguiente forma:

$$\Delta G' = \Delta G^{0'} + W_p - W_r \quad (19)$$

Los parámetros W_p y W_r son las energías libres que corresponden a la formación del complejo precursor a partir de los reactivos separados, y la formación del complejo sucesor a partir de los productos separados. W_r se calcula a partir de K_{IP} (véase tabla 5) de la siguiente forma:

$$W_r = -RT \ln K_{IP} \quad (20)$$

Para calcular los valores de W_p , se usa $W_p = (9/4) W_r$, teniendo en cuenta que el producto de las cargas de los iones que forman el complejo sucesor ($\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$ y

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$) es 9/4 del producto de las cargas de los reactivos. De esta forma se obtienen los valores de $\Delta G'$ y λ que están también recogidos en la tabla 5.

Puede verse en esta tabla que el efecto salino positivo de k_{et} proviene del hecho de que la etapa de transferencia electrónica se hace más favorable, desde un punto de vista termodinámico, cuando se incrementa la concentración de sal. Esta circunstancia es consecuencia del hecho de que el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se hace más oxidante en presencia de sales, y el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ más reductor. La causa de este comportamiento se puede ver a partir de la ecuación 21, que nos da el potencial redox estándar formal para un par redox dado. Para el par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$, tanto γ_{ox} como γ_{red} disminuyen cuando se aumenta la concentración de sal. Pero la disminución de γ_{red} es más marcada debido a la mayor carga (en valor absoluto) de la forma reducida de este par. Así, E^0' aumenta con la concentración de sal para el caso del par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$ y lo opuesto se produce para el par catiónico $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (véase la tabla 3). Como consecuencia, la reacción se vuelve más favorable termodinámicamente. Hay que decir que el parámetro λ no contribuye en el efecto salino positivo de k_{et} , pues cuando aumenta la concentración de sal se produce un aumento de este parámetro. Esto está de acuerdo, al menos cualitativo, con el tratamiento teórico de los efectos salinos en la energía libre de reorganización¹⁸.

2.3.3. Discusión de resultados de los efectos del disolvente

De alguna forma, los resultados obtenidos en las mezclas agua-metanol son los resultados más interesantes de este capítulo. Estos resultados corresponden, de

hecho, a un efecto de disolvente inesperado, puesto que k_{obs} disminuye cuando incrementamos la cantidad de metanol en la mezcla. En una pequeña parte, esto se debe a la disminución de la velocidad en la etapa de difusión (k_D). Sin embargo, la razón principal es la disminución de k_{et} . Puede considerarse esta disminución con detalle procediendo de la misma forma que en el caso de los efectos salinos, esto es, calculando los valores de $\Delta G'$ y λ para las mezclas agua-metanol. Estos valores están recogidos en la tabla 6. Considerando esos datos es claro que tanto los cambios de la energía libre como los de energía de reorganización de la etapa de transferencia electrónica contribuyen a la disminución de k_{et} ya que ambas energías libres se incrementan cuando el medio de reacción se hace más rico en metanol.

El aumento de $\Delta G'$ puede explicarse también a partir de la ecuación siguiente:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \right) \quad (21)$$

donde γ_{ox} y γ_{red} son los coeficientes de actividad de las formas oxidada y reducida, respectivamente, y E^0 es el potencial redox estándar. Cuando la constante dieléctrica del medio de reacción disminuye, γ_{ox} y γ_{red} aumentan. Para el par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$, γ_{ox} se incrementa menos que γ_{red} porque la forma oxidada de este par presenta una carga absoluta más pequeña. De esta forma, el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se hace menos oxidante cuando se aumenta la cantidad de metanol en la mezcla. En este caso el complejo de rutenio se hace menos reductor. Así, se observa que $\Delta G'$ es menos favorable cuando aumentamos la cantidad de alcohol en el medio de reacción.

Es interesante destacar que el incremento de λ en las mezclas agua-metanol es algo inesperado. Esta energía libre de reorganización contiene una contribución interna, λ_{in} , que proviene de la reorganización de los enlaces del donador y del aceptor, y una contribución λ_s , que proviene de la reorganización del disolvente. La contribución interna puede considerarse como independiente del medio de reacción. Sin embargo, λ_s depende del disolvente:^{1,2}

$$\lambda_s = N_A e^2 \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_D} - \frac{1}{dr} \right) \gamma = A \gamma \quad (22)$$

En esta ecuación r_A y r_D representan los radios del aceptor y del donador, respectivamente, y dr la distancia aceptor-donador en el complejo precursor. γ es el factor de Pekar y está dado por:

$$\gamma = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \quad (23)$$

este factor disminuye cuando aumenta la cantidad de metanol. n^2 representa la constante dieléctrica óptica del medio y ϵ representa la constante dieléctrica estática del disolvente. Por tanto, λ_s , y así λ , deben disminuir. Sin embargo, se puede observar la tendencia opuesta en la tabla 6.

Para explicar el aumento de λ es importante tener en cuenta que nuestros datos corresponden a mezcla de disolventes. En estas mezclas, cuando se produce la transferencia electrónica, y ambos reactivos cambian sus cargas, es de esperar una modificación de la composición de sus capas de solvatación (esta modificación, como es obvio, no ocurre en disolventes puros). Este cambio en la composición de

las capas de solvatación produce una reorganización extra del disolvente, causada por el movimiento de translación de las moléculas de éste, dado que en el estado de transición la posición de las moléculas de los dos componentes del disolvente (y no solamente la polarización de éste) debe ser intermedia entre las posiciones correspondientes a la solvatación (preferencial) de los complejos precursor y sucesor. Es importante entender que la causa de la componente extra de la energía de reorganización (λ) no es la solvatación preferencial, sino los cambios de esta solvatación preferencial en el proceso de activación, que implican un movimiento de las moléculas del disolvente en la etapa de activación.

Es de señalar que esta componente de la energía de reorganización ha sido observada en algunos de nuestros trabajos previos¹⁹ y también por otros autores. Así, Curtis y colaboradores²⁰ sugirieron esta contribución extra a partir de los resultados de medidas termodinámicas (potenciales redox) de complejos inorgánicos en mezclas de disolventes. A una conclusión semejante llegaron Hupp y colaboradores²¹ con el estudio de los espectros de algunos complejos en mezclas de disolvente. Además, la existencia de esta componente extra de la energía de reorganización ha sido prevista teóricamente por Matyushov²² y comprobada a través de simulaciones.²³

De acuerdo con la interpretación anterior, en mezclas de disolventes existe una componente de la energía de reorganización del disolvente que no está incluida en la ecuación 22. Esta componente puede estimarse de la siguiente forma: si se designa la energía libre de reorganización extra como λ_{ex} , para las mezclas agua-metanol se cumplirá:

$$\lambda_{\text{ex}} = \lambda - (\lambda_{\text{in}} + \lambda_{\text{s}}) \quad (24)$$

Siguiendo los argumentos anteriores, esta componente estaba ausente si el disolvente no contiene alcohol, esto es, en agua. Por tanto, para este caso, puede escribirse:

$$\lambda_{\text{in}} = \lambda_{\text{H}_2\text{O}} - (\lambda_{\text{s}})_{\text{H}_2\text{O}} \quad (25)$$

En principio, λ_{s} puede calcularse a partir de la ecuación 22. Sin embargo, esta ecuación ha sido cuestionada porque sobrestima el valor de λ_{s} ²⁴. Por tanto es preferible estimar directamente λ_{in} a partir de los datos publicados. Así, de acuerdo con Fürholz y colaboradores, λ_{in} para $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es aproximadamente 660 kJ mol^{-1} ²⁵. Para el complejo de rutenio, el valor de λ_{in} es de unos 2 kJ mol^{-1} .²⁶ Como consecuencia, el valor de λ_{in} para la reacción es 331 kJ mol^{-1} . Usando este valor, el λ_{s} para el agua es 87.7 kJ mol^{-1} . De esta forma, el valor efectivo del parámetro A en la ecuación 22 es:

$$A = \frac{(\lambda_{\text{s}})_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = 159.4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (26)$$

Este valor de A se ha usado, junto con los valores de γ correspondientes a las mezclas, para calcular λ_{s} en dichas mezclas. Tenida esta basta añadirle λ_{in} (331 kJ mol^{-1}) para tener la suma que aparece entre paréntesis en la ecuación 24. Así, haciendo uso de los valores de λ (Tabla 6) pueden calcularse los valores de λ_{ex} que se recogen en la tabla 7.

Tabla 7 - Valores de λ_{ex} y de k_{et}' para las mezclas de agua-metanol.

% peso (metanol)	λ_{ex} (kJ mol⁻¹)	$10^{-8}k_{et}'$ (s⁻¹)
5.68	24	5.4
10.20	26	4.8
18.37	29	4.1
26.53	32	3.5
30.64	33	3.3
39.15	35	2.8

Para confirmar que el proceso seguido para tener λ_{ex} es correcto, considérese la figura 4. En esta figura se representa $\ln k_{et}$ frente al parámetro de polaridad de Grunwald-Winstein²⁷ (Y_{GM} , correspondiente a las mezclas agua-metanol). Como puede observarse, se obtiene una buena correlación lineal si se excluye el punto del agua.

Este comportamiento puede deberse a dos causas distintas: los valores de k_{et} correspondientes a las mezclas agua-metanol deberían ser mayores de acuerdo con la polaridad del medio, o el valor de k_{et} del punto del agua debería ser más pequeño que el valor obtenido experimentalmente.

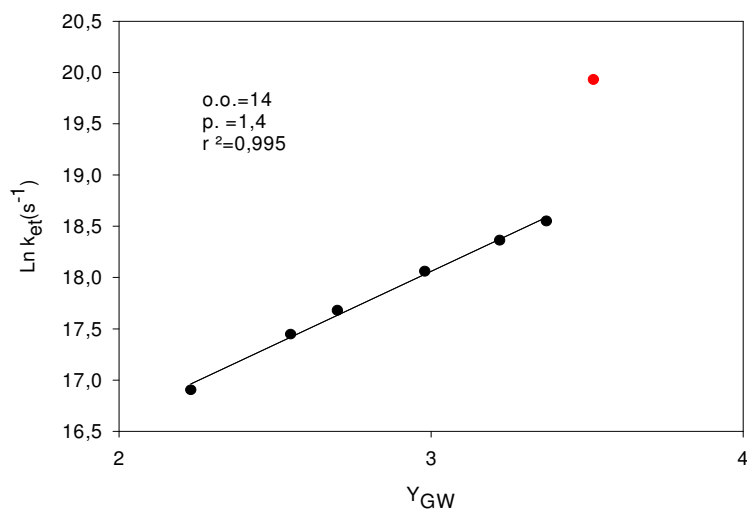


Figura 4 - Representación de $\ln k_{et}$ frente al parámetro de polaridad de Grunwald-Winstein, Y_{GW} , en mezclas de agua-metanol a 298.2K.

Para considerar esta cuestión se ha calculado la constante de transferencia electrónica del proceso estudiado que se obtendría si no existiera la contribución extra de la energía de reorganización para las mezclas agua-codisolvente. Esta constante de transferencia electrónica, k'_{et} , se calcula haciendo uso de la ecuación 27:

$$k'_{et} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{(\lambda - \lambda_{ex} + \Delta G^0)^2}{4(\lambda - \lambda_{ex})RT}\right) \quad (27)$$

Los valores de k'_{et} están recogidos en la tabla 7. Si se representa $\ln k'_{et}$ frente al parámetro de polaridad Y_{GM} (véase la figura 5) se observa una buena correlación lineal que, ahora, incluye también el punto correspondiente al agua. Este hecho apoya nuestra estimación de λ_{ex} .

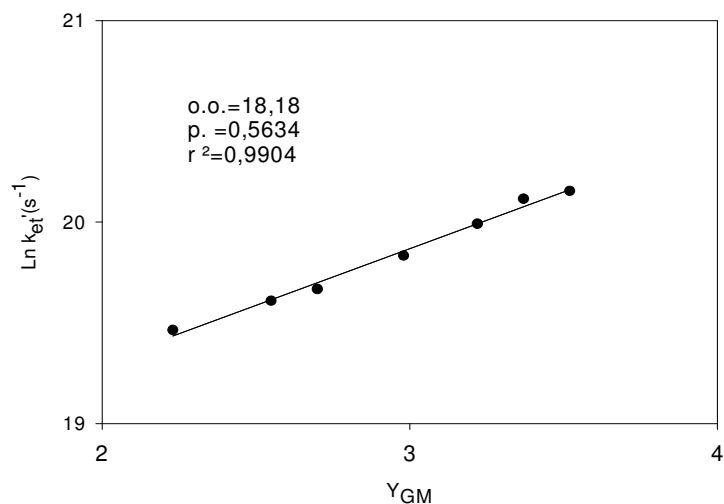


Figura 5 - Representación de $\ln k_{et}'$ frente al parámetro de polaridad de Grunwald-Winstein, Y_{GM} , en mezclas de agua-metanol a 298.2K.

2.4. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la oxidación del $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en disoluciones salinas y en mezclas de agua-metanol. Utilizando la aproximación EMSA y la formulación de Marcus-Hush para las reacciones de transferencia electrónica, es posible explicar el efecto salino normal obtenido, así como el anormal efecto del disolvente constituido por mezclas agua-metanol. Este último es una consecuencia del hecho de que en mezclas agua-metanol la energía libre de reacción se hace menos favorable. En estas mezclas se ha verificado que existe una contribución extra de la energía libre de reorganización del disolvente, que también contribuye al efecto anormal de éste.

2.5. Bibliografía

- (1) Marcus, R.A; Annu. Rev. Phys. Chem., 15, 155, 1964, y sus referencias.
- (2) Hush, N.S.; J. Chem. Phys., 28, 962, 1958.
- (3) Ver por ejemplo: Dogonadze, A. En "Reactions of Molecules at Electrodes" ed. por Hush, N.S., Wiley Interscience, New York, 1971.
- (4) Ver por ejemplo: Rips, I., Klafter, J. y Jortner, J., J. Phys. Chem., 94, 8857, 1990, y sus referencias.
- (5) Marcus, R.A. y Sutin, N., Biochim. Biophys. Acta, 811, 265, 1985.
- (6) Simonin, J.P. y Hendrawan, H., PCCP, 3, 4286, 2001.
- (7) Rodriguez, A., López-Cornejo, P., Muriel, F., Sánchez, F., y Burgess, J., Int. J. Chem. Kinet., 31, 485, 1999.
- (8) Sánchez, F., Rodriguez, A., Muriel, F., Burgess, J., y López-Cornejo, P., Chem. Phys., 243, 159, 1999.
- (9) Laidler, K.J.; "Chemical Kinetics" (segunda edición), Mc Graw Hill, Londres, 1965, pp. 202 y f.f.
- (10) Marquardt, D.W.J.; J. Soc. Pure Appl. Math., 11, 431, 1963.
- (11) Roldan, E., Dominguez, M., Gonzalez-Arjona, D.; Comput. Chem., 10, 187, 1986.
- (12) Rodríguez, A., De la Rosa, F., Galán, M., Sánchez, F., y Moyá, M.L.; Photochemistry and Photobiology, 55, 367, 1992.
- (13) Berg-Brennan, C., Subramanian, P., Absi, M., Stern, C., y Hupp, J.T.; Inorg. Chem., 35, 3719, 1996.
- (14) Matamoros-Fontela, M.S., Perez, P., López, P., Prado-Gotor, R., De la Vega, R., y Sánchez, F.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 101, 1452, 1997.

- (15) Blum, L. Y Hoye, J.S.; J. Phys. Chem, 81, 1311, 1977.
- (16) Olson, A.R, Simonson, T.R; J. Chem. Phys., 17, 1167, 1949.
- (17) Perez-Tejeda, P., Franco, F.J., Sánchez, A., Morillo, M., Denk, C., y Sánchez, F.; PCCP, 3, 1271, 2001.
- (18) Pérez-Tejeda, P., Jiménez Sindreu, R., López-Cornejo, P., y Sánchez Burgos, F.; Current Topics in Solution Chemistry, 2, 49, 1997.
- (19) Morillo, M.; Denk, C.; Perez, P.; Lopez, M.; Sánchez, A.; Prado, R. and Sánchez, F.; Coord. Chem. Rev., 204 , 173, 2000, y sus referencias.
- (20) Curtis, J. C.; Blackbourn, R. L.; Ennix, K. S.; Roberts, J. A. and Hupp, J. J. Inorg. Chem., 28, 3791, 1989.
- (21) a) Hupp, J. T. Inorg. Chem., 26, 2657 (1987). b) Blackbourn, R. L.; Doorn, S. K.; Roberts, J. A. and Hupp, J. T. Langmuir, 5, 696, 1989.
- (22) a) Matyushov, D. V. Mol. Phys., 79, 795 (1993). b) Karasevskii, A. I.; Matyushov, D. V. and Gorodyskii, A. V. Chem. Phys., 142, 1, 1990.
- (23) Denk, C.; Morillo, M.; Sánchez-Burgos, F. and Sánchez, A. J. Chem. Phys., 110, 473, 1999.
- (24) Karki, L., Lu, M.P., y Hupp, J.T. ; J. Phys. Chem., 100, 15637, 1996.
- (25) Fürholz, U., Haim, A.; Inorg. Chem., 26, 3243, 1987.
- (26) De hecho, los valores corresponden a $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$. Sin embargo, como estos valores son pequeños, su contribución para el valor total de λ_{in} no es significativa (Terrettaz, S., Becka, A.M., Traub, M.J., Fetlinger, J.C., y Miller, C.J.; J. Phys. Chem., 99, 11216, 1995.

(27) Moyá, M.L., Sánchez, F., y Burgess, J.; *Intl. J. Chem. Kinet.*, 25, 891, 1993, y sus referencias.

III – ESTUDIO DE LA REACCIÓN $^[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN
DISOLUCIONES DEL DENDRÍMERO SB4.5G*

3.1. **Introducción**

Las estructuras dendríticas¹⁻³ se consideran actualmente como la cuarta generación o clase de la arquitectura macromolecular que ha ido desarrollándose desde la aparición de los primeros polímeros, en la década de los años 30 hasta la actualidad (Figura 1).

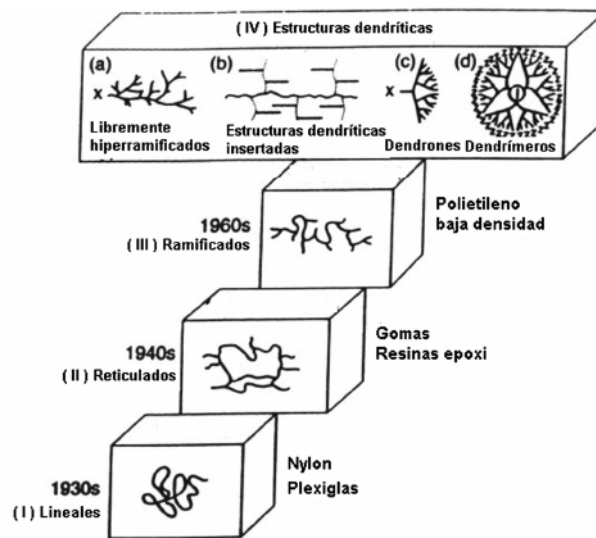


Figura 1. - La estructura de los polímeros tradicionales (clases I a III) ha conducido a las estructuras dendríticas o clase IV en las que se agrupan cuatro subclases de polímeros

Hoy día ésta última generación de estructuras suele dividirse en libremente hiperramificadas, estructuras dendríticas insertadas, dendrones y dendrímeros, siendo éstas dos últimas las que han llamado más poderosamente la atención de investigadores de diversas ramas de la ciencia⁴ ya que presentan un tamaño nanométrico, una estructura globular o semiglobular, una baja polidispersión, en comparación con los polímeros tradicionales, y una alta densidad funcional en la superficie con un pequeño volumen molecular⁵.

La estructura de los dendrímeros se caracteriza por la existencia de un núcleo, que determina el tamaño, la forma, la dirección y la multiplicidad, una zona intermedia de capas concéntricas o capas de amplificación y una superficie con un número dado de grupos funcionales. Cada una de las capas existentes entre el núcleo y la superficie de la estructura determina lo que se conoce con el nombre de generación de la estructura dendrítica. Así, por ejemplo, para un dendrímero de polipropilenimina (PPI) el núcleo es 1-4 diaminobutano y, a medida que se van produciendo reacciones de polimerización, se van creando los llamados núcleos focales o cascadas que determinan la generación de la estructura. Para el dendrímero poliamido-amina (PAMAM) el núcleo es etilendiamina y cada punto focal o cascada origina una nueva generación de dendrímeros que aumenta en aproximadamente 1 nm el diámetro de su estructura además de duplicar su masa molecular y el número de grupos funcionales (Figura 2).

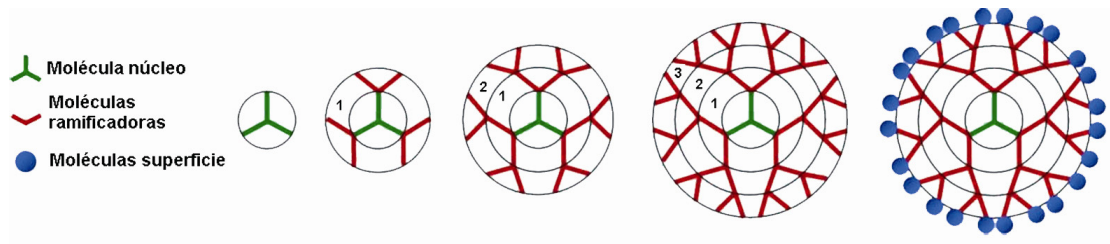


Figura 2. - Esquema de la estructura de los dendrímeros. Cada número indica la generación de la estructura polimérica.

A medida que aumenta la generación del dendrímero se modifica su estructura y la distancia entre los grupos superficiales; en el caso de los dendrímeros PAMAM, los de las primeras generaciones (G1 a G3) presentan una forma lenticular y una distancia de 10,7 Å entre los grupos superficiales; los dendrímeros de generación G4 a G6 tienen una estructura globular flexible, una distancia de 8,6 a 10,2 Å entre los grupos superficiales y permiten la inclusión de moléculas^{6,7} por lo que son los adecuados para el tipo de estudio que se ha llevado a cabo (Figura 3).

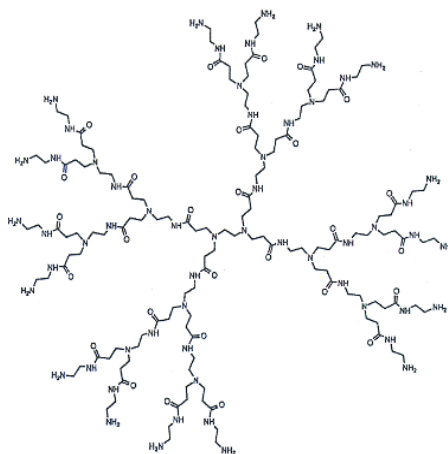


Figura 3. - Estructura de los dendrímeros PAMAM 4.0G.

Finalmente los dendrímeros desde G7 hasta G10 presentan una estructura globular compacta⁸⁻¹⁰ con una distancia de 7,12 a 5,62 Å entre los grupos funcionales y son empleados en terapia génica.¹¹⁻¹³

Actualmente se comercializan diversos dendrímeros PAMAM, conocidos con el nombre de Starburst y de PPI con el nombre de Astramol, pero el diseño de dendrímeros puede basarse en una gran variedad de uniones como por ejemplo poliaminas, poliamidas y aminas o con subunidades más hidrofóbicas de poliaril eter. Otras modificaciones prometedoras son los llamados glicodendrímeros¹⁴; modificaciones que pueden producirse en la superficie con PEG o con L-arginina, la conjugación con secuencias endosomolíticas (péptido GALA) o con ligandos como el factor de crecimiento epitelial o con β -ciclodextrina.¹⁵

Los dendrímeros en forma de estrellas (Starburst, SBD) constituyen un tipo de macromoléculas que tienen una composición y constitución molecular definida⁸. La familia de la poliamidoamina de los SBDs son un tipo de dendrímeros que se componen de un átomo de nitrógeno central iniciador y una serie de unidades de poliamidoamina distribuidas radialmente alrededor del núcleo iniciador (véase la figura 2). Los grupos terminales de los SBDs forman la superficie externa de cada molécula. Éstos pueden ser ésteres o aminas. Los primeros pueden hidrolizarse formando el correspondiente ácido carboxílico que al desprotonarse proporciona una superficie aniónica. El tamaño del dendrímero está relacionado con su generación (G), que indica el número de poliamidoaminas a partir del núcleo central. Las llamadas generaciones medias (G n.5) se obtienen cuando los grupos terminales son ésteres o carboxilatos. Si la generación termina en grupos amina se obtienen las

generaciones enteras (G n.0). Este tipo de dendrímeros son electrolitos con una densidad de carga determinada por su forma molecular y generación.

Las técnicas de simulación molecular¹⁶ han puesto en evidencia que la morfología y, por tanto las características superficiales de los dendrímeros, cambia espectacularmente al aumentar su tamaño. Así, las simulaciones muestran que los dendrímeros de menor tamaño (0-3G) tienen una estructura abierta y muy asimétrica. En cambio, los dendrímeros de mayor tamaño (>3G) son de forma casi esférica con una estructura cerrada y densamente empaquetada. El cambio en la forma y estructura de estas moléculas, así como su analogía con las micelas se ha puesto también de relieve mediante medidas experimentales en presencia de dendrímeros aniónicos.^{8,16,17} Puede concluirse que los dendrímeros pequeños se comportan como simples electrolitos, mientras que los de mayor tamaño lo hacen como poliones. Estos últimos generan a su alrededor un nano-espacio de geometría restringida.

Los PAMAM son quizás los dendrímeros solubles en agua más conocidos y estudiados.⁸ Entre sus excepcionales propiedades cabe destacar un mecanismo de protonación único en comparación con otros dendrímeros basados en aminas¹⁸, o un comportamiento especial de los grupos amina cuando se varía la fuerza iónica del medio.¹⁹

El efecto que la adición de dendrímeros PAMAM ejercen sobre las propiedades de moléculas pequeñas tiene importancia debido a sus aplicaciones, como la vectorización de fármacos^{20,21}, la extracción de iones metálicos^{22,23}, o su acción

catalítica^{24,25}. Para mejorar esas propiedades se requiere un mejor conocimiento de la interacción de dichas moléculas con el dendrímero. En este sentido, hay que destacar los trabajos de Turro y colaboradores.²⁶ Estos autores han realizado interesantes estudios sobre la interacción entre dendrímeros PAMAM y determinados cromóforos tales como el complejo [$^*\text{Ru}(\text{phe})_3$]⁺² en presencia del desactivador [$\text{Co}(\text{phe})_3$]⁺².²⁷ En estos estudios se determinó la constante de interacción de la especie fluorescente con el dendrímero. Los resultados mostraron un aumento de la intensidad de emisión del [$^*\text{Ru}(\text{phe})_3$]⁺² cuando se unía al dendrímero debido al efecto que ejercía la carga de la superficie de este receptor. Por otro lado, Frost y colaboradores estudiaron la emisión del complejo [$^*\text{Ru}(\text{bpy})_3$]⁺² en presencia del ión ferrocianuro, [$\text{Fe}(\text{CN})_6$]⁴⁻, tras la adición de dendrímeros PAMAM en disoluciones acuosas, observándose un aumento de dicha intensidad de emisión por la acción del dendrímero.²⁸ Los resultados obtenidos se explicaron en base a la existencia de una competencia entre el dendrímero y el ión ferrocianuro por el complejo de rutenio, debido a las fuerzas electrostáticas atractivas que tienen lugar entre las especies de cargas opuestas (véase “Introducción”, páginas 35 y 36). Asimismo, se determinaron las constantes de interacción, los tamaños de los sitios de unión y las constantes de *quenching* usando dendrímeros de diferentes tamaños. En todos los casos, la influencia de la adición de dendrímero se debe, al menos en parte, a su topología macromolecular.

En cualquier caso, no existen muchos trabajos que expliquen de una manera sistemática, los efectos del microentorno del dendrímero sobre las características de la interacción con este tipo de moléculas inorgánicas en disolución acuosa.

En trabajos previos²⁹ se ha estudiado el comportamiento de la reacción de transferencia electrónica que tiene lugar entre el complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ y los iones peroxodisulfatos, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, en presencia de dendrímeros. Los resultados indican una disminución de la constante de velocidad al aumentar la concentración del dendrímero. De hecho, el comportamiento de k_{obs} obtenido es cualitativamente similar al observado, para el mismo proceso cinético, en presencia de micelas como receptor. No obstante, el Modelo de Pseudofase, en su versión más sencilla, no es capaz de predecir el comportamiento obtenido en la presencia de dendrímeros. No obstante, un estudio detallado del sistema determinó que dicho modelo era capaz de predecir el comportamiento obtenido si se tenía en cuenta una dependencia de la constante de equilibrio correspondiente a la interacción del complejo de rutenio-receptor con la concentración de dendrímero. Esta dependencia se atribuyó a la existencia de un efecto de cooperatividad en dicha interacción.

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Material utilizado

El complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ y el peroxodisulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) fueron adquiridos en Biomedicals Inc. y Fluka, respectivamente. El NaNO_3 empleado fue de Merck P.A. El dendrímero (SB4.5G), de Aldrich, se empleó tal como fue recibido sin previa purificación.

Se prepararon disoluciones de dendrímero con concentraciones que oscilaron entre 1.8×10^{-7} mol dm^{-3} y 2×10^{-4} mol dm^{-3} . A dichas disoluciones se les añadió el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ para producir una concentración de 5×10^{-6} mol dm^{-3} y distintas cantidades de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ para obtener concentraciones de éste en el intervalo comprendido desde 5×10^{-4} mol dm^{-3} hasta 3×10^{-3} mol dm^{-3} . Todas las disoluciones se prepararon con agua obtenida de un sistema Millipore Milli-Q Water System. La conductividad del agua fue siempre menor que 10^{-6} S m^{-1} . Todas las disoluciones fueron desoxigenadas con argón y protegidas de la luz tal como se ha descrito en el capítulo II de esta memoria.

3.2.2. Técnicas experimentales

3.2.2.1. Espectroscopía de fluorescencia

Los espectros de emisión de las distintas disoluciones de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se obtuvieron en un espectrofluorímetro Hitachi F2500. La forma de proceder en dichas medidas, el ajuste de la fuerza iónica del medio y las características del equipo empleado han sido descritas en el capítulo II. Asimismo, se mantuvo la longitud de onda de excitación de 452 nm. El rango de longitud de onda de emisión utilizado (500-700 nm) y demás condiciones experimentales se indican en dicho capítulo.

3.3. Resultados y Discusión

En la tabla 1 se recogen los valores de las constantes de Stern-Volmer obtenidas en presencia del dendrímero PAMAM Starburst SB4.5G haciendo uso de ecuación de Stern-Volmer:³⁰

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} [Q] \quad (1)$$

Una representación gráfica de I_0/I versus la concentración de *quencher* se da en la figura 4.

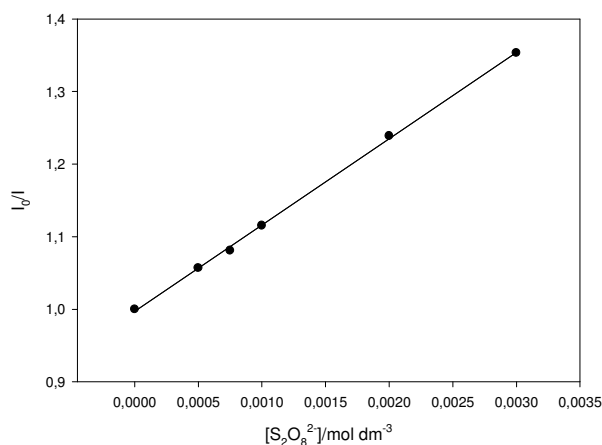


Figura 4. - Representación de I_0/I frente a la concentración de *quencher*, $[S_2O_8^{2-}]$, en disoluciones de dendrímero ($[Dendrímero] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) a 298.2 K.

Se obtuvo lo mismo que en todos los casos, variaciones lineales de I_0/I frente a la concentración de *quencher*. Esto parece indicar que en el proceso de

fluorescencia estudiado no tiene lugar con mezclas de *quenching* dinámico (colisional) y estático.

La figura 5 muestra una representación de los datos de *quenching*, constantes de Stern-Volmer, frente a la concentración de dendrímero.

Tabla 1. - Constantes de Stern-Volmer aparentes, $(K_{SV})_{ap}$ de la reacción $*Ru(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en disoluciones de dendrímeros.

$10^5[Dendr\acute{m}ero]$ (mol dm ⁻³)	$(K_{SV})_{ap}$ (mol ⁻¹ dm ³)	$10^5[Dendr\acute{m}ero]$ (mol dm ⁻³)	$(K_{SV})_{ap}$ (mol ⁻¹ dm ³)
0	3680	0.090	1434
0.018	3038	0.30	946
0.036	2660	0.80	468
0.045	2524	2.0	203
0.060	1865	3.6	141

Teniendo en cuenta la carga negativa que presenta la superficie del dendrímero utilizado en este trabajo es de esperar que, esencialmente, sea el complejo de rutenio el que se una a dicho receptor.

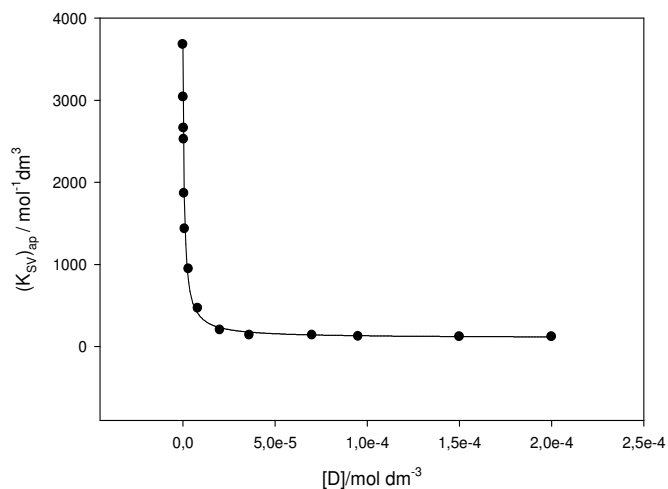


Figura 5. - Representación de $(K_{sv})_{ap}/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$ frente a la concentración de dendrímero. Los puntos representan valores experimentales y las líneas corresponden al mejor ajuste usando la ecuación 24.

Puede observarse en la tabla 1 y en la figura 5 que, incluso a las más altas concentraciones de dendrímero, existe *quenching*, es decir, una desactivación del fluoróforo, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Esto indica que, a pesar de su carga negativa, el *quencher* puede estar presente en la superficie del dendrímero y es capaz de interactuar con el rutenio excitado. Esta cuestión ya fue abordada en un trabajo anterior³¹ en el que se demostró cómo el modelo de pseudofase, en una visión más simple, es aplicable a este tipo de circunstancia, si bien los parámetros ajustados tienen en este caso un significado distinto del que tienen en el caso de las reacciones unimoleculares, que es el tipo de proceso para el que Menger y Portnoy desarrollaron este modelo³² (véase “Introducción”, páginas 26-28). La formulación

allí desarrollada se basa en la consideración de un coeficiente de reparto para el reactivo que tiene la misma carga que el receptor, el $S_2O_8^{2-}$ en este caso.

No obstante aquí va a desarrollarse una formulación alternativa: de acuerdo con lo indicado anteriormente sobre la accesibilidad de la superficie del dendrímero al $S_2O_8^{2-}$, podemos suponer que tanto éste como el $Ru(bpy)_3^{2+}$ se encuentran en dos estados, libre y ligado. Si R_1 y R_2 representan los reactivos, las concentraciones de dichos reactivos en uno y otro estado vienen dadas por:

$$[R_i]_F = \frac{[R_i]}{1 + (K_B)_{R_i} [D]} \quad 2(a)$$

$$[R_i]_B = \frac{[R_i](K_B)_{R_i} [D]}{1 + (K_B)_{R_i} [D]} \quad 2(b)$$

($i=[Ru(bpy)_3]^{2+}, S_2O_8^{2-}$)

En estas ecuaciones $[R_i]$ representa la concentración total de reactivos en el sistema, esto es, el número de moles del reactivo i por unidad de volumen del sistema. $[R_i]_F$ y $[R_i]_B$ representan, respectivamente, las concentraciones de ligando libre y unido al receptor referidos también a la unidad de volumen del sistema.

La velocidad de reacción para el proceso que tiene lugar entre los reactivos libres vendrá dada por:

$$v_F = k_F \left(\frac{[R_1]}{(1 + (K_B)_{R_1} [D])} \right) \left(\frac{[R_2]}{(1 + (K_B)_{R_2} [D])} \right) \quad (3)$$

y si uno de los reactivos está en exceso ($[R_2] \gg [R_1]$), como sucede aquí, puede escribirse:

$$v_F = k'_F \left(\frac{[R_1]}{(1 + (K_B)_{R_1} [D])(1 + (K_B)_{R_2} [D])} \right) \quad (4)$$

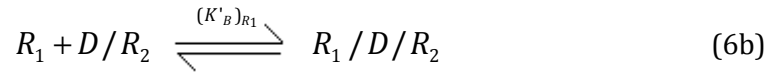
donde $k'_F = k_F[R_2]$. Para deducir la ecuación de velocidad entre los reactivos ligados hay que recurrir a un procedimiento indirecto.

Esta circunstancia proviene del hecho de que la ecuación 2(b) da la concentración total de reactivo R_i ligado. Sin embargo, para que los reactivos interaccionen han de estar, obviamente, ligados al mismo dendrímico. Para el reactivo en exceso, R_2 , se cumple:

$$[R_2]_B = \frac{[R_2](K_B)_{R_2}[D]}{1 + (K_B)_{R_2}[D]} \quad (5)$$

Pero para el reactivo en defecto debe procederse de forma distinta. En efecto, la parte ligada de este reactivo a los dendrímeros puede encontrarse en una molécula de dendrímico en la que previamente se encuentra presente el reactivo R_2 , o en una molécula en la que no existe dicho reactivo. Obviamente, en este segundo caso no habrá reacción. De manera que, para este reactivo han de contemplarse los equilibrios:





Nótese que las constantes de esos dos equilibrios podrían ser diferentes. Por ello aquí se han designado de forma distinta. Si la presencia de reactivo en exceso a un dendrímero no afecta a la unión de reactivo en defecto, las dos constantes de equilibrio que se muestran en las ecuaciones 6 serían iguales.

De acuerdo con las ideas anteriores:

$$(K_B)_{R_1} = \frac{[R_2]_B}{[R_1]_F ([D] - [R_2]_B)} \quad (7)$$

y:

$$(K'_B)_{R_1} = \frac{[R_1 / D / R_2]}{[R_1]_F [R_2]_B} \quad (8)$$

Por otro lado, es obvio que:

$$[R_1] = [R_1]_F + [R_1]_B + [R_1 / D / R_2] \quad (9)$$

Por ello:

$$[R_1] = \frac{[R_1 / D / R_2]}{[K'_B]_{R_1} [R_2]_B} + \frac{[R_1 / D / R_2] ([D] - [R_2]_B) (K_B)_{R_1}}{[K'_B]_{R_1} [R_2]_B} + [R_1 / D / R_2] \quad (10)$$

y así:

$$[R_1 / D / R_2] = \frac{[R_1] (K'_B)_{R_1} [R_2]_B}{1 + ([D] - [R_2]_B) (K_B)_{R_1} + (K'_B)_{R_1} [R_2]_B} \quad (11)$$

De acuerdo con esto:

$$v_B = -\frac{d[R_1/D/R_2]}{dt} = k_B [R_1/D/R_2] = \frac{[R_1](K'_B)_{R_1}[R_2]_B}{k_B \frac{1 + ([D] - [R_2]_B)(K_B)_{R_1} + (K'_B)_{R_1}[R_2]_B}{1 + (K_B)_{R_2}[D]}} \quad (12)$$

Esta ecuación, teniendo en cuenta la ecuación 5, puede escribirse como:

$$v_B = \frac{k'_B [R_1](K'_B)_{R_1} \frac{(K_B)_{R_2} [D]}{1 + (K_B)_{R_2} [D]}}{1 + ([D] - [R_2]_B)(K_B)_{R_1} + (K'_B)_{R_1} [R_2]_B} \quad (13)$$

donde $k'_B = k_B [R_2]$.

En principio, para obtener la velocidad de reacción del sistema bastaría con sumar v_F y v_B , dadas en las ecuaciones 4 y 13 respectivamente. Sin embargo, este procedimiento para obtener la constante de velocidad del sistema sólo es válido cuando $(K_B)_{R_1} \gg (K'_B)_{R_1}$. En otros casos la ecuación 2(a), que da la concentración del reactivo R_1 en estado libre, debe modificarse. Esto puede hacerse a partir de las ecuaciones 7-9, que permiten escribir:

$$[R_1]_F = \frac{[R_1]}{1 + ([D] - [R_2]_B)(K_B)_{R_1} + (K'_B)_{R_1} [R_2]_B} \quad (14)$$

Como la concentración de R_2 libre sigue estando representada por la ecuación 2(a), es decir:

$$[R_2]_F = \frac{[R_2]}{1 + (K_B)_{R_2} [D]} \quad (15)$$

se puede escribir la siguiente expresión de v_F :

$$\begin{aligned} v_F &= k_F \frac{[R_1][R_2]}{1 + ([D] - [R_2]_B)(K_B)_{R_1} + (K'_B)_{R_1} [R_2]_B (1 + (K_B)_{R_2} [D])} \\ &= k'_F \frac{[R_1]}{1 + ([D] - [R_2]_B)(K_B)_{R_1} + (K'_B)_{R_1} [R_2]_B (1 + (K_B)_{R_2} [D])} \end{aligned} \quad (16)$$

A partir de las ecuaciones 13 y 16 se deduce que la velocidad de reacción viene dada por:

$$v = v_F + v_B = \left(\frac{\frac{k'_F}{1 + (K_B)_{R_2} [D]} + \frac{k'_B (K'_B)_{R_1} (K_B)_{R_2} [D]}{1 + (K_B)_{R_2} [D]}}{1 + ([D] - [R_2]_B)(K_B)_{R_1} + (K'_B)_{R_1} [R_2]_B} \right) [R_1] \quad (17)$$

de forma que k_{obs} , definida como:

$$v = k_{obs} [R_1] \quad (18)$$

viene dada por:

$$k_{obs} = \left(\frac{\frac{k'_F}{1 + (K_B)_{R_2} [D]} + \frac{k'_B (K'_B)_{R_1} (K_B)_{R_2} [D]}{1 + (K_B)_{R_2} [D]}}{1 + ([D] - [R_2]_B)(K_B)_{R_1} + (K'_B)_{R_1} [R_2]_B} \right) \quad (19)$$

Esta ecuación se puede escribir de una forma más compacta como:

$$k_{obs} = \frac{k'_F + k'_B a[D]}{1 + b[D] + c[D]^2} \quad (20)$$

siendo:

$$\begin{aligned} a &= (K_B)_{R_1} (K'_B)_{R_2} \\ b &= (K_B)_{R_1} + (K_B)_{R_2} + (K_B)_{R_2} ((K'_B)_{R_1} - (K_B)_{R_1}) \\ c &= (K_B)_{R_1} (K_B)_{R_2} \end{aligned} \quad (21)$$

En relación con la ecuación 20 es interesante hacer notar que, para un proceso de segundo orden, la constante de velocidad k_{obs} presentaría un valor máximo para una concentración dada de dendrímero si $k'_B > k'_F$. Este máximo es consecuencia del conocido *efecto de dilución*, propuesto por Bunton y colaboradores³²: cuando la [D] es pequeña la probabilidad de que R_1 y R_2 se encuentren en la misma proporción en la pseudofase dispersa es grande. Este hecho provoca un aumento de la constante de velocidad observada debido a los efectos de concentración. Sin embargo, cuando aumenta la concentración de receptor, la probabilidad de encontrar R_1 y R_2 en la misma proporción en esta pseudofase disminuye y, consecuentemente, se observa una disminución de la constante de velocidad. Por supuesto, tal como indican Bunton y colaboradores, hay que tener claro que el máximo observado en la velocidad (k_{obs}) no indica que todo el reactivo esté ligado.

Para el caso concreto que aquí nos ocupa cabe esperar que la accesibilidad del ion peroxodisulfato a la superficie del receptor sea pequeña, aunque no nula, con lo que la constante de equilibrio correspondiente a la interacción del ión peroxodisulfato con el dendrímero aniónico será pequeña. Por otra parte, las bajas concentraciones del receptor utilizadas en las experiencias provocarán que el término cuadrático que aparece en el denominador de la ecuación 20 sea pequeño, en relación con el término lineal restante. En consecuencia, esta ecuación puede simplificarse de la siguiente forma:

$$k_{obs} = \frac{k'_F + k'_B a[D]}{1 + b[D]} \quad (22)$$

Como puede verse, la ecuación 22 resultante es formalmente similar a la que predice el modelo sencillo de pseudofase para un proceso de primer orden:

$$k_{obs} = \frac{k_F + k_B (K_B)_R [D]}{1 + (K_B)_R [D]} \quad (23)$$

pero con un significado distinto de los parámetros.

La ecuación 22 ajusta bien los datos obtenidos para las constantes de Stern-Volmer, es decir, se cumple cuando la constante de velocidad que aparece en las ecuaciones anteriores se sustituye por la K_{SV} (las constantes de Stern-Volmer son proporcionales a las constantes de *quenching*, $K_{SV} = k_q \tau_0$), esto es, se cumple:

$$(K_{SV})_{obs} = \frac{(K_{SV})_w + (K_{SV})_D (K_{Ru})_{ap} (K_{S_2O_8^{2-}})[D]}{1 + (K_{Ru})_{ap} [D]} \quad (24)$$

El ajuste de los datos experimentales conduce a los siguientes valores de los parámetros que aparecen en la ecuación anterior:

$$(K_{SV})_w = 3680 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

$$(K_{Ru})_{ap} = 1.4 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

$$(K_{SV})_D \cdot K_{S_2O_8^{2-}} = 0.95 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

Nótese que el valor no nulo de este último producto, $(K_{SV})_D \cdot K_{S_2O_8^{2-}}$, demuestra suposición inicial acerca de la accesibilidad a la superficie del dendrímero del $S_2O_8^{2-}$.

Las figuras 5 y 6 muestran la calidad del ajuste.

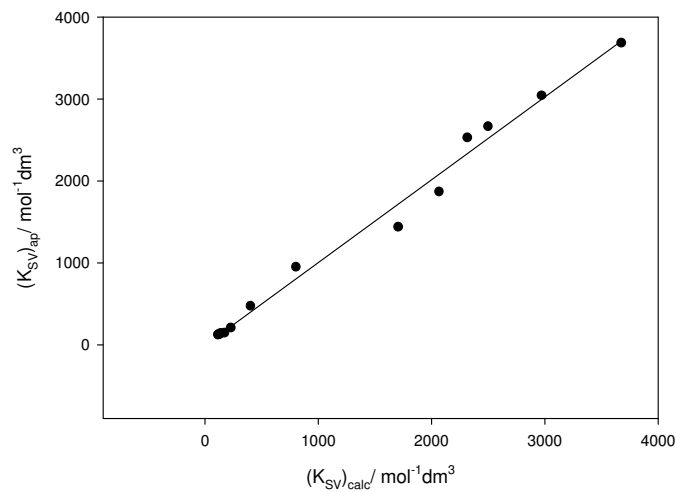


Figura 6. - Representación de $(K_{SV})_{ap}$ frente a $(K_{SV})_{calc}$ obtenidas del ajuste de los resultados experimentales haciendo uso de la ecuación 24

Al referirnos a la constante de interacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con el dendrímero hemos introducido un subíndice, a_p , que sugiere un valor “aparente” de esa constante. La causa de ello es que, en el caso de una especie excitada de vida corta en relación con los tiempos característicos de los procesos de intercambio entre las especies libre y ligada, es difícil mantener la hipótesis de equilibrio para dicho proceso (véase “Introducción”, páginas 7, 59-68). El significado de esta constante se analizará detalladamente en el último capítulo de este trabajo.

En todo caso el hecho de que se hayan ajustado los datos con los valores fijos de las constantes de equilibrio indica que la interacción de los reactivos con el soporte dendrímero tiene carácter no cooperativo.

3.4. Conclusiones

El Modelo de Pseudofase simple se cumple formalmente para procesos bimoleculares siempre que uno de los reactivos participante en la reacción interaccione poco con el receptor. Naturalmente en este caso el significado de los parámetros que aparecen en la expresión de dicho modelo es distinto del de la expresión correspondiente a ese modelo en el caso de reacciones unimoleculares.

A pesar de que el sistema se encuentra en condiciones de intercambio lento, es decir, no hay equilibrio en el proceso de interacción de la especie de rutenio con el receptor, el Modelo de Pseudofase se cumple, formalmente, introduciendo una

constante de interacción aparente cuyo significado se verá más detalladamente en el último capítulo de este trabajo.

3.5. Bibliografía

- (1) Tomalia, D. A., H. Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P.; *Polymer Journal*, 17, 117, 1985.
- (2) Newkome, G. R., Yao, Z., Baker, G. R., Gupta, V. K.; *J. Org. Chem.*, 50, 2003, 1985.
- (3) Hawker, C. J., Fréchet, J. M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 112, 7638, 1990.
- (4) Astruc, D., Boisselier, E., Ornelas, C.; *Chem. Rev.*, 110, 1857, 2010.
- (5) Boas, U., Heegaard, P.; *Chem. Soc. Rev.*; 33, 4363, 2004.
- (6) Caminati, G., Turro, N.J., Tomalia, D.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8515, 1990.
- (7) Yiyun, C., Wu, Q., Li, Y., Xu, T.; *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (30), 8884, 2008.
- (8) Tomalia, D.A., Naylor, A.M., Goddard III, W.A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 29, 138, 1990.
- (9) Zimmerman, S.C., Zeng, F., Reichert, D.E.C., Kolotuchin, S.V.; *Science*, 271, 1095, 1996.
- (10) Fischer, M., Vögtle, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 884, 1999.
- (11) Hui-Li, F., Cheng, S., Zhang, X., Zhuo, R.; *The Journal of Gene Medicine*, 10 (12), 1334, 2008.
- (12) Hui-Li, F., Cheng, S.X., Zhang, X.Z.; *Journal of Controlled Release*, 124 (3), 181, 2007.

- (13) Dutta, T., Garg, M., Jain, N. K.; *Vaccine*, 26(27-28), 3389, 2008.
- (14) Turnbull, W.B., Stoddart, J.F.; *J. Biotechnol.*, 90 (3-4), 231, 2002.
- (15) Astruc, D., Boisselier, E., Ornelas, C.; *Chemical Reviews*, 110 (4), 1857, 2010.
- (16) Taylor, A. M., Tomalia, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2341, 1989.
- (17) Turro, N. J., Barton, J. K., Tomalia, D. A.; *Acc. Chem. Res.*, 24, 332, 1991.
- (18) Cakara, D., Kleimann, J., Borkovec, M.; *Macromolecules*, 36 (11), 4201, 2003.
- (19) Niu, Y., Sun, L., Crooks, R.M.; *Macromolecules*, 36 (15), 5725, 2003.
- (20) Kumar, T. R., Dutta, T., Gajbhiye, V., Jain, N. K.; *Journal of Microencapsulation*, 26 (4), 287, 2009.
- (21) Sigal, G.B., Mammen, M., Dahmann, G., Whitesides, G.M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 118, 3789, 1996.
- (22) Cooper, A. I., Londono, J. D., Wignall, G., McClain, J. B., Samulski, E. T., Lin, J. S., Dobrynin, A., Rubinstein, M., Burke, A. L. C., Fréchet, J. M. J., DeSimone, J. M.; *Nature*, 389, 368, 1997.
- (23) Grabchev, I., Staneva, D., Chovelon, J. M.; *Dyes and Pigments*, 85 (3), 189, 2010.
- (24) Tomalia, D. A., Dvornic, P. R.; *Nature*, 372, 617, 1994.
- (25) Knapen, J. W. J., Van der Made, A.W., De Wilde, J. C., Van Leeuwen, P. W. N. M., Wijkens, P., Grove, D. M., Van Koten, G.; *Nature*, 372, 659, 1994.
- (26) a) Turro, N.J., Barton, J.K., Tomalia, D.A.; *Accounts of Chemical Research*, 24 (11), 332, 1991. b) Moreno-Bondi, M.C., Orellana, G., Turro, N.J., Tomalia, D.A.; *Macromolecules*, 23, 3, 910, 1990, c) Schwarz, P.F., Turro, N.J., Tomalia, D.A.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 112 (1), 47, 1998.

- (27) Turro, C., Niu, S., Bossmann, S.H., Tomalia, D.A., Turro, N.J.; *Journal of Physical Chemistry*, 99 (15), 5512, 1995.
- (28) Frost, T. , Margerum, L. D.; *Macromolecules*, 43 (3), 1218, 2010.
- (29) López Cornejo, P., Pérez P., Garcia F., De la Vega R., Sanchez F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5157, 2002.
- (30) Nemzek, T.L.; Ware, W.R.; *J. Chem. Phys.*, 62, 477, 1975.
- (31) López Cornejo, P.; Sanchez, F. ; *J. Phys. Chem. B*, 105, 10523, 2001.
- (32) Menger, F.M.; Portnoy, C.E. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4698, 1967.

IV – ESTUDIO DE LA REACCIÓN $[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN
DISOLUCIONES DE ÁCIDO DESOXIRRIBONUCLÉICO (ADN)*

4 - DISOLUCIONES DE ÁCIDO DESOXIRRIBONUCLEICO

4.1. Introducción

En la década de los cuarenta se pensaba que el ácido desoxirribonucleico, ADN, era un simple polímero formado por cuatro tipos de subunidades, parecidas químicamente entre sí. A principios de los años 50 los primeros resultados de difracción de rayos X indicaron que la molécula de ADN está formada por dos cadenas poliméricas que forman una doble hélice. La determinación de la estructura de ADN, como es conocido, tuvo una importancia capital. Como es sabido fueron Watson y Crick quienes propusieron la estructura del ADN¹.

Una molécula de ADN está formada por dos largas cadenas de polinucleótidos compuestas por cuatro subunidades nucleotídicas unidas covalentemente entre sí. En el caso de los nucleótidos del ADN, el azúcar es la desoxirribosa unida a un grupo fosfato, y a una base que puede ser adenina (A), guanina (G) citosina (C) o timina (T). Estos nucleótidos están unidos entre sí a través de los enlaces entre los azúcares y los fosfatos, formando una cadena que constituye el esqueleto de azúcar-fosfato-azúcar. Los cuatro tipos de subunidades se diferencian únicamente en las bases. En la figura 1 se representa esquemáticamente la formación y constitución de una cadena de ADN.

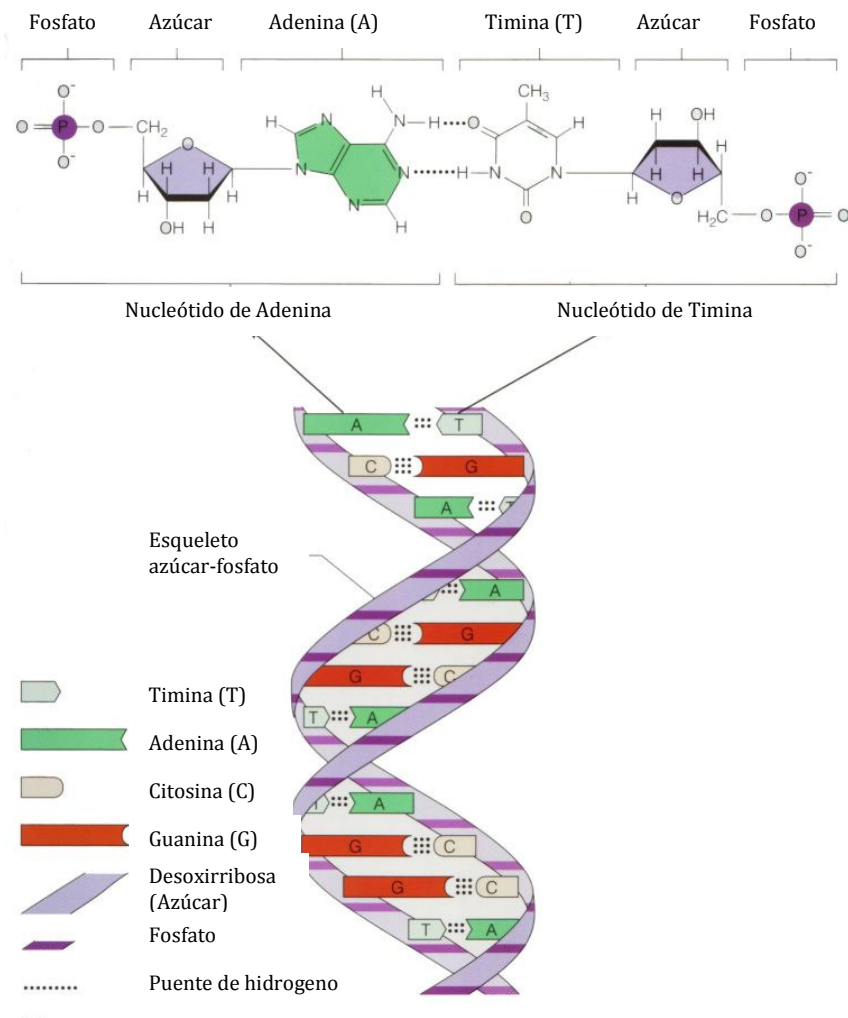


Figura 1- Estructura química del ADN: dos cadenas de nucleótidos conectadas mediante puentes de hidrógeno, que aparecen como líneas punteadas. El grupo fosfato (PO_4^{3-}) une el carbono 5' del azúcar de un nucleósido con el carbono 3' del siguiente - Enlace fosfodiéster.

Las subunidades nucleotídicas se unen de manera que confieren a la molécula de ADN una determinada polaridad. El origen de la polaridad es el siguiente: los nucleótidos están unidos por enlaces fosfodiéster entre el grupo 3'-hidroxilo de un

azúcar y el grupo 5'- fosfato del siguiente nucleótido. De este modo, el extremo 3' presenta un grupo -OH libre en la posición 3' del anillo del azúcar y el extremo 5' un grupo fosfato unido a la posición 5' del anillo de azúcar. Así, cada hebra tiene extremos diferentes químicamente, y por tanto de una determinada polaridad. Cada cadena que conforma la molécula de ADN termina en grupos químicos distintos en una y otra.

Las dos cadenas de la doble hélice de ADN están unidas por enlaces de hidrógeno que se forman entre las bases. Por tanto, todas las bases están en el interior de la doble hélice, y el esqueleto de azúcar-fosfato en la periferia. Pero las bases no se aparean al azar: A siempre se une a T, y C a G. En cada caso, una base de dos anillos (una purina) se aparea con una de un solo anillo (una pirimidina).

La forma y estructura química de las bases sólo permiten la formación eficiente de enlaces de hidrogeno entre A y T y entre G y C, puesto que en ellos los átomos capaces de formar parte de un enlace de hidrógeno pueden aproximarse suficientemente sin distorsionar la doble hélice. Las bases aromáticas sólo se pueden aparear de este modo si las dos cadenas complementarias son antiparalelas. Este apareamiento complementario implica que los pares de bases se empaqueten en el interior de la doble hélice de forma favorable, energéticamente. Según esta distribución, cada par de bases tiene el mismo tamaño, manteniendo así el esqueleto de azúcar-fosfato a la misma distancia a lo largo de la molécula de ADN. Además, los dos esqueletos de azúcar-fosfato se enrollan uno entorno al otro formando una doble hélice. Debido a este enrollamiento las bases aromáticas se apilan, lo que confiere una estabilización a la molécula de ADN basada en interacciones tipo π .

Resumiendo: a pesar de la complejidad de la estructura química del ADN, esta molécula, en condiciones fisiológicas, se puede considerar globalmente como un polión aniónico. Los grupos fosfatos ionizados confieren la carga a la superficie del polión (dos cargas negativas por cada par de bases). Debido a la densidad de carga superficial, la molécula de ADN crea a su alrededor un espacio hacia el cual serán atraídas las especies positivamente cargadas (contraiones).

En las disoluciones acuosas que contienen ADN se producen condiciones de geometría restringida. Estas condiciones se manifiestan en las modificaciones inducidas por el ADN sobre la velocidad de los procesos de transferencia electrónica. El estudio de estos sistemas (ADN/dador/aceptor) se inició como una prolongación natural de los estudios de sistemas dador/aceptor insertados en proteínas, que tenían como objetivo primario la investigación de la influencia de la distancia dador/aceptor en la cinética de los procesos de transferencia electrónica.² Posteriormente el interés por este estudio evolucionó hacia la investigación de las propiedades del marco proteico como medio de reacción.

En relación con esto, el ADN es de interés porque permite el estudio de procesos de transferencia electrónica a través de apilamientos π . De acuerdo con la estructura del ADN a la que se ha hecho referencia anteriormente (Figura 1), la inserción de reactivos en el ADN, produce una modificación en la velocidad de los procesos de transferencia electrónica como consecuencia de: (1) un aumento de la concentración local de reactivos; (2) un posible cambio de la velocidad de difusión de los reactivos en condiciones de geometría restringida; (3) un aumento de la eficacia de los procesos de transferencia electrónica debido a las propiedades conductoras del

apilamiento π . Naturalmente, el dato experimental contiene información sobre la influencia conjunta de los tres factores que se han mencionado.

Se ha sugerido que una posibilidad de separar la influencia del apilamiento π de la que ejercen los cambios de la concentración local y de la difusión, podría basarse en la comparación de los resultados de los estudios en ADN y en otros medios que imponen una geometría restringida, pero que carecen de apilamiento π (por ejemplo, las micelas). En efecto, los factores (1) y (2) serían operativos en dichos medios, pero no el (3), por lo que la comparación de resultados permitiría aislar el efecto del apilamiento π .⁴

Actualmente, el interés fundamental de los estudios de procesos de transferencia electrónica entre reactivos insertados en ADN está relacionado con las propiedades conductoras del apilamiento π , cuestión relacionada a su vez con la Electrónica Molecular³ y con los procesos de rotura y reparación del ADN⁴.

Los procesos de transferencia electrónica en medios de geometría restringida tienen también relación con los intentos de imitar la transducción fotosintética de energía solar: como se ha visto en la "introducción", en el proceso de fotosíntesis, la luz solar absorbida se convierte en energía electrónica (de excitación). Esta, a su vez, inicia una cadena de procesos de transferencia de electrones y protones, que producen a una separación de carga a través de una membrana fotosintética. La energía potencial resultante se emplea para bombear protones a través de la membrana, lo que produce una situación de desequilibrio osmótico y de carga, que genera la energía necesaria para la síntesis de ATP, un *combustible* biológico.

Esta forma, poco plausible en principio, de conversión de energía solar constituye un ejemplo primario de diseño Goldberg⁵, común a muchos sistemas biológicos. Como es lógico, el éxito del proceso fotosintético animó a muchos investigadores a intentar emularlo desde hace más de un siglo⁶. Recientemente, el interés ha crecido como consecuencia de la relación que este tipo de estudios presenta con la conversión de energía solar y con los campos de la fotónica, del diseño de sensores y de otras áreas de la nanotecnología⁷.

Por último indicaremos que los procesos de transferencia electrónica en medios de geometría restringida tienen también relación con las técnicas PTT (*Photodynamic Tumor Therapy*). Esta técnica se basa en activar fotoquímicamente a reactivos que puedan asociarse al ADN (o que dan lugar a productos que puedan reaccionar con él). La esperanza puesta en estos estudios proviene de que la interacción cromóforo/luz pueda provocar, a través de reacciones de rotura del ADN, la desaparición del tumor³. Recientemente, ha surgido un interés creciente por la síntesis de sistemas químicos que, por el procedimiento citado, puedan producir fotoroturas de ácidos nucleicos y proteínas. Debe señalarse que los cromóforos no se reducen a sistemas capaces de producir reacciones de transferencia de electrones. Además de éstos, los hay generadores de radicales hidroxilo, de oxígeno singulete, cromóforos capaces de retirar átomos de hidrógeno, etc⁴.

En la exposición precedente se ha puesto de relieve que las disoluciones de ADN constituyen un medio de reacción idóneo para el estudio de procesos en condiciones de geometría restringida. Sin embargo, estudios sistemáticos de una reacción dada en diferentes medios son poco frecuentes⁸. No obstante, cabe destacar el estudio de

reacciones de interacción entre ADN y distintos tipos de ligandos⁹. Estos estudios se fundamentan principalmente en el interés biotecnológico y biomédico de dichas interacciones¹⁰⁻¹⁶. En la referencia antes citada⁹ se ha llevado a cabo un estudio termodinámico y cinético de interacción entre ADN y diferentes tipos de ligandos: 1-pirenocarboxialdehído¹⁷, tensioactivos catiónicos¹⁸ y nanopartículas de oro¹⁹. Estos ligandos, en función de sus características, se unen al ADN con diferentes tipos de unión tales como unión externa²⁰, intercalación²¹, unión electrostática y unión a los surcos de la doble hélice²². Además, se ha investigado el efecto que ejerce sobre estos procesos la adición de sales y codisolventes (alcoholes)²³, la longitud de la cadena de tensioactivo²⁴, etc. La interacción de ciertos complejos con ADN también ha sido estudiada, como por ejemplo la interacción del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ ²⁵. Dicha interacción se realiza fundamentalmente a través de fuerzas electrostáticas con el grupo fosfato del polímetro, de carga opuesta al complejo. En este estudio se determinó el cambio en la energía libre de la unión (constantes de enlace) como consecuencia de cambios en la fuerza iónica del medio. Este efecto se ha atribuido, al menos en parte, a un proceso de apantallamiento (*screening*) originado por las nubes iónicas del polímero y del ligando.

El estudio de reacciones en condiciones de geometría restringida en la presencia de ADN resulta interesante y es el objetivo del presente capítulo. En este sentido, cabe citar los trabajos anteriores sobre reacciones entre iones complejos en presencia de ADN. En concreto, nos referimos a un estudio de la cinética de las reacciones $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+} + [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Py}]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{PzCO}_2]^{2+}$ en presencia de ADN²⁶. El uso de este polímero como receptor produce resultados

explicables de acuerdo con el Modelo de Pseudofase. Asimismo, la cinética de la reacción de transferencia electrónica entre el complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ fue estudiada en disoluciones de ADN²⁷. Para la interpretación de los resultados se partió, como se ha indicado, del Modelo de Pseudofase. Sin embargo, dado que la interacción complejo-ADN presenta (al menos formalmente) un carácter anticooperativo, hubo que modificar dicho modelo para que contemplase el hecho de que la constante de enlace debe aumentar al hacerlo la relación ADN/complejo. Posteriormente se estudió la cinética de formación del complejo binuclear $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pzRu}(\text{NH}_3)_5]^-$, en presencia de ADN, aplicando este mismo modelo modificado. Se confirmó así la existencia de interacciones entre dicho complejo binuclear y el polinucleótido²⁸, a pesar de que ambos tienen carga negativa.

En general, los procesos de transferencia electrónica, con participación de reactivos en estado excitado, en presencia de ADN, han dado lugar a numerosas e interesantes contribuciones con todo tipo de aceptores y donadores. En particular podemos citar los estudios de cinética de estos procesos llevados a cabo mediante espectroscopía de emisión ultrarrápida usando complejos de rodio (III) como aceptor intercalado en la hebra del polinucleotido²⁹. También se han estudiado procesos de transferencia electrónica usando porfirinas de paladio unidas a ADN³⁰, encontrándose una relación entre la constante de *quenching* (por medio de oxígeno o metil viológeno) y la localización del enlace entre la porfirina y la cadena de ADN. Otro ejemplo lo constituye el estudio de la reacción entre los complejos $[\text{Os}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ y $[\text{Rh}(\text{phi})_2\text{bpy}]^{3+}$ unidos a ADN. Se observa un eficiente *quenching* del primero por el segundo en presencia del polinucleótido³¹. Otros

estudios que incluyen complejos de rutenio³², platino³³ y paladio³⁴ también se pueden encontrar en la bibliografía.

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Material utilizado

El ácido desoxirribonucleico, ADN, utilizado ha sido de ternera (*calf thymus DNA, sal sódica liofilizada*) y fue suministrado por Pharmacia Biotech. No se ha realizado purificación alguna de esta especie. Experimentos previos demostraron que la purificación no modificaba los resultados experimentales.³⁵ El agua destilada utilizada para preparar las disoluciones tenía una calidad de Milipore MiliQ con una conductividad menor de 10^{-6} S m^{-1} .

La concentración de polinucleótido en cada caso fue determinada espectrofotométricamente utilizando un coeficiente de absorción molar de $6600 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ a 258 nm, en tampón cacodilato de sodio/cloruro sódico ($[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{cacodilato sódico}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$). La concentración de ADN obtenida mediante el procedimiento indicado está dada por nucleótidos o por grupos fosfato³⁵.

Se estudió la reacción en el intervalo de concentraciones de ADN comprendido entre $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ y $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. La concentración de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

utilizada ha sido $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ mientras que la concentración de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ varió en el intervalo $5 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Las experiencias se realizaron en ausencia y en presencia de NaCl como electrolito de fondo. Las concentraciones de NaCl utilizadas fueron de 0.05, 0.10, 0.15 y 0.30 mol dm^{-3} , en el mismo intervalo de concentraciones de ADN indicado anteriormente.

Las disoluciones fueron desoxigenadas haciéndoles pasar un flujo de argón durante al menos 30 minutos cada una y protegidas de la luz.

4.2.2. Técnicas experimentales

4.2.2.1. Espectroscopía de fluorescencia

Para estas medidas se empleó un equipo Hitachi F2500 de forma idéntica a la indicada en los capítulos anteriores. Las longitudes de onda de excitación y emisión del complejo de rutenio utilizadas fueron 452 y 597 nm, respectivamente. El resto de condiciones experimentales se mantuvieron las mismas que las utilizadas para el resto de receptores estudiados.

4.3. Resultados y Discusión

La tabla 1 contiene los valores de las constantes de Stern-Volmer correspondientes al proceso de *quenching* del $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a distintas concentraciones de ADN en presencia y ausencia de NaCl como electrolito de fondo.

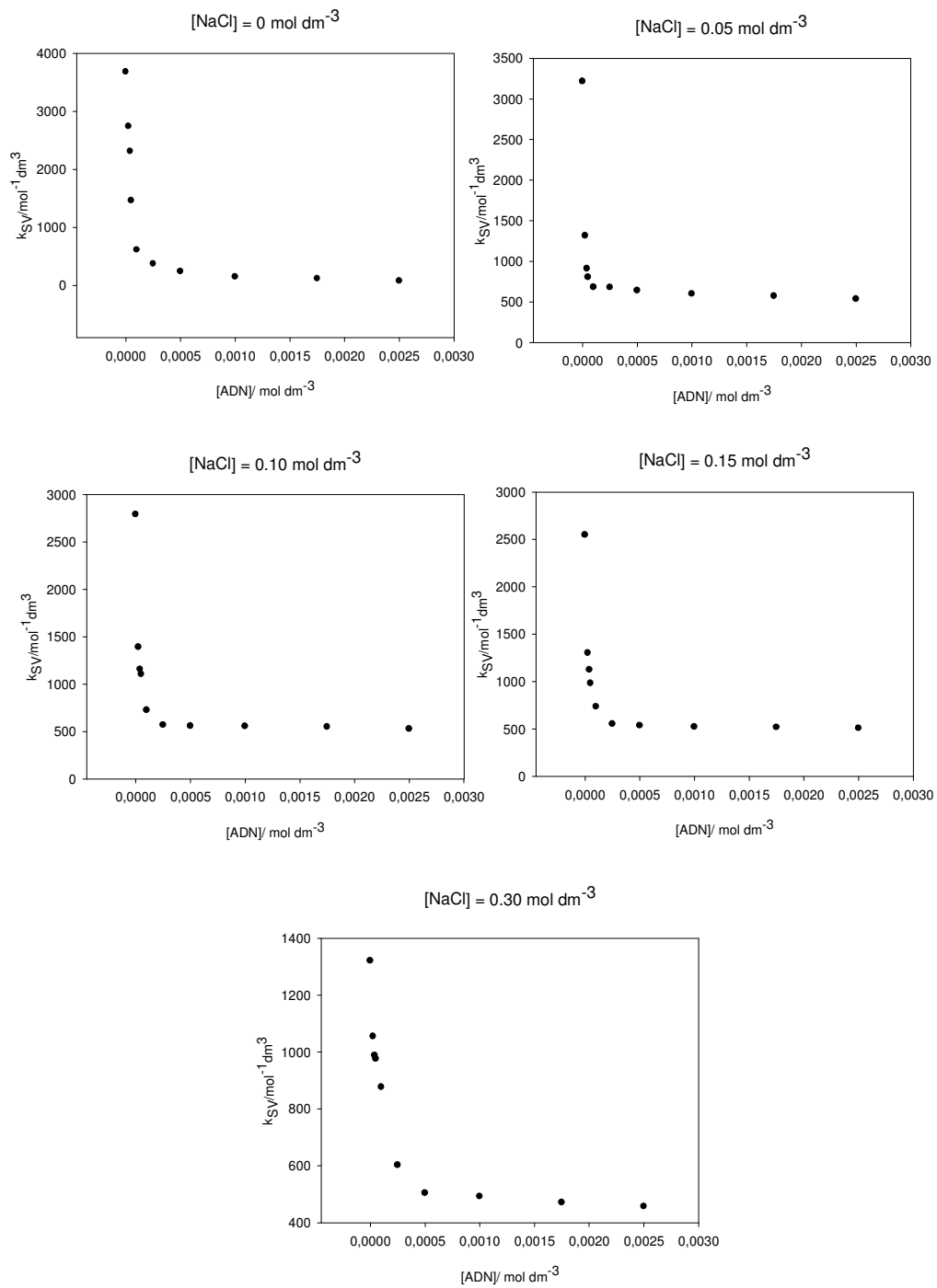
Puede verse en la tabla 1 que la tendencia de la constante de Stern-Volmer al variar la concentración del polímero (véanse también las figuras 2-6) es la misma que en el caso de los dendrímeros. Esto sugiere que el mismo tratamiento aplicado en el caso anterior es también aplicable en este caso, es decir, que los valores de la constante de Stern-Volmer observada (K_{SV}) vendrán dados por la expresión:

$$(K_{SV})_{obs} = \frac{(K_{SV})_w + (K_{SV})_{ADN} (K_{Ru})_{ap} (K_{S_2O_8^{2-}}) [ADN]}{1 + (K_{Ru})_{ap} [ADN]} \quad (1)$$

Tabla 1- Constantes de Stern-Volmer (K_{SV}), de la reacción $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en disoluciones de ADN a distintas concentraciones de NaCl.

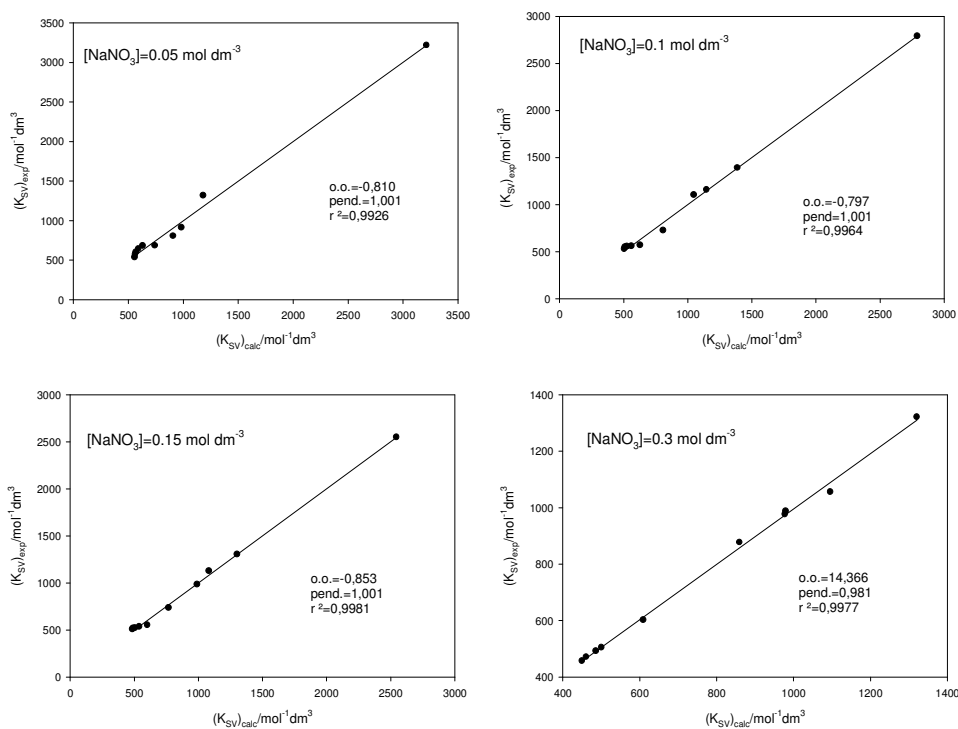
	[NaCl] = 0.00M	[NaCl] = 0.05M	[NaCl] = 0.10M	[NaCl] = 0.15M	[NaCl] = 0.30M
10^4 [ADN]	K_{SV}	K_{SV}	K_{SV}	K_{SV}	K_{SV}
(mol dm^{-3})	($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)	($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)	($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)	($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)	($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)
0	3680	3215	2791	2547	1321
0.25	2739	1315	1390	1302	1055
0.40	2311	910	1157	1125	988
0.50	1460	805	1104	983	976
1.0	612	683	724	735	877
2.5	371	680	569	552	602
5.0	239	641	557	535	504
10.0	147	600	554	522	492
17.5	116	573	548	518	471
25.0	75	536	527	508	457

Los resultados se han representado en las figuras 2-6.



Figuras 2-6 - Representación de $K_{SV}/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$ frente a la concentración de ADN en presencia y ausencia de cloruro de sodio, $[\text{NaCl}]$ como electrólito de fondo a 298.2 K.

La ecuación 1 ajusta bien todos los datos experimentales obtenidos, excepto los correspondientes a las experiencias realizadas en ausencia de NaCl, es decir, cuando el único NaCl añadido es el que se corresponde al mantenimiento de una fuerza iónica constante cuando se varía la concentración del ión peroxodisulfato, $S_2O_8^{2-}$. Las figuras 7-10 muestran la calidad de los ajustes realizados.



Figuras 7-10 - Representación de $K_{SV}/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$ frente a $(K_{SV})_{calc}/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$ para el proceso $*Ru(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en disoluciones de ADN, en presencia de cloruro de sodio, $[NaCl]$ como electrólito de fondo a 298.2 K.

Tabla 2 - Parámetros de ajuste obtenidos a partir de la ecuación 1 de la reacción

* $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en disoluciones de ADN a distintas concentraciones de NaCl.

	[NaCl] / mol dm ⁻³			
	0.05	0.10	0.15	0.30
$(K_{SV})_w / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$	3.2x10 ³	2.8x10 ³	2.5x10 ³	1.3x10 ³
$(K_{SV})_{\text{ADN}} \cdot K_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$	5.5x10 ²	4.9x10 ²	4.7 x10 ²	4.2x10 ²
$(K_{\text{Ru}})_{\text{ap}} / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$	1.3x10 ⁵	6.3x10 ⁴	6.0 x10 ⁴	1.3x10 ⁴

Los valores de los parámetros de ajuste obtenidos a partir de la ecuación 1, cuando es posible usarla, se dan en la tabla 2. Puede verse que la constante de Stern-Volmer disminuye fuertemente al aumentar la fuerza iónica, lo que sugiere una fuerte componente electrostática en la unión del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ al ADN, como era de esperar. Posteriormente volveremos a esta cuestión.

En relación con el hecho de que resultados de la primera serie de datos (sin NaCl) no sean ajustables con la ecuación 1, indicaremos que eso significa que algunos, o la totalidad de los parámetros, que aparecen en esta ecuación, dependen de la concentración de receptor. Puesto que $(K_{SV})_w$ es conocido y que el valor de $(K_{SV})_{\text{ADN}} \cdot K_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ es de esperar que sea pequeño y, por tanto, que no contribuya de forma apreciable al valor de $(K_{SV})_{\text{obs}}$, debe suponerse que la constante de unión $(K_{\text{Ru}})_{\text{ap}}$ depende de la concentración de ADN. Se podría pensar que las variaciones de

esta constante de equilibrio podrían ser una consecuencia de la condensación de los contraiones (Na^+) del ADN y que, en consecuencia, este hecho podría explicarse a partir del modelo de pseudofase de intercambio iónico (PPIE).³⁶ Nótese, sin embargo, que la condensación de los contraiones produciría una disminución de $(K_{\text{Ru}})_{\text{ap}}$ cuando la concentración de ADN aumentara debido a que la condensación reduce la carga en el polímero y la condensación aumenta cuando la concentración de ADN también lo hace.³⁷ En este caso, se observa el efecto contrario: un aumento de K cuando aumenta la concentración de ADN. En consecuencia, las variaciones de $(K_{\text{Ru}})_{\text{ap}}$ no se deben a la condensación de los iones de sodio y, por tanto, el modelo PPIE no justificaría los resultados.

Otra posibilidad para explicar las variaciones de $(K_{\text{Ru}})_{\text{ap}}$, cuando hay cambios en la concentración de ADN, es considerar que la interacción $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{ADN}$ es de carácter anticooperativa. Así, para una unión anticooperativa, en un trabajo anterior³⁸ se ha usado una dependencia sigmoideal de K en la concentración del receptor. Esta dependencia se puede expresar como:

$$(K_{\text{Ru}})_{\text{ap}} = \frac{(K_{\text{Ru}})_{\text{max}} e^t}{1 + e^t} \quad (2)$$

donde:

$$t = \frac{[\text{DNA}] - h}{j} \quad (3)$$

$(K_{Ru})_{max}$ siendo el valor máximo (límite) de K , j un parámetro de ajuste que mide el grado de anticooperatividad y h el valor de $[ADN]$ en la que $(K_{Ru})_{ap} = (1/2) (K_{Ru})_{max}$.

De hecho, los datos experimentales recogidos en la Tabla 1 se ajustan bien utilizando la ecuación 1 si se tiene en cuenta una dependencia sigmoïdal de K en relación a $[ADN]$ con los siguientes parámetros ajustables: $(K_{Ru})_{max} = 8.0 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, $h = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $j = 3.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $(K_{SV})_w = 3680 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ y $(K_{SV})_{ADN} \cdot K_{S_2O_8^{2-}} = 23 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. La figura 11 muestra la calidad del ajuste.

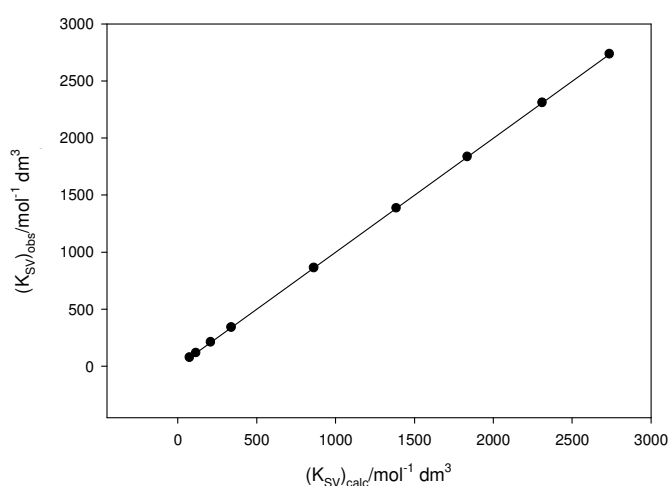


Figura 11 - Representación de $(K_{SV})_{obs} / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$ frente a $(K_{SV})_{calc} / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$ para el proceso $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en disoluciones de ADN.

Es interesante considerar que hay dos causas posibles del carácter anticooperativo de la unión de los complejos de rutenio al ADN: en primer lugar, la repulsión entre distintos ligandos con la misma carga unidos al mismo receptor, y,

en segundo lugar, un cambio en la estructura del ADN causado por un plegamiento inducido por la presencia del complejo de rutenio.³⁹ Sin embargo, con los datos de que disponemos no podemos decir cuál de estas posibilidades es el factor principal que determina el carácter anticooperativo de la unión Ru/ADN en el presente caso.

Consideraremos ahora, de nuevo, los resultados del estudio de la reacción $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en ADN en presencia de varias concentraciones de NaCl, cuyas constantes de Stern-Volmer aparecen recogidas en las figuras 3-6. Los valores de estas constantes también se recogen en la Tabla 1. Como ocurre en ausencia del electrolito, se observó una disminución de la constante de Stern-Volmer al aumentar la concentración de polímero a las diferentes concentraciones de sal. Sin embargo, ahora el comportamiento es diferente en el sentido que, en presencia de sal, los valores de K_{SV} se pueden racionalizar utilizando el Modelo de Pseudofase normal (ecuación 1). Es decir, la constante de equilibrio es una verdadera constante en las disoluciones de ADN cuando se añade sal y, por tanto, la unión entre el complejo de rutenio y el polímero presenta un carácter no cooperativo en estas nuevas condiciones.

Según eso, la cooperatividad de la unión ligando/ADN depende de la fuerza iónica del medio. Cuando la fuerza iónica aumenta ocurre una condensación de contraiones del electrolito en los grupos fosfato del ADN. Por lo tanto, tiene lugar una neutralización parcial de la carga de ADN y, en consecuencia, una disminución del potencial superficial del receptor. Esto producirá una disminución del valor absoluto de la energía libre correspondiente a la unión ligando/receptor y, así, una disminución de la constante de equilibrio K_{Ru} .

La dependencia de la constante de unión $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -ADN con la fuerza iónica sugiere una interacción electrostática entre ellos. De acuerdo con esto, la energía libre correspondiente a la unión $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ /ADN puede descomponerse de la forma siguiente:

$$\Delta G = \Delta G_{el} + \Delta G_{nel} \quad (4)$$

La contribución electrostática es consecuencia del potencial en la superficie del ADN:

$$\Delta G_{el} = z \alpha F \Psi \quad (5)$$

donde F es la constante de Faraday, z es la valencia del ligando que interacciona con el receptor (+2 en el caso del complejo de rutenio que se ha usado en este trabajo) y Ψ el potencial de la superficie del polímero. α es un parámetro que está relacionado con la posición del complejo de rutenio en el ADN, es decir, da información acerca de la fracción del potencial superficial que ejerce influencia en ΔG_{el} .

Teniendo en cuenta que

$$\Delta G = -nF \ln K \quad (6)$$

y haciendo uso de las ecuaciones 4 y 5, se puede escribir:

$$\ln(K_{\text{Ru}})_{\text{ap}} = \ln(K_{\text{Ru}})_{\text{ap,nel}} - \frac{z \alpha F \Psi}{RT} \quad (7)$$

siendo $(K_{\text{Ru}})_{\text{ap,nel}}$ la contribución no electrostática de la constante de equilibrio.

Del uso de la ecuación 7 y de la ecuación de Lippard⁴⁰:

$$\ln K = \ln K_{\text{nel}} + a \ln [\text{Na}^+] \quad (8)$$

resulta una expresión a partir de la cual se puede obtener el potencial de la superficie Ψ del ADN en presencia diferentes concentraciones de sal. La tabla 3 recoge los valores obtenidos.

Tabla 3: Valores del potencial superficial, Ψ , de disoluciones de ADN a distintas concentraciones de NaCl.

[NaCl] / mol dm ⁻³	- Ψ / mV
0.05	44.4
0.10	35.2
0.15	34.6
0.30	15.5

Estos valores del potencial dependen de la localización de las especies que se une al receptor, es decir, dependen del valor de α (véase ecuación 5). En cualquier caso, los valores obtenidos suponiendo que $\alpha = 1$ son del mismo orden de magnitud que los obtenidos previamente en un trabajo previo⁴² y también son similares a los que se obtienen en otros receptores cargados usando otros métodos.^{38, 41}

Los resultados que acaban de obtenerse nos permiten profundizar un poco más en la interpretación de resultados. La figura 12 muestra la dependencia del potencial superficial ψ de la concentración de NaCl.

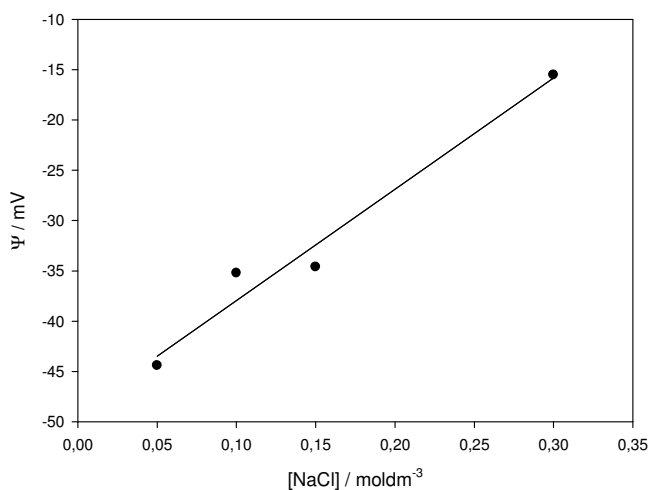


Figure 12.- Representación de ψ /mV frente a la concentración de NaCl / mol dm⁻³.

Una extrapolación de los datos de $\ln(K_{Ru})_{ap}$ a concentración de NaCl cero conduce a un valor de la contribución no electrostática de la energía libre de ≈ 20 kJ mol⁻¹. Este resultado es mayor que el obtenido en un trabajo anterior ⁴¹. En este trabajo se llevó a cabo el estudio de los procesos $[Ru(NH_3)_5pz]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ y $[Co(NH_3)_5pz]^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$ en disoluciones de ADN. El valor de la contribución no electrostática obtenida para estos procesos es del orden de 7.5 kJ mol⁻¹ (del orden del valor de la energía libre de un enlace hidrógeno). Teniendo en cuenta que en esta contribución no electrostática hay que considerar también las posibles interacciones hidrofóbicas entre el reactivo y el polinucleótido, el resultado parece lógico si consideramos el

mayor carácter hidrofóbico que presentan los ligandos bipyridilo en comparación con el de los ligandos de los reactivos catiónicos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{3+}$.

4.4. Conclusiones

El Modelo de Pseudofase simple se cumple formalmente para procesos bimoleculares siempre que uno de los reactivos participante en la reacción interaccione poco con el receptor. Naturalmente en este caso el significado de los parámetros que aparecen en la expresión de dicho modelo es distinto del de la expresión correspondiente al modelo simple. En el caso concreto de que el receptor sea ADN, puede ser necesario introducir en el modelo el carácter cooperativo de la unión ligando/polinucleótido, el cual se cuantifica teniendo en cuenta el potencial en la superficie del ADN.

A pesar de que el sistema se encuentra en condiciones de intercambio lento, es decir, no hay equilibrio en el proceso de interacción del la especie de rutenio con el receptor, el Modelo de Pseudofase se cumple, formalmente, introduciendo una constante de interacción aparente cuyo significado se verá más detalladamente en el último capítulo de este trabajo.

A pesar de que no hay equilibrio en el proceso de interacción del complejo de rutenio con el receptor, es decir, en el caso de que el sistema se encuentre en condiciones de intercambio lento, el modelo de pseudofase se sigue cumpliendo

también para este otro receptor, aunque formalmente, considerando una constante de interacción aparente cuyo significado se detallará en el último capítulo.

4.5. Bibliografía

- (1) Alberts, B., Brag, D., Jonson, A., Lewis, J., Praff, M., Roberts, K., Walter, P.; Introducción a la Biología Celular. Ediciones Omega, S. A. Barcelona, 1999. Capitulo 6, pags 187-88.
- (2) Secco, F., Venturini, M., Lopez, M., Perez, P., Prado, R., Sanchez, F.; Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 4412, 2001.
- (A) Arkin, M.R., Stemp, E.D.A., Holmlin, R.E., Barton, J.K., Hörmann, A., Olson, E.J.C., Barbara, P.F; Science, 273, 5274, 475, 1996.
- (3) Las primeras ideas sobre el comportamiento del ADN como conductor molecular se publicaron hace unos cuarenta años: Eley, D.D., Spivey, D.I.T; Trans. Faraday Soc., 58, 411, 1962.
- (4) Armitage, B.; Chem. Rev., 98, 1171, 1998.
- (5) Gould, S.J.; Ever Since Darwin. Reflections in Natural History, W.W. Norton, Nueva York, 1997, pág.91.
- (6) Ciamician, G.; Science, 36, 385, 1912.
- (7) Gust, D., Moore, T.A., Moore, A.L.; Acc. Chem. Res., 34, 40, 2001.
- (8) Levis, F.D., Wu, T., Zhan, Y., Letsinger, L.R., Greenfield, S.R., Wasilicwski, M.R.; Science, 227, 673, 1997.

- (9) Grueso Molina, E.; Estudio Termodinámico y Cinético de la Interacción Polímero-Ligando, Tesis Doctoral, Sevilla, Abril, 2010.
- (10) Cantor y Schimmel, Biophysical Chemistry. Part III: The Behaviour of Biological Macromolecules, pp. 849, Ed. W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.
- (11) Akiyama, S.K., Yamada, K.M.; Journal of Biological Chemistry, 262, 36, 17536, 1987.
- (12) Chang, E.C., Charn, T.H., Park, S.H.; Molecular Endocrinology, 22, 5, 1032, 2008.
- (13) Hurley, L.H., Boyd, F.L.; Trends. Pharm. Sci., 9, 402, 1988.
- (14) Nierman, M., Bolten, M., Eimer, W.; J. Phys. Chem. B, 103, 10065, 1999.
- (15) (a) Xianfeng, Z., Xizhen, Z., Xianghui, Y., Xiao, Z., Qian, F., Bin, L., Xueyun, W., Yan, C., Yue, C., Yaming, S., Yinghua, J., Yongge, W., Junqiu, L., Wei, K., Jiacong, S.; Biomaterials, 29, 111, 2007. (b) Zhang, Z., Huang, W., Jang, J., Wang, E, Dong, S.; Biophys. Chem., 97, 7, 2002.
- (16) Wasungu, L., Scarzello, M., Gooitzen, D., Grietje, M., Wagenaar, A., Engberts, J.B., Jan, B.N.F., Hoekstra, D.; J. Mol. Med., 84, 774, 2006.
- (17) Grueso, E., Prado-Gotor, R.; Chemical Physics, 373, 3, 186, 2010.
- (18) Grueso, E., Roldan, E., Sanchez, F.; Journal of Physical Chemistry B, 113, 24, 8319, 2009.
- (19) Grueso, E., Prado-Gotor, R.; Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 4, 1479, 2011.
- (20) (a) Stone, A.L., Bradley, D.F., J. Amer. Chem. Soc., 83, 3627, 1961. (b) Ogul'chansky, T.Y., Losytsky, M.Y., Kovalska, V.B., Lukashov, S.S., Yashchuk, V.M., Yarmoluk, S.M.; Spectrochim. Acta A, 57, 2705, 2001. (c) Ogul'chansky, T.Y.,

- Losytsky, M.Y., Kovalska, V.B., Lukashov, S.S., Yashchuk, V.M., Yarmoluk, S.M.; *Spectrochimica Acta A*, 57, 1525, 2001. (d) Garoff, R.A., Litzinger, E.A., Connor, R.E., Fishman, I., Armitage, B.A., *Langmuir*, 18, 6330, 2002. (e) Losytsky, M.Y., Yashchuk, V.M., Yarmoluk, S.M.; *Mol. Cryst. Liquid Crystal*, 385, 27, 2002. (f) Shaberle, F.A., Kuz'min, V.A., Borissevitch, I.E.; *Biochim. Biophys. Acta*, 1621, 183, 2003.
- (21) Sobell, H. M., Jain, S.C.; *J. Mol. Biol.*, 68, 21, 1972.
- (22) (a) Lerman, L.S.; *J. Mol. Biol.*, 3, 18, 1961. (b) Muller, W., Crothers, D.M.; *J. Mol. Biol.*, 35, 251, 1968. (c) Kopka, M.L., Fratini, A.V., Drew, H.R., Dickerson, R.E.; *J. Mol. Biol.*, 163, 129, 1983.
- (23) (a) Secco, F., Venturini, M., Biver, T., Sánchez, F., Prado-Gotor, R., Grueso, E.; *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 13, 4686, 2010. (b) Grueso, E., Sanchez, F., Martin, V.I., García-Fernández, E., Prado-Gotor, R.; *Chemical Physics*, 352, 1-3, 306, 2008.
- (24) Grueso, E., Sanchez, F.; *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 3, 698, 2008.
- (25) De la Vega, R., Perez, P., Prado-Gotor, R., Sanchez, F.; *Chem. Phys.*, 297, 163, 2004.
- (26) Secco, F., Venturino, M., Lopez, M., Perez, P, Prado, R., Sanchez, F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 4412, 2001.
- (27) López-Cornejo, P., Prado-Gotor, R., García-Santana, A., Pérez, F., Sánchez, F.; *Langmuir*, 19, 8, 3185, 2003.
- (28) Grueso, E., Prado-Gotor, R., López, M., Gómez-Herrera, C., Sánchez, F.; *Chemical Physics*, 314, 1-3, 101, 2005.

- (29) Arkin, M.R., Stemp, E.D.A., Holmlin, R.E., Barton, J.K., Hörmann, A., Olson, E.J.C., Barbara, P.F.; *Science*, 273, 5274, 475, 1996.
- (30) Brun, A.M., Harriman, A.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 116, 23, 10383, 1994.
- (31) Holmlin, R.E., Stemp, E.D.A., Barton, J.K.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 118, 22, 5236, 1996.
- (32) Meade, T.J., Kayyem, J.F.; *Angewandte Chemie - International Edition*, 34, 3, 352, 1995.
- (33) Cusumano, M., Di Pietro, M.L., Giannetto, A., Romano, F.; *Inorganic Chemistry*, 39, 1, 50, 2000.
- (34) Cusumano, M., Di Pietro, M.L., Giannetto, A., Messina, M.A., Romano, F. ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 123, 9, 1914, 2001.
- (35) Felsendeld, G.; Hirschran, S. Z.; *J. Mol. Biol.*, 13, 409, 1965.
- (36) Romsted, L.S., in *Surfactants in Solution*, K.L. Mittal and B. Lindman, eds., Plenum-Press: New York, 1984, vol.2, p. 1015.
- (37) de la Vega, R., Pérez-Tejeda, P., López-Cornejo, P., Sánchez, F.; *Langmuir*, 20, 1558, 2004.
- (38) López-Cornejo, P., Pérez, P., García, F., de la Vega, R., Sánchez F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5154, 2002 y referencias ahí citadas.
- (39) Es conocido que los cationes juegan un papel importante en los procesos de folding del ADN. Ver, por ejemplo: a) Muntean, C. M., Bratu, I.; *Spectroscopy*, 22, 345, 2008. b) Hartzell, B., McCord, B.; *Electrophoresis*, 26, 1046, 2005.
- (40) Howe-Grant, M.; Lippard, S.J. *Biochemistry*, 18, 5762, 1979.

(41) Carrasco, M., Coca, R., Cruz, I., Daza, S., Espina, M., Garcia-Fernandez, M., Guerra, F. J., Leon, R., Marchena, M. J., Perez, I., Puente, M., Suarez, E., Valencia, I., Villalba, I., Jimenez, R.; *Chem. Phys. Lett.*, 441, 148, 2007.

(42) de la Vega, R., López-Cornejo, P., Pérez-Tejeda, P., Sánchez, A., Prado, R., López, M., Sánchez, F.; *Langmuir*, 14, 7986, 2000.

V – ESTUDIO DE LA REACCIÓN $[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN*

DISOLUCIONES DE α -CICLODEXTRINA

5.1. Introducción

En 1891, Villers aisló un grupo de oligosacáridos no reductores, por la acción de una bacteria *Bacillus Macerans* en un medio rico en almidón¹. Sin embargo, hasta 1904 Schardinger² no determinó la estructura de dichos compuestos, que resultaron ser oligosacáridos cíclicos constituidos por 6-12 unidades de glucosa unidas con enlace $\alpha(1-4)$.

Las ciclodextrinas (CD) son oligosacáridos cíclicos constituidos por unidades de α -D-glucopiranosas unidas con enlaces $\alpha(1-4)$ como puede verse en la figura 1.

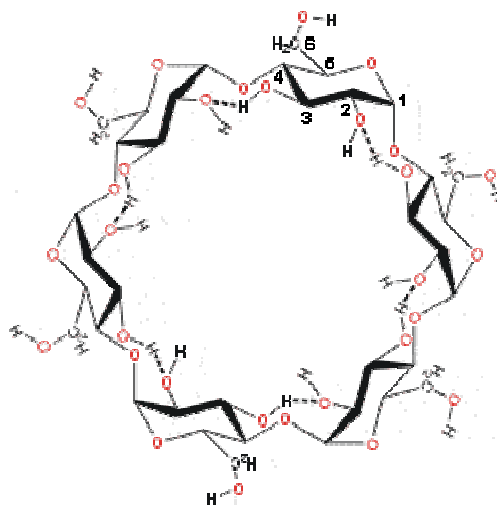


Figura 1. - Representación bidimensional de la estructura de la α -CD.

Como consecuencia de la conformación que presenta cada residuo de piranosa y debido también a la falta de rotación libre en torno a los enlaces glucosídicos, estos compuestos no son moléculas totalmente cilíndricas sino que presentan una forma toroidal cónica, con los grupos -OH primarios, -O(6), orientados hacia borde más estrecho del toroide y los -OH secundarios, -O(2) y -O(3), hacia el borde más ancho del mismo. La cavidad está delimitada por un anillo de átomos de H (los unidos al C5), otro anillo formado por los O de los enlaces glicosídicos y finalmente otro constituido por los átomos de H unidos al C3. Consecuentemente, la molécula toroidal resultante tiene una cavidad y una superficie externa relativamente apolares y unos bordes con cierto carácter hidrofílico. Mediante estudios de rayos-X se sabe que los H de los grupos hidroxílicos (3) de cada anillo forman puentes de H con los O de los grupos hidroxílicos (2) adyacentes, estabilizándose de esta forma la molécula.

Las ciclodextrinas constituyen una serie de oligosacáridos cíclicos formando una familia de alfa-, beta- y gamma-ciclodextrinas, también conocidas por Schardinfer como alfa-, beta- y gamma-dextrinas, o más sistemáticamente como ciclomaltohexaosa, ciclomaltoheptaosa, y ciclomaltoteptaosa por estar respectivamente constituidas por 6, 7 y 8 anillos de α -D-glucopiranososa. Existen homólogos de mayor tamaño aunque son difíciles de purificar, mientras que las CD con menos de 6 anillos de glucopiranososa no son conocidas, probablemente por restricciones esféricas. En líneas generales, las ciclodextrinas se obtienen por degradación enzimática del almidón^{2,3-5}, un polisacárido lineal constituido por

unidades de glucosa enlazadas con uniones $\alpha(1-4)$ y dispuestas en forma helicoidal, con 6 anillos de glucosa por vuelta.

Su principal interés se basa en su carácter de receptor, ya que poseen una cavidad dentro de la cual se puede situar una molécula (ligando), resultando una asociación estable sin necesidad de que concurren ningún tipo de enlaces covalentes entre ambas moléculas, esto es, formando complejos de inclusión. Por otra parte, cuando una molécula huésped queda incluida en la cavidad de la ciclodextrina experimenta cambios en sus propiedades fisicoquímicas y en su reactividad química, debido al cambio sufrido en su entorno más cercano al pasar de la disolución a la cavidad del receptor. La formación de dichos complejos se puede observar mediante diversas técnicas siendo la fluorescencia una de ellas.

Uno de los requisitos más importantes en la formación de estos complejos de inclusión (CD/sustrato) es que el tamaño de la molécula huésped sea el apropiado para introducirse en la cavidad de la ciclodextrina. Si el sustrato es demasiado grande simplemente no podrá darse el fenómeno de inclusión. Por el contrario, si la molécula es muy pequeña podrá salir y entrar con tal facilidad que no sea posible la formación de un complejo de inclusión.

Es precisamente este factor el que se utiliza como método de separación de los distintos tipos de CD. Así, la γ -CD puede separarse de una disolución de α - y β -CD, por precipitación de su complejo con antraceno, ya que ésta es una molécula demasiado grande para formar complejos con la α - o la β -CD.

A modo de referencia se encuentra que la constante de asociación del 1-adamantano carboxilato es $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ con β -CD, mientras que se reduce a $10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ con γ -CD y a $10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ con la α -CD. La razón es obvia; el adamantano, con un diámetro aproximado de 7 \AA se ajusta perfectamente a la cavidad de la β -CD que también tiene ese diámetro, mientras que apenas puede penetrar en la cavidad de α -CD que tiene una sección transversal de 5.8 \AA . En el caso de la γ -CD, con un diámetro de 8.5 \AA , sí que puede incluirse pero tiene espacio suficiente como para que la asociación sea más lábil.

Con todas estas evidencias parece claro que el acoplamiento preciso de tamaños entre la molécula anfitriona y el huésped es uno de los factores decisivos que gobiernan el fenómeno de inclusión de moléculas.

Aunque se hayan estudiado ampliamente las fuerzas de asociación que gobiernan los fenómenos de formación de complejos con ciclodextrinas,⁶⁻⁸ la cuestión no está cerrada. En general, hay dos tendencias para explicar este fenómeno de inclusión: una hace referencia a la expulsión de las moléculas de agua del interior de la cavidad como consecuencia directa de la penetración de la molécula de sustrato en la CD, y la otra se centra principalmente en la pérdida del exceso de energía asociada a la conformación inicial de la CD. Sin duda, tanto las interacciones hidrofóbicas como las interacciones de Van der Waals juegan un papel muy importante en el proceso de formación del complejo de inclusión, aunque la contribución relativa de cada tipo de interacción depende de las propiedades del sustrato.

Existen casos en los que las fuerzas de dispersión de London y las interacciones dipolo-dipolo cobran gran importancia. Evidentemente, la contribución de éstas varía con la polaridad del sustrato, siendo de menor importancia a medida que éste es menos polar. En particular, algunos autores⁹ se han interesado por la interacción de las α - y β -ciclodextrinas con ciertos aniones inorgánicos concluyendo que las CD forman un complejo estable con los aniones estudiados. Guo y colaboradores¹⁰ propusieron que los enlaces de hidrógeno formados entre los aniones y la cavidad de las ciclodextrinas es el origen físico de este comportamiento. En cualquier caso, hay que recordar que la existencia de un adecuado acoplamiento de tamaños es un requisito imprescindible para la formación y estabilidad del complejo resultante.

No siempre que una especie interacciona con una molécula de ciclodextrina tiene lugar la formación de un complejo de inclusión. Existen casos en los que la especie interacciona con este receptor mediante formación de puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, etc., con el exterior de las CD.

La capacidad de las ciclodextrinas de interactuar con una gran variedad de sustratos las dota de una gran aplicabilidad en campos tan diversos como la biomedicina¹¹⁻¹³, las separaciones analíticas¹⁴ o la industria de perfumería¹⁵, entre otros. Muchas de estas aplicaciones se basan en el hecho de que la interacción de una molécula con una CD puede cambiar el mecanismo y/o la cinética de las reacciones en las que dicha molécula participa.^{16,17} Estos cambios pueden modularse con el uso de ciclodextrinas de diferentes tamaños, que modifican el grado de inclusión (si lo hubiese) y la orientación del huésped,¹⁸ lo cual puede incluso influir

en el tipo de producto de reacción obtenido.¹⁹ Otra forma de modular la reactividad puede conseguirse con el uso de mezclas de ciclodextrinas diferentes, con cavidades de igual tamaño pero con diferentes modificaciones químicas.²⁰ Un ejemplo interesante de la influencia de ciclodextrinas con distinto tamaño de cavidad en la reactividad de especies se puede encontrar en el trabajo de Yorozu y colaboradores.²¹ Estos autores investigaron el efecto de α , β y γ ciclodextrinas en la constante de disociación ácida del β -naftol, encontrándose que dicha constante disminuía en presencia del receptor dependiendo del tamaño de la cavidad. La presencia de sustituyentes también influye en la acción de las ciclodextrinas. En particular, se han encontrado diferencias entre la interacción de decanoato sódico con ciclodextrinas puras y sus derivados con grupos metilo, principalmente debido a distorsiones moleculares que alteran el tamaño de la cavidad.²² Otro aspecto importante es la posibilidad de que se formen complejos receptor-ligando con diferentes estequiometría. Así, naftaleno y β -CD pueden formar complejos de inclusión con estequiometrías 1:1 y 1:2. La desactivación del estado excitado del naftaleno por *quencher*s aniónicos (I^- y IO_3^-) ha sido estudiada en presencia de β -CD obteniéndose las respectivas constantes de *quenching* de los dos tipos de complejos formados. Una posibilidad interesante surge cuando tanto el desactivador como el fluoróforo pueden alojarse en la cavidad de la ciclodextrina. En estos casos, se produce una clara aceleración del *quenching*²³, lo cual puede llegar a ser de interés en aplicaciones analíticas²⁴.

En este capítulo se estudia las reacciones redox $^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ y $^*Ru(bpy)_3^{2+} + [Co(NH_3)_5pz]^{3+}$ en presencia de α -CD. El estudio de esta segunda

reacción fue necesario para conocer cuales de los reactivos interaccionan con el receptor. Por esta misma causa también se realizó un estudio del efecto que produce la presencia de α -CD sobre el proceso de transferencia que tiene lugar entre las especies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{3+}$.

5.2. Parte Experimental

5.2.1. Material utilizado

La α -ciclodextrina utilizada fue de Fluka y antes de usarse se secó manteniéndola durante varias horas en una estufa a 60°C.

Se prepararon disoluciones acuosas de α -ciclodextrina de concentraciones comprendidas en el rango 5×10^{-4} - 0.1 mol dm^{-3} . La concentración de complejo de rutenio, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, utilizada fue de $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Las concentraciones de los desactivadores utilizadas oscilaron entre 5×10^{-4} y $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ tanto para el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como para el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{pz}] (\text{ClO}_4)_3$.

Las concentraciones de los reactivos hexacianoferrato sódico $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y el complejo de cobalto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{pz}] (\text{ClO}_4)_3$ fueron las que se indican a continuación: $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{3+}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Todas las disoluciones fueron desoxigenadas haciéndoles pasar argón durante un tiempo suficiente (al menos 30 minutos) y protegidas de la luz.

5.2.2. Técnicas experimentales

5.2.2.1. Espectroscopía de fluorescencia

Para la realización de estas medidas se empleó un espectrofluorímetro Hitachi F2500 de forma idéntica a la indicada en los capítulos anteriores. De igual manera, se mantuvo la misma longitud de onda de excitación del complejo de rutenio y demás condiciones experimentales.

5.3. Resultados y Discusión

5.3.1. Reacción $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{3+}$

La tabla 1 contiene las K_{SV} obtenidas para esta reacción.

Estas constantes, como ya se ha dicho, corresponden a las pendientes de las representaciones de I_0/I frente a la concentración del *quencher*:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} [Q] \quad (1)$$

Tabla 1.- Constantes de Stern-Volmer, K_{SV} , para el proceso $^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + [Co(NH_3)_5pz]^{3+}$ a diferentes concentraciones de α -CD.

$10^2 [\alpha\text{-CD}]$ (mol dm ⁻³)	K_{SV} (mol ⁻¹ dm ³)	$10^2 [\alpha\text{-CD}]$ (mol dm ⁻³)	K_{SV} (mol ⁻¹ dm ³)
0	260	1.500	20
0.005	237	3.000	17
0.050	132	5.000	16
0.010	89	7.000	15
0.500	38	10.000	14
1.000	21		

La figura 2 muestra una representación de Stern-Volmer que, como en casos anteriores, es lineal.

La variación que experimenta la constante K_{SV} con la concentración de α -ciclodextrina se da en la figura 3.

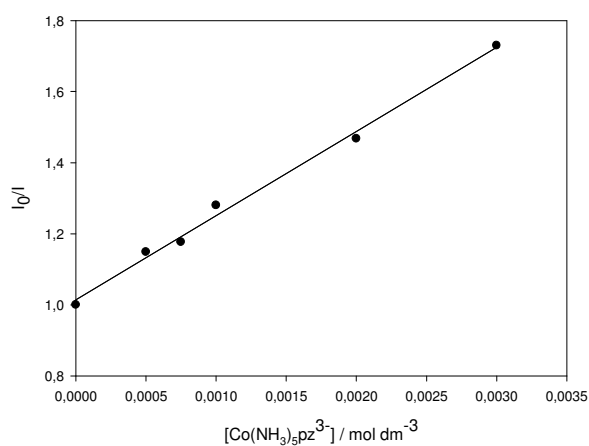


Figura 2.- Representación de I_0/I frente a la concentración de *quencher*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{3+}$, en una disolución de $\alpha\text{-CD}$ ($[\alpha\text{-CD}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) a 298.2 K.

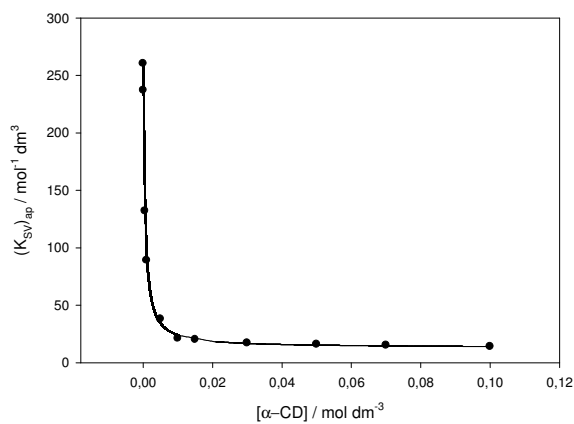


Figura 3.- Representación de las constantes K_{SV} correspondientes al proceso $^*\text{[Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{3+}$ frente a la concentración de $\alpha\text{-CD}$. Los puntos representan los valores experimentales y la línea el mejor ajuste obtenido usando la ecuación 2.

En este caso el complejo de $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ es el único reactivo que interacciona con la ciclodextrina. El complejo de $[Co(NH_3)_5pz]^{3+}$ no lo hace como se comprobó estudiando, en presencia de este receptor, la oxidación del ferrocianuro con dicho complejo de cobalto. Para este proceso no se observaron cambios en la velocidad de esta reacción (ver tabla 2), lo que indica que ninguno de los reactivos interacciona con el receptor, la α -ciclodextrina.

Tabla 2.- Valores de la constante de velocidad observada para la reacción de transferencia electrónica $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Co(NH_3)_5pz]^{3+}$ a diferentes concentraciones de α -CD.

$[\alpha\text{-CD}]/\text{mol dm}^{-3}$	k/s^{-1}
0	0.418
0.025	0.416
0.050	0.419
0.075	0.415
0.1	0.417

La representación de las constantes K_{SV} que aparecen en la figura 2 muestra el típico comportamiento que se puede describir con el Modelo de Pseudofase simple. Eso es consecuencia de dos factores. El primero ya se ha mencionado: sólo uno de

los reactivos interacciona con la ciclodextrina. El segundo hecho que contribuye a que el Modelo de Pseudofase simple sea aplicable proviene del carácter neutro de la ciclodextrina. Eso hace que, a diferencia de lo que ocurría con los receptores considerados en capítulos anteriores, la concentración del *quencher*, en este caso, puede considerarse que es la misma en la disolución que en el receptor. Por esta causa sólo será preciso la consideración de un parámetro de unión ligando-receptor, el que corresponde al complejo de $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$, definida como $(K_{Ru})_{ap}$. Con esta idea en mente la K_{SV} experimental observada puede ajustarse a la ecuación:

$$(K_{SV})_{obs} = \frac{(K_{SV})_w + (K_{SV})_b (K_{Ru})_{app} [\alpha - CD]}{1 + K_{ap} [\alpha - CD]} \quad (2)$$

Los valores de los parámetros obtenidos del ajuste son los siguientes:

$$(K_{SV})_w = 261 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$$

$$(K_{SV})_{CD} = 13 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$$

$$(K_{Ru})_{ap} = 2190 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$$

Es de destacar que, en este caso, las K_{SV} en agua y en ciclodextrina son directamente comparables dado que, como se ha dicho, la concentración de *quencher* es la misma en el seno de la disolución y en el entorno de la ciclodextrina. La comparación de los valores de $(K_{SV})_w$ y $(K_{SV})_{CD}$ obtenidos pone de relieve que la unión a la ciclodextrina protege muy eficazmente el complejo de $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ya que la constante de Stern-Volmer disminuye aproximadamente 20 veces respecto a su valor en agua.

5.3.2. Reacción $^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$

La tabla 3 contiene los valores de K_{SV} obtenidos para la reacción $^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ siguiendo el procedimiento habitual para distintas concentraciones de α -ciclodextrina.

Tabla 3.- Constantes de Stern-Volmer, K_{SV} , para el proceso $^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ para diferentes concentraciones de α -CD.

$10^2 [\alpha\text{-CD}]$ (mol dm ⁻³)	K_{SV} (mol ⁻¹ dm ³)	$10^2 [\alpha\text{-CD}]$ (mol dm ⁻³)	K_{SV} (mol ⁻¹ dm ³)
0	3680	1.000	949
0.050	2069	1.500	924
0.065	1878	2.000	898
0.075	1629	3.000	864
0.100	1275	5.000	815
0.150	1259	7.000	798
0.500	1055	10.000	763

Como en otros casos, se obtienen representaciones de Stern-Volmer lineales (véase la figura 4).

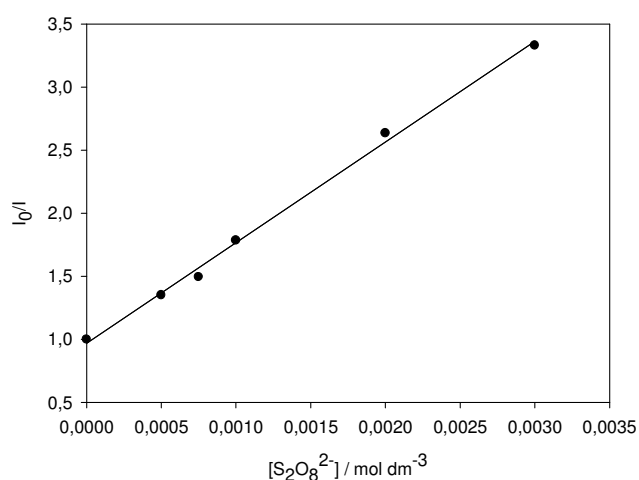


Figura 4.- Representación de I_0/I frente a la concentración de *quencher*, $S_2O_8^{2-}$, en una disolución acuosa de α -CD ($[\alpha\text{-CD}] = 0.07 \text{ mol dm}^{-3}$) a 298.2 K.

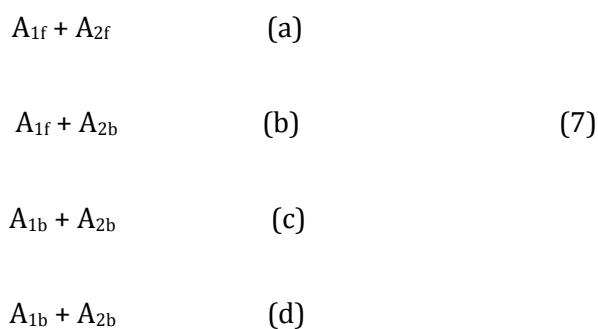
En este caso la interpretación de los datos experimentales no resulta, sin embargo, tan sencilla como en el caso anterior debido a tres factores. El primero de estos factores tiene su origen en el hecho de que tanto el complejo de $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ como el *quencher* interaccionan con el receptor. El segundo caso es consecuencia del anterior: no puede considerarse que la concentración de *quencher* libre sea igual a la total. El tercer factor proviene del hecho de que la concentración de *quencher* es del mismo orden de magnitud, en algunos casos, que las concentraciones del receptor y, por lo tanto, no es posible suponer que la concentración de receptor libre sea igual que la concentración total del mismo.

El hecho de que los dos reactivos interactúen con el receptor implica que, en lugar de los dos caminos de reacción que son significativos en el caso del Modelo de Pseudofase simple, ahora deben tenerse presente cuatro caminos de reacción:



De acuerdo con esto es preciso modificar la ecuación del Modelo de Pseudofase. En este caso, no obstante, puede deducirse una ecuación para la K_{SV} de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Teniendo en cuenta la posibilidad de que tenga lugar la reacción entre dos reactivos ubicados en dos moléculas de ciclodextrina y de que los dos reactivos no estén en el mismo receptor, hay cuatro posibles caminos de reacción:



Las concentraciones de los reactivos en estos caminos de reacción vienen dados por:

$$[A_1]_f = \frac{[A_1]}{1 + K_1 [\alpha - CD]} \quad (a)$$

$$[A_1]_b = \frac{[A_1] K_1 [\alpha - CD]}{1 + K_1 [\alpha - CD]} \quad (b)$$

(8)

$$[A_2]_f = \frac{[A_2]}{1 + K_2 [\alpha - CD]} \quad (c)$$

$$[A_2]_b = \frac{[A_2] K_2 [\alpha - CD]}{1 + K_2 [\alpha - CD]} \quad (d)$$

La ecuación de velocidad para un proceso de este tipo puede escribirse como se indica a continuación:

$$v = \frac{k_f [A_1] [A_2]}{(1 + K_1 [\alpha - CD])(1 + K_2 [\alpha - CD])} + \frac{k_{b2} [A_1] [A_2] K_2 [\alpha - CD]}{(1 + K_1 [\alpha - CD])(1 + K_2 [\alpha - CD])} \quad (9)$$

$$+ \frac{k_{b1} [A_1] [A_2] K_1 [\alpha - CD]}{(1 + K_1 [\alpha - CD])(1 + K_2 [\alpha - CD])} + \frac{k_{b1,2} [A_1] [A_2] K_1 K_2 [\alpha - CD]^2}{(1 + K_1 [\alpha - CD])(1 + K_2 [\alpha - CD])}$$

De tal manera que:

$$k_{obs} = \frac{k_f + k_{b2} K_2 [\alpha - CD] + k_{b1} K_1 [\alpha - CD] + k_{b1,2} K_1 K_2 [\alpha - CD]^2}{(1 + K_1 [\alpha - CD])(1 + K_2 [\alpha - CD])} \quad (10)$$

donde k_{b1} y k_{b2} no han de tener necesariamente el mismo valor. Así, la reacción entre el reactivo A_1 encapsulado en la cavidad de una ciclodextrina con el reactivo A_2 ,

libre, puede ocurrir a una velocidad diferente a de la reacción entre el A₂ encapsulado y el A₁ libre, porque las interacciones de A₁ y A₂ con las pseudofases continua y dispersa son, en general, diferentes.

La ecuación 10 se ha deducido para la constante de velocidad observada. Siguiendo las pautas de un trabajo realizado anteriormente por varios miembros de nuestro grupo de investigación²⁵, esta ecuación se puede modificar de manera que resulta la siguiente expresión para la constante de Stern-Volmer:

$$K_{SV} = \frac{a+b+c}{d} \quad (11)$$

siendo

$$a = (K_{SV})_f$$

$$b = \left((K_{SV})_b^{Ru} (K_{Ru})_{ap} + (K_{SV})_b^{S_2O_8^{2-}} K_{S_2O_8^{2-}} \right) [\alpha - CD]$$

$$c = (K_{SV})_b (K_{Ru})_{ap} K_{S_2O_8^{2-}} [\alpha - CD]^2$$

$$d = \left(1 + (K_{Ru})_{ap} [\alpha - CD] \right) \left(1 + K_{S_2O_8^{2-}} [\alpha - CD] \right)$$

Nótese que en esta ecuación la $[\alpha\text{-CD}]$ representa la concentración de $\alpha\text{-CD}$ libre. Dicha concentración, teniendo en cuenta que la concentración del complejo de rutenio es muy baja, puede aproximarse según la expresión:

$$[\alpha - CD] \approx [\alpha - CD]_{total} - [S_2O_8^{2-}]_{ligado} \quad (12)$$

Es importante también destacar que, en el caso del ión $S_2O_8^{2-}$, se ha eliminado el subíndice de aparente utilizado en el estudio de todos los receptores presentados hasta ahora cuando es el complejo de rutenio el ligando que se une al receptor. Este hecho será aclarado en el último capítulo de esta tesis. La comprobación de esta ecuación exige, por supuesto, la concentración de receptor libre que, como indica la ecuación 12, depende de la concentración de $S_2O_8^{2-}$ ligado a la ciclodextrina. El cálculo de la constante de interacción de esta especie con el receptor debe tener en cuenta el hecho de que, para calcular la K_{SV} , la concentración de *quencher* varía en un determinado rango. Por ello, en este caso, se ha seguido una estrategia diferente que parte de sustituir la ecuación 11 en la ecuación 1, de forma que resulta la siguiente expresión:

$$\frac{I_o}{I} = 1 + \frac{a + b + c}{d} [Q] \quad (13)$$

siendo

$$a = (K_{SV})_f$$

$$b = \left((K_{SV})_b^{Ru} (K_{Ru})_{app} + (K_{SV})_b^{S_2O_8^{2-}} K_{S_2O_8^{2-}} \right) [\alpha - CD]$$

$$c = (K_{SV})_b (K_{Ru})_{app} K_{S_2O_8^{2-}} [\alpha - CD]^2$$

$$d = \left(1 + (K_{Ru})_{app} [\alpha - CD] \right) \left(1 + K_{S_2O_8^{2-}} [\alpha - CD] \right)$$

Por supuesto, es preciso calcular la concentración de receptor libre para cada concentración de $S_2O_8^{2-}$. Este cálculo puede hacerse si uno dispone de la constante de unión del $S_2O_8^{2-}$ a la α -CD. Afortunadamente ese dato se había obtenido en un trabajo previo, en el que se estudió el proceso de transferencia electrónica que tiene lugar entre las especies $*[Ru(NH_3)_5pz]^{2+}$ y $S_2O_8^{2-}$ en presencia de diferentes receptores (ciclodextrinas, micelas catiónicas, ADN, microemulsiones, etc.)²⁶. El valor de la constante de equilibrio $K_{S_2O_8^{2-}}$ obtenido fue de $227M^{-1}$ y ha sido el utilizado en la discusión de nuestros resultados. Una vez calculada la concentración de ciclodextrina libre en cada experiencia ya es posible ajustar los datos experimentales con la ecuación anterior (ecuación 13). Los valores resultantes del ajuste son:

$$(K_{Ru})_{app} = 2360 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$$

$$(K_{SV})_w = 3413 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3 \quad (K_{SV})_b^{Ru} = 677 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$$

$$(K_{SV})_b^{S_2O_8^{2-}} = 1266 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3 \quad (K_{SV})_b = 618 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$$

Hay que mencionar que la constante aparente obtenida de la interacción del complejo de rutenio con la ciclodextrina, $(K_{Ru})_{app}$, tiene un valor próximo al que resultó del estudio del proceso $*[Ru(NH_3)_5]^{2+} + [Co(NH_3)_5pz]^{3+}$ en presencia del mismo tipo de ciclodextrinas ($2190 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$), como era de esperar. Por otro lado, las constantes de Stern-Volmer $(K_{SV})_b^{Ru}$ y $(K_{SV})_b^{S_2O_8^{2-}}$ tienen valores menores que la misma constante para el proceso que tiene lugar en agua, $(K_{SV})_w$. Esto indica que la

interacción de la ciclodextrina con el ion peroxodisulfato y con el complejo de rutenio hace que estas especies sean menos oxidantes y menos oxidables, respectivamente. Este hecho explica, además, que la constante de Stern-Volmer $(K_{SV})_b$ obtenida del ajuste tenga un valor menor que el de las constantes K_{SV} cuando sólo el $S_2O_8^{2-}$ o el $*[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ interacciona con el receptor.

Para tener una idea clara de la calidad del ajuste, en la figura 5 se han representado los valores experimentales de I_0/I frente a los calculados para ese cociente con los parámetros resultantes del ajuste. Se obtiene una recta de pendiente próxima a 1 (0.98) y de ordenada en el origen próxima a 0 (0.21).

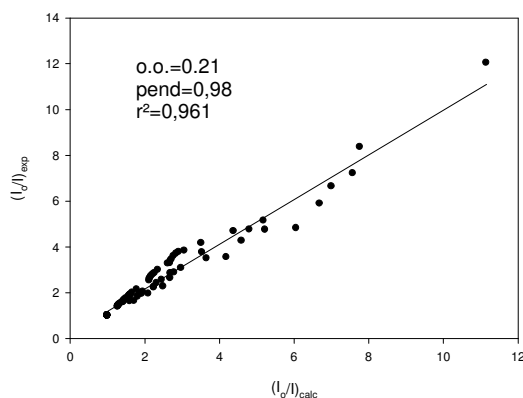


Figura 5.- Representación de los valores de I_0/I experimentales frente los valores de I_0/I calculados, en disoluciones de α -CD a 298.2 K.

Como conclusión de este capítulo podría decirse que una vez más el Modelo de Pseudofase, convenientemente modificado para este caso más complejo, describe al menos formalmente los resultados correspondientes a procesos fotoquímicos.

5.4. Bibliografía

- (1) Villiers, A. C.R. Acad. Sci., Paris, 112, 536, 1891.
- (2) Schardinger, E. Wien. Klin. Wochenschi, 17, 207, 1904.
- (3) Schardinger, F.; Zentraibl. Bakteriolog. Parasitenkd. Infektionskr. Hyg. II, 29, 188, 1911.
- (4) Freudenberg, K.; Plankenhorn, E.; Knauber, H.; Chem. Ind., London, 731, 1947; Justus Liebigs Ann. Chem., 1, 558, 1947.
- (5) French, D.; Levine, M. L.; Pazur, J. H.; Norberg, E., J. Amer. Chem. Soc., 71, 353, 1949.
- (6) Griffiths, D.W.; Bender, M. L.; Adv. Catal., 23, 209, 1973.
- (7) Van Etten, R. L.; Sebastian, J. F.; Clowes, G. A.; Bender, M. L.; J. Amer. Chem. Soc., 89, 3242, 1967.
- (8) Casu, B.; Rava, L.; Ric. Sci., 36, 733, 1966.
- (9) (a) Schlenk, H., Sand, D. M.; J. Am. Chem. Soc., 89, 14, 1967. (b) Wojcik, J. F., Rohrbach, R. P.; J. Phys. Chem., 79, 2251, 1975. (c) Gelb, R. I., Schwartz, L. M., Radeos, M., Laufer, D. A.; J. Phys. Chem., 97, 3349, 1983. (d) Hersey, A., Robinson, B. H.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1., 82, 1271, 1986. (e) Yamashoji, Y., Fujiwara,

- M., Matsushita, T., Tanaka, M.; Chem. Lett., 1029, 1993. (f) Matsui, Y., Ono, M., Tokunaga, S.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 535, 1997.
- (10) Fu, Y, Liu, L., Guo, Q. X.; Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 43, 223, 2002.
- (11) Uekama, K., Hirayama, F., Irie, T.; Chem. Rev., 98, 2045, 1998.
- (12) Breslow, R., Dong, S.D.; Chem. Rev., 98, 1997, 1998, y las referencias ahí citadas.
- (13) Iglesias, E.; J. Am. Chem. Soc., 120, 13057, 1998.
- (14) Cserhádi, T., Forgács, E.; Cyclodextrins in chromatography, Royal Society of Chemistry, 2003, Cambridge, RU.
- (15) Cyclodextrin-containing odour control material for absorbent articles, European Patent Application EP0894502.
- (16) Ramamurthy, V., Eaton, F.; Acc. Chem. Res., 21, 300, 1988.
- (17) Dasarata Reddy, G., Usha, G., Ramanathan, K.V., Ramamurthy, V.; J. Org. Chem., 51, 3085, 1986.
- (18) Yorozu, T., Hoshino, M., Imamura, M.; J. Phys. Chem., 86, 4422, 1982.
- (19) Ramamurthy, V., Eaton, D.F.; Acc. Chem. Res., 21, 300, 1988.
- (20) Bernal, E., Marchena, M., Sánchez, F.; Molecules, 15, 4815, 2010.
- (21) Yorozu, T., Hocino, M., Imamura, M., Shizuka, H.; J. Phys Chem., 86, 4422, 1982.
- (22) Andrade-Dias, C., Lima, S., Teixeira-Dias, J.J.C., Teixeira, J., J. Phys. Chem. B, 112, 15327, 2008.
- (23) Breslow, R., Czarniecki, M.F., Emert, J., Hamaguchi, H; J. Am. Chem. Soc., 102, 762, 1980.
- (24) García-Ruiz, C., Hu, X.S., Ariese, F., Goojier, C.; Talanta, 66, 634, 2005.

- (25) Sánchez, F., Herrera, C. Gómez, Jiménez, R., Pérez, P., López Cornejo, P., Prado-Gotor, R.; P. R. K. M., 29, 4, 289, 2004.
- (26) López Cornejo, P., Pérez, P., García, F., de la Vega, R., Sánchez, F.; J. Am. Chem. Soc., 2000, 124, 5154.

VI – ESTUDIO DE LA REACCIÓN $^[Ru(bpy)_3]^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN
DISOLUCIONES MICELARES*

6.1. Introducción

Algunos sistemas microheterogéneos (disoluciones micelares, microemulsiones y vesículas) constituyen los modelos de biomembranas más asequibles que éstas para realizar un trabajo de investigación.

Este tipo de estructuras son sistemas macroscópicamente homogéneos. Por el contrario, a nivel microscópico son sistemas heterogéneos constituidos por dos fases diferentes, una fase continua y una fase micelar. Esta última está constituida por: una región hidrofóbica formada por cadenas de hidrocarburos y una región altamente polar constituida por las cabezas de los tensioactivos^{1,2,3}.

Las micelas son agregados moleculares que se forman cuando la concentración de un determinado tipo de compuestos, denominados tensioactivos, supera un valor crítico en disolución. Las moléculas de tensioactivos contienen al menos un grupo polar y otro apolar. El grupo polar comunica a la molécula su carácter hidrófilo. Por su parte, el grupo apolar, compuesto por una o varias cadenas hidrocarbonadas, confieren a estas sustancias su carácter hidrófobo⁴. Un esquema ilustrativo de la estructura de un tensioactivo se muestra en la siguiente figura:

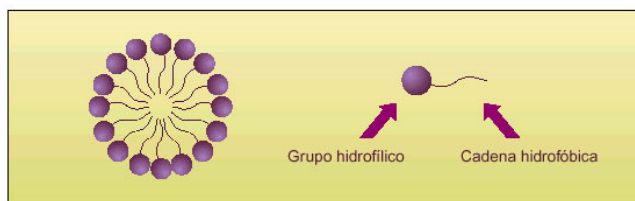


Figura 1 – Estructura de un tensioactivo (cabeza polar – grupo hidrofílico y cadena hidrocarbonada – cadena hidrofóbica).

Una clasificación común de los tensioactivos se basa en la naturaleza del grupo hidrófilo⁵. Así, podemos distinguir entre tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o zwitteriónicos, y no iónicos.

La capacidad de formación de micelas por parte de los tensioactivos viene determinada por el balance hidrófobo-hidrófilo entre la cadena hidrocarbonada y la cabeza polar. En este sentido, la hidrofobicidad de la cola depende de factores tales como el número de átomos de carbono de la cadena, del número de cadenas, grado de saturación de éstas, etc. Del mismo modo, el carácter hidrófilo de la cabeza polar depende de su tamaño, de la presencia y número de cargas netas, y de su composición química. Así, para la formación de agregados micelares es necesaria una cierta longitud de la cadena (normalmente entre ocho y diez carbonos, como mínimo) y una polaridad mínima del grupo de cabeza que viene determinado por el balance anteriormente citado.

La presencia de estos grupos polares y apolares en la molécula de tensioactivo causan una distribución característica de éstas en el seno de una disolución acuosa.

Cuando la concentración de tensioactivo alcanza un determinado valor, correspondiente a la denominada *concentración micelar crítica (CMC)*, se forman los agregados micelares, los cuales se encuentran en equilibrio con los monómeros que se encuentran en la fase continua. Estos agregados están formados por un núcleo micelar no polar, donde están situadas preferentemente las cadenas hidrófobas, y una corteza o superficie micelar constituida, en su mayor parte, por los grupos polares en contacto con el medio acuoso en el cual se encuentran dispersas las micelas^{6,7}.

La forma más simple de representar la estructura micelar es mediante el Modelo de Hartley⁸. Este modelo supone que a pequeñas concentraciones de surfactante, no muy por encima de la *CMC*, las micelas son esféricas con un radio similar a la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante⁹⁻¹¹. En este tipo de micela esférica se distingue una serie de regiones bien diferenciadas como puede verse en la figura 2: el núcleo hidrofóbico, en el que se encuentran las cadenas hidrocarbonadas de los surfactantes; la capa de Stern, que separa el medio micelar hidrófobo del acuoso y que contiene a los grupos de cabeza iónicos, parcialmente neutralizados por una fracción de contraiones, y agua; la capa difusa de Gouy-Chapman, formada por un volumen de la disolución que está perturbado eléctricamente por la presencia de la micela y que contiene al resto de los contraiones que no están asociados a la micela, y por último, la fase acuosa. Este modelo no explica el hecho de que pueda existir contacto entre el agua y las colas hidrocarbonadas de las micelas ni aclara la disposición de dichas colas en el núcleo. Por esta causa han sido propuestos otros modelos alternativos para tratar de aclarar estos puntos.

El modelo de Menger¹² sugiere la posibilidad de que exista un cierto grado de contacto entre el agua y las cadenas hidrocarbonadas. Estas cadenas se encuentran distribuidas en el núcleo de manera aleatoria, de forma que pueden existir huecos entre los que se pueden acomodar moléculas de agua. La figura 2 pretende ilustrar gráficamente este modelo para el caso de una micela de DTAC.

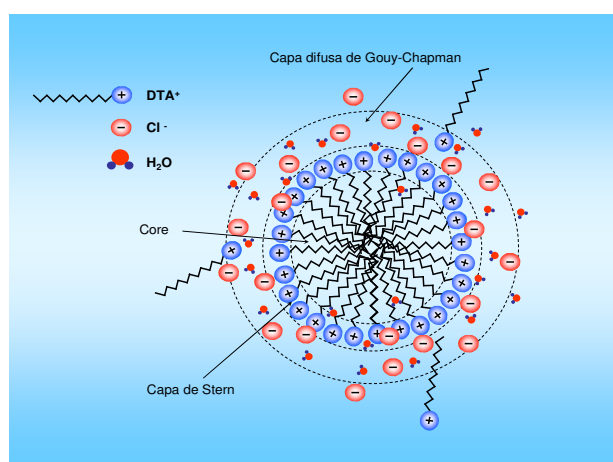


Figura 2 – Representación esquemática de una micela iónica de DTAC.

Otros modelos más recientes, como el Modelo de Fromherz,¹³ suponen un núcleo en el que no existe agua, pero al mismo tiempo proponen una disposición de las colas hidrocarbonadas de forma que existe contacto entre estas y el agua. El Modelo de Dill y Flory¹⁴⁻¹⁶ también aboga por este contacto basándose en teorías estadísticas y en impedimentos estéricos, según lo cual se establece una distribución aleatoria de las cadenas hidrocarbonadas del tensioactivo.

En la figura 2 se ha representado la micela con una forma aproximadamente esférica. Esta forma, como se ha mencionado anteriormente, es la que normalmente

adoptan las micelas a concentraciones no muy superiores a la *CMC*. Sin embargo, un aumento grande en la concentración del tensioactivo, cambios en la temperatura, la adición de aditivos, etc., alteran tanto la forma de la micela como los valores de *CMC*.

Como ya se ha mencionado, en una micela formada por moléculas de tensioactivo iónico se pueden distinguir dos regiones entre el medio micelar y el medio acuoso continuo llamadas capas de Stern y de Gouy-Chapman^{1,17-19} (véase la figura 2). De todas las regiones del medio micelar descrito anteriormente, son las capas de Stern y de Gouy-Chapman las que presentan mayor interés desde el punto de vista de la reactividad inducida por micelas, pues en ellas se producen las interacciones entre la micela y los reactivos de cualquier proceso químico.

La capa de Stern está formada por los grupos iónicos de los tensioactivos, una cierta fracción de contraiones, y moléculas de agua en la zona más próxima a las micelas. Algo más lejos, el balance entre el movimiento térmico de los contraiones y las interacciones electrostáticas de éstos con los grupos de cabeza dan lugar a una capa difusa (capa de Gouy-Chapman), que contiene también los contraiones de los tensioactivos y se extiende hasta el medio acuoso continuo. Además, las capas de Stern y de Gouy-Chapman se caracterizan por ser zonas de propiedades dieléctricas marcadamente diferentes a las del medio acuoso continuo. Concretamente la región interfacial de Stern es una zona en que la permitividad es parecida a la del etanol^{1,17}. Debido a las características estructurales de los sistemas micelares antes indicadas, estos medios actúan dividiendo el medio de reacción en distintas pseudofases, concentrando y diluyendo los reactivos y, por tanto, alterando a veces de forma marcada las velocidades y posiciones de equilibrio de las reacciones químicas. Así

puede entenderse la importancia de las disoluciones micelares como medios de reacción en condiciones de geometría restringida²⁰.

El DTAC es un tensioactivo cuya capacidad de formación de micelas es bien conocida²¹ (véase la figura 3) y ha sido empleado en el estudio de diversos tipos de reacciones en medios microheterogéneos, como se verá más adelante. El número de agregación N para estas micelas oscila entre 32²² y 67²³ dependiendo entre otros factores de la concentración del contraión y de si éste es añadido sólo con el tensioactivo o formando parte de una sal adicional. El número de agregación medio a la concentración micelar crítica (CMC) en ausencia de aditivos, N , medido tiene un valor de 45²⁴. Asimismo, la CMC en esas mismas condiciones se ha calculado a partir de medidas de conductividad, turbidimetría, tensión superficial y dispersión de luz²⁵ encontrándose un valor promedio de 20.3 mM. Otros parámetros tales como el radio interno o el volumen total de la micela se han calculado a partir de medidas de decaimiento de fluorescencia en presencia de quenchers (TRFQ) con valores en torno a 15 Å para el primero y 2.2×10^4 Å³ para el segundo²¹.

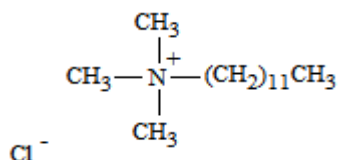


Figura 3 – Estructura química de una micela de DTAC.

Debido, entre otros factores, al buen conocimiento y comportamiento del tensioactivo DTAC, en la bibliografía se encuentran estudios de diversas reacciones en medios micelares formados por dicho tensioactivo. Así, a título de ejemplo, se menciona el estudio de la cinética de *quenching* del pireno por cloruro de hexadecilpiridinio²¹, un proceso que se ha empleado para la caracterización de este tipo de micelas; y, por otro lado, la reacción entre 3-bromo-1-propanol y fenol (así como otros derivados fenólicos) que fue estudiada en estos medios micelares y comparados los resultados con los obtenidos para el mismo proceso en medios homogéneos del tipo metanol-agua²⁶. En este estudio se encontró que este sistema micelar era particularmente eficiente, en términos de reactividad y rendimiento, siendo propuesto por los autores este tensioactivo como candidato ideal para el estudio de reactividad química en medios micelares.

En este capítulo se estudia la reacción de oxidación $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en presencia de micelas de DTAC a distintas concentraciones de tensioactivo y se verá la aplicabilidad del Modelo de Pseudofase en la discusión de los resultados obtenidos.

6.2. Parte Experimental

6.2.1. Material utilizado

El tensioactivo empleado, cloruro de dodeciltrimetilamonio DTAC, y el indicador pireno-1-carboxaldehído (pyCHO) fueron suministrados por Fluka y usados sin

purificación. El intervalo de concentraciones de DTAC fue desde $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$ hasta 0.05 mol dm^{-3} . El límite inferior de dicho intervalo vino determinado por el valor de la concentración micelar crítica (*CMC*) del tensioactivo. Las concentraciones de los demás reactivos utilizados fueron $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ y $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ en el rango $5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Todas las disoluciones fueron desoxigenadas y protegidas de la luz.

6.2.2. Técnicas experimentales

6.2.2.1. Espectroscopía de fluorescencia

Para estas medidas se empleó el equipo Hitachi F2500 de forma idéntica a la indicada en los capítulos anteriores. De igual manera, se mantuvo la longitud de onda de excitación del complejo y demás condiciones experimentales.

6.2.2.2. Determinación de la concentración micelar crítica (*CMC*)

La concentración micelar crítica (*CMC*) de las disoluciones de DTAC se determinó mediante medidas de conductividad. Para reproducir las mismas condiciones experimentales que en las medidas de fluorescencia, las disoluciones de DTAC contenían también $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a la concentración más alta utilizada en las medidas cinéticas.

La conductividad se midió con un conductímetro marca Crison microCM 2201, conectado a un termostato con flujo de agua que mantuvo la temperatura en

298.1±0.1 K. El conductímetro fue calibrado con disoluciones de cloruro de potasio (KCl) en el rango de concentraciones apropiado. El valor de *CMC* se obtuvo mediante el uso del método de Williams²⁷ a partir del punto de inflexión en las gráficas conductividad, κ , vs. concentración de tensioactivo, dando como resultado 2.38×10^{-2} mol dm⁻³.

6.2.2.3. Medidas de Potenciales en la Superficie de Micelas de DTAC

Para obtener los potenciales, ψ , en la superficie de las micelas de DTAC se realizaron una serie de experimentos empleando como molécula sonda el pireno-1-carboxialdehído (PyCHO). Se usó una concentración de PyCHO de 5×10^{-7} mol dm⁻³. Esta molécula es neutra y su grupo hidrofílico favorece su unión a la superficie micelar. Cuando se disuelve en disolución acuosa, el PyCHO muestra una gran luminiscencia con una intensidad máxima (I_f) y una longitud de onda correspondiente a ese máximo (λ_f)²⁸.

La intensidad (I_f) y la posición (λ_f) del máximo del espectro de fluorescencia fueron determinados en micelas de DTAC en todo el rango de concentraciones de tensioactivo desde 2.5×10^{-2} mol dm⁻³ hasta 5×10^{-2} mol dm⁻³.

El fundamento del método para determinar potenciales es la observación de una variación lineal entre λ_f y ψ para algunos sistemas micelares (AOT, SDS y Brij35)²⁹. De esta forma, medidas de λ_f e I_f de disoluciones de PyCHO en sistemas micelares

con distintas concentraciones de tensioactivo, permitió obtener los correspondientes valores de ψ .

6.3. Resultados y Discusión

A primera vista podría pensarse que el comportamiento de la reacción en presencia de micelas sería parecido al observado en el caso de otros receptores politópicos, como el ADN. No obstante, existen ciertas diferencias. La primera de ellas proviene del hecho de que las micelas que van a considerarse tiene carga positiva. Eso implica que, en este caso será el *quencher* $S_2O_8^{2-}$, al contrario que en los sistemas estudiados en los capítulos anteriores, la especie que interacciona principalmente con las micelas. Por otra parte, que sepamos, no se producen efectos de cooperatividad en micelas, aunque se producen efectos que cambian la constante de unión de los ligandos a dichas micelas. Estos efectos están provocados por los cambios que sufre el potencial de la interfase micelar, como consecuencia de la unión de los contraiones del tensioactivo con la micela al variar la concentración de ésta. La influencia que ejerce el potencial en estos receptores, como luego se verá, actúa en sentido contrario que en el caso del ADN. Allí se vió que la constante de unión crecía al aumentar la concentración del polímero. En el caso de las micelas, la condensación de los contraiones produce una menor carga en la superficie micelar que, a su vez, da lugar a una disminución de la constante de unión de $S_2O_8^{2-}$ con este receptor. Esto se traduce en un aumento de la velocidad de reacción al aumentar la concentración de tensioactivo.

Tabla 1: Constantes de Stern-Volmer observadas (K_{SV})_{obs} de la reacción $^*Ru(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en disoluciones de DTAC.

$10^2[DTAC]$ (mol dm ⁻³)	K_{SV} (mol ⁻¹ dm ³)	$10^2[DTAC]$ (mol dm ⁻³)	K_{SV} (mol ⁻¹ dm ³)
2.50	438	4.00	187
2.60	247	4.25	364
2.90	153	4.50	563
3.30	98.4	4.75	697
3.50	88.8	5.00	947
3.80	133		

Entrando en la consideración de los resultados de este capítulo indicaremos que la Tabla 1 contiene las constantes de Stern-Volmer obtenidas en presencia de micelas de DTAC.

Como en casos anteriores, los resultados del *quenching* producen representaciones de Stern-Volmer lineales. Un ejemplo típico de estas representaciones se da en la figura 4.

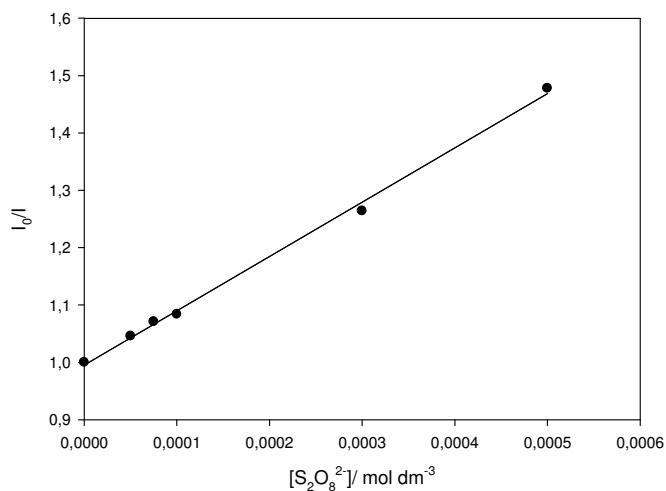


Figura 4 - Representación de I_0/I frente a la concentración de *quencher*, $[S_2O_8^{2-}]$, en micelas de DTAC ($[DTAC]= 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$).

Una representación gráfica de las constantes de Stern-Volmer obtenidas aparece en la figura 5. Puede verse que, tras un descenso inicial de la K_{SV} , se observa un aumento considerable de dicha constante. La disminución inicial sería el comportamiento esperado teniendo en cuenta que el desactivador y el fluoróforo tienen cargas opuestas y que, por tanto, serán separados espacialmente por la micela. Por el contrario, el aumento posterior es contrario a lo esperado ya que dicho comportamiento implica una mayor facilidad para el encuentro de los participantes de la reacción.

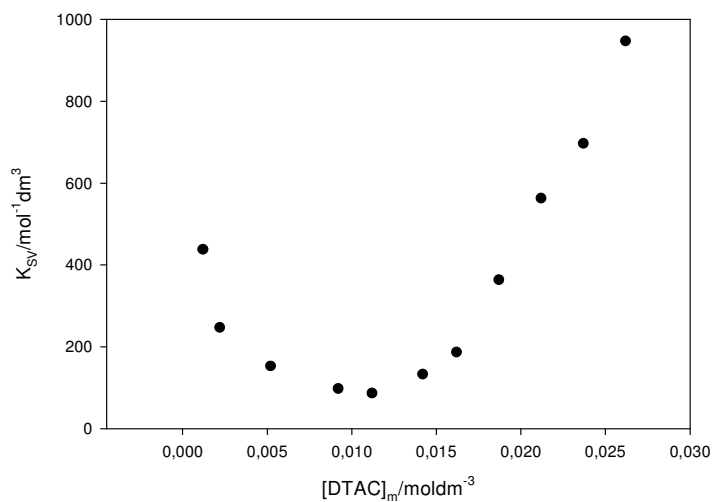


Figura 5 - Representación de $K_{SV}/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$ frente a la concentración de DTAC micelizado, $[\text{DTAC}]_m$

Para investigar esta cuestión partiremos de una expresión similar a la ecuación 1 del capítulo IV, donde se trató el ADN como medio de reacción:

$$(K_{SV})_{obs} = \frac{(K_{SV})_w + (K_{SV})_m (K_{Ru})_{app} K_{S_2O_8^{2-}} [DTAC]}{(1 + K_{S_2O_8^{2-}} [DTAC]) (1 + (K_{Ru})_{app} [DTAC])} \quad (1)$$

donde la concentración de DTAC corresponde a la concentración micelizada de tensioactivo, es decir, la concentración total menos el valor correspondiente a la CMC.

Dada las características de reactivos y receptor (micela catiónica), cabe esperar que la constante de unión del $*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ con la micela de DTAC sea pequeña, por lo

que el término que la contiene puede eliminarse del denominador de la ecuación 1.

En consecuencia resulta la expresión siguiente:

$$(K_{SV})_{obs} = \frac{(K_{SV})_w + (K_{SV})_m (K_{Ru})_{app} K_{S_2O_8^{2-}} [DTAC]}{1 + K_{S_2O_8^{2-}} [DTAC]} \quad (2)$$

La ecuación anterior, por tanto, se reduce a:

$$(K_{SV})_{obs} = \frac{a + b[DTAC]}{1 + c[DTAC]} \quad (3)$$

es decir, la ecuación se reduce a la del Modelo de Pseudofase simple pero con un significado diferente de los parámetros, donde:

$$a = (K_{SV})_w \quad b = (K_{SV})_m (K_{Ru})_{app} K_{S_2O_8^{2-}} \quad c = K_{S_2O_8^{2-}}$$

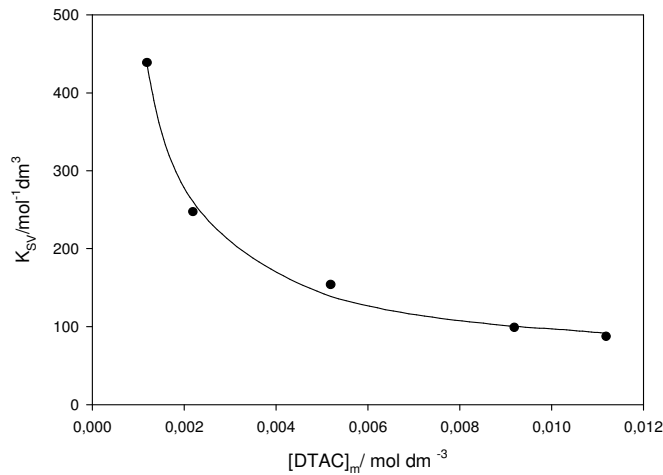


Figura 6 – Representación de la constante de Stern-Volmer, K_{SV} , frente a la concentración de tensioactivo micelizado en el rango de concentraciones en el cual el potencial superficial es constante.

La ecuación 3 ajusta bien los datos experimentales correspondientes al intervalo de concentraciones en el que el potencial permanece constante, es decir, desde 2.5×10^{-2} hasta 3.5×10^{-2} mol dm^{-3} , como puede verse en la figura 6, con los siguientes valores de los parámetros ajustables $a=2396 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$, $b=1.6 \times 10^5 \text{ mol}^{-3}\text{dm}^9$ y $c=4200 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que tanto la constante de unión del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ como la del $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, por muy pequeña que sea, dependerán del potencial en la superficie micelar. Esta dependencia del potencial puede expresarse, como se explica en el caso de disoluciones de ADN (véase capítulo 4 de esta tesis), a partir de la componente electrostática de la energía libre de interacción:

$$K = K_0 e^{-\Delta G_{elec} / RT} \quad (4)$$

$$\Delta G_{elec} = -zF\psi \alpha \quad (5)$$

donde ψ representa el potencial *verdadero* en la superficie de la micela, esto es, no obtenido a partir de una sonda. No obstante, no disponemos de los valores absolutos de ψ , sino de los valores determinados a partir de una sonda. Este hecho se incorpora en el parámetro α que se ha introducido en la ecuación 5, el cual da cuenta de las diferentes posiciones en las que se encuentra la sonda y el reactivo ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Teniendo en cuenta que los reactivos tienen la misma carga y signos opuestos, las contribuciones electrostáticas desaparecerán en el numerador de la ecuación 2. En consecuencia, resulta la siguiente expresión:

$$(K_{SV})_{obs} = \frac{(K_{SV})_w + (K_{SV})_m K_0^{Ru} K_0^{S_2O_8^{2-}} [M]}{1 + K_0^{S_2O_8^{2-}} e^{\frac{-zF\Psi\alpha}{RT}} [M]} \quad (6)$$

donde las constantes K_0^i ($i= Ru$ o $S_2O_8^{2-}$) representa la constante de interacción no electrostática de cada una de las especies con la superficie de la micela.

Tabla 2.- Potencial de superficie, Ψ , en disoluciones de DTAC a distintas concentraciones del tensioactivo DTAC.

10²[DTAC]	Ψ	10²[DTAC]	Ψ
(mol dm⁻³)	mV	(mol dm⁻³)	mV
2.50	126	4.00	118
2.60	126	4.25	84
2.90	126	4.50	69
3.30	126	4.75	52
3.50	125	5.00	33
3.80	123		

Si se observa la Tabla 2, en la que aparecen los potenciales en la superficie de la micela determinados como se ha indicado en la sección experimental de este

capítulo, a partir del uso de la sonda pirenaldehído, puede verse que el potencial permanece constante en el rango de concentraciones $(2.5-3.5) \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, por tanto, la constante de unión del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ puede considerarse que no varía en dicho intervalo.

Tabla 3 - Valores de $K^{S_2O_8^{2-}}$ obtenidos a partir del ajuste usando la ecuación 3

en disoluciones de DTAC.

$10^2[\text{DTAC}]$ (mol dm^{-3})	$K^{S_2O_8^{2-}}$ ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$)	$10^2[\text{DTAC}]$ (mol dm^{-3})	$K^{S_2O_8^{2-}}$ ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$)
2.50	4202	4.00	729
2.60	4151	4.25	298
2.90	4192	4.50	154
3.30	4199	4.75	103
3.50	4120	5.00	58
3.80	1198		

Con objeto de comprobar que el aumento de la K_{SV} observada a partir de una concentración de micela de $3.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (véase Tabla 1) es debido a los

cambios de potencial se ha procedido de la manera siguiente: con los parámetros a y b obtenidos en el ajuste anterior y con los valores experimentales de la constante de Stern Volmer, para concentraciones de tensioactivo mayores que $3.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, se ha calculado el parámetro c , es decir, se han calculado los valores de los parámetros de la constante de unión del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a la superficie micelar en la región de potenciales variables. Esos valores aparecen en la Tabla 3.

Puede verse que al menos cualitativamente, los valores de la tabla están en línea con lo que cabría esperar: varían en la zona en que se produce el cambio en el potencial. Además, cualitativamente al menos, esas variaciones son correctas porque la constante de unión del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ disminuye al crecer la concentración de tensioactivo, esto es, a medida que ψ se hace menos positivo. La comprobación cuantitativa de nuestra hipótesis puede hacerse siguiendo el razonamiento del capítulo 4. Allí, como se recordará, se consideraron dos contribuciones a la constante de unión, una electrostática y otra no electrostática. Suponiendo, como se hizo allí, que la componente no electrostática es constante y que la electrostática depende del potencial, puede escribirse de nuevo que:

$$\ln K^{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = \ln K_0^{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} - \frac{zF \alpha \psi}{RT} \quad (7)$$

En esta ecuación, naturalmente, ψ representa el potencial promedio en la posición media ocupada por el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, cerca de la micela. Los datos de ψ que aparecen en la Tabla 3, sin embargo, han sido determinados con una sonda de pirenaldehído que no necesariamente ocupa la misma posición del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Es decir, los valores de ψ que aparecen en la tabla no son necesariamente los mismos que los que deben

aparecer en la ecuación anterior. Para poder utilizar los valores de ψ de la tabla se ha introducido, como se indicó anteriormente, el parámetro α en dicha ecuación.

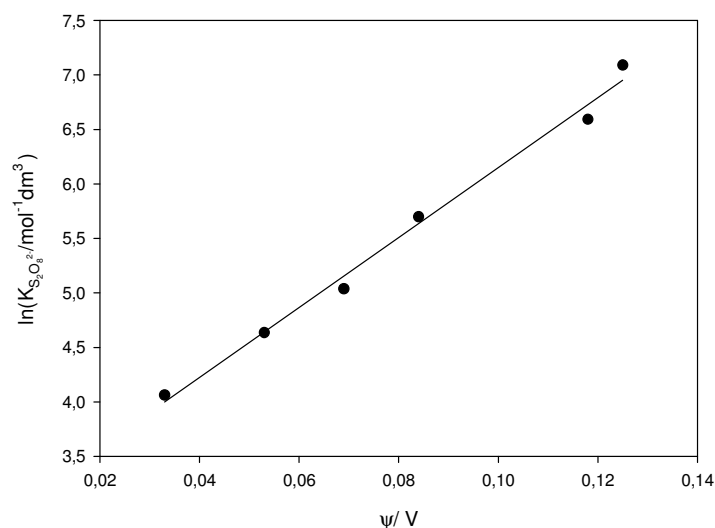


Figura 7 - Representación de $\ln (K_{s_2O_8^{2-}} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3)$ frente al potencial micelar,

ψ (v), en disoluciones de DTAC.

De acuerdo con la ecuación 7, admitiendo que $K_0^{s_2O_8^{2-}}$ es constante, la representación de $\ln K_{s_2O_8^{2-}}$ (Tabla 3) frente a ψ (Tabla 2) debe ser una línea recta de pendiente $\alpha z F / RT$. La figura 7 muestra la representación gráfica a la que acabamos de aludir que, efectivamente es lineal.

La pendiente de la representación de esta gráfica vale $31,90 \text{ V}^{-1}$ y la ordenada en el origen 3,0 ($r^2 = 0,991$). A partir del valor de la pendiente se puede obtener el correspondiente al parámetro α , que como decíamos anteriormente, da cuenta de las

diferentes posiciones de la sonda y del reactivo. El valor obtenido es 0.41. Un valor de este parámetro lejano de la unidad da cuenta de que la localización de la sonda, utilizada en la medida del potencial, y del reactivo $S_2O_8^{2-}$ son diferentes. Este resultado es lógico si tenemos en cuenta la propia naturaleza de una y otra especie.

De la ordenada en el origen de la figura 7 se puede obtener el valor de la constante de interacción no electrostática del $S_2O_8^{2-}$ con la micela de DTAC. Se ha obtenido un valor de $20 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Este valor, con independencia de que podría contener errores, indica que la interacción entre el reactivo y la micela tiene lugar principalmente mediante interacciones electrostáticas debido a las cargas de ambas especies, como cabía esperar. Además, este resultado confirma que la localización de la sonda es diferente de la que tiene el peroxodisulfato en el medio micelar y, en consecuencia, el valor del parámetro α que aparece en la ecuación 7, que da cuenta de este hecho, sea diferente de la unidad.

6.4. Conclusiones

Se ha demostrado, una vez más, que el Modelo de Pseudofase describe adecuadamente, al menos formalmente, la reactividad en condiciones de geometría restringida, en este caso en un medio micelar, cuando intervienen especies excitadas. Por supuesto, y como se ha demostrado en los diferentes capítulos de esta tesis, para que el modelo funcione hay que incorporarle las características propias de cada medio utilizado.

6.5. Bibliografía

- (1) Fendler, J.H.; Membrane Mimetic Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- (2) Tanford, C.; The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, Wiley, New York, 1980.
- (3) Fendler, J.H., Fendler, E.J.; Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems, Academic Press, New York, 1967.
- (4) McBain, J.W., Cornish, E.C.V., Bowden, R.C., Trans. Chem. Soc., 101, 2042, 1912.
- (5) Porter, M.R.; Handbook of Surfactants; 2ª Edición, Blackie Academic and Professional, London, 1994.
- (6) García Rio, L., Estudios sobre la Reactividad de Nitrocompuestos en Agua, disolventes Orgánicos y Medios Microheterogéneos, Tesis Doctoral, Santiago de Compostela, Septiembre, 1993.
- (7) Adam, N.K., J. Phys. Chem., 29, 98, 1925.
- (8) Hartley, G.S.; Quart. Rev., 2, 152, 1948.
- (9) Missel, P., Mazer, N., Benedek, G., Young, C., Carey, M.; J. Phys. Chem., 84, 1044, 1980.
- (10) Corti, M., De Giorgio, V.; J. Phys. Chem., 85, 711, 1981.
- (11) Dorshow, R., Briggs, J.; J. Phys. Chem., 86, 2338, 1982.
- (12) Menger, F.M.; Acc. Chem. Res., 12, 111, 1979.
- (13) Formherz, P.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85, 891, 1981.
- (14) Dill, K.A., Flory, P.J.; Proc. Natl. Acad. Sci. (USA), 77, 3115, 1980.
- (15) Dill, K.A., Flory, P.J.; Proc. Natl. Acad. Sci. (USA), 78, 676, 1981.

- (16) Dill, K.A.; *Surfactants in Solution*, Ed. Mittal, K.L., Lindman, B., Plenum Press, New York, 2, 1984.
- (17) (a) De Giorgio, V., Corti, M.; *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1985. (b) Fendler, J.H.; *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1972. (c) Lindman, B., Wennerstorm, H.; *Top. Curr. Chem.*, 65, 45, 1980. (d) Muller, N.; *Acc. Chem. Res.*, 23, 23, 1990.
- (18) Gruen, D.W.R.; *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 70, 6, 1985.
- (19) Stigter, D.; *J. Chem. Phys.*, 68, 3603, 1964.
- (20) (a) Chaimovich, H., Alexio, F.M., Cuccovia, I.M., Zanette, D., Quina, F.H.; *Solution Behaviour of Surfactants: Theoretical and Applied Aspects*, 2, Ed. Mittal, K.L., Fendler, M.J., Plenum Press, New York, 1982. (b) Bunton, C.A., Savelli; *Adv. Phys. Org. Microheterogeneous Systems*, Gratzel, M., Kalaynasundaram, K., Ed. Marcel Dekker, New York, 1991.
- (21) Barney L., Bales, R.Z.; *J. Phys. Chem. B*, 1926, 106, 2002.
- (22) Berr, S., Jones, R.R.M., Johnson, J.S. Jr.; *J. Phys. Chem.*, 5611, 96, 1992.
- (23) Hayter, J.B., Penfold, J.; *Colloid Polym. Sci.*, 1022, 261, 1983.
- (24) Roelants, E., De Schryver, F. C.; *Langmuir*, 209, 3, 1987.
- (25) (a) Mukerjee, P., Mysels, K.J.; *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, National Bureau of Standards: 1971. (b) Emerson, M.F., Holtzer, A.J.; *Phys. Chem.*, 1898, 71, 1967.
- (27) Williams, R. J., Phillips, J. N., Mysels, K. J.; *Trans. Faraday Soc.*, 51, 728, 1955.
- (28) Grand, D., Dokutchayev, A.; *J. Phys. Chem. B*, 101, 3181, 1997.

(29) Kalyanasundaram, K., Thomas, J. K.; *J. Phys. Chem.*, 81, 2176, 1977.

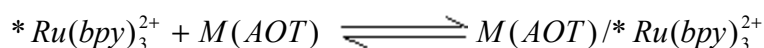
VII -OBTENCIÓN DE LAS VERDADERAS CONSTANTES

DE INTERACCIÓN

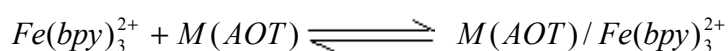
7.1. Introducción

En este capítulo se pretende justificar una situación, en cierto sentido desconcertante, observada en trabajos anteriores y que, de hecho, provocó el estudio que se ha desarrollado en esta tesis.

Como se ha indicado en la introducción general de este trabajo, la aplicación de las ecuaciones del Modelo de Pseudofase requiere que las formas libre y ligada del reactivo con el receptor estén en equilibrio, y que ese equilibrio no se perturbe por la reacción. Esta segunda cuestión es difícil de mantener en el caso de las reacciones fotoquímicas. Sin embargo, de acuerdo con nuestros estudios previos,¹ el Modelo parece funcionar cuando se aplica a este tipo de procesos. Más aún, la constante de equilibrio:



es, aparentemente, la misma que la del equilibrio:



Los procesos de entrada y salida de un reactivo en un receptor del tipo ADN, micelas, dendrímeros, etc., puede acoplarse con las cinéticas de los procesos fotoquímicos que tengan lugar en dichos medios. Como ya se ha indicado en la introducción general de este trabajo (Capítulo I), cuando estas constantes de

entrada y salida son más pequeñas que la correspondiente al decaimiento de la especie excitada el Modelo de Pseudofase, a priori, no puede aplicarse para explicar el comportamiento cinético obtenido en dicha reacción fotoquímica.

Según Kumar y colaboradores² el $*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ sufre un proceso de intercambio lento en presencia de ADN. En este caso y cuando el *quencher* no interacciona con el receptor, como vimos en el capítulo 1, es posible escribir la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} I_o &= (I_{of} + I_{ob}) = I + I_f (K_{SV})_f [Q] + I_b (K_{SV})_b [Q] = \\ &= I + a_f (I_{abs})_f (K_{SV})_f [Q] + a_b (I_{abs})_b (K_{SV})_b [Q] \end{aligned} \quad (1)$$

donde:

$$I = I_f + I_b \quad (2)$$

El significado de cada uno de los parámetros que aparecen en las ecuaciones 1 y 2 se dieron en dicho capítulo.

Los parámetros a_b y a_f vienen dados por las expresiones:

$$a_f = \frac{k_{of}}{k_{of} + k_{qf}} [Q] \quad (3)$$

$$a_b = \frac{k_{ob}}{k_{ob} + k_{qb}} [Q] \quad (4)$$

donde las distintas constantes de velocidad que aparecen corresponden a los procesos de *quenching* de la especie excitada mediante procesos espontáneos radiativos (k_{oi}) y de *quenching* (k_{qi}).

Las constantes aparentes que han ido surgiendo en la discusión de los diferentes medios estudiados en esta tesis están relacionados con la verdadera constante de interacción de la especie $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ con los distintos receptores utilizados a través de estos parámetros a_b y a_f .

Con el fin de simplificar el tratamiento, las ecuaciones 3 y 4 se obtuvieron partiendo de dos aproximaciones:

a) Que $[Q_b] = [Q_f]$

b) Que la especie excitada regresa al estado fundamental sólo mediante procesos radiativos.

La primera aproximación puede mantenerse teniendo en cuenta el carácter lento del intercambio de la especie excitada, pero la segunda aproximación no se cumple ya que el rendimiento cuántico de la especie $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ es menor que la unidad.³

Si el proceso de decaimiento no sólo ocurre mediante procesos radiativos, las ecuaciones 3 y 4 deben re-escribirse de la siguiente forma:

$$a_f = \frac{k_{of}}{k_{of} + k_{nf} + k_{qf} [Q]} \quad (5)$$

$$a_b = \frac{k_{ob}}{k_{ob} + k_{nb} + k_{qb} [Q]} \quad (6)$$

donde los subíndices f y b siguen correspondiendo a las especies libre y enlazada. k_o y k_n representan las constantes de velocidad correspondientes a los decaimientos que tienen lugar mediante procesos radiativos y no radiativos, respectivamente, y k_q la constante de *quenching* de la especie excitada mediante la acción de un *quencher* Q.

Aunque las expresiones de a_b y a_f son ahora diferentes, la relación que existe entre las constantes *binding* aparente (K_{ap}) y verdadera (K) sigue siendo la misma, es decir⁴:

$$K_{ap} = K \frac{a_b}{a_f} \quad (7)$$

Por lo que, conocidas a_b y a_f , podemos obtener las verdaderas constantes de interacción del $[*Ru(bpy)_3]^{2+}$ con los diferentes receptores estudiados.

Los parámetros a_b y a_f pueden obtenerse a partir de valores de rendimientos cuánticos, en presencia y ausencia de *quencher*, y de los tiempos de vida en ausencia del mismo a partir de las ecuaciones 5 y 6 y haciendo uso de las siguientes expresiones:⁵

$$k_{of} = \frac{a_{of}}{\tau_{of}}; \quad k_{nf} = k_{of} \frac{1 - a_{of}}{a_{of}}; \quad k_{qf} = \frac{k_{of}}{[Q]} \left(\frac{1}{a_{qf}} - \frac{1}{a_{of}} \right) \quad (8)$$

$$k_{ob} = \frac{a_{ob}}{\tau_{ob}}; \quad k_{nb} = k_{ob} \frac{1 - a_{ob}}{a_{ob}}; \quad k_{qb} = \frac{k_{ob}}{[Q]} \left(\frac{1}{a_{qb}} - \frac{1}{a_{ob}} \right) \quad (9)$$

donde a_{of} , a_{ob} , a_{qf} y a_{qb} simbolizan los rendimientos cuánticos del compuesto fluorescente libre (f) y enlazado (b) en ausencia (o) o presencia (q) de *quencher*. τ_{of} y τ_{ob} representan los tiempos de vida de dicha especie fluorescente libre y enlazada, respectivamente, en ausencia de *quencher*.

7.2. Parte Experimental

7.2.1. Medidas de tiempos de vida

Los tiempos de vida del estado excitado del complejo de rutenio, $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$, se midieron en un espectrofotómetro Edinburg Analytical Instruments FL-900 haciendo uso de la técnica *time correlated single-photon counting*. Los decaimientos, obtenidos alcanzando en el pico 10^4 cuentas, se analizaron con un proceso de deconvolución iterativo basado en el algoritmo de Marquardt.⁶ La calidad del ajuste se midió a través del valor del parámetro estadístico χ^2 ($\chi^2 = \sum |F_i - f_i|^2$, siendo F_i el valor del dato i -ésimo y f_i el valor obtenido del ajuste) y de la forma de las funciones de los residuales.

Las disoluciones contenían una concentración del complejo $Ru(bpy)_3^{2+}$ de 5×10^{-6} mol dm^{-3} y distintas concentraciones de los diferentes receptores estudiados. Las medidas se realizaron a unas longitudes de onda de excitación y de emisión de 452 y 600 nm, respectivamente. Todas las disoluciones se prepararon con agua ultrapura (agua de MiliQ). Todas las disoluciones fueron desoxigenadas con argón y protegidas de la luz.

7.2.2. Medidas de índices de refracción

La medida de los índices de refracción de los distintos medios utilizados se llevó a cabo haciendo uso de un refractómetro. La temperatura a la cual se realizaron las medidas se mantuvo constante a 298.1 ± 0.1 K. Para ello se adaptó un baño de agua termostatzada al aparato de medida.

7.2.3. Medidas de rendimientos cuánticos

Los rendimientos cuánticos se obtuvieron haciendo uso de un método que consiste en la comparación de las áreas de los espectros de fluorescencia de una sustancia estándar y el del complejo cuyo rendimiento cuántico se quiere determinar, el complejo de rutenio en nuestro caso. Como sustancia estándar se empleó la rodamina 6G que en etanol puro presenta un valor de rendimiento cuántico de 0.95.⁷ Los espectros de la especie fluorescente y de la especie usada como estándar se obtuvieron en las mismas condiciones de longitud de onda de excitación, de intervalo de emisión, y de apertura de las rendijas.

El rendimiento cuántico del complejo de rutenio se calculó haciendo uso de la expresión:⁸

$$a_{Ru} = a_{Rod} \frac{A_{Rod} F_{Ru} \eta_{Rod}^2}{A_{Ru} F_{Rod} \eta_{Ru}^2} \quad (10)$$

donde A_i representa el valor de absorbancia de las especies de rutenio (A_{Ru}) y de rodamina 6G (A_{Rod}) a la longitud de onda de excitación de 452 nm, F_i el área integrada de las bandas de emisión del rutenio (F_{Ru}) y de la rodamina (F_{Rod}) y η_i el índice de refracción de la disolución que contiene el complejo de rutenio (η_{Ru}) y de la que contiene la especie estándar rodamina (η_{Rod}).

La concentración de rodamina 6G utilizada fue de 5.7×10^{-7} mol dm^{-3} y la de rutenio $Ru(bpy)_3^{2+}$ de 5×10^{-6} mol dm^{-3} . Todas las medidas se realizaron a una temperatura constante de 298K.

7.3. Resultados

Los tiempos de vida obtenidos para el complejo de rutenio $Ru(bpy)_3^{2+}$ en presencia de los distintos receptores estudiados, siempre en ausencia de *quencher*, están recogidos en la Tabla 1.

Como se ha mostrado en los capítulos anteriores, el complejo de rutenio interacciona con la mayoría de los receptores estudiados, es decir, el complejo de rutenio se encuentra en dos estados diferentes (libre y enlazado). Debido a esto, y teniendo en cuenta el intercambio lento que parece que tiene lugar entre estos dos posibles estados del rutenio,² cabría esperar encontrar decaimientos biexponenciales de la especie de rutenio excitada en los distintos medios.⁹ Pese a lo esperado, los decaimientos obtenidos se ajustaron bien haciendo uso de funciones monoexponenciales, como si no existiese interacción entre el complejo de rutenio y

los receptores. El hecho de que una función monoexponencial ajuste bien los decaimientos obtenidos proviene del hecho de que los tiempos de vida de los estados libre y enlazado del complejo de rutenio son muy parecidos (del mismo orden de magnitud). Por consiguiente, se ha obtenido valores de tiempo de vida promedio del complejo de rutenio para cada uno de los receptores estudiados. A partir de estos valores promedios, midiéndolos a distintas concentraciones de receptor, se pueden obtener los valores de tiempo de vida de las especies de rutenio libre y enlazado ajustándolos a una ecuación del tipo:¹⁰

$$\langle \tau_o \rangle = \frac{\tau_{of} + \tau_{ob} h[R]}{1 + h[R]} \quad (11)$$

donde τ_{of} y τ_{ob} son los tiempos de vida de la especie de rutenio libre y enlazada, respectivamente, en ausencia de *quencher*. h es un parámetro ajustable y $[R]$ la concentración del receptor utilizado en cada caso.

En la tabla 2 se recogen los valores de tiempos de vida τ_{of} y τ_{ob} obtenidos para cada uno de los medios estudiados haciendo uso de la ecuación 11.

Tabla 1 - Tiempos de vida del complejo Ru(bpy)₃²⁺ en ausencia de *quencher* y presencia de diferentes receptores.

Dendrímero SB 4.5G		ADN	
10 ⁷ [Dendrímero]/mol dm ⁻³	τ _o / ns (χ ²)	10 ⁵ [ADN]/mol dm ⁻³	τ _o / ns (χ ²)
0	604 (0.998)	2.5	615 (1.014)
1.8	604 (1.012)	4.0	622 (0.996)
3.6	605 (1.015)	5.0	634 (1.019)
4.5	606 (1.004)	10	672 (1.002)
6	610 (1.008)	25	743 (1.021)
9	612 (1.012)	50	766 (1.001)
30	631 (0.999)	100	791 (0.995)
80	640 (1.018)	175	808 (1.002)
200	650 (1.007)	250	819 (1.006)
360	667 (0.997)	α-Ciclodextrina	
700	682 (0.999)	10 ⁴ [α-CD]/mol dm ⁻³	τ _o / ns (χ ²)
950	692 (1.010)	0.01	604 (1.015)
1500	699 (1.022)	0.1	600 (0.995)
2000	702 (0.999)	5.0	585 (1.002)

Micelas DTAC		6.5	582 (1.006)
$10^2[\text{DTAC}]/\text{mol dm}^{-3}$	$\tau_0 / \text{ns } (\chi^2)$	7.5	580 (0.998)
2.50	607 (1.008)	10	577 (1.004)
2.60	610 (0.996)	15	576 (1.010)
2.90	614 (1.006)	30	570 (1.022)
3.30	615 (1.010)	50	568 (0.995)
3.50	616 (0.997)	75	564 (0.999)
3.80	617 (0.996)	100	566 (1.004)
4.00	618 (0.999)	150	565 (0.998)
4.25	619 (1.006)	200	565 (1.011)
4.50	621 (1.004)	300	569 (1.010)
4.75	622 (1.022)	500	564 (0.999)
5.00	623 (1.012)	700	563 (0.996)
		1000	565 (0.999)

Tabla 2- Tiempos de vida τ_{of} y τ_{ob} del complejo $Ru(bpy)_3^{2+}$ obtenidas a partir del uso de la ecuación 11.

τ_{of} / ns	τ_{ob} / ns
Dendrímero SB 4.5G	
604	711
ADN	
604	834
Micelas DTAC	
604	638
α-Ciclodextrina	
604	565

Tabla 3 - Valores de índices de refracción (n) y rendimientos cuánticos (a) a distintas concentraciones de receptor y de *quencher*.

[Receptor]/mol dm ⁻³	[S ₂ O ₈ ²⁻] / mol dm ⁻³	n	a
Dendrímero SB 4.5G			
0	0	1.3322	0.045
	3x10 ⁻³	1.3324	0.0030
1.8x10 ⁻⁷	0	1.3326	0.048
	3x10 ⁻³	1.3324	0.0037
2x10 ⁻⁴	0	1,3332	0.058
	3x10 ⁻³	1.3334	0.0041
ADN			
2.5x10 ⁻⁵	0	1.3325	0.045
	3x10 ⁻³	1.3322	0.0021
2.5x10 ⁻³	0	1.3325	0.045
	3x10 ⁻³	1.3325	0.0031

Micelas DTAC			
2.5x10 ⁻²	0	1.3324	0.047
	3x10 ⁻³	1.3326	0.0023
5.0x10 ⁻²	0	1.3336	0.045
	3x10 ⁻³	1.3337	0.0036
α-Ciclodextrina			
5x10 ⁻⁵	0	1.3324	0.049
	3x10 ⁻³	1.3326	0.0034
1x10 ⁻¹	0	1.3450	0.035
	3x10 ⁻³	1.3452	0.0041

La tabla 3 recoge los valores de rendimientos cuánticos del complejo de rutenio obtenidos en presencia de diferentes receptores, en presencia y ausencia del *quencher* S₂O₈²⁻.

7. 4. Discusión

Los valores que resultan de las distintas constantes de velocidad k_o , k_n y k_q para los distintos receptores aparecen recogidos en la Tabla 4. Conocidas estas constantes se pueden conocer los valores de los coeficientes a_b y a_f y, en consecuencia, la relación a_b/a_f obtenida para los distintos receptores a las concentraciones más baja y más alta utilizadas durante el transcurso en este trabajo y en ausencia y presencia de *quencher* (teniendo en cuenta que las constantes de Stern-Volmer se han obtenido realizando estudios a distintas concentraciones de $S_2O_8^{2-}$, el cálculo de los parámetros a_b y a_f se ha llevado a cabo a la concentración más alta de *quencher* utilizada, es decir, a $[S_2O_8^{2-}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). La tabla 5 recoge los valores de la relación a_b/a_f en las diferentes condiciones mencionadas anteriormente.

Tabla 4 - Valores de las constantes de velocidad k_{oi} , k_{ni} y k_{qi} ($i=f$ o b) en presencia de los distintos receptores estudiados.

[Receptor]/ mol dm^{-3}	$k_{of}/$ s^{-1}	$k_{nf}/$ s^{-1}	$k_{qt}/$ $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{ob}/$ s^{-1}	$k_{nb}/$ s^{-1}	$k_{qb}/$ $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
Dendrímero SB 4.5G						
1.8×10^{-7}	7.4×10^4	1.6×10^6	1.6×10^{10}	5.4×10^4	1.1×10^6	1.1×10^{10}
2.0×10^{-4}	7.4×10^4	1.6×10^6	1.6×10^{10}	5.4×10^4	1.1×10^6	1.1×10^{10}

ADN						
2.5×10^{-5}	7.4×10^4	1.6×10^6	1.6×10^{10}	6.8×10^4	1.3×10^6	1.2×10^{10}
2.5×10^{-3}	7.4×10^4	1.6×10^6	1.6×10^{10}	8.2×10^4	1.3×10^6	1.2×10^{10}
Micelas DTAC						
2.5×10^{-2}	7.4×10^4	1.6×10^6	1.6×10^{10}	6.7×10^4	1.3×10^6	1.3×10^{10}
5.0×10^{-2}	7.4×10^4	1.6×10^6	1.6×10^{10}	6.8×10^4	1.3×10^6	1.3×10^{10}
α-Ciclodextrina						
5.0×10^{-5}	7.4×10^4	1.6×10^6	1.6×10^{10}	6.9×10^4	1.3×10^6	1.1×10^{10}
1.0×10^{-1}	7.4×10^4	1.6×10^6	1.6×10^{10}	5.0×10^4	1.4×10^6	1.1×10^9

Tabla 5- Valores de los parámetros a_b y a_f en presencia de los distintos receptores estudiados obtenidos a partir de las ecuaciones 5,6,8 y 9.

[Receptor]/mol dm⁻³	a_b	a_f	a_b/a_f
Dendrímero SB 4.5G			
1.8×10^{-7}	3.7×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.2
2.0×10^{-4}	3.7×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.2

ADN			
2.5×10^{-5}	3.1×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.0
2.5×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.0
Micelas DTAC			
2.5×10^{-2}	3.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.2
5.0×10^{-2}	3.6×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.2
α-Ciclodextrina			
5.0×10^{-5}	2.6×10^{-3}	3.0×10^{-3}	0.87
1.0×10^{-1}	3.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.2

Es importante mencionar que, para todos los medios estudiados en esta tesis, la relación a_b/a_f tiene siempre un valor próximo a la unidad, y no varía prácticamente con la concentración del receptor. Esto explica que el comportamiento cinético observado en un trabajo previo¹, y mencionado en la introducción de este capítulo, para la reacción $^*Ru(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en micelas de AOT (proceso en el que la interacción del rutenio con el receptor ocurre en el límite de intercambio lento) sea similar al correspondiente al proceso $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$, el cual tiene lugar en estado fundamental, en el mismo medio micelar. Este hecho también explica el por

qué el Modelo de Pseudofase se cumple, al menos formalmente, en casos en los que no se puede mantener la hipótesis de equilibrio entre el ligando excitado libre y el unido al receptor.

7.5. Bibliografía

- (1) López-Cornejo, P., Sánchez, F.; J. Phys. Chem. B, 105, 10523, 2001.
- (2) Kumar, C.V., Barton, J.K., Turro, N.J.; J. Am. Chem. Soc. , 107, 5518, 1985.
- (3) Fair, R.B., Cullum, B.M., Murphy, C.J.; Inorg. Chem. 36, 962, 1997.
- (4) Esta ecuación se obtiene a partir de las ecuaciones 114 y 115 del capítulo de introducción (capítulo 1 de esta tesis).
- (5) M^a José Marchena Barriento, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (Diciembre 2010), capítulo 8.
- (6) Marquardt, D.W.J.; J. Soc. Pure Appl. Math. 11 , 431, 1963.
- (7) Kubin, R.F., Fletcher, A.N.; J. Luminiscence, 27, 455, 1982.
- (8) Eaton, D.F., Pure and Appl. Chem. 60, 1107, 1988.
- (9) Maiti, N. C., Krishna, M. M. G., Britto, P. J., Periasamy, N. J., Phys. Chem. B 101, 11051, 1997.
- (10) Kumbharar, M., Mukherjee, T., Pal, H., Chem. Phys. Lett. 410, 94, 2005.