



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

PROGRAMA ACADÉMICO DE POSGRADO

Compuestos de coordinación de metales de transición con ligandos heterocíclicos. Estudio de factores que modifican la cinética y su interpretación con cálculos computacionales.

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

ANGEL FEDERICO ANZANI

Director: Dr. Prof. Gerardo Anibal Argüello

Co-Director: Dr. Prof. Maxi Alberto Burgos Paci

Ciudad de Córdoba, Córdoba, Argentina, 2019.



El presente trabajo de tesis fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Física-Química de Córdoba (INFIQC) y el Departamento de fisicoquímica, Facultad de ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Prof. Dr. Gerardo Anibal Argüello y Co- dirección del Dr. Prof. Maxi Alberto Burgos Paci y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Compuestos de coordinación de metales de transición con ligandos heterocíclicos. Estudio de factores que modifican la cinética y su interpretación con cálculos computacionales.

TESIS REALIZADA POR:

ANGEL FEDERICO ANZANI

Aprobada por ... Abril 22, 2017.

Profesor

(Firma)

Dr. Prof. Gerardo Anibal Argüello

Dr. Prof. Maxi Alberto Burgos Paci

Dra. Prof. Mariana Rojas

Dra. Prof. Natalia Wilke

Ciudad de Córdoba, Córdoba, Argentina, 2019.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Copyright © – All rights reserved. Universidad Nacional de Córdoba, .

Argentina

(Firma)

.....
Angel Federico Anzani

Agradecimientos

...

Angel Federico Anzani

Agradecimientos	7
I Resumen	19
1. Resumen	21
II Introducción	23
2. Introducción	25
2.1. Introducción	25
2.2. Objetivos	30
2.2.1. Objetivo general	30
2.2.2. Objetivos Específicos	30
2.2.3. Lineamientos Generales	31
III Marco Teórico	33
3. Marco Teórico	35
3.1. Introducción	35
3.2. Proceso de Absorción, Procesos Fotofísicos y Reacciones Fotoquímicas	35
3.2.1. Conceptos Generales	35
3.2.2. Mecanismos de Quenching	42
3.2.2.1. Procesos de Transferencia Electrónica	44
3.3. Propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los estados excitados de los complejos polipiridínicos de Cr(III)	46
3.3.1. Aspectos Generales	46
3.3.2. Caracterización Espectroscópica	47
3.3.2.1. Espectro de Absorción de complejos de Cr(III) con ligandos polipiridínicos	47
3.3.2.2. Espectro de absorción del estado excitado	48
3.3.2.3. Decaimiento radiativo	49
3.3.3. Relajación de estados excitados	51

3.3.4. Reacciones de Transferencia energética y electrónica del estado excitado	52
3.4. Efecto de Campo Magnético Intenso	53
3.5. Métodos Computacionales	58
3.5.1. Modelos de Estructura Electrónica	58
3.5.2. Teoría del Funcional de la Densidad	60
3.5.3. Cálculos Realizados	62
IV Materiales y Métodos	65
4. Materiales y Métodos	67
4.1. Materiales	67
4.1.1. Complejos polipiridínicos de Cr(III)	67
4.1.2. Quenchers	67
4.1.2.1. Orgánicos	67
4.1.2.2. Compuestos Inorgánicos	69
4.1.3. Otros Reactivos	69
4.2. Métodos Experimentales	70
4.2.1. Espectrofotometría de Absorción UV-visible	70
4.2.2. Luminiscencia	72
4.2.2.1. Luminiscencia en Estado Estacionario	73
4.2.2.2. Luminiscencia Resuelta en el Tiempo	74
4.2.3. Montaje de experimentos con Campo Magnético	78
4.2.3.1. Descripción General: Generador de Campos Magnéticos (GCM) Intensos	78
4.2.3.2. Sincronización temporal de eventos	83
V Caracterización Fotoquímica de complejos de Cr(III)	85
5. Caracterización Fotoquímica de complejos de Cr(III)	87
5.1. Introducción	87
5.2. Condiciones Experimentales	88
5.3. Caracterización Espectroscópica	88
5.3.1. Espectroscopía UV-Visible	88
5.3.2. Espectros de Fosforescencia y Tiempos de Vida de los Complejos	91

5.4. Simulación computacional	93
5.4.1. Descripción General	93
5.4.2. Resultados	96
5.4.3. Caracterización de estados electrónicos: $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	99
5.5. Cinética de <i>quenching</i> de los complejos de Cr(III) con Naftoles y Compuestos Inorgánicos	105
5.5.1. Obtención de constantes	105
5.5.2. Desactivación de la fosforescencia en presencia de Naftoles y Compuestos Inorgánicos	106
5.6. Resumen	113
VI Espectroscopía y Caracterización Fotoquímica de complejos de Cr(III) en presencia de Campo Magnético	115
6. Espectroscopía y Caracterización Fotoquímica de complejos de Cr(III) en presencia de Campo Magnético	117
6.1. Introducción	117
6.2. Condiciones Experimentales	119
6.2.1. Diagrama Experimental	119
6.3. Efecto de Campo Magnético sobre el Espectro de Emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	122
6.3.1. Discusión	123
6.4. Quenching magnético de los complejos de Cr(III)	128
6.4.1. Determinación de Mecanismo de Quenching	130
6.5. Quenching Magnético en presencia de Naftoles y compuestos Inorgánicos	134
6.5.1. Determinación de Constantes de <i>Quenching</i>	134
6.5.2. Interpretación del ECM sobre k_q^B	136
6.6. Resumen	141
VII Conclusiones	143
7. Conclusiones	145
7.1. Conclusiones	145
Bibliografía	161

Bibliografía

162

Lista de Figuras

3.1.	Esquema representativo de los procesos de desactivación para estados excitados	37
3.2.	Diagrama que ilustra en forma general los estados electrónicos de una molécula y las transiciones que se pueden producir entre esos estados a partir desde que una especie absorbe un fotón	39
3.3.	Esquema de los procesos que pueden ocurrir una vez que se encuentran la especie excitada *J y una molécula diferente Q.	41
3.4.	Esquema representativo para un proceso de quenching dinámico y estático.	43
3.5.	Mecanismo general para un proceso de transferencia electrónica desde el estado fundamental y desde un estado excitado.	45
3.6.	Espectro de absorción del complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ en solución acuosa a pH= 2,0 (HCl) a temperatura ambiente.	48
3.7.	Espectro de absorción del $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ en su estado excitado. Espectro tomado a 150 μs luego del flash del láser. $\lambda_{exc}=337\text{ nm}$	49
3.8.	Espectro de emisión de fosforescencia para el complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ en solución acuosa a pH= 2,0 (HCl) a temperatura ambiente.	50
3.9.	Mecanismos de quenching magnético. Gráfico de k_B vs. B^2 para: línea negra: mecanismo directo, línea roja: mecanismo indirecto y línea azul: mecanismo híbrido o mezcla.	54
4.1.	Estructura de los complejos $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ y $\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3^{3+}$	68
4.2.	Estructura de los ligandos polipiridínicos 1,10-fenantrolina y 5- cloro-1,10-fenantrolina.	68
4.3.	Estructuras de los naftoles utilizados como <i>quencher</i> s.	69
4.4.	Espectrofotómetro de Absorción UV-visible	71
4.5.	Espectrofluorómetro PTI de Quanta Master 2	74
4.6.	Celda de Teflón diseñada especialmente para el solenoide inductor.	75
4.7.	Láser de Nd:YAG utilizado como fuente de excitación para experimentos resueltos en el tiempo	75
4.8.	Bobina generadora de campo magnético.	76
4.9.	Diseño experimental empleado para los experimentos en presencia de Campo Magnéticos Intensos.	77
4.10.	Equipo GCM, de abajo hacia arriba: módulos de potencia, de control y de alimentación.	79

4.11.	Izquierda: Perfil de pulso de Campo. Derecha: Circuito de descarga con respuesta combinada RLC – RL.	80
4.12.	Evolución temporal del campo magnético dentro de la bobina.	81
4.13.	Respuesta RLC en serie subamortiguada.	82
4.14.	Corriente de descarga del circuito combinado.	82
4.15.	Sincronización temporal de la señal de campo magnético (línea negra) y la emisión de la muestra (traza roja).	83
5.1.	Espectro de absorción del complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ en solución acuosa a pH= 2,0 (HCl) a temperatura ambiente.	89
5.2.	Espectro de absorción de los <i>quenchers</i> en solución acuosa a pH= 2,0 (HCl) a temperatura ambiente.	90
5.3.	Espectros de emisión, a la izquierda el complejo $\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3^{3+}$ y a la derecha $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$	91
5.4.	Curva de decaimiento de tiempo de vida de los complejos $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ (línea azul) y $\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3^{3+}$ (línea roja).	92
5.5.	Transiciones Electrónicas para complejos octaédricos.	94
5.6.	Estructura del complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$	96
5.7.	Estructura del complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ minimizando variables.	97
5.8.	Estructura del complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ con simetría D_3 y C_1	98
5.9.	Diagrama de Jablonski para complejos de Cr (III) con simetría O_h : las flechas rectas representan los procesos de absorción o emisión, las flechas onduladas representan los procesos de desactivación sin radiación. B: Energías relativas para estados cuartetos y dobletes.	100
5.10.	Energías relativas de los electrones de valencia del estado fundamental del complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ considerando la simetría D_3	100
5.11.	Estructura y densidad electrónica HOMO obtenidos a partir de orbitales canónicos.	102
5.12.	Estructuras y densidad electrónica de los electrones de HOMO para los diferentes estados electrónicos del complejo. Arriba: estados electrónicos dobletes (2E y 2T_1). Abajo: estado electrónico cuartete ($^4A_{2g}$).	103
5.13.	Comparación entre el espectro experimental (Derecha) y simulado (Izquierda) en el rango de 220 nm y 500 nm.	104
5.14.	Curvas de decaimiento del estado (2E) $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ en ausencia y presencia de α -Naftol.	106

5.15.	Espectros de emisión del estado $(^2E/{}^2T_1)Cr(phen)_3^{3+}$ en ausencia y presencia de α -Naftol.	107
5.16.	Gráfico de Stern-Volmer I_0/I y τ_0/τ para el proceso de quenching del $(^2E/{}^2T_1)Cr(phen)_3^{3+}$ por Naftol.	109
5.17.	Esquema general del proceso de quenching por TE del estado excitado del complejo $Cr(phen)_3^{3+} * (Cr(phen)_3^{3+})$ por los quenchers propuestos.	110
5.18.	Gráfico de $\log(k_q)$ vs. ΔG para el $Cr(phen)_3^{3+}$	111
6.1.	Diseño experimental empleado para los experimentos en presencia de Campo Magnéticos Intensos.	120
6.2.	Izquierda: Señales de tiempo de vida del estado luminiscente del complejo $Cr(phen)_3^{3+}$ para diferentes λ del intervalo establecido. Derecha: señales de la intensidad del pulso láser.	121
6.3.	Espectros de emisión del complejo en ausencia (línea negra) y presencia (línea roja) de Campo Magnético (Intensidad 8 T).	122
6.4.	Espectros de emisión del complejo $Cr(phen)_3^{3+}$ obtenido a partir de diferentes métodos: Línea magenta: adquisición en estado estacionario λ_{exc} 300 nm. Línea y puntos negra: adquisición a partir de curvas de decaimiento obtenidos con la configuración experimental 6.1.	124
6.5.	A la izquierda: Espectros de emisión del complejo en ausencia (línea negra) y presencia (línea roja) de Campo Magnético (Intensidad 8 T). A la derecha: detalle de los cambios en a partir del ECM.	125
6.6.	Desdoblamiento de los estados 2E y 2T_1 del complejo debido a un campo magnético externo.	126
6.7.	Línea roja: espectro de emisión experimental en ausencia de B , deconvolucionado con dos funciones gaussianas (líneas azul y verde).	127
6.8.	Línea negra: espectro de emisión experimental en presencia de $B=8$ T, deconvolucionado con tres funciones gaussianas (líneas magenta, azul y verde).	127
6.9.	Curvas de decaimiento del estado $(^2E)Cr(phen)_3^{3+}$ registrados a 730 nm en presencia de campos magnéticos.	129
6.10.	Gráficos de k_{nr}^B vs. B aplicado para los complejos polipiridínicos de Cr(III).	133
6.11.	Gráficos de k_{nr}^B vs. B^2 aplicado para los complejos polipiridínicos de Cr(III).	133
6.12.	Gráficos de Stern-Volmer para el quenching del $(^2E/{}^2T_1)Cr(phen)_3^{3+}$ por α -Naftol.	136

- 6.13. Gráfico de k_q vs. B para el quenching del $(^2E/{}^2T_1)Cr(phen)_3^{3+}$ por α -Naftol. 136
- 6.14. Gráfico de $\ln\left(\frac{k_q^B}{k_q^0}\right)$ para la determinación de $\Delta\chi$. A la izquierda para la reacción de los compuestos inorgánicos y el complejo $Cr(phen)_3^{3+}$. A la derecha para la reacción de naftoles y el complejo $Cr(phen)_3^{3+}$ 139

3.1.	Datos de espectros de absorción de tres complejos de Cr(III) con ligandos polipiridínicos, $\text{Cr}(\text{LL}_3)^{3+}$ en solución acuosa.	48
4.1.	Voltaje de carga, corriente e intensidad de campo alcanzada	83
5.1.	Comparación de parámetros experimentales y calculados para $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ mediante la utilización de diferentes funcionales.	95
5.2.	Caracterización de Transiciones centradas en el metal para el complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ determinados a partir de diferentes funcionales.	95
5.3.	Densidades electrónicas obtenidas a partir del análisis poblacional de orbitales canónicos para el complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$	102
5.4.	Caracterización de Transiciones centradas en el metal para el complejos $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$	105
5.5.	Constantes de velocidad de quenching para todos los sistemas estudiados a temperatura ambiente.	110
6.1.	Efecto del Campo Magnético sobre el tiempo de vida de la fosforescencia de los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$	130
6.2.	Variación de k_{nr} en función del B aplicado para los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$	130
6.3.	Efecto del campo magnético sobre las constantes de velocidad de quenching por TE del estado (${}^2E/{}^2T_1$) de los complejos de Cr(III) por naftoles.	134
6.4.	Relación k_q^B y k_q^0 para el quenching del estado (${}^2E/{}^2T_1$) de los complejos de Cr(III) por naftoles.	135
6.5.	Efecto del campo magnético sobre las constantes de velocidad de quenching por TE del estado (${}^2E/{}^2T_1$) de los complejos de Cr(III) por compuestos inorgánicos.	135
6.6.	Relación k_q^B y k_q^0 para el quenching del estado (${}^2E/{}^2T_1$) de los complejos de Cr(III) por compuestos inorgánicos.	135
6.7.	Valores de $\Delta\chi^\#$ obtenidos a partir de los gráficos $\ln\left(\frac{k_q^B}{k_q^0}\right)$ en función de B^2 para el quenching del estado (${}^2E/{}^2T_1$)[$\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	139

I

Resumen

En la presente tesis se realizó la caracterización espectroscópica de los complejos Tris(1,10-fenantrolina) Cr(III), $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y Tris (5- cloro-1,10-fenantrolina)Cr(III), $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ mediante técnicas de fluorescencia en estado estacionario y resuelto en el tiempo y espectroscopía UV-Visible.

Por otra parte se estudió la fotofísica de los complejos del Cr(III) y las reacciones de desactivación de los estados excitados con compuestos orgánicos e inorgánicos de interés ambiental. Los *quenchers* utilizados fueron naftoles y sales de I^- y Fe^{2+} , los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopía UV-visible. Las determinaciones de las constantes de velocidad de desactivación fueron enmarcadas en el mecanismo de quenching por transferencia electrónica (TE).

Se desarrollo un sistema para evaluar el efecto de campos magnéticos intensos en reacciones fotoquímicas. Se estudió el mecanismo de *quenching* magnético para los estados (${}^2\text{E}/{}^2\text{T}_1$) de los complejos de Cr(III) y el efecto sobre la fotofísica y la cinética fotoquímica de estos estados en presencia de naftoles y sales de I^- y Fe^{2+} . Además, se determino el efecto de campos magnéticos sobre el espectro de emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$, a partir de mediciones resueltas en el tiempo.

Los estados electrónicos involucrados en los procesos luminiscentes fueron interpretados con la asistencia de cálculos computacionales.



Introducción

2.1. Introducción

El estudio de reacciones de especies electrónicamente excitadas como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética, es un campo cuyo avance se ha visto incrementado en los últimos años debido a su importancia en el desarrollo de posibles esquemas para la conversión y almacenamiento de la energía solar, descomposición fotocatalítica de los diferentes contaminantes del medio ambiente acuoso y el importante rol que desempeña en los procesos biológicos como por ejemplo propuestos como sondas en la terapia fotodinámica [1, 2, 3, 4]. En esta terapia el estado excitado de un fotosensibilizador genera un daño celular irreversible. Dentro de estos estudios hay que destacar el rol de los complejos polipiridínicos de metales de transición [5, 6, 7, 8]. El interés en el estudio de estos compuestos proviene de sus propiedades fotoquímicas y también de la factibilidad de sus síntesis, en este sentido, los ligandos heterocíclicos 2,2'-bipiridina (*bpy*); 1,10-fenantrolina (*phen*) y sus derivados se encuentran dentro de la clase de los ligandos quelantes α -diiminos, los cuales son ampliamente utilizados en la química de coordinación.

Los ligandos heterocíclicos N-donores son conocidos por la facilidad con la que se coordinan con los metales. Estos ligandos están formados por anillos de 3, 4, 5, 6 y hasta 7 átomos. Estos ligandos quelantes heterocíclicos contienen anillos conjugados o condensados. Estos anillos pueden estar unidos mediante un enlace simple y conjugado como la 2,2'-bipiridina (*bpy*), o vía fusión de sistemas de anillos como la 1,10-fenantrolina (*phen*). Estos ligandos son potencialmente bidentados mediante coordinación por sus dos

nitrógenos y han sido ampliamente estudiados, en particular la bipyridina y la fenantrolina.

Por otra parte, las reacciones de transferencia electrónica (TE) fotoinducidas han sido importantes en el desarrollo del conocimiento de los factores que controlan la TE. Para lo cual, los complejos polipiridínicos de Ru(II) han jugado un papel preponderante para entender la dinámica de los procesos fotofísicos como fotoquímicos [5, 9]. Estos complejos se caracterizan por absorber fuertemente la radiación electromagnética con longitud de onda (λ) ~ 450 nm lo que permite excitarlos selectivamente y los hace atractivos para ser utilizados en esquemas de conversión de energía solar [10, 11]. Estos complejos presentan diferentes características muy atractivas que fueron preponderantes para su desarrollo y estudio, como por ejemplo, su estado excitado más bajo es un estado de transferencia de carga del metal al ligando (transición MLCT) cuyo tiempo de vida es relativamente largo ($\sim 1\mu\text{s}$) y altamente luminiscente. Además son muy estables en soluciones acuosas y la variación de ligandos polipiridínicos modifica la energía de la transición MLCT [12].

Los complejos polipiridínicos de Cr(III), $[\text{Cr}(\text{NN})_3]^{3+}$, son complejos que presentan propiedades fotoquímicas que los hacen muy interesantes. El estado excitado más bajo es una mezcla de dos estados (${}^2\text{T}_1/{}^2\text{E}$) centrados en el metal, cuya diferencia de energía les permite alcanzar el equilibrio térmico previamente a la relajación hacia el estado fundamental. Este estado muestra luminiscencia y posee tiempos de vida bastante largos ($\sim 50\mu\text{s}$) en solución acuosa a temperatura ambiente, los cuales pueden prolongarse conforme se alteren las condiciones del medio, la esfera de coordinación etc. Sus potenciales de reducción son lo suficientemente altos como para ser considerados excelentes oxidantes (${}^2\text{T}_1/{}^2\text{E}[\text{Cr}(\text{NN})_3]^{3+}/[\text{Cr}(\text{NN})_3]^{2+} = 1.1\text{-}1.5\text{ V vs. ENH}$), por lo tanto pueden reaccionar mediante reacciones de transferencia electrónica y reacciones

de transferencia de energía con sustancias orgánicas como fenoles, índoles, naftoles que son de uso común en pesticidas de uso industrial. Estos complejos presentan alta absorción en la zona del visible, facilitando la detección de la emisión del estado excitado y solubilidad en soluciones acuosas ácidas y neutras, y otros solventes, presentando en general, alta estabilidad térmica y fotoquímica ([13, 14, 15, 16]). Actualmente, estos complejos ocupan una gran atención en pro de encontrar nuevos sistemas para el almacenamiento de la energía solar, como también fueron propuestos como sondas luminiscentes candidatas para la terapia fotodinámica. En el caso particular del estado excitado de $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ el mecanismo de daño se daría por la oxidación directa de un sustrato biológico esencial [17, 18, 19, 20, 21]. En este sentido, estudiar la fotofísica del complejo de $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ daría información importante sobre el mecanismo de acción del complejo en el tratamiento de la terapia fotodinámica.

Por otra parte, el α -naftol y sus derivados naftalenos que difieren según la ubicación del hidroxilo del naftaleno, con el grupo hidroxilo más reactivos que el fenol y poseen gran solubilidad en soluciones orgánicas y relativa solubilidad en fase acuosa. Los naftoles presentan un amplio espectro de uso, como por ejemplo el 2-naftol es muy utilizado en la industria de perfumes; son usados como sedante para animales y en algunos casos han sido utilizados como fertilizantes. Estos compuestos son considerados tóxicos y además, la relativa baja absorción que presentan en la zona del visible indica que la degradación de los mismos por radiación solar es ineficiente, o representa una vía de fotodegradación ambiental menor. En este sentido para aumentar la eficiencia de los procesos de degradación se recurre a estudios sobre reacciones de fotooxidación, por lo que estudios cinéticos de los mismos son de gran interés.

Los estudios espectroscópicos tanto experimentales como teóricos (área muy poco

desarrollada) de los complejos de Cr(III) con ligandos polipiridínicos, han estado basadas principalmente en aplicaciones cualitativas de la teoría del campo de ligandos y utilizando simulaciones semiempíricas de la función de onda, mientras que prácticamente no se encuentran en la literatura estudios teóricos basados en métodos de primeros principios como la *Teoría del Funcional de Densidad* (del inglés Density Functional Theory (*DFT*)) y la teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo (*DFT-TD*)([21]). Los estudios a partir de herramientas computacionales sobre las propiedades fisicoquímicas de complejos de metales de transición ha tomado énfasis en los últimos años, ya que permiten complementar e interpretar diferentes resultados experimentales en fase gaseosa o en solución, vías de síntesis, fotoquímica, etc[22, 23].

Se han reportados trabajos con complejos de Cr(III) utilizando diferentes niveles de teoría [24] en los cuales se ha podido llevar a cabo la caracterización de los estados involucrados en el proceso de fosforescencia, sin embargo, el estudio con complejos polipiridínicos de Cr(III) han resultado ser sistemas poco explorados debido a su complejidad en las transiciones y alto requerimiento computacional debido a la cantidad de átomos.

En relación a la investigación de los cambios inducidos por campos magnéticos en las velocidades de reacción, es menester mencionar que su estudio ha recibido considerable atención porque pone de manifiesto aspectos específicos en el mecanismo de una reacción química. En consecuencia, muchos grupos de investigación han estado interesados en el estudio de los efectos de campos magnéticos intensos sobre diversos procesos físicos y químicos. En este contexto, se ha demostrado que campos magnéticos intensos pueden afectar la velocidad de los procesos químicos ([25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32] y se han reportado varios estudios acerca de los efectos de campos magnéticos (*B*) en fotoquímica

([33, 34, 35, 36, 29, 37, 38, 39]). Muchos de estos reportes tratan sobre la perturbación de la reactividad de pares radicales por campos magnéticos débiles ([37, 38, 39]). Con respecto al efecto de campos magnéticos en complejos de metales de transición, se han reportado estudios que muestran que campos magnéticos intensos modifican los procesos fotoquímicos de estos complejos en fase condensada, generando cambios en los espectros de emisión y modificando las velocidades de desactivación del estado excitado ([25, 26, 40]).

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo general

El presente plan se inscribe dentro de nuestro interés por estudiar los procesos que ocurren cuando un fotón es absorbido por una especie, sea molécula o ión y se desencadena una reacción química, una desactivación física, una excitación seguida de transferencia de energía o una transferencia electrónica. Los estudios comprenden la caracterización espectroscópica de especies de coordinación para su estudio fotoquímico y la influencia de factores externos tales como campos magnéticos de variada intensidad. Los resultados experimentales se complementan con cálculos computacionales.

2.2.2. Objetivos Específicos

Durante el transcurso de esta tesis se abordaran los siguientes objetivos específicos

- Caracterización espectroscópica de complejos polipiridínicos del Cr(III) $[M(NN)_3]^{3+}$ (M= metal, NN representa cualquiera de los ligandos heterocíclicos, también llamados α -diiminos y sus sustituidos).
- Estudio de reacciones de transferencia electrónica (TE) del estado excitado de estos complejos, $(^2T_1/^2E)[Cr(NN)_3]^{3+}$ con especies tales como naftoles y compuestos inorgánicos en medio homogéneo.
- Estudio del efecto de campos magnéticos (ECM) intensos sobre la cinética fotoquímica de los estados excitados de los compuestos de coordinación del Cr(III) con especies relevantes en procesos fotorédox.
- Análisis e interpretación de los resultados experimentales en base a simulaciones computacionales utilizando métodos de primeros principios, específicamente,

Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y su extensión dependiente del tiempo (DFT-TD).

2.2.3. Lineamientos Generales

En términos generales, se realizaron medidas tanto en estado estacionario como resueltas en el tiempo mediante técnicas espectroscópicas de absorción y emisión. En una primera etapa se determinan constantes de velocidad de desactivación entre $[\text{Cr}(\text{NV})_3]^{3+}$ y desactivantes orgánicos e inorgánicos.

Para estudiar el efecto de campos magnéticos intensos sobre los procesos fotofísicos de los complejos se realizó el montaje y puesta a punto del sistema experimental necesario para realizar este tipo de experimentos. Estas investigaciones se llevaron a cabo en presencia de desactivantes, obteniendo las respectivas constantes de velocidad. Además, se determinó el espectro de emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ a partir de experimentos resueltos en el tiempo, tanto en ausencia como en presencia de campos magnéticos.

La caracterización de los estados que participan en los procesos luminiscentes de los complejos se realizó con la asistencia de simulaciones computacionales.

Marco Teórico

3.1. Introducción

En la vida cotidiana se pueden observar y determinar diferentes procesos y reacciones que surgen a partir de la radiación solar, como por ejemplo, el proceso de visión en el reino animal, la fotosíntesis, el efecto invernadero y muchos procesos más que son mediados por la absorción de diferentes longitudes de onda. Todos estos procesos son conocidos en la rama de la química como procesos fotofísicos y reacciones químicas.

En el presente trabajo, se presentan diversos estudios sobre los diferentes procesos que surgen luego de la absorción de un fotón por parte de moléculas cargadas o neutras. Muchos de estos procesos pueden ser determinados y estudiados como consecuencia de dicha absorción. En particular, como se mencionó anteriormente, se estudiaron las reacciones que involucran a complejos polipiridínicos de Cr(III) en medio homogéneo y en presencia de factores que alteran su cinética de desactivación.

En este capítulo, se desarrollarán los conceptos teóricos que involucran los procesos fotofísicos y fotoquímicos y se detallarán las propiedades físicas y químicas de los complejos de Cr(III). Por último, se desarrollará un marco teórico sobre el efecto de campos magnéticos intensos sobre los procesos fotofísicos de complejos de Cr(III).

3.2. Proceso de Absorción, Procesos Fotofísicos y Reacciones Fotoquímicas

3.2.1. Conceptos Generales

Cuando una molécula es irradiada con una fuente de radiación (fotones), ésta puede experimentar principalmente dos procesos, absorber la radiación incidente o no

absorberla, dichos procesos se manifestarán dependiendo de los vectores campo eléctrico tanto de la molécula en estudio como del fotón incidente. El proceso en el cual hay una interacción entre el vector campo eléctrico asociado a la molécula y el fotón es denominado **Absorción**.

Todos los procesos fotofísicos y reacciones fotoquímicas ocurren como consecuencia de la absorción de radiación, la cual es una de las características más importantes de las reacciones fotoquímicas, ya que dichas reacciones se las puede considerar selectivas, debido a que eligiendo las condiciones adecuadas se pueden excitar un solo tipo de moléculas y en ella a un único o pocos estados (electrónicos y/o vibro-rotacionales). Es por esto, que las reacciones que tienen como proceso de iniciación la absorción de un fotón son tan importantes.

La perturbación ocasionada sobre la molécula a partir del proceso de absorción puede conllevar un cambio permanente o no, es aquí donde se encuentra la diferenciación entre un proceso fotofísico y una reacción fotoquímica. En el caso de la reacción fotoquímica, como cualquier reacción química, conlleva cambios permanentes, por lo contrario, en un proceso fotofísico el cambio es en la estructura electrónica de la molécula, siendo un cambio temporal. En general, para comprender los procesos fotoquímicos y fotofísicos se pueden distinguir dos procesos primarios: **Excitación y Desactivación**.

Un estado electrónicamente excitado contiene por lo general 2 electrones desapareados en diferentes orbitales, estos electrones pueden tener igual o diferente espín, generando estados, singlete¹ y triplete² respectivamente. Por su parte, en el proceso de desactivación existen diferentes vías para que una molécula pierda el exceso de energía. Podemos clasificar esos procesos de desactivación en:

- **Desactivación Radiativa** implican la emisión de radiación electromagnética desde

¹Estado fundamental singlete: estado donde los electrones en el nivel fundamental poseen espines apareados. Multiplicidad de espín $(2S + 1) = 1$.

²Estado fosforescente excitado triplete: estado donde los electrones en el nivel energético superior poseen espines desapareados. Multiplicidad de espín $(2S + 1) = 3$.

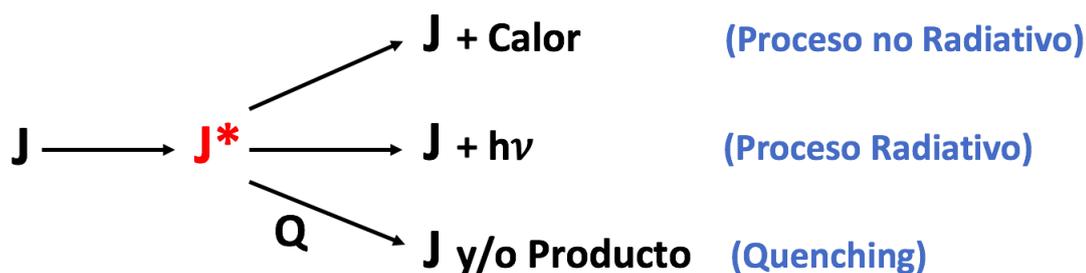


Figura 3.1: Esquema representativo de los procesos de desactivación para estados excitados

un estado excitado hacia su estado electrónico fundamental (luminiscencia). La luminiscencia puede clasificarse en *fluorescencia*³ y *fosforescencia*⁴, las cuales se distinguen por la multiplicidad de los estados que participan.

- **Desactivación No Radiativa** implican la desactivación en forma de calor que puede darse por dos vías, *conversión interna*⁵ (CI) y *entrecruzamiento de sistemas*⁶ (ES).
- **Procesos de Desactivación** implica la interacción con otra especie, desactivante (*quencher*(Q))⁷ (Q) presente en el medio (*quenching* luminiscente)⁸.

La figura 3.1 esquematiza los procesos de desactivación. Generalmente estas vías de desactivación son competitivas entre ellas, por lo cual la vía más favorable dependerá de la naturaleza de la molécula y el medio en el que se encuentra.

Una forma de poder comprender aún mejor los procesos fotofísicos que son ocasionados por la absorción de un fotón, es mediante un diagrama de Jablonski (figura 3.2). A partir de la teoría cuántica podemos definir una probabilidad para que ocurra la absorción de un fotón, la cuál esta relacionada directamente con las funciones de onda

³Fluorescencia: emisión de un fotón durante una transición entre estados con los mismos números cuánticos de espín.

⁴Fosforescencia: emisión de un fotón durante una transición entre estados con diferentes números cuánticos de espín.

⁵Conversión interna: transición no radiante entre estados del mismo número cuántico de espín.

⁶Cruce entre sistemas: transición no radiante entre estados de distinto número cuántico de espín.

⁷sustancias capaces de absorber energía de un fluoróforo y liberar el exceso de energía como calor o luz

⁸proceso que genera una disminución en la intensidad luminiscente emitida por una sustancia por otra molécula *Q*, llamada *quencher*.

de cada uno de los estados electrónicos que intervienen en la excitación y los números cuánticos de espín. A partir de lo cual, podemos definir a las transiciones electrónicas en permitidas y prohibidas.

Las transiciones permitidas son aquellas en que los estados electrónicos involucrados en la transición poseen la misma multiplicidad, por el contrario, en el caso de las transiciones que involucran estados con diferente multiplicidad, las cuales están prohibidas por las reglas de selección. Estas características de las diferentes transiciones quedan de manifiesto en los espectros de absorción de los distintos compuestos, donde las bandas de gran intensidad son atribuidas a transiciones permitidas, en cambio las transiciones prohibidas difícilmente son observadas en los espectros convencionales.

Generalmente los estados excitados por la absorción de un fotón, inicialmente se encuentran con multiplicidad singlete, esto se debe a que la mayoría de las moléculas orgánicas su estado fundamental es singlete. Por su parte, en casi todos los procesos fotofísicos el primer estado excitado es de multiplicidad triplete, y como se mencionó anteriormente, la transición *singlete* \rightarrow *triplete* esta prohibida por reglas de selección, por lo cual la población directa de éste estado es nula. No obstante, es posible poblar estados de diferente multiplicidad a partir de procesos de desactivación de estados electrónicos superiores. Como se observa en la figura 3.2 en cualquier proceso fotofísico hay involucrado al menos 3 estados electrónicos.

Para los procesos luminiscentes podemos diferenciar dos procesos, **fluorescencia** y **fosforescencia**, dichos procesos dependen de la multiplicidad del estado de donde provenga la transición electrónica. En el caso de **fluorescencia**, tanto la multiplicidad del estado emisor como del estado fundamental es la misma, por el contrario, en la **fosforescencia**, la transición se lleva a cabo entre dos estados electrónicos de diferente multiplicidad.

En el caso de los procesos no radiativos, tanto la **conversión interna** como el **cruce intersistemas** también se los puede diferenciar por la multiplicidad de los

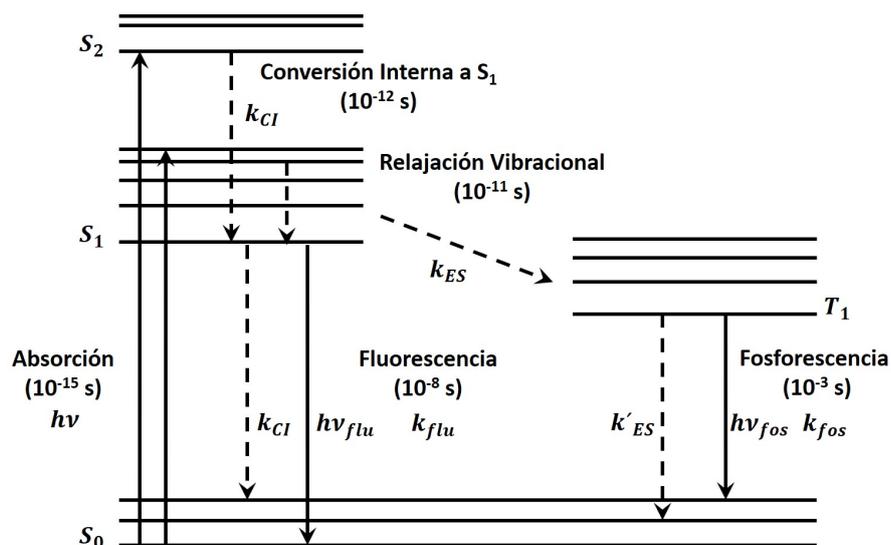


Figura 3.2: Diagrama que ilustra en forma general los estados electrónicos de una molécula y las transiciones que se pueden producir entre esos estados a partir desde que una especie absorbe un fotón (Diagrama de Jablonski). k_{CI} , k_{flu} , k_{ES} , k'_{ES} y k_{fos} son las constantes de velocidad unimoleculares para los procesos de conversión interna, fluorescencia, cruce intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$), cruce intersistemas ($T_1 \rightarrow S_0$) y fosforescencia, respectivamente.

estados involucrados en el transición, la *conversión interna* se da entre dos estados con igual multiplicidad mientras que el *cruce intersistemas* entre estados con diferente multiplicidad.

Cabe destacar que todos los procesos descritos en la figura 3.2 son procesos intramoleculares, cada uno caracterizado por su constante de velocidad (k_i) y en el caso de los procesos luminiscentes también por su **tiempo de vida media** (τ). Existe una estrecha relación entre la constante de velocidad para los procesos de desactivación y el tiempo de vida, la cual esta dada por la ecuación 3.1

$$\tau = \frac{1}{\sum k_i} \quad 3.1$$

donde, k_i es la constante de decaimiento para un proceso i tal que conduce a la desaparición del estado excitado.

Además, para cada uno de los procesos también se puede determinar el **rendimiento**

cuántico, el cual evidencia el número de veces que se produce un proceso por cada fotón absorbido. Esto se puede expresar como lo muestra la ecuación 3.2.

$$\Phi = \frac{\#procesos}{\#fotones} \quad 3.2$$

Para procesos tales como la **fluorescencia** y la **fosforescencia** también podemos definir los rendimientos cuánticos, los cuales son característicos de cada especie. A partir del diagrama de Jablonski (3.2), los rendimientos cuánticos para los procesos luminiscentes se pueden expresar como:

$$\Phi_{flu} = k_{flu}\tau_{S_1} \quad 3.3$$

$$\Phi_{fos} = \eta_{ES}k_{fos}\tau_{T_1} \quad 3.4$$

donde, τ_{S_1} y τ_{T_1} son los tiempos de vida del estado excitado singlete y triplete, respectivamente, los cuales se calculan de acuerdo a:

$$\tau_{S_1} = \frac{1}{k_{flu} + k_{CI} + k_{ES}} \quad 3.5$$

$$\tau_{T_1} = \frac{1}{k_{fos} + k'_{ES}} \quad 3.6$$

y η_{ES} es la eficiencia de población del estado excitado T_1 a partir del estado S_1 y puede ser expresado como:

$$\eta_{ES} = \frac{k_{ES}}{k_{flu} + k_{CI} + k_{ES}} \quad 3.7$$

Por otra parte, si los procesos intramoleculares mostrados en la figura 3.2 no son lo suficientemente rápidos como para que la molécula se desactive por alguna de estas vías,

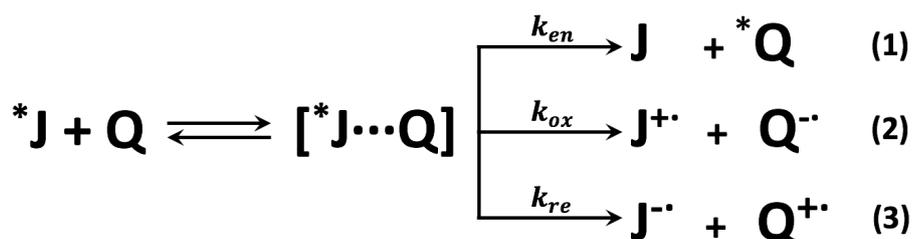


Figura 3.3: Esquema de los procesos que pueden ocurrir una vez que se encuentran la especie excitada $*J$ y una molécula diferente Q .

la probabilidad de que dicha molécula se encuentre con otra diferente (Q) y se desactive aumenta, en tal caso se puede generar algún tipo de interacción que da lugar a un proceso bimolecular. En el caso de las reacciones de este tipo que son realizadas en solución, sólo las moléculas con estados excitados con tiempos de vida mayores a ~ 1 ns tienen probabilidad de desactivarse por una vía bimolecular.

La molécula que acelera el decaimiento de un estado electrónicamente excitado a su estado fundamental o a un estado electrónico excitado menor se la denomina **quencher** por lo cual la reacción involucrada se la conoce como *quenching*. Los procesos de *quenching* pueden ocurrir por diversos mecanismos como lo muestra la figura 3.3.

En la figura 3.3, las reacciones (2) y (3) ocurren mediante un *quenching de transferencia electrónica* oxidativo o reductivo, respectivamente. En el caso de la reacción (1) el mecanismo ocurre mediante un *quenching de transferencia de energía*. Estos procesos, se denominan **quenching químico**. Además existe el **quenching físico** por el cual se produce la desactivación del estado excitado con generación de los reactivos en estado fundamental.

Que una molécula, la cual se encuentra excitada electrónicamente se desactive por una vía de transferencia electrónica o de energía dependerá de ciertas características y capacidades de la molécula en estudio. Para una desactivación por transferencia electrónica, los parámetros relevantes son los potenciales de oxidación y reducción del estado excitado ($*J/J^{+\cdot}$ y $*J/J^{-\cdot}$) y del *quencher* con el cual interactúa; en cambio, para

una desactivación por transferencia de energía las energías espectroscópicas de punto cero (E^{0-0}) del fluoróforo y del *quencher* son los parámetros termodinámicos de importancia.

3.2.2. Mecanismos de Quenching

Existen diferentes mecanismos por los cuales el proceso de quenching puede ocurrir, mediante la determinación de las constantes de quenching (k_q) y rendimientos cuánticos se puede obtener información sobre los mecanismos de los diferentes procesos de desactivación.

La constante bimolecular de *quenching* se puede obtener a partir de la ecuación de Stern-Volmer 3.8[41] mediante experimentos en estado estacionario y/o resueltos en el tiempo, determinando la intensidad de la emisión lumínica (I) y/o tiempos de vida (τ) respectivamente.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} [Q] \quad 3.8$$

donde τ_0 y τ son los tiempos de vida de los estados excitados de la molécula J^* en ausencia y presencia de *quencher*, I_0 e I son las intensidades de emisión de la especie J^* en ausencia y en presencia de *quencher* respectivamente, y la constante K_{SV} es la constante de Stern-Volmer. La ecuación 3.9 muestra la relación entre la constante bimolecular de quenching y K_{SV} .

$$K_{SV} = k_q \tau_0 \quad 3.9$$

Para los procesos de *quenching* podemos diferenciar dos tipos, ***quenching dinámico o colisional*** y ***quenching estático***. La figura 3.4 muestra un esquema representativo de ambos procesos. En el primer caso el *quenching* se da posterior al proceso de absorción, o sea ocurre una colisión entre el *quencher* y la molécula previamente excitada, para lo cual el *quencher* necesita fluir hacia el fluoróforo durante el tiempo de vida del estado excitado,

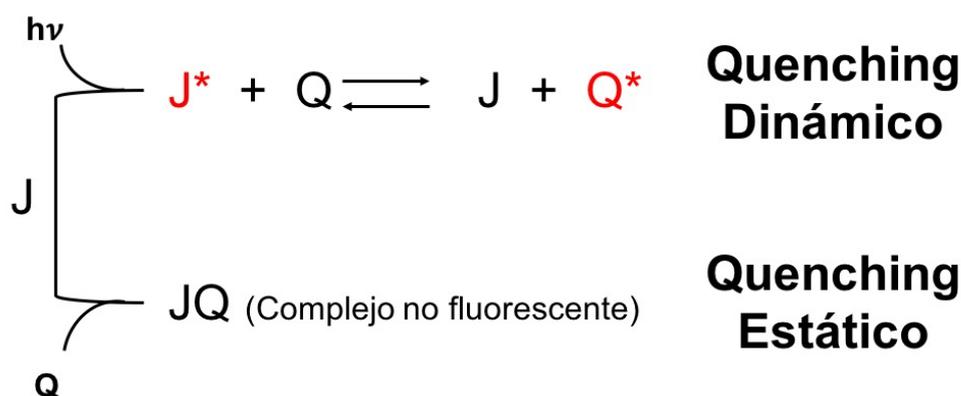


Figura 3.4: Esquema representativo para un proceso de quenching dinámico y estático.

luego del contacto, el fluoróforo regresa al estado fundamental sin emisión de un fotón, mientras que en el segundo caso el proceso de *quenching* ocurre cuando se genera una asociación entre la especie de estudio en el estado fundamental y el *quencher*.

Teniendo en cuenta la ecuación 3.8, al graficar τ_0/τ o I_0/I en función de concentraciones de *quencher*, para el caso de un **quenching dinámico** obtendremos gráficas lineales y en ambos casos con pendientes iguales a K_{SV} . Para el caso de un **quenching estático** debido a que la desactivación ocurre cuando ambas moléculas (la donora y la aceptora) se encuentran en estado basal, forman un complejo en el estado fundamental, generando que ante el agregado sucesivo de *quencher*, únicamente se observe una disminución en la intensidad de la luminiscencia mientras que en los tiempo de vida registrados no se observa cambio. Una gráfica de τ_0/τ y I_0/I en función de concentraciones de *quencher* en este caso no se obtendrá una misma pendiente igual a K_{SV} ($\tau_0/\tau=0$).

Otra forma de determinar y caracterizar si un proceso de *quenching* es **dinámico** o **estático** es a partir del comportamiento de K_{SV} con la modificación de la temperatura. En el caso de un *quenching* puramente dinámico el efecto de un aumento en la temperatura se ve manifestado en el aumento de K_{SV} , esto puede ser atribuido a un aumento en la energía cinética de las moléculas provocando una mayor probabilidad de colisión

entre el *fluoróforo* y el *quencher*, en cambio, para un *quenching* puramente estático la disminución de la temperatura provoca un proceso que favorece la asociación entre J y Q , por lo tanto un aumento de K_{SV} .

3.2.2.1. Procesos de Transferencia Electrónica

A partir de la teoría de transferencia electrónica podemos destacar dos tipos diferentes de procesos, uno es la transferencia electrónica donde las especies se encuentren en su estado fundamental (transferencia de electrones térmica) y el otro proceso es donde las especies se encuentran en su estado excitado (transferencia de electrones fotoinducida). La transferencia de un electrón de una molécula a otra requiere de la existencia de dos componentes, una entidad molecular de la cual procede el electrón, llamada dador (D), y otra entidad molecular la cual es receptora del electrón, llamada aceptor (A). Esto se ve reflejado en la figura 3.5.

Es de esperar que el acoplamiento efectivo entre las moléculas que dan origen al proceso de transferencia electrónica están mediados por las características electrónicas y energéticas del medio inmediato que rodea a las moléculas. Durante el proceso de TE se produce un proceso de oxidación-reducción en el cual una molécula acepta un electrón (se reduce) y otra pierde un electrón (se oxida). La transferencia electrónica se da en el complejo de encuentro formado, esto puede ocurrir con las moléculas en contacto o separadas por una distancia pequeña comparada con el diámetro de las moléculas de solvente, y rodeadas de moléculas de solvente; la capa más interna se denomina generalmente la “caja del solvente”. Las reacciones de TE han sido clasificadas en reacciones de esfera externa y esfera interna. Se denominan reacciones de TE de esfera interna cuando se hace referencia a centros inorgánicos redox conectados por un ligando puente en el estado de transición, o sea, la TE ocurre a distancias de enlace a través de la primera esfera de coordinación, dándose al mismo tiempo tanto la transferencia de ligando como la electrónica. Por su parte, las reacciones de TE de esfera externa,

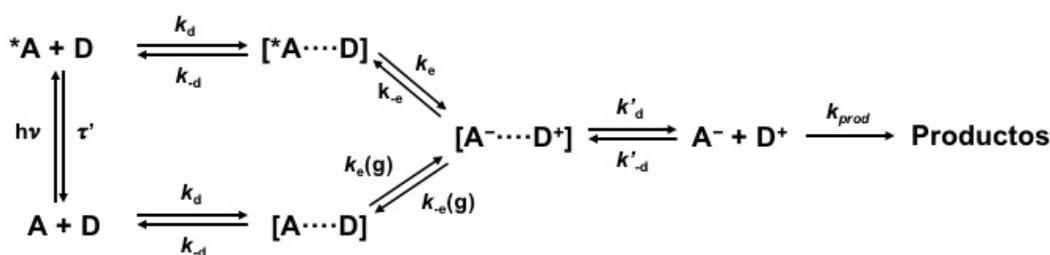


Figura 3.5: Mecanismo general para un proceso de transferencia electrónica desde el estado fundamental y desde un estado excitado.

hacen referencia a centros redox los cuales no comparten un átomo o grupo en común, es decir, que la interacción entre los orbitales electrónicos relevantes de los dos centros en el estado de transición es débil (menor de 20 KJ mol^{-1}). Las reacciones de esfera externa se interpretan en función de la teoría de Marcus [42, 43, 44, 45].

En la figura 3.5 podemos distinguir a k_d , k'_d , k_{-d} y k'_{-d} que son constantes de velocidad para la formación y desaparición del complejo de encuentro precursor y sucesor de esfera externa, respectivamente k_e y k_{-e} son las constantes de velocidad unimoleculares para la etapa de transferencia electrónica que involucra el estado excitado y $k_e(g)$ y $k_{-e}(g)$ las correspondientes constantes de velocidad para la transferencia electrónica en el estado fundamental.

La principal característica de las reacciones bimoleculares de TE en solución es que requieren de la difusión de las moléculas que participan del proceso. Para que se origine el intercambio electrónico desde el HOMO de la molécula dadora al LUMO de la aceptora, se debe lograr la estructura del complejo de encuentro, la cual es la única estructura que dará posibilidad a la transferencia electrónica. Esto se debe a que la distancia y la orientación relativa de las moléculas en este complejo controlan el grado de acoplamiento orbital o electrónico de la pareja redox en el estado de transición.

Otra característica importante a tener en cuenta para las reacciones de TE es que durante el proceso de interacción entre los componentes hay cambios en la energía del sistema molecular aumentándola temporalmente, esto se debe a que hay cambios en la

estructura y disposición molecular lo cual permite que el intercambio electrónico sea factible. Dicha energía debe ser lo suficientemente alta para que el electrón sea capaz de superar la energía de activación del proceso de transferencia. La altura de esta barrera determina la velocidad de reacción.

A partir del mecanismo planteado en la figura 3.5 podríamos expresar el proceso de transferencia electrónica en una simple ecuación (3.10):



donde k_{exp} puede ser expresada como una función de las constantes de velocidad de las distintas etapas (ecuación 3.11):

$$k_{exp} = \frac{k_d}{1 + \frac{k_{-d}}{k_e} + \frac{k_d k_{-e}}{k_{-d} k_e}} \quad 3.11$$

3.3. Propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los estados excitados de los complejos polipiridínicos de Cr(III)

3.3.1. Aspectos Generales

Los complejos de Cr(III) con ligandos polipiridínicos poseen una configuración del estado fundamental (t_{2g}^3) con simetría octaédrica d^3 . A pesar de que las simetrías de este tipo de complejos es D_3 generalmente se los trata bajo el contexto de una micro-simetría octaédrica (O_h), como un estado cuádruplete, donde el estado fundamental es 4A_2 y el estado excitado más bajo permitido es el 4T_2 , mientras que el más bajo prohibido por espín son dos estados dobletes muy cercanos entre sí que se encuentran en equilibrio térmico ($^2T_1/{}^2E$) (3.2)([46, 47]).

Las transiciones entre el estado fundamental y los estados excitados más bajos de los

complejos del Cr(III) son centradas en el metal y pueden ser estudiados y analizados bajo el punto de vista de la teoría del campo de los ligandos ([48]).

3.3.2. Caracterización Espectroscópica

3.3.2.1. Espectro de Absorción de complejos de Cr(III) con ligandos polipiridínicos

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, los complejos de Cr(III) presentan una micro-simetría octaédrica y su estado fundamental es 4A_2 , es decir un estado de multiplicidad cuartete.

Los complejos de Cr(III) con ligando polipiridínicos tienen espectros de absorción muy característicos, con bandas de baja intensidad en la zona entre 350 y 450 nm las cuales han sido asignadas a transiciones permitidas por espín (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_n$, $n = 1$ y 2) en la región ultravioleta y visible, y dos más débiles ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_n$, $n = 1$ y 2) prohibidas por espín en la zona del rojo ([49, 50, 51, 52, 53, 54]).

En la figura 3.6 se presenta a modo de ejemplo el espectro de absorción del complejo $[Cr(phen)_3]^{3+}$ (phen = 1,10 fenantrolina), las tres bandas a 454, 435 y 358 nm se asignaron a las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ y ${}^4A_2 \rightarrow b^4T_1$ respectivamente. Las bandas de absorción en la región entre 285 y 269 nm corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando ([55, 50]).

Otra característica importante es que la introducción de distintos sustituyentes en los ligandos polipiridínicos como por ejemplo la 1,10-fenantrolina provoca cambios en el espectro de absorción del estado fundamental [50, 56] ya que cambia la estructura electrónica de los complejos. Los cambios que pueden observarse en los espectros de absorción son corrimientos batocrómicos o hipsocrómicos y modificación en los valores de los coeficientes de extinción (ϵ). A modo de ejemplo, en la tabla 3.1 se muestran los valores de los coeficientes de extinción para diferentes de complejos de Cr(III) con ligandos polipiridínicos ([56, 54]).

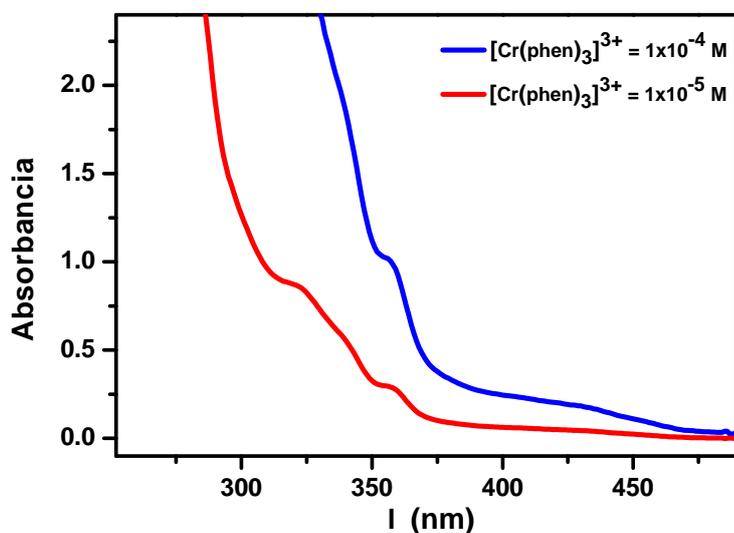


Figura 3.6: Espectro de absorción del complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ en solución acuosa a $\text{pH}=2,0$ (HCl) a temperatura ambiente

Tabla 3.1: Datos de espectros de absorción de tres complejos de $\text{Cr}(\text{III})$ con ligandos polipiridínicos, $\text{Cr}(\text{LL}_3)^{3+}$ en solución acuosa.

Ligandos	Absorbancia máxima [nm] y ($\log \epsilon$)		
2,2' bipyridina (<i>bpy</i>)	458 (2,43)	428 (2,83)	346 (3,95)
1,10 fenantrolina (<i>phen</i>)	454 (2,51)	435 (2,78)	358 (3,61)
5-cloro-1,10 fenantrolina (<i>5-Clphen</i>)	466 (2,59)	436 (2,88)	368 (3,56)

3.3.2.2. Espectro de absorción del estado excitado

A partir de la técnica de flash fotólisis se pueden obtener los espectros de absorción del estado excitado de diversas moléculas para extraer información sobre las propiedades fotofísicas de las mismas. La técnica de fotólisis flash permite realizar un estudio cualitativo y cuantitativo de estados excitados e intermediarios de vida media corta. Consiste en irradiar el sistema con un pulso de luz de alta intensidad y corta duración, permitiendo generar grandes concentraciones de intermediario y/o especies excitadas y así analizar diferentes características, entre ellas espectros de absorción de estados excitados.

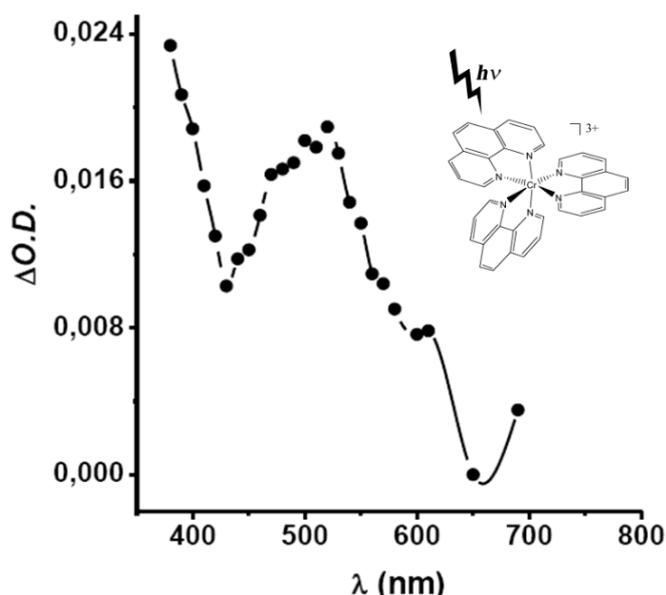


Figura 3.7: Espectro de absorción del $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ en su estado excitado. Espectro tomado a $150 \mu\text{s}$ luego del flash del láser. $\lambda_{\text{exc}}=337 \text{ nm}$.

En la figura (3.7) podemos observar el espectro de absorción del estado excitado del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ ($^*[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$).

Dicho espectro ($^2T_1/2E$) se caracteriza por exhibir una extensa banda centrada en $\lambda=515 \text{ nm}$ (asignada a la transición $^2E \rightarrow b^2T_1$) ([57]). Esta banda es poco sensible a la sustitución de los ligandos en las posiciones 4,7 y 3,4,7,8 por grupos metilo. Sin embargo, la presencia de grupos bencénicos, en las posiciones 4,7 y la sustitución en la posición 5 con cloro induce un corrimiento hacia mayores longitudes de onda de la principal banda de absorción $\sim 200 \text{ nm}$.

3.3.2.3. Decaimiento radiativo

La luminiscencia de los complejos polipiridínicos de Cr(III) han sido objeto de intenso estudio ([47, 58, 59, 60, 61]. Los estados excitados de los complejos estudiados en esta tesis no presentan fluorescencia en soluciones a temperatura ambiente ni a bajas temperaturas pero si muestran una intensa fosforescencia a temperatura ambiente.

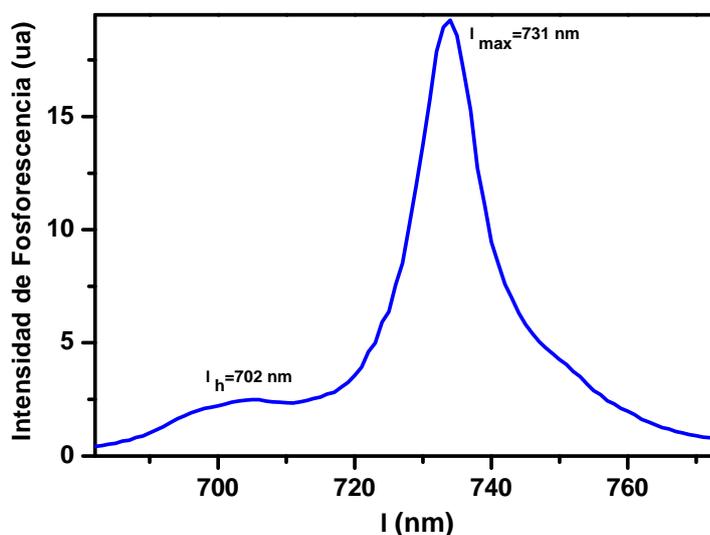


Figura 3.8: Espectro de emisión de fosforescencia para el complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ en solución acuosa a $\text{pH}=2,0$ (HCl) a temperatura ambiente.

Una vez que el complejo absorbe un fotón, dependiendo de la longitud de onda de la excitación, se pueblan los estados excitados con multiplicidad cuartetos, los cuales a partir de procesos de conversión interna pueblan el estado excitado $^4\text{T}_2$ que rápidamente (~ 10 ps) se despuebla, a través de un cruce entre sistemas, a un estado doblete, *fosforescente*.

Para los diferentes complejos de $\text{Cr}(\text{III})$ con ligandos polipiridínicos estudiados, se ha podido establecer que el rendimiento cuántico de cruce entre sistemas (Φ_{ES}) a estados dobletes es ~ 1 ([62, 63, 64]).

En la figura (3.8) se muestra el espectro de emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$, se puede observar que posee dos bandas bien definidas, las cuales son asignadas a las transiciones $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ la cual está centrada a ~ 730 nm y es la de mayor intensidad y $^2\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{A}_2$ la cual está centrada a ~ 700 nm. Cabe destacar que ambos decaimientos tienen un tiempo de vida similar.

Por otra parte, la presencia de sustituyentes en los ligandos, o el reemplazo de un ligando fenantrolina por uno similar, como puede ser el 2,2'-bipiridina (*bpy*) no genera

cambios radicales sobre la longitud de onda del máximo de emisión. Sin embargo el tiempo de vida del estado excitado y los potenciales rédox si varían significativamente ([55, 12]).

3.3.3. Relajación de estados excitados

Como es conocido, el tiempo de vida de un estado excitado dependerá de los procesos por los cuales ese estado se puede desactivar, por ejemplo los procesos que se pueden tener en cuenta son, decaimientos radiativos (k_r), no radiativos (k_{nr}) y procesos fotoquímicos (k_{rq})

En el caso particular de los complejos de Cr(III), el tiempo de vida del estado excitado $^4T_{2g}$ es muy corto, del orden de los 10 ps, y la principal vía de desactivación es mediante el cruce intersistemas (k_{ES}) a los estados excitados dobles ($^2T_1/^2E$) (3.2) y teniendo en cuenta que Φ_{ES} es aproximadamente 1, podemos establecer como el tiempo de vida de los estados excitados dobles igual a 3.12:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{rq}} \quad 3.12$$

A partir de la 3.12 y teniendo en cuenta que el rendimiento cuántico de emisión es bajo ($\Phi_r < 0,001$) ([49, 65, 66] y $\Phi_{rq} < 0,02$, la contribución más importante al tiempo de vida del estado excitado es el proceso no radiativo (k_{nr}), por lo tanto se puede expresar al tiempo de vida como: $\tau_0 \approx 1/k_{nr}$. Cabe aclarar que el rendimiento cuántico de emisión no es particularmente sensible a la naturaleza de los sustituyentes presentes en los ligandos ([49, 65]).

3.3.4. Reacciones de Transferencia energética y electrónica del estado excitado

El *quenching* del estado excitado doblete ($^2T_1/{}^2E$), de los Cr(III) con ligandos polipiridinicos puede ocurrir a través de distintos mecanismos. Uno de los puntos a tener en cuenta para determinar el mecanismo de *quenching* es elegir adecuadamente el *quencher*, los complejos polipiridínicos del Cr(III) pueden reaccionar a través de un mecanismo de *quenching* reductivo, oxidativo, o de transferencia de energía.

En el caso de las reacciones de transferencia electrónica (TE) pueden ser de esfera interna o externa. En el caso de los complejos metálicos, las reacciones de esfera interna son lentas por lo cual no se espera que ocurran dentro del tiempo de vida del estado excitado. En cambio las de esfera externa forman un complejo activado en el cual los dos reactivos se mantienen sin cambios. Este paso es muy rápido y puede competir con la desactivación del estado excitado ([55]).

El estudio de reacciones de transferencia electrónica de dichos complejos de Cr(III) ha sido motivo de investigación por muchos autores, en estos estudios se utilizaron tanto quenchers inorgánicos como orgánicos, obteniendo como resultados que el mecanismo de *quenching* puede ser tanto reductivo como oxidativo [55, 58, 12, 67, 68]. Por ejemplo, el *quenching* del ($^2T_1/{}^2E$)[Cr(*bpy*)₃]³⁺ por desactivantes inorgánicos tales como complejos inorgánicos, [Mo(CN)₈]⁴⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Ru(NN)₃]²⁺, ocurre a través de un *quenching* reductivo, mientras que en presencia de [Fe(CN)₆]³⁻ y [Co(CN)₆]³⁺ el mecanismo de *quenching* es oxidativo ([69]). Además se ha observado el *quenching* del ($^2T_1/{}^2E$)[Cr(*bpy*)₃]³⁺ por moléculas orgánicas donoras de electrones, tales como aminas aromáticas y metoxibencenos ([69, 70]).

En el caso de las reacciones de *quenching* por transferencia de energía, se ha observado que la reacción entre ($^2T_1/{}^2E$)[Cr(NN)₃]³⁺ frente a oxígeno molecular es una de las más importantes. Brunschwing y Serpone ([58, 71]) determinaron que el valor de

la k_q para dicho proceso es $\sim 1 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, el cual es más bajo que el de los procesos controlados por difusión y es por lo menos en 2 o 3 órdenes de magnitud menor en comparación con las constantes de quenching obtenidas para estados tripletes orgánicos.

Brunschwig B. S. y Sutin N. ([56] sugieren que en el proceso de quenching se da la formación del intermediario $^1\Sigma_g$ que luego decae al estado reactivo $^1\Delta_g$. La transferencia de energía entre el estado excitado de los $[\text{Cr}(\text{NN})_3]^{3+}$ y el estado $(^3\Sigma_g)\text{O}_2$ es factible si comparamos sus energías (730 nm ($\sim 13700\text{cm}^{-1}$) para el donador y 775 nm ($\sim 12900\text{cm}^{-1}$) para el aceptor).

3.4. Efecto de Campo Magnético Intenso

En los recientes años se han realizado muchos estudios sobre el efecto de campos magnéticos (\mathbf{B}) en diversas áreas de la química y la física, en particular efectos de campos magnéticos bajos, los cuales han contribuido a elucidar diferentes mecanismos y fenómenos [27, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80]. Sin embargo los efectos de los campos magnéticos intensos sobre reacciones, mecanismos, cinéticas de reacción, etc. han sido poco estudiadas [40, 81, 82, 83].

En diversos estudios se ha observado que el efecto de campos magnéticos (ECM) producen desdoblamiento de los niveles electrónicos (efecto *Zeeman*⁹) generando cambios en las velocidades de reacción. Además, campos magnéticos intensos ($\mathbf{B} > 0,1 \text{ T}$) afecta los niveles electrónicos de las moléculas poliatómicas ya que se han observado diferentes fenómenos como, el desdoblamiento de los niveles electrónicos, *quenching* magnético de la luminiscencia de moléculas en fase gaseosa, y de la influencia del campo sobre la velocidad de las reacciones de aniquilación triplete-triplete [25, 33, 34, 35, 36, 84].

⁹El efecto Zeeman se refiere a la separación o división de los niveles de multipletes magnéticos causados por un campo magnético \mathbf{B} . El Hamiltoniano Zeeman de un electrón en un campo magnético \mathbf{B} es: $\hat{H}_Z = \mu_B/\hbar(\hat{L} + g_e\hat{S})\hat{\mathbf{B}}$ donde μ_B es el magnetón de Bohr, \hat{L} es el operador de momento angular, \hat{S} es el operador de espín de un electrón y g_e es el factor g de un electrón libre.

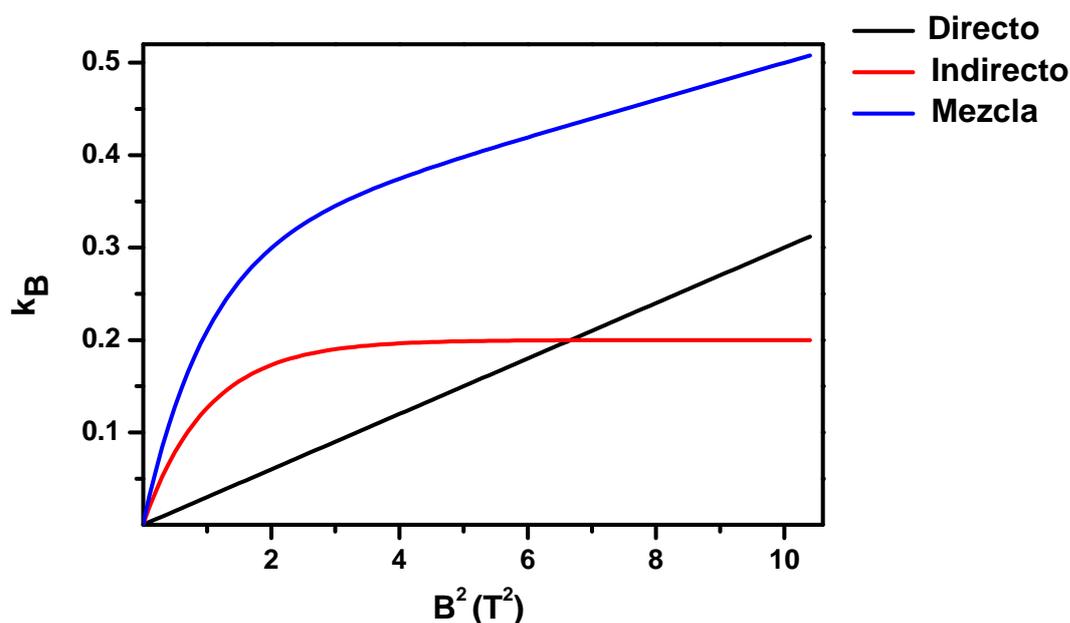


Figura 3.9: Mecanismos de quenching magnético. Gráfico de k_B vs. B^2 para: línea negra: mecanismo directo, línea roja: mecanismo indirecto y línea azul: mecanismo híbrido o mezcla.

En el caso del quenching fluorescente para moléculas gaseosas afectado por campos magnéticos ha sido descrito y asignado a diferentes mecanismos, los cuales muestran diferentes dependencias con el campo. En la figura 3.9 se representan los diferentes comportamientos de los mecanismos en relación al campo magnético aplicado [72, 85].

La ecuación 3.13 describe de forma teórica el hamiltoniano para una molécula expuesta a campos magnéticos (\hat{H}_1).

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_Z \quad 3.13$$

donde \hat{H}_{vib} y \hat{H}_{SO} es el Hamiltoniano no perturbado de la molécula, el cual tiene en cuenta contribuciones de acoplamiento vibracional y spin-orbita, y \hat{H}_Z es la perturbación debida al campo magnético.

Podemos describir de forma general a la constante no radiativa de los estados

fluorescentes en función de la regla de oro de Fermi¹⁰ (ec. 3.14), la cual permite calcular la tasa de transición entre un autoestado de energía dado y en un continuo de energía, o sea permite calcular la probabilidad de una transición por unidad de tiempo.

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle^2 \quad 3.14$$

donde \hat{H}_1 es el elemento de matriz de acoplamiento entre los estados f e i y ρ es la densidad del estado final el cual es isoenergético con el estado inicial.

En los *quenching* magnéticos asignados a *mecanismos directos*, la matriz de acoplamiento \hat{H}_1 es la responsable de las modificaciones en la cinética de desactivación, en particular, el operador $\bar{L} \cdot \bar{B}$. Esto se debe al fuerte acoplamiento entre un estado fluorescente (S_i a un estado singlete vibro-rotacional más bajo).

Dado que para un mecanismo directo de *quenching* afectado por un campo magnético externo, la matriz de acoplamiento \hat{H}_1 y \mathbf{B} tiene un comportamiento directamente proporcional ($\hat{H}_1 \propto \mathbf{B}$), es conveniente expresar el tiempo de vida de un estado fluorescente en términos de un *quenching* magnético definido como:

$$\frac{\tau_0}{\tau_B} = 1 + k_q^B \tau_0 B^2 \quad 3.15$$

y teniendo en cuenta que $k_{nr}^0 = \frac{1}{\tau_0}$ y $k_{nr}^B = \frac{1}{\tau_B}$ son las constantes de velocidad de fluorescencia en ausencia y presencia de un campo magnético \mathbf{B} , respectivamente.

Podemos reescribir la ecuación 3.15 en términos de las constantes de velocidad:

$$\frac{k_{nr}^B}{k_{nr}^0} = 1 + k_q^B \frac{1}{k_{nr}^0} B^2 \quad 3.16$$

¹⁰Regla de oro de Fermi: es un método empleado en teoría de perturbaciones para calcular la probabilidad de que se produzca una transición dada por unidad de tiempo entre un autoestado de una energía dada (estado inicial $|i\rangle$ y continuo de autoestados (conjunto de estados finales $|f\rangle$). La probabilidad de transición por unidad de tiempo desde el estado inicial al final es: $T_{i \rightarrow f} = 2\pi \hbar \rho |\langle f | \mathbf{B} | i \rangle|^2$, donde ρ es la densidad de estados finales (cantidad de estados por unidad de energía) y $\langle f | \mathbf{B} | i \rangle$ es, el elemento de matriz de la perturbación \mathbf{B} entre los estados inicial y final.

Reordenando la ecuación 3.16 y si $k_q^B = \alpha$ se obtiene:

$$k_{nr}^B = k_{nr}^0 + \alpha B^2 \quad 3.17$$

donde en un gráfico que represente el comportamiento de k_q^B en función B^2 se obtiene una recta como lo muestra la figura 3.9.

En el caso de los *mecanismos indirectos* de *quenching* magnético, el estado singlete fluorescente decae no radiativamente mediante acoplamiento espín-orbita a través de un estado triplete intermediario. Para este mecanismo el campo magnético modifica los valores de los autoestados del estado triplete mediante el término $\bar{S} \cdot \bar{B}$, por lo cual, podemos establecer que en la expresión de la regla de oro de Fermi, el operador $\bar{S} \cdot \bar{B}$ no forma parte de dicha expresión por lo que la fluorescencia en un mecanismo indirecto es básicamente biexponencial ([86]).

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el mecanismo *indirecto* de *quenching* de fluorescencia magnético exhibe un comportamiento de saturación cuando el campo supera la división de campo cero de los subniveles triplete. Por lo que, en el mecanismo indirecto, se puede establecer que a valores bajos de B , $k^B = k^0 + \beta B^2$ y a altos B , $k^B = k^0 + \text{cte}$, por lo que un gráfico k^B en función de B^2 se obtiene un comportamiento como se observa en la figura 3.9.

Por otra parte, en cuanto a los complejos de metales de transición en fase condensada, se han realizado diversos estudios donde el efecto de campos magnéticos intensos han modificado tanto procesos fotofísicos como fotoquímicos. Entre los diversos estudios, se ha mostrado que el efecto de campos magnéticos intensos, entre 0 y 9 T, provoca un desdoblamiento de los niveles de energía de los estados que participan del proceso luminiscente generando cambios, no solo en los espectros de emisión sino también en las velocidades de decaimiento de un estado excitado al estado fundamental y/o fotoproductos [25, 26, 36, 40].

Estos cambios que han sido observados en diferentes complejos de metales de

transición, como por ejemplo los complejos $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [25, 26, 40], pueden ser explicados por diferentes mecanismos. En el caso del complejo de Co, el efecto del campo magnético está relacionado a cambios en los valores de las constantes de velocidad de relajación no radiativa del estado excitado más bajo. Estos cambios se pueden deber a que el estado inicial se acopla por dipolo magnético a un estado final. Teniendo en cuenta una expresión de una constante de velocidad de un proceso dado, este acoplamiento de estados aparece como un término de perturbación en los elementos de matriz electrónicos, y los consecuentes efectos magnetodinámicos tienen una dependencia cuadrática con la intensidad del campo.

En el caso del complejo de Ru los cambios también se dan en términos de modificaciones en la velocidad de relajación no radiativa del estado de transferencia de carga del metal al ligando (MLCT), la cual se incrementa con una dependencia lineal con la intensidad de campo magnético, alcanzando un límite de saturación a $B > 4$ T. Estos cambios pueden ser descritos por mecanismos en los cuales se tiene en cuenta la mezcla de un dipolo magnético inducido de un estado inicial a otros estados cercanos [26].

Además, se ha informado en literatura que campos magnéticos intensos pueden aumentar o disminuir la eficiencia de procesos de quenching por transferencia de electrones [26]. La teoría cuántica para reacciones de transferencia electrónica de esfera externa y la teoría del estado de transición son herramientas válidas para explicar los diferentes cambios observados. En el caso de la teoría de transferencia electrónica de esfera externa las observaciones pueden ser explicadas en términos de cambios en los elementos de matriz del acoplamiento electrónico causado por la inclusión del Hamiltoniano Zeeman en el operador de acoplamiento electrónico, o en el tipo de combinación de estados descripto para la constante de velocidad de procesos no radiativos. En cambio, para la teoría del estados de transición los cambios observados pueden ser atribuidos a la dependencia de $K_B^\#$ con el campo magnético, la cual esta asociada con cambios inducidos por el campo en la posición de pseudo-equilibrio de

los reactantes y el complejo activado, teniendo en cuenta que la relación de k_B con $K_B^\#$ es (ec.3.18):

$$k_B = k_B K_B^\# \quad 3.18$$

donde $K_B^\#$ es la constante de equilibrio entre el complejo activado y los reactivos en presencia de un campo magnético k_B es la constante de Boltzman.

3.5. Métodos Computacionales

En la actualidad es muy común utilizar herramientas computacionales para ayudar y/o resolver problemas aplicados a la química, esto se logra a partir de la aplicación de modelos y simulaciones computacionales a sistemas moleculares. Es importante mencionar que la utilización de métodos computacionales generalmente es una herramienta complementaria de los resultados o información obtenida a partir de experimentos químicos pero, en otros casos, pueden predecir fenómenos químicos no observados a la fecha, orientando el diseño de nueva actividad experimental o sustituyendo la ausencia de otro conocimiento empírico.

3.5.1. Modelos de Estructura Electrónica

El punto de partida y muy importante para la utilización de herramientas computacionales en la resolución y/o complementación de problemas químicos es la correcta elección del modelo o método utilizado para representar la estructura electrónica del sistema en estudio. Cuando nos referimos a la elección correcta del modelo o método, es a la correcta especificación del hamiltoniano para representar el sistema.

Otra cuestión a tener en cuenta e importante es la calidad de una modelo, la cual radica en la relación entre el **poder predictivo** y la **complejidad del calculo** ([87]), donde el

poder predicto es lo que hace a la cantidad de información que se puede extraer de la simulación y la complejidad del cálculo hace referencia al tiempo o coste del mismo.

Los métodos computacionales utilizan diversas teorías, modelos y conceptos de la química teórica, basados en tratamientos físicos de la materia provenientes de la física clásica, cuántica y la mecánica estadística. A partir de estos conceptos, podemos distinguir dos grandes clasificaciones de métodos computacionales, *métodos clásicos* y *métodos cuánticos*. Emplear uno u otro método dependerá, como mencionamos anteriormente, de la forma de representar la estructura electrónica de nuestro sistema.

Dentro de los *métodos cuánticos* podemos distinguir los denominados *ab-initio* (primeros principios), basados en las leyes de la mecánica cuántica, donde utilizan una gran variedad de transformaciones matemáticas y de técnicas de aproximación que permiten resolver la ecuación de Schrödinger (ecuación 3.19) asociada a un hamiltoniano molecular. En particular los métodos *ab-initio* son métodos en los cuales no incluyen ningún parámetro empírico o semiempírico en sus ecuaciones.

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(r,t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} \quad 3.19$$

A través de la solución de la ecuación de Schrödinger pueden obtenerse tanto la energía como muchas propiedades de átomos y/o moléculas. Una de las aproximaciones utilizadas para simplificar la solución de la ecuación es la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual contempla el desacoplamiento de los movimientos nuclear y electrónico. Esta aproximación es razonable, ya que la masa de un núcleo es miles de veces mayor a la de un electrón; por otra parte el movimiento de los núcleos es mínimo comparado al movimiento de los electrones, y los electrones reaccionan de manera instantánea a cambios en la posición nuclear. Podemos simplificar, diciendo que el núcleo experimenta a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estos estuviesen estáticos.

El cálculo más simple de los métodos *ab-initio* es el método de Hartree-Fock (HF),

una extensión de la teoría de orbitales moleculares, en la cual la correlación repulsión electrón-electrón no es específicamente tomada en cuenta, sólo su efecto promedio es incluido en los cálculos. Como resultado, la solución obtenida para el problema de interés es producto de encontrar la mejor combinación de orbitales de un electrón como un único determinante de Slater con sus respectivas energías a partir de un proceso de iteración auto consistente.

Debido a las limitaciones de los cálculos a través del método de (HF) surge diferentes métodos que permiten tener un mejor rendimiento en cuanto al poder predictivo y costo computacional ([87]). Dentro de los métodos más utilizados se encuentra la *teoría del funcional de la densidad* (del inglés Density Functional Theory *DFT*), teniendo en cuenta que la función de onda de muchos cuerpos (electrones interactuantes) es imposible de calcular exactamente, ya que la misma depende de $3n$ coordenadas espaciales, siendo n el número de electrones, esta teoría permite calcular observables a partir de la densidad electrónica, la cual depende únicamente de tres variables.

3.5.2. Teoría del Funcional de la Densidad

De forma general podemos mencionar que esta teoría se basa en emplear la densidad electrónica como variable del funcional de energía total del sistema, y el principio variacional para minimizar este último. A continuación se explicaran de forma breve, las bases de esta teoría.

El formalismo del DFT se fundamenta en los dos teoremas de P. Hohenberg y W. Kohn ([88]). El teorema de Hohenberg afirma que para un estado fundamental no degenerado, la energía, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas por la densidad electrónica $n_0(x,y,z)$, o sea, la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica y se representa como $E[n_0]$. Por su parte, el teorema de Kohn, se basa en el principio variacional y enuncia que la energía del estado fundamental de un sistema cuántico E_0 es obtenida cuando la densidad n_0 hace

mínimo el funcional $E[n_0]$.

Estos teoremas en los que se basa la teoría del funcional de la densidad no mencionan nada con respecto a la forma de encontrar un funcional que permita describir los sistemas. El método de Kohn Sham (KS) resuelve en parte este problema. La ecuación 3.20 describe de forma general el funcional de KS para la energía total del sistema. Este método surge de pensar a un sistema de electrones interactuantes como un sistema de no interacciones moviéndose dentro de un potencial efectivo que contempla, la interacción electrónica de Hartree, el potencial externo generado por los núcleos y un potencial de correlación e intercambio que tiene en cuenta la naturaleza interactuante de los electrones [89, 90, 91, 92, 87].

$$E^{KS}[n(r)] = \underbrace{T_S[n(r)]}_{(1)} + \underbrace{E_H[n(r)]}_{(2)} + \underbrace{E_{XC}[n(r)]}_{(3)} + \underbrace{E_{eZ}[n(r)]}_{(4)} \quad 3.20$$

1. $T_S[n(r)]$ corresponde a la energía cinética de los electrones independientes moviéndose en un potencial efectivo.
2. $E_H[n(r)]$ es el funcional que contempla el potencial de Hartree que da cuenta de la repulsión electrón-electrón para partículas independientes.
3. $E_{XC}[n(r)]$ es el funcional que tiene en cuenta la energía de correlación e intercambio.
4. $E_{eZ}[n(r)]$ representa la interacción electrón-núcleo.

Hay que tener en cuenta dos particularidades, los orbitales de KS que resuelven en parte la forma de hallar un funcional que describa los sistemas, son sólo artificios matemáticos y no tiene sentido físico como los orbitales moleculares, y además, la densidad que minimiza el funcional de energía es la densidad electrónica verdadera siempre y cuando el funcional de correlación e intercambio sea el correcto ([93]).

DFT dependiente del tiempo La *Teoría del Funcional de la Densidad* puede ser extendida al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo mediante la propagación temporal de los orbitales de KS. Cuando se contempla dicha teoría dependiente del tiempo, se la denomina TD-DFT, la cual permite el cálculo de estados excitados, generando una herramienta muy poderosa para la complementación con una gran variedad de áreas en la química como son la fotoquímica y la espectroscopia electrónica.

3.5.3. Cálculos Realizados

Se realizaron cálculos teóricos para la determinación de las estructuras y energías relativas de los diferentes compuestos utilizados en este trabajo. En el caso de los complejos de Cr(III), también se llevaron a cabo cálculos de estados excitado para obtención de los espectros de absorción y caracterización de los estados presentes en el proceso de emisión.

Las simulaciones tanto en estados fundamentales como estados excitados, se realizaron utilizando el paquete de software Gaussian 09 [94] a nivel de Teoría Funcional de la Densidad, en el caso de los cálculos para la optimización de estructuras y caracterización de los estados fundamental, se implementó el funcional de intercambio y correlación (hibrido) B3LYP (3 parámetros de Becke, Lee, Yang y Parr)([95, 96]) con el conjunto base 6-311++G**. La incorporación del efecto del solvente se examinó utilizando un modelo continuo de solvatación([97, 98]) el disolvente está caracterizado por un medio continuo sin estructura que se polariza por efecto del soluto provocando una respuesta electrostática que afecta a la energía, la estructura y las propiedades del soluto. En este trabajo se ha utilizado el modelo del continuo polarizable auto consistente (en inglés Polarizable Continuum Model, PCM) ([99, 100]). En el modelo PCM el solvente es tratado como un dieléctrico continuo infinito, mientras que el soluto se localiza en una cavidad molecular obtenida en términos de esferas entrelazadas localizadas alrededor de

cada átomo del soluto.

Por otra parte, las simulaciones para la caracterización de los estados excitados y la obtención del espectro de absorción se utilizaron distintas opciones: funcionales B3LYP y CAM-B3LYP, donde la diferencia que existe entre ambos es que el segundo implementa un funcional que busca corregir las interacciones de largo alcance, esto se debe a que la parte que no es de Coulomb de las funciones de intercambio generalmente se extingue demasiado rápido y se vuelve muy inexacta a grandes distancias, lo que las hace inadecuadas para procesos de modelado, como excitaciones de electrones a orbitales altos. Por último, también se utilizó un pseudo-potencial (SDD), la aproximación utilizada por los pseudo-potenciales es que solo se considera los electrones de valencia moviéndose en el potencial generado por el núcleo y los electrones del core; para los cálculos realizados bajo la implementación de pseudopotenciales se utilizó únicamente para el átomo de Cr, en el caso de los otros átomos de la molécula, se utilizó el funcional híbrido B3LYP.

IV

Materiales y Métodos

4.1. Materiales

4.1.1. Complejos polipiridínicos de Cr(III)

Durante la tesis desarrollada se utilizaron los complejos Tris(1,10-fenantrolina)Cr(III), $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y Tris (5- cloro-1,10-fenantrolina)Cr(III), $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$, como sales de perclorato, los cuales fueron sintetizados por nuestro grupo, según procedimientos reportados en bibliografía ([101, 56]) y purificados por recristalización. Las estructuras de los complejos y ligandos se muestran en las figuras 4.1 y 4.2.

Las soluciones stock de los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ se prepararon en solución amortiguadora (buffer) fosfato (0,02 M PO_4^{3-} , 0,1 M KCl, pH=2.0). Las concentraciones se determinaron por espectroscopía UV- visible usando los siguientes coeficientes de extinción molar: $\epsilon_{354} = 4.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $\epsilon_{275} = 61.660 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

4.1.2. Quenchers

Los quenchers propuestos para el presente trabajo pueden ser clasificados en desactivantes inorgánicos y orgánicos.

4.1.2.1. Orgánicos

Los *quenchers* orgánicos utilizados fueron los naftoles, los cuales son derivados fenólicos del naftaleno, y fueron obtenidos comercialmente (Sigma-Aldrich). α -Naftol (α -N), 1,3- Dihidroxinaftaleno (1,3-DHN), 2,3- Dihidroxinaftaleno (2,3-DHN), 2,6- Dihidroxinaftaleno (2,6-DHN). Las estructuras de los quenchers orgánicos se muestran en la figura 4.3.

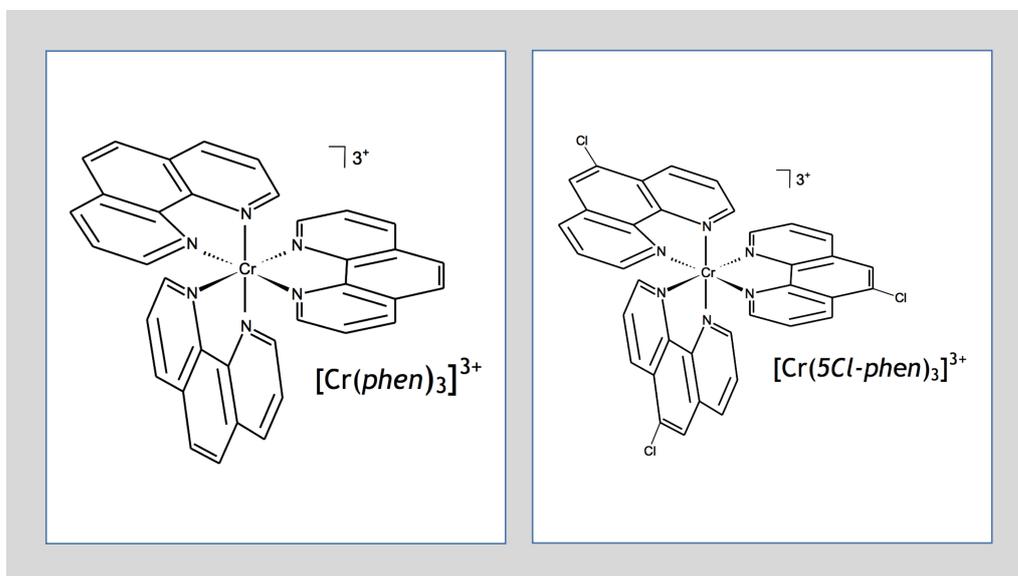


Figura 4.1: Estructura de los complejos $Cr(phen)_3^{3+}$ y $Cr(5-Clphen)_3^{3+}$.

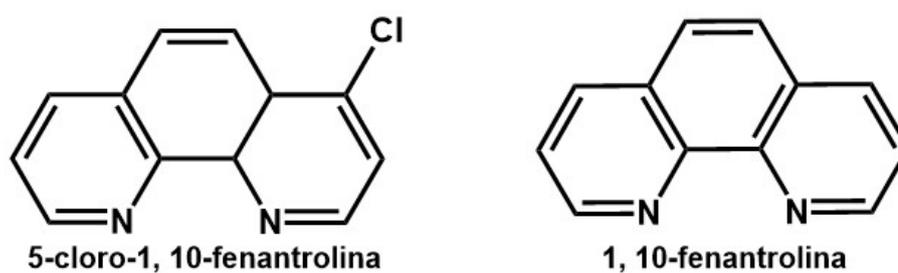


Figura 4.2: Estructura de los ligandos polipiridínicos 1,10-fenantrolina y 5-cloro-1,10-fenantrolina.

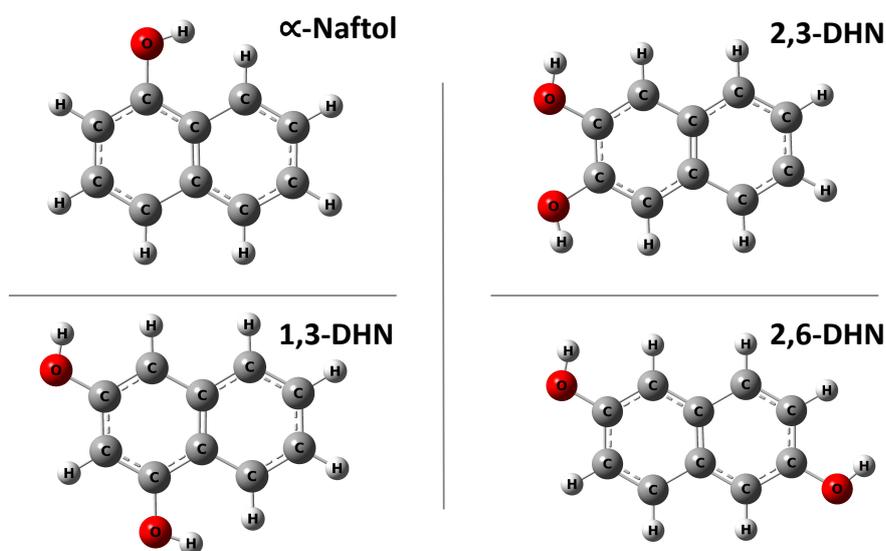


Figura 4.3: Estructuras de los naftoles utilizados como quenchers.

4.1.2.2. Compuestos Inorgánicos

Los *quenchers* inorgánicos utilizados fueron obtenidos comercialmente, el anión yoduro (sal de KI) (Anedra) y el catión Fe(II) (Sulfato de amonio y hierro(II))(Anedra).

4.1.3. Otros Reactivos

Los buffers fueron preparados a partir de: TRIS (Anedra), KCl (Cicarelli), EDTA (Anedra), NaH_2PO_4 (Anedra) en agua Millipore Milli Q ($18,5 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Otros solventes y reactivos utilizados fueron: ácido clorhídrico (Merck) y hidróxido de sodio (Merck)

4.2. Métodos Experimentales

4.2.1. Espectrofotometría de Absorción UV-visible

Las técnicas de espectrofotometría de absorción se basan en la interacción de la radiación, en este caso en particular UV-Visible, con la materia, eventualmente a dichas moléculas se las denomina cromóforos. A partir de la ley de Lambert-Beer (4.1) podemos cuantificar éste fenómeno. La ecuación 4.1 relaciona la intensidad de luz incidente (I_0) y transmitida por la muestra, (I_λ) a una longitud de onda determinada, dicha relación es denominada como **Transmitancia** (T_λ), aunque el concepto más utilizado frecuentemente es la **Absorbancia** (A_λ), que se define como el opuesto del logaritmo decimal de T. La transmitancia depende de diferentes factores, obviamente de la presencia de un cromóforo, como así también, de la capacidad de absorción y concentración de los mismos. Además se debe tener en cuenta la longitud de onda incidente.

La ecuación 4.1 establece una relación de proporcionalidad directa entre la concentración de la sustancia absorbente y la absorbancia por la misma para una determinada longitud de onda (λ).

$$A_\lambda = -\log T_\lambda = \log \left(\frac{I_0}{I_{T\lambda}} \right) = \varepsilon_\lambda \times l \times C \quad 4.1$$

donde A_λ es la absorbancia (adimensional), I_0 y I_T son los flujos fotónicos incidente y transmitido, respectivamente, l es denominado paso óptico (espesor atravesado por la luz incidente, expresada generalmente en unidades de cm), C la concentración de la sustancia absorbente (unidades en M) y ε es el coeficiente de absortividad molar o coeficiente de extinción, el cual es característico de cada molécula a una dada longitud de onda (expresada en $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Esta última es una propiedad de la muestra para un dado solvente, temperatura y presión.

La ley de **Lambert-Beer** hace que la técnica de espectrofotometría de absorción



Figura 4.4: *Espectrofotómetro de Absorción UV-visible*

sea muy versátil y utilizados en diferentes ramas de la química, pero tiene algunas limitaciones que surgen en las medidas de absorbancia y derivan de las desviaciones instrumentales o químicas que se producen en un experimento. Por ejemplo, la ley de **Lambert-Beer** se aplica a la radiación monocromática y funciona muy bien para soluciones diluidas, ($\leq 0,01$ M) para la mayoría de las sustancias, en cambio, en el caso de soluciones concentradas, las moléculas del soluto se encuentran muy próximas entre sí, por lo que las interacciones entre ellas alteran la capacidad de absorción de las especies a una determinada longitud de onda. Por otra parte, se producen desviaciones químicas cuando se produce asociación, disociación o interacción entre el cromóforo y el solvente, originando así una o más especies cuyo espectro de absorción diferirá del espectro de la especie de interés.

Los espectros de absorción de las diferentes especies estudiadas fueron obtenidos con un espectrofotómetro UV-visible (UV-Vis) Agilent modelo 8453 con detector ADA (Arreglo de Fotodiodo), con resolución 1 nm. El equipo cuenta con un porta celda

termostatzado, el cual permitió realizar experimentos con control de temperatura. En la figura 4.4 se muestra una foto del equipo utilizado para los experimentos descriptos.

4.2.2. Luminiscencia

El proceso denominado luminiscencia es aquel en el cual una sustancia que previamente ha sido excitada electrónicamente, emite un fotón luz. Cuando se produce la excitación de una molécula con luz UV-Visible se promueven electrones de su capa de valencia (estado fundamental) a estados electrónicos superiores (estados excitados), y dentro de éstos, a diferentes estados vibro-rotacionales. El primer proceso posterior a la excitación electrónica es la pérdida de energía en forma de calor mediante la relajación vibracional del estado excitado (conversión interna), el cual se transmite a todo el entorno. Luego, desde el estado vibracional más bajo del estado excitado, la molécula puede desactivarse mediante la emisión de luz, **luminiscencia**. Una de las características más importante del mencionado fenómeno es que la longitud de onda de emisión del proceso es mayor a la longitud de onda de excitación, esto se debe a que previo a la desactivación radiativa de la molécula, la misma pierde una mínima energía mediante la relajación vibracional. La diferencia entre la longitud de onda de excitación y el máximo de emisión para un dado compuesto, se lo denomina **desplazamiento de Stokes**. Como se ha mencionado con anterioridad, podemos establecer diferentes tipos de procesos de desactivación para una molécula excitada electrónicamente, por ejemplo procesos intramoleculares (*conversión interna, entrecruzamiento de sistemas, luminiscencia*) e intermoleculares (*quenching*), los cuales compiten entre sí.

A partir de las leyes de la mecánica cuántica, una excitación electrónica promueve electrones de una molécula desde su estado fundamental a otro con igual multiplicidad. Teniendo en cuenta el **Principio de exclusión de Pauli**, en un orbital molecular puede estar ocupado por únicamente dos electrones con distintos número de espín, electrones apareados, generando lo que se denomina como estados singletes. Cuando se promueve

un electrón de éste estado a uno energicamente superior se conserva su espín, posterior al proceso de excitación, la molécula puede desactivarse emitiendo un fotón de luz, fenómeno denominado *fluorescencia*. Alternativamente, si posterior a la excitación se produce un entrecruzamiento de sistemas, (estado triplete), y desde ahí la molécula se desactiva luminiscentemente, dicho proceso se lo denomina *fosforescencia*. Los procesos de cambio de multiplicidad son poco probables en moléculas con pocos electrones, en cambio, en moléculas donde la cantidad de electrones es superior se ve favorecido por el acoplamiento espín-órbita en este tipo de moléculas. Los tiempos de vida para estos estados excitados son mucho mayores ($\mu\text{s} - \text{ms}$) que para estados excitados en los procesos que implican fluorescencia ($\sim\text{ns}$), esto se debe a que se requiere el cambio de espín, generando que se favorezca la competencia de otros sistemas de desactivación no radiativos.

4.2.2.1. Luminiscencia en Estado Estacionario

Para las mediciones de intensidad de luminiscencia en modo estacionario se utilizó un espectrofluorómetro PTI QM2 (Quanta Master 2) de Photon Technology International (PTI), el cual posee como fuente de excitación una lámpara de Xenón de 75 W y como detector un contador de fotones. En la figura 4.5 se muestra una foto del equipo utilizado. Este equipo permite realizar determinaciones en estado estacionario como también resuelto en el tiempo ya que cuenta con una fuente de radiación modulada y registra la señal luminiscente por medio del método de muestreo de pulso, aunque para este trabajo no fue utilizado, ya que las determinaciones resueltas en el tiempo se llevaron mediante otra metodología de trabajo.

Tanto para las mediciones del espectro de emisión de los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ como para las determinaciones de *quenching* se utilizó una longitud de onda de excitación de 300 nm, por lo cual fue necesario un filtro de corte a $\lambda \approx 620$ nm para eliminar el segundo orden de la red de difracción del equipo que se sitúa en la

región donde emiten los complejos del Cr(III) en estudio.

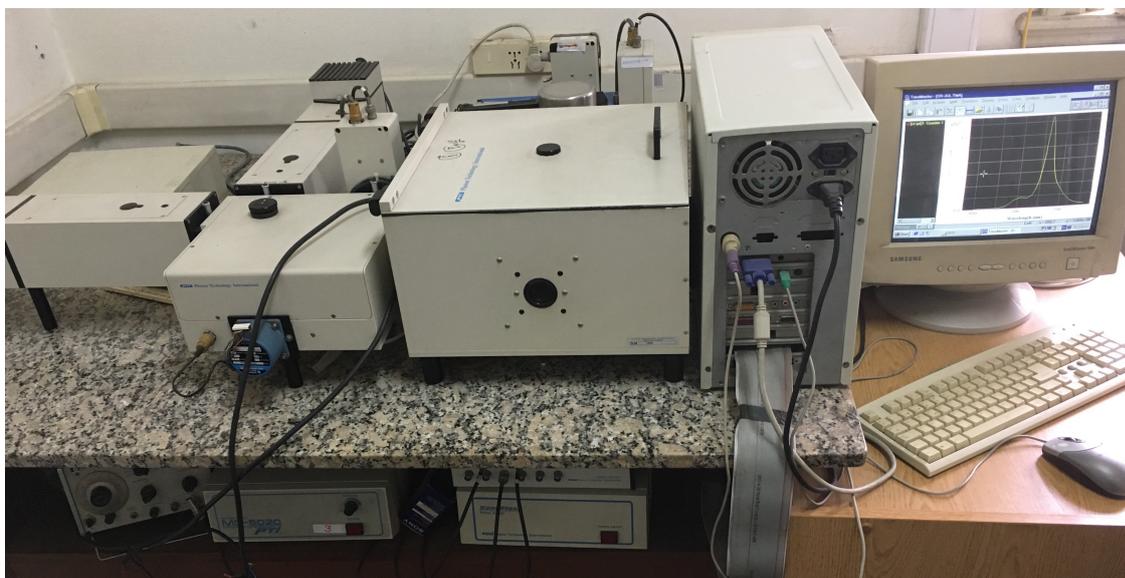


Figura 4.5: *Espectrofluorómetro PTI de Quanta Master 2*

Los datos fueron obtenidos mediante una computadora y procesados con el software del equipo, posteriormente mediante la utilización del programa Origin version 8.0 de Origin Lab Software Corporation se realizaron las representaciones gráficas correspondientes.

4.2.2.2. Luminiscencia Resuelta en el Tiempo

Esta técnica se utilizó tanto para la medición de los tiempos de vida de fosforescencia de los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ como para las medidas de quenching, y también para las determinaciones del efecto de campos magnéticos intensos (determinación del espectro de emisión y tiempos de vida). En general las experiencias consistieron en irradiar diferentes soluciones del fluoróforo, en el caso de las experiencias en ausencia de campos magnéticos, contenida en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico con las cuatro caras pulidas, y en el caso de las experiencias con presencia de campo magnético, se diseñó una celda, en nuestro caso de teflón con dos ventanas de

cuarzo. Se debe tener en cuenta que la celda que se utilizó para este tipo de experimentos debe ser de un material inerte al campo generado, por ejemplo teflón, vidrio o cuarzo. La figura 4.6 presenta imágenes del diseño de la celda construida. Como puede observarse, la ventanas de cuarzo permiten que las soluciones queden expuestas al pulso de campo magnético y a los estímulos lumínicos del láser.

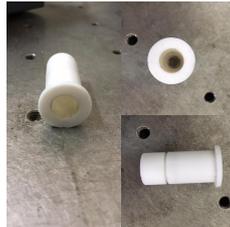


Figura 4.6: *Celda de Teflón diseñada especialmente para el solenoide inductor.*

En ambos casos la fuente de irradiación fue pulsada; se utilizó un láser de Nd:YAG, operado a 10 Hz con un ancho de pulso de 5 ns. En la figura 4.7 se muestra una foto del láser acoplado al tercer generador de armónicos $\lambda = 355$ nm, el cual fue utilizado como fuente de bombeo.



Figura 4.7: *Láser de Nd:YAG utilizado como fuente de excitación para experimentos resueltos en el tiempo.*

Para los experimentos realizados en ausencia de campos magnéticos, la luminiscencia se recoge a 90° resolviendo en longitud de onda a través de un monocromador (Oriel 77200) y se detecta con un tubo fotomultiplicador (Hamamatsu R928). En el caso de la determinaciones de *quenching*, la luminiscencia recolectada fue a longitudes de onda extendidas al rojo, mientras que, para las determinación del espectro de emisión se realizó un barrido en el rango de longitudes de onda desde 650 nm a 780 nm. Por otra parte, para las determinaciones en presencia de campos magnéticos, la señal luminiscente se recolecta de manera diferente debido a el montaje y a la bobina utilizada para la generación del campo. Un detalle muy importante a tener en cuenta es que la bobina fue diseñada específicamente para llevar este tipo de experimentos. La figura 4.8 presenta una foto de la bobina donde se genera la descarga capacitiva, en la cual se introduce una cubeta de reacción de teflón con ventanas de cuarzo (o cualquier material inerte a campos magnéticos) provocando así que la muestra quede expuesta al campo magnético y la radiación láser.



Figura 4.8: *Bobina generadora de campo magnético.*

La figura 4.9 muestra una foto del diagrama experimental, en la cual se observa que para la recolección de la luminiscencia se utilizó una fibra óptica, la cual conduce la emisión de luz hasta el monocromador, el cual selecciona la longitud de onda para luego ser detectada con un tubo fotomultiplicador. Para todas los experimentos llevados a



Figura 4.9: *Diseño experimental empleado para los experimentos en presencia de Campo Magnéticos Intensos.*

cabo, la señal proveniente del fotomultiplicador se digitalizó a través de un osciloscopio (Tektronic, TDS 3032B), el cual se conecta vía línea de red a una PC para su posterior obtención de los datos. Una detalle a tener en cuenta en el diagrama experimental es que para todas las determinaciones del efecto de campo magnético sobre la cinética de desactivación de los complejos, se utilizaron dos osciloscopios, uno en el cual se realizó la digitalización y almacenaje de las señales de las muestras, y el otro que permitió corroborar en cada instante la sincronización de los eventos (Grattten Technology GA1102CAL). La figura 4.9 muestra una representación del diagrama experimental.

En el caso de los experimentos de *quenching* se adquirieron los decaimientos de emisión correspondientes a un promedio de 8 a 16 señales, dependiendo de la relación señal-ruido y en el caso del espectro de emisión se adquirieron a partir de un promedio de 4 señales para evitar así un aumento de la temperatura con presencia de campo magnético. Las curvas obtenidas se ajustaron mediante cuadrados mínimos no lineales, con una función monoexponencial, y las curvas de los datos procesados fueron representadas gráficamente con programas adecuados. Los datos experimentales fueron analizados con

el programa Origin Versión 8.0 de Origin Lab Software Corporation.

4.2.3. Montaje de experimentos con Campo Magnético

El laboratorio cuenta con un equipo de *Generador de Campos Magnéticos*¹¹ (GCM) intensos pulsado y con intensidad variable, entre 0 y ≈ 10 T, expansible a 20 T. El generador está acoplado al láser de ND:YAG lo cual permite sincronizar temporalmente los eventos de descarga capacitiva y excitación fotoluminiscente.

4.2.3.1. Descripción General: Generador de Campos Magnéticos (GCM) Intensos

Se han realizado numerosos estudios sobre el efecto de campos magnéticos en reacciones fotoquímicas en los cuales los campos magnéticos empleados son considerados de baja o moderada intensidad ($B \leq 1$ T), Una de las principales herramientas para la generación de dichos campos son electroimanes convencionales. En los últimos años con el desarrollo de los imanes superconductores, se ha generado un gran interés en la producción de grandes campos magnéticos ($1 \text{ T} < B < 10 \text{ T}$). En el caso de campos magnéticos intensos ($B \geq 10 \text{ T}$) se recurre a campos magnéticos pulsados.

Teniendo en cuenta que para llevar a cabo los diversos experimentos donde se estudia el efecto de campos magnéticos intensos, fue necesario el desarrollo de un equipo GCM que pudiese ser controlado electrónicamente y a su vez permita sincronizar temporalmente el campo. En este caso, el equipo puede ser accionado en forma remota mediante una señal TTL¹² y de manera cercana desde su panel de control.

En el desarrollo de equipos generadores de campos magnéticos pulsados se emplean diversas metodologías, las cuales varían según los requerimientos de intensidad de campo, forma del pulso y duración del mismo. En el caso de nuestro equipo, para la construcción

¹¹El GCM fue diseñado y construido como proyecto de la Tesis “Generador de Campos Magnéticos Intensos Pulsados: Primer Prototipo Orientado para Técnicas de experimentación en Flash-Fotólisis y Flash Fluorescencia”- Germán Jerez - Fac. Ingeniería - U.N.C. 2003

¹²Señal TTL (Transistor-Transistor Logic): señal binaria con valores de 0 V y 5 V ("1"lógico = 5V y "0"lógico = 0V)

del GCM se determinó que la generación de campos sea a través de la descarga de un banco capacitivo sobre un inductor multicapas bobinado con alambre de cobre.

Además del banco capacitivo, el GCM está constituido por tres módulos: el módulo de potencia, que concentra la electrónica que comanda la descarga del banco capacitivo sobre el inductor; el módulo de control, que posee la electrónica de control de los procesos de carga y descarga del equipo; el módulo de alimentación, que suministra la energía de carga necesaria. Esta estructura modular permite simplificar ampliaciones futuras, como por ejemplo, lograr mayores intensidades de campo con la modificación del módulo de potencia; para modificar los perfiles de campo basta con cambiar el inductor. En la figura 4.10 se muestran los módulos que además de la bobina, conforman el equipo.



Figura 4.10: *Equipo GCM, de abajo hacia arriba: módulos de potencia, de control y de alimentación.*

Generación de campos pulsados por GCM Uno de los métodos más económicos para la generación de pulsos de campos magnéticos es la descarga capacitiva sobre un

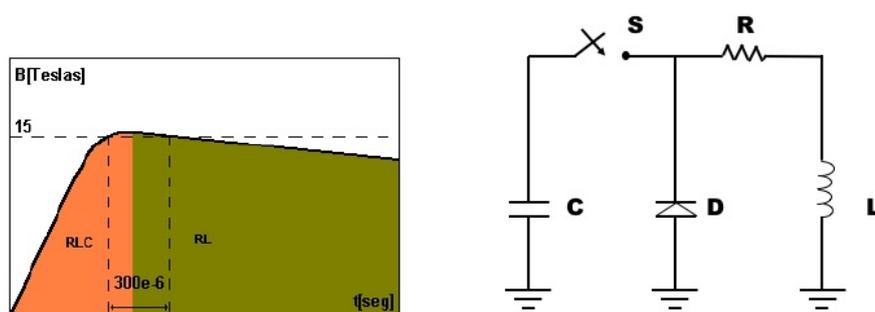


Figura 4.11: Izquierda: Perfil de pulso de Campo. Derecha: Circuito de descarga con respuesta combinada RLC – RL.

circuito resistivo-inductivo, el cual, puede originarse mediante el montaje de un **circuito RLC** en serie. A partir de un circuito RLC pueden obtenerse respuestas subamortiguadas, críticamente amortiguada, sobreamortiguada y con amortiguamiento nulo o respuesta senoidal, cada una de las respuestas mencionadas varían según sean las combinaciones de R (resistencia), L (inductor, bobina) y C (capacitor). En la figura 4.11 se muestra un esquema del circuito utilizado para la descarga capacitiva.

La generación de campos pulsados requiere de un manejo de grandes cantidades y almacenamiento de energía, por lo cual es de mucho interés para la construcción del equipo lograr los mayores picos de corriente con la menor cantidad de energía capacitiva almacenada. Por ende, a partir de un análisis detallado de los distintos tipos de respuesta, el circuito más apropiado para nuestros fines es el subamortiguado. En este tipo de respuesta, se logra el mayor pico de corriente a igualdad de energía capacitiva descargada.

Uno de los objetivos más relevantes que se tuvo en cuenta para la construcción del equipo fue poder llevar a cabo experiencias bajo la acción de pulsos de campo de inducción magnética de hasta 15 T en el pico del pulso, procurando mantener un perfil de campo casi constante ($\pm 10\%$) durante al menos $300 \mu s$. La figura 4.12 muestra la evolución temporal del pulso del campo magnético.

La evolución temporal del pulso magnético requerido para las experiencias planteadas, implicó la necesidad de combinar dos tipos de respuestas distintas de la corriente del

circuito (figura 4.11). En una primera etapa la descarga del banco capacitivo tiene una respuesta senoidal subamortiguada (RLC) y al llegar al pico del primer pulso de corriente la respuesta cambia hacia una exponencial decreciente, típica de un circuito RL. Esta respuesta combinada puede lograrse con el circuito indicado en la figura 4.11.

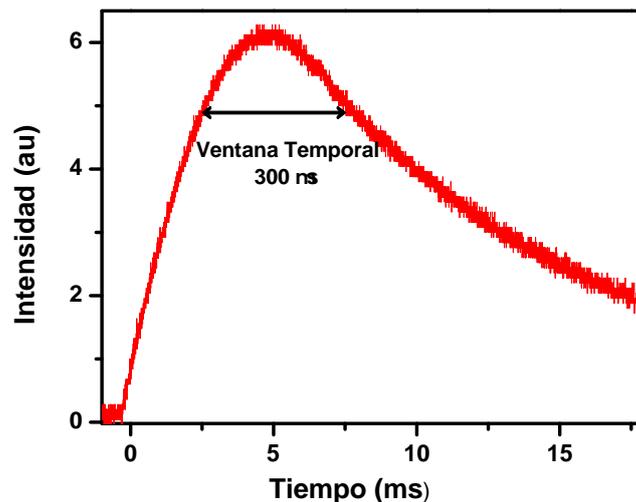


Figura 4.12: Evolución temporal del campo magnético dentro de la bobina.

Supongamos que estando C cargado, se cierra S. En un primer momento D se encuentra abierto por estar polarizado inversamente. Para el circuito subamortiguado, la corriente de descarga evoluciona en el tiempo de la misma forma que anteriormente. En la 4.13 se muestra el perfil de la respuesta RLC en serie subamortiguada.

La zona sombreada de la figura 4.13 es la primera etapa de la respuesta buscada. Una vez alcanzado el primer pico de corriente, la bobina L invierte su polaridad para oponerse a la disminución de corriente. En ese momento el diodo D¹³ (figura 4.11) se polariza en forma directa y la corriente continuará circulando sólo por el bucle formado por D, R y L. Esta corriente constituye la segunda etapa de la respuesta combinada y disminuye exponencialmente hasta anularse. El capacitor C se considerará descargado al momento

¹³El diodo (D) posee dos terminales que permiten la circulación de la corriente eléctrica a través de él en un solo sentido.

de alcanzarse el primer pico de corriente.

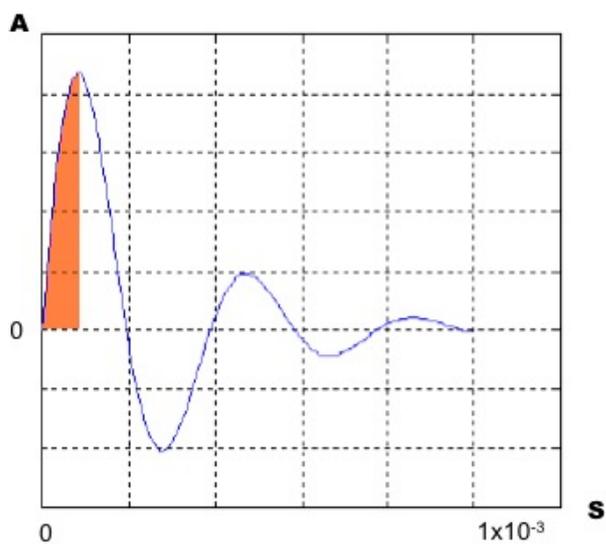


Figura 4.13: *Respuesta RLC en serie subamortiguada.*

En la Figura 4.14 se comparan las corrientes de descarga superpuestas. En líneas de puntos se indica la descarga subamortiguada a partir del máximo de corriente. El área sombreada de la figura 4.14, corresponde a la respuesta del circuito de descarga combinado de la figura 4.11, y genera el perfil de campo buscado.

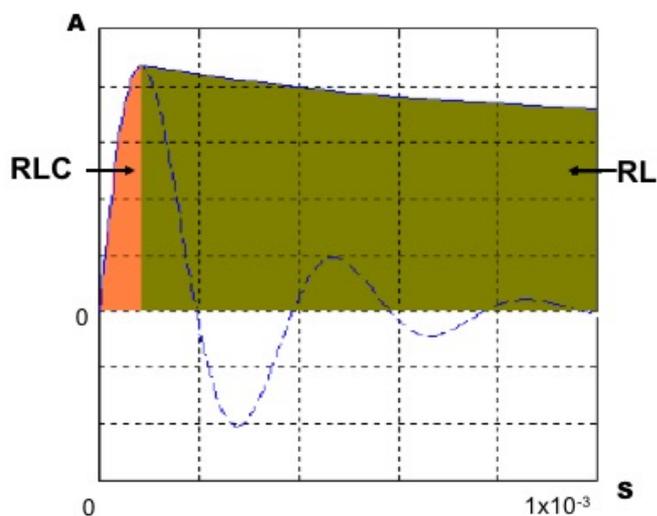


Figura 4.14: *Corriente de descarga del circuito combinado.*

La intensidad de campo alcanzada en la bobina depende del voltaje de carga aplicado al capacitor. En la tabla 4.1 se muestra los valores de voltaje, corriente máxima y campo magnético máximo generado.

Tabla 4.1: Voltaje de carga, corriente e intensidad de campo alcanzada

Voltaje, V	Corriente máxima (I), A	Campo máximo(B), T
2400	1140,21	10
2000	950,17	8
1500	712,63	6
1000	475,09	4
500	237,54	2

4.2.3.2. Sincronización temporal de eventos

La sincronización temporal de los eventos de descarga capacitiva y excitación fotónica, es una de las principales características de los experimentos que se llevaron a cabo durante este trabajo.

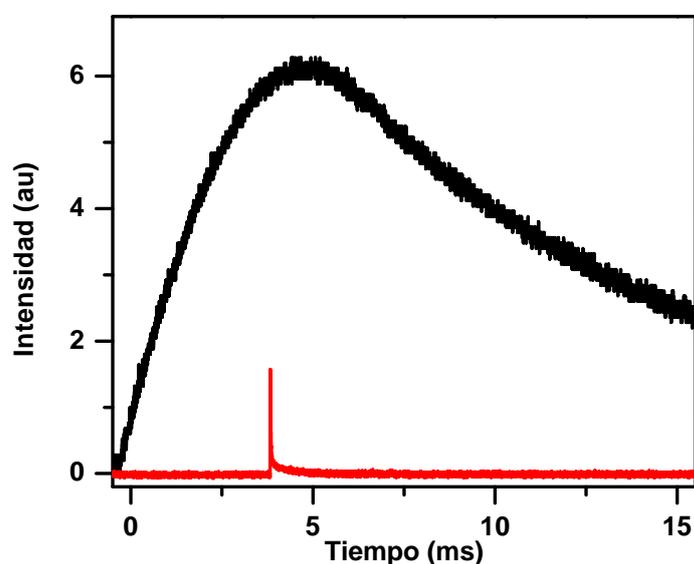


Figura 4.15: Sincronización temporal de la señal de campo magnético (traza negra) y la emisión de la muestra (línea roja).

Para lograr dicho objetivo se debió utilizar un equipo de sincronización temporal, el cual fue confeccionada por el grupo de trabajo y permite, mediante el control de un operario realizar la sincronización de los eventos. Una vez conseguida la sincronización de la descarga capacitiva y de emisión de fosforescencia de la muestra, la secuencia temporal debe ser la siguiente, en un primera instancia se genera la descarga del condensador para generar el campo magnético con una duración alrededor de 3 ms. La intensidad máxima del campo magnético puede considerarse constante por alrededor de 300 μ s, donde la intensidad informada en el osciloscopio tiene un error menor a un $\sim 10\%$, esto se ve representado en la figura 4.15.

Luego, una vez realizada la descarga del capacitor, el láser se dispara, generando la excitación de la muestra. El tiempo de vida de los estados excitados de las muestras que son estudiadas debe ser más corto que la ventana temporal de campo constante. En el caso de los complejos estudiados en este trabajo, el tiempo de vida de la fosforescencia tiene lugar dentro del rango temporal donde el campo aplicado es máximo. La sincronización temporal que se debe obtener queda representada en la figura 4.15.

V

**Caracterización Fotoquímica de
complejos de Cr(III)**

5.1. Introducción

Los complejos polipiridínicos de Cr(III) poseen propiedades fotofísicas y fotoquímicas muy interesantes, como por ejemplo una alta solubilidad tanto en solventes polares como en agua, gran estabilidad térmica ([55]), y en particular, estados excitados que pueden ser fácilmente detectables a partir de su emisión luminiscente (estado estacionario) y tiempos de vida largos en solución acuosa a temperatura ambiente ([50, 46]) ($\tau \approx 70 \mu\text{s}$). Estas propiedades han generado que en los recientes años haya un gran interés en su estudio, en particular, sobre los estados excitados, los cuales exhiben buenas propiedades oxidantes generando que estos complejos participen en reacciones de transferencia electrónica (TE) con una gran variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos.

Por otra parte, los naftoles son considerados contaminantes del medio acuoso encontrándose presentes en aguas residuales de industrias, por lo que, estudios cinéticos de fotooxidación son de interés debido a su relevancia en el tratamiento fotoquímico de efluentes industriales. Actualmente se conoce que las reacciones entre ($^2T/{}^2E$)[Cr(*phen*)₃]³⁺ con otros contaminantes como por ejemplo aminas aromáticas, fenoles, etc, ocurre a través de un mecanismo de TE [69].

En las siguientes secciones se discutirán los resultados obtenidos del estudio de la reacción de TE entre el estado excitado de los complejo [Cr(*phen*)₃]³⁺ y [Cr(5-*Clphen*)₃]³⁺ con naftoles y compuestos inorgánicos en medio homogéneo. Además, se discutirán resultados obtenidos a partir de caracterizaciones teóricas mediante el programa G09, los cuales serán comparados con los obtenidos experimentalmente.

5.2. Condiciones Experimentales

Los experimentos de *quenching* de los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ tanto para los compuestos orgánicos como para los inorgánicos fueron realizadas a $\text{pH}=2,0\pm 0,1$, temperatura ambiente y soluciones aireadas. La fuerza iónica se mantuvo constante en KCl $0,1$ M y el $\text{pH}=2,0$ empleando buffer fosfato $0,001\text{M}$.

Estas condiciones de trabajo, pH y temperatura, se eligieron teniendo en cuenta la estabilidad fotoquímica de las soluciones de complejos. En todas las experiencias se emplearon soluciones de complejos de concentración 1×10^{-5} M. Las concentraciones de naftoles empleadas estuvieron comprendidas en el intervalo de 0 a 1×10^{-5} M, en el caso de los *quenchers* inorgánicos, la concentración de yoduro fue de 5×10^{-4} M y del catión Fe^{2+} fue $1,03 \times 10^{-2}$ M.

5.3. Caracterización Espectroscópica

Se realizaron diferentes medidas para la caracterización espectroscópica tanto de los complejos como de los *quenchers* utilizados. Se obtuvieron espectros de absorción de cada uno de los compuestos, como así también espectros de luminiscencia de los complejos. Además, se determinaron los tiempos de vida de los estados luminiscentes de cada uno de los complejos, encontrando concordancia con los datos informados en literatura. ([53, 52, 51, 49, 56, 54]).

5.3.1. Espectroscopía UV-Visible

En la figura 5.1 se muestra el espectro de absorción del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$, en solución acuosa a $\text{pH}=2,0\pm 0,1$ en buffer fosfato ajustado con HCl a temperatura ambiente y en presencia de O_2 .

Una de las herramientas que permite realizar un análisis adecuado del espectro de

absorción mostrado en la figura 5.1 es la teoría del campo de los ligandos, en base a dicha teoría, el espectro de absorción de los complejos del Cr(III) son interpretados considerando una micro-simetría octaédrica (O_h). El espectro de absorción obtenido mostrado en la figura 5.1 corrobora lo mencionado en el capítulo 3 sección 3.2.1., donde se puede observar que el espectro consiste en tres bandas provenientes de transiciones permitidas por espín (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{ng}$, $n= 1, 2$) en la región ultravioleta visible. Las bandas indicadas en la figura 5.1 que se encuentran a 454, 435 y 358 nm fueron asignadas a las transiciones ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g} \rightarrow a^4T_1$ y ${}^4A_{2g} \rightarrow b^4T_1$ respectivamente, correspondientes al acoplamiento d-d y a los modos vibracionales del ligando. Las bandas de absorción observadas a 285 y 269 nm corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando.

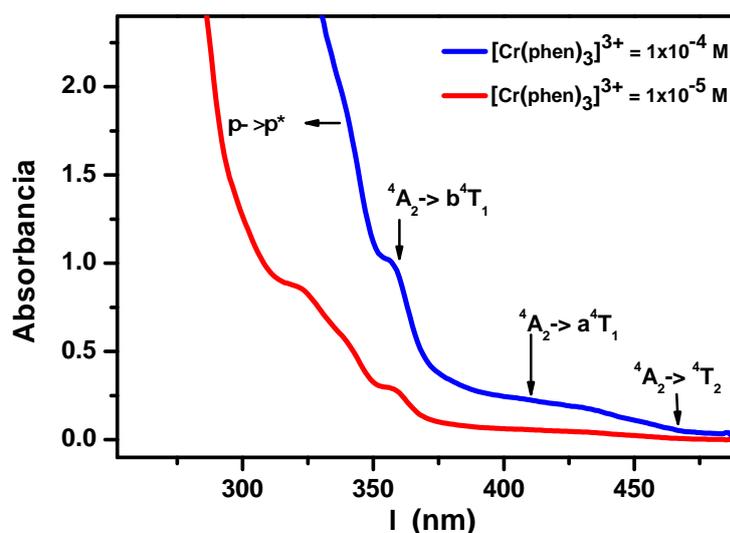


Figura 5.1: Espectro de absorción del complejo $Cr(phen)_3^{3+}$ en solución acuosa a $pH=2,0$ a temperatura ambiente

Para los complejos polipiridínicos de Cr(III), la variación de ligandos produce modificaciones en el espectro de absorción, principalmente en el rango de longitudes de onda donde se encuentran las transiciones centradas en el ligando, generalmente $\lambda < 300$

nm, mientras que las transiciones centradas en el metal se ven poco perturbadas por dichas modificaciones. ([53, 52, 51, 49, 56, 54]).

En el caso de los *quenchers* utilizados, también se realizaron las determinaciones de los espectros de absorbancia de cada uno, como lo muestra la figura 5.2. En el caso de los naftoles, poseen espectros muy similares entre sí, observándose transiciones en la región del ultravioleta ($\lambda \leq 450$ nm) debidas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

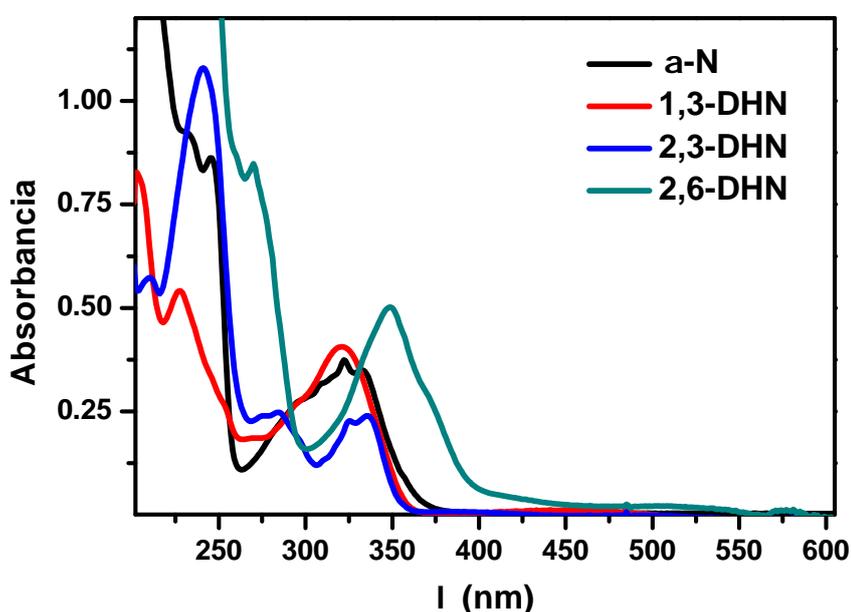


Figura 5.2: Espectro de absorción de los quenchers en solución acuosa a pH= 2,0 a temperatura ambiente

Es importante tener en cuenta que, la concentración de los naftoles para estos experimentos planteados en el presente trabajo, estuvo en el rango de $\sim 10^{-8}$ M, lo cual implica que los valores de absorbancia de los naftoles es significativamente menor con respecto a la de los complejos. Por otra parte, los experimentos llevados a cabo con los *quenchers* inorgánicos no tuvieron este tipo de inconveniente debido a que estas sales poseen espectros de absorbancia donde no se observan transiciones a longitudes de onda mayores de 200 nm.

5.3.2. Espectros de Fosforescencia y Tiempos de Vida de los Complejos

En la figura 5.3 se muestran los espectros de emisión para los complejos, donde se puede observar claramente un máximo a $\lambda_{max} \approx 731$ nm y un hombro a $\lambda_{max} \approx 704$ nm para el $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y un máximo a $\lambda_{max} \approx 733$ nm y un hombro a $\lambda_{max} \approx 706$ nm para el $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$.

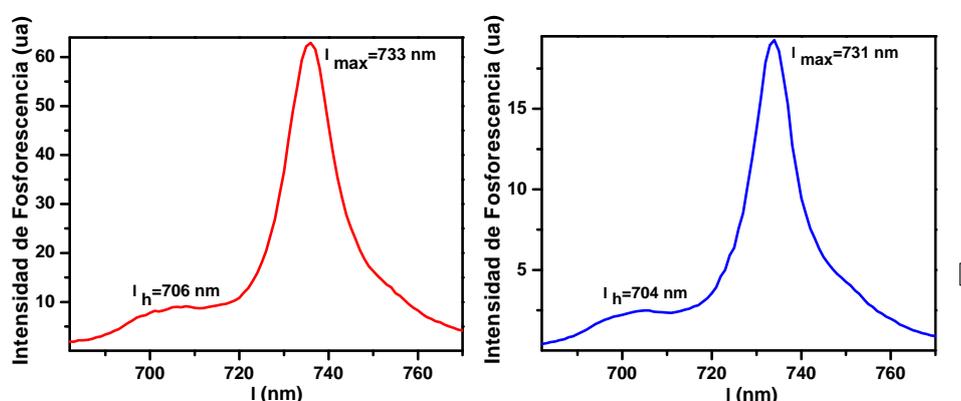


Figura 5.3: Espectros de emisión, a la izquierda el complejo $\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3^{3+}$ y a la derecha $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$.

Estas emisiones características de los complejos polipiridínicos de Cr(III), fueron asignados a las transiciones de los estados ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ y ${}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ respectivamente. La dinámica del proceso luminiscente comienza con la excitación a estados excitados de igual multiplicidad que el estado fundamental, en este caso cuartete, como sucede en cualquier proceso de absorción fotónica. En el caso particular de estos complejos, para excitaciones a $\lambda \sim 300$ nm o $\lambda \sim 450$ nm centradas en el ligando y metal respectivamente, el principal estado excitado poblado es el ${}^4\text{T}_2$ debido a procesos de conversión interna de muy alta eficiencia con tiempos muy cortos (~ 10 ps). El mayor modo de desactivación del primer estado excitado ${}^4\text{T}_2$ es mediante un estre cruzamiento de sistema con los estados dobles ${}^2\text{E}$ y ${}^2\text{T}_1$.

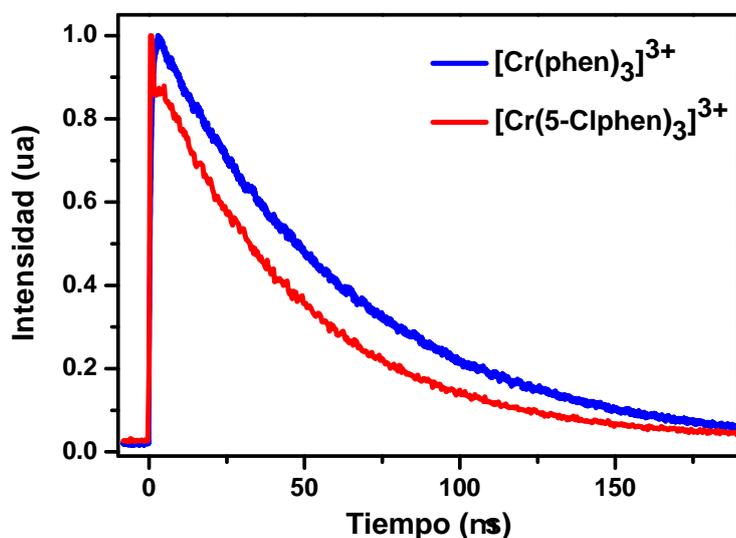


Figura 5.4: Curva de decaimiento de tiempo de vida de los complejos $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ (línea azul) y $\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3^{3+}$ (línea roja) en solución acuosa a $\text{pH} = 2,0$ (HCl) a temperatura ambiente y en presencia de oxígeno.

El Φ_{ES} para los complejos polipiridínicos de Cr(III) fue establecido ~ 1 , este valor fue asignado a un punto de cruce entre las superficies de energía potencial entre el estado 4T_2 y los estados 2E y 2T_1 , lo cual sugiere que la eficiencia del entrecruzamiento de sistemas ($\Phi_{ES} \sim 1$) ocurre para excitaciones por encima de la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$.

A partir de trabajos previos, se pudo establecer que la diferencia de energía para el complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ entre los estados fosforescentes es de $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ [40, 48], esta diferencia de energía se corresponde con una separación en el espectro de emisión entre la banda de mayor intensidad y el hombro de $\approx 30 \text{ nm}$. La caracterización que se presenta en la figura 5.3 muestra claramente esta diferencia de energía para ambos complejos. En la figura 5.4 se presentan las curvas de decaimiento para el estado excitado 2E para ambos complejos ($[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ (línea azul) y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ (línea roja)), en solución acuosa a $\text{pH} = 2,0$ a temperatura ambiente en presencia de oxígeno.

Los valores de los tiempos de vida para los estados luminiscentes fueron $\sim 70 \mu\text{s}$ y $\sim 50 \mu\text{s}$ respectivamente. En el caso de la curva de decaimiento para el estado 2T_1 (~ 700

nn) se obtuvieron tiempos de vida muy similares dentro del error experimental, a los obtenidos para la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, aunque las curvas obtenidas para la transición ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ mostraron menor intensidad, lo cual esta en concordancia con lo expuesto en el espectro de emisión, donde se observa que la población relativa del estado 2E es muy superior a la del estado 2T_1 .

Teniendo en cuenta que los tiempos de vida determinados para los estados luminiscentes de los complejos de Cr muestran valores similares y además se los puede considerar de relativa larga duración (μs), provocando que estos estados (2E y 2T_1) se los considere que se encuentran en equilibrio térmico [48].

5.4. Simulación computacional

5.4.1. Descripción General

Los complejos estudiados y los *quenchers* orgánicos utilizados fueron simulados a partir del programa Gaussian 09. Para llevar a cabo las simulaciones, se utilizó la teoría del funcional de la densidad.

En una primera instancia se realizaron las optimizaciones de las estructuras de compuestos para lo cual se utilizó el funcional de intercambio y correlación (híbrido) B3LYP([95, 96]), con el conjunto base 6-311++G**. La incorporación del efecto del solvente se examinó utilizando un modelo continuo polarizable auto consistente (en inglés Polarizable Continuum Model, PCM) [99, 100]. A fin de determinar si las geometrías optimizadas corresponden a un mínimo de energía en la superficie de energía potencial (SEP) de cada una de las sustancias, se realizó un análisis de frecuencias para geometría optimizada con el mismo nivel de teoría.

En el caso del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$, se realizó una caracterización particular de los estados que participan en el proceso de desactivación fosforescente y también

cálculos de estados excitado que permitieron la simulación del espectro de absorción. Estas simulaciones de estado excitado se realizaron mediante la implementación de la teoría del funcional densidad dependiente del tiempo.

Las simulaciones de estados excitados se llevaron a cabo a partir de los funcionales híbridos (B3LYP y CAM-B3LYP) y mediante la implementación de un pseudopotencial SDD para el átomo de Cr en conjunción con el funcional híbrido B3LYP para los átomos restantes. En las tablas 5.1 y 5.2 se presentan parámetros estructurales y transiciones electrónicas centradas en el metal para el complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$. Como se observa, los resultados obtenidos para los diferentes funcionales o pseudopotencial no fueron dispares entre sí dentro de los errores de cada cálculo, por lo cual para llevar a cabo todos las simulaciones del estado excitado se eligió el funcional híbrido B3LYP ya que los cálculos son de menor costo computacional y de mayor eficiencia en cuanto a la escala temporal.

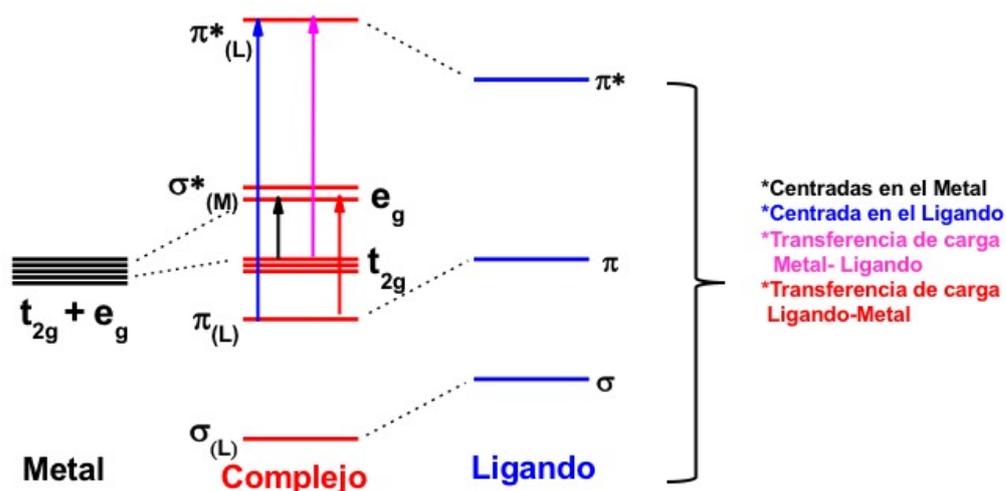


Figura 5.5: *Transiciones Electrónicas para complejos octaédricos.*

Tabla 5.1: Comparación de parámetros experimentales y calculados para $Cr(phen)_3^{3+}$ mediante la utilización de diferentes funcionales.

Parametros Estructurales $[Cr(phen)_3]^{3+}$			
Método		Cr = N (Å)	N-Cr-N
Fase Gaseosa	B3LYP-6-311G** (Todos los átomos)	2,09	79,92°
	B3LYP-6-311G** (C,H,N), SDD (Cr)	2,09	79,88°
Fase Acuosa	B3LYP-6-311G** (Todos los átomos)	2,09	79,34°
	B3LYP-6-311G** (C,H,N), SDD (Cr)	2,08	78,82°
Experimental [49]		2,08	74,7°

Tabla 5.2: Caracterización de Transiciones centradas en el metal para el complejo $Cr(phen)_3^{3+}$ determinados a partir de diferentes funcionales.

Transiciones Electrónicas Centradas en el Metal $[Cr(phen)_3]^{3+}$			
Experimental	TD-DFT		
λ_{max} (nm)	B3LYP/6-311++G**(nm)	CAM-B3LYP (nm)	B3LYP/SDD (nm)
454	451	450	459
435	433	434	437
405	399	398	401

Las cálculos para la caracterización de los estados fundamental y excitados del complejo $[Cr(phen)_3]^{3+}$ fueron realizados con simetría D_3 , pero es importante tener en cuenta que la interpretación de los resultados obtenidos fueron teniendo en cuenta las transiciones electrónicas para complejos con simetría O_h , ya que como se menciona anteriormente, los complejos polipiridínicos de Cr(III) presentan una micro-simetría octaédrica.

La figura 5.5 muestra las diferentes transiciones electrónicas que se pueden establecer para complejos con simetría octaédrica. Las transiciones electrónicas que se deben a la absorción de un fotón de menor energía son aquellas centradas en el metal (transiciones representadas con flecha negra), por lo contrario las transiciones electrónicas a longitudes de onda más cortas, de mayor energía, son aquellas localizadas mayoritariamente en el ligando (transiciones representadas con flecha azul). También existen transiciones denominadas metal-ligando y ligando-metal a longitudes de onda intermedia.

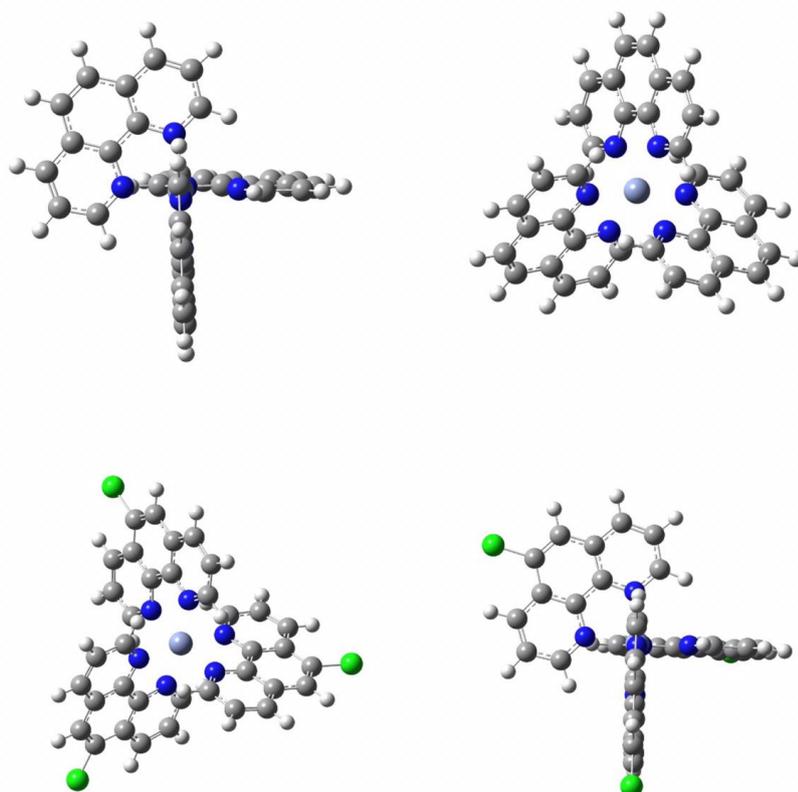


Figura 5.6: Estructura del complejo $Cr(phen)_3^{3+}$.

5.4.2. Resultados

La figura 5.6 muestra las estructuras optimizadas tanto de complejos como de los quenchers orgánicos a partir de simulaciones DFT y la base 6-311++G**. A continuación se realizaron cálculos de frecuencias para garantizar que las estructuras optimizadas correspondan a un mínimo de la (*SEP*).

En el caso del complejo de $[Cr(phen)_3]^{3+}$ las primeras simulaciones llevadas a cabo dieron como resultados estructuras en las cuales la simetría del complejo no era la correcta. Como se menciona anteriormente, para los complejos de Cr(III) con ligandos polipiridínicos de la forma $[Cr(NN)_3]^{3+}$ se puede establecer una micro-simetría octaédrica, en el caso particular del complejo con ligando 1,10-Fenantrolina, la simetría

total de la molécula es D_3 , con lo cual, para llevar a cabo caracterizaciones de estados electrónicos, densidades electrónicas y simulaciones espectroscópicas, fue necesario que las estructuras optimizadas tuvieran la simetría real que posee la molécula. El programa gaussian 09 cuando lleva a cabo una optimización geométrica de diferentes estructuras de moléculas, inicialmente asigna a cada una de las magnitudes físicas (longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros) una variable. Dicho procedimiento intenta hallar la configuración espacial de los núcleos de mínima energía de la molécula. El procedimiento calcula la función de onda y la energía a partir de la geometría inicial (entiéndase por geometría a una dada distribución espacial de los átomos en la molécula) y luego procede a buscar una geometría de menor energía utilizando el algoritmo de Berny. Esto se repite hasta que la geometría de menor energía es encontrada. Es decir se calcula la fuerza sobre cada átomo evaluando el gradiente (primera derivada) de la energía con respecto a las posiciones atómicas.

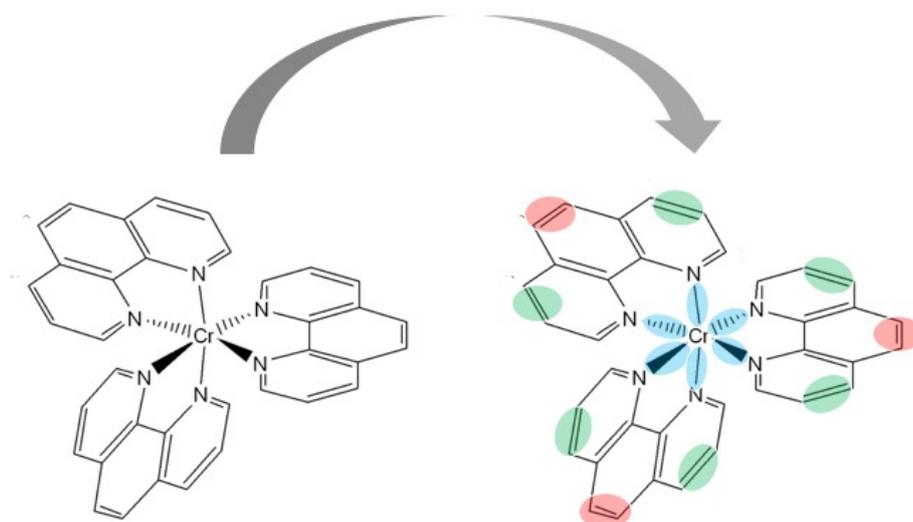


Figura 5.7: Estructura del complejo $Cr(phen)_3^{3+}$ minimizando variables.

Cuando la optimización geométrica culmina, se pueden obtener, dentro de muchas propiedades, longitudes y ángulos de enlace, ángulos diedros y simetría de la molécula. En el caso particular del complejos de $[Cr(phen)_3]^{3+}$ las longitudes y ángulos de enlace

y ángulos diedros se correspondían con valores obtenidos por difracción de rayos x ([49]) pero la simetría de la molécula era diferente lo cual generaba que las simulaciones posteriores para la caracterización de los estados excitados conlleven un error.

El error en la determinación de la simetría molecular, surge debido a que el programa, a cada uno de los enlaces, ángulos y ángulos diedros les asigna a una variable, con lo cual en cada uno de los pasos hasta la convergencia de la estructura, estas variables van tomando diferentes valores. Como se puede observar en la figura 5.7 al lado izquierdo se encuentra la estructura del complejo, debido a la alta simetría podemos inferir que existen longitudes de enlace, ángulos y diedros que son iguales. Cuando se obtenía la estructura final optimizada para el complejo de $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$, estos valores de enlaces, ángulos y diedros que deberían tener el mismo valor eran ligeramente diferentes, provocando que la simetría del complejo no fuera D_3 .

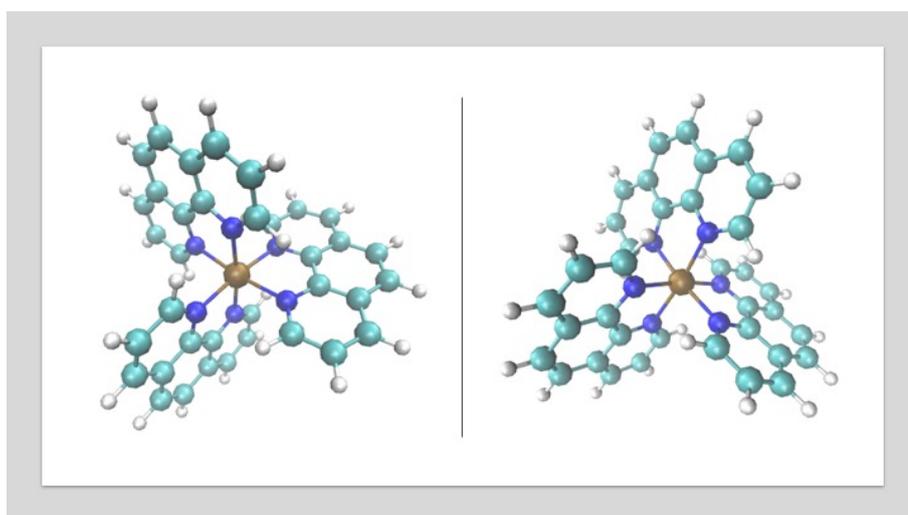


Figura 5.8: Estructura del complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ con simetría D_3 del lado izquierdo y C_1 del lado derecho.

Para poder solucionar este problema, se minimizaron las variables asignadas a los diferentes enlaces, ángulos y diedros mediante la determinación de un misma variables para enlaces, ángulos y diedros similares. Esto se ve reflejado en la figura 5.7 en la estructura del lado derecho, donde cada color de círculo denota enlaces iguales. No solo la

minimización de las variables contribuyó a la determinación de la simetría de la molécula, sino que el comando *symmetry* impuesto en el archivo de entrada del programa, donde este comando clave especifica los usos de simetría molecular dentro del cálculo, también generó que todas las simulaciones tanto en estado fundamental como en estado excitado mantengan la simetría total del complejo.

Cabe destacar que los problemas de simetría del complejo no generaban diferencia en la energía relativa del complejo o en cuanto a parámetros estructurales, sino que cuando se desea realizar una simulación de los estados electrónicos y caracterización de transiciones se debe tener en cuenta las simetrías orbitales, por ende la simetría molecular, ya que las transiciones dependen de las reglas de selección tanto de espín como de simetría. En la figura 5.8 se pueden observar las estructuras optimizadas tanto para el complejo con simetría D_3 del lado izquierdo y con simetría C_1 al lado derecho, reflejando la sutileza del problema.

5.4.3. Caracterización de estados electrónicos: $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$

En el diagrama mostrado en la figura 5.9 podemos observar cuales son los estados electrónicos que forman parte del proceso de emisión radiativa como también los procesos que compiten con él.

Luego de la optimización de la estructura del complejo teniendo en cuenta la simetría total del mismo como D_3 , se prosiguió a la caracterización de los estados teniendo en cuenta los estados mostrados en el diagrama de Jablonski. Para realizar un análisis de las propiedades espectroscópicas de este tipo de complejos, los argumentos de simetría molecular son de gran importancia ya que las transiciones electrónicas pueden ser interpretadas en función de ella.

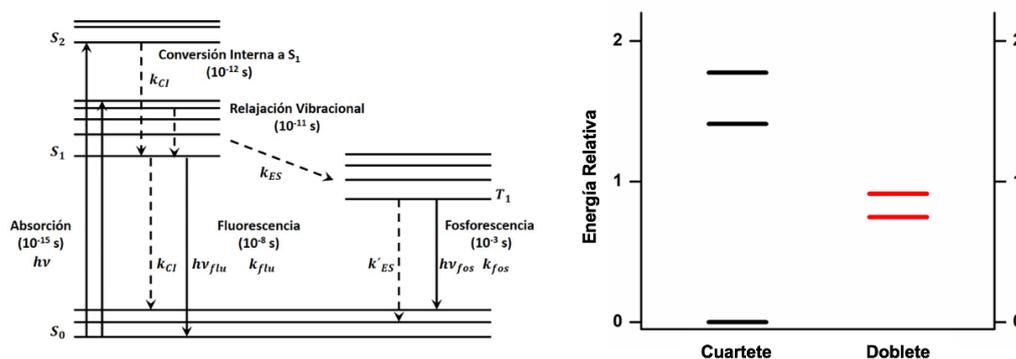


Figura 5.9: Diagrama de Jablonski para complejos de Cr(III) con simetría O_h : las flechas rectas representan los procesos de absorción o emisión, las flechas onduladas representan los procesos de desactivación sin radiación. B: Energías relativas para estados cuartetos y dobletes.

En la figura 5.10 se muestra la distribución de la energía relativa de los electrones de valencia para el estado fundamental y el primer estado excitado doblete para el complejo con simetría D_3 . Se puede observar que, en el caso del estado fundamental, la configuración d^3 del ion libre se divide en dos orbitales degenerados y uno. El cambio de simetría de O_h a D_3 produce que el término 4A_2 (t_{2g}^3) se reduzca a 4A_1 ($a_2 e^2$). Estos resultados que se observan cuando la optimización converge manteniendo la simetría D_3 son los esperados a partir de lo observado en literatura previa ([40]).

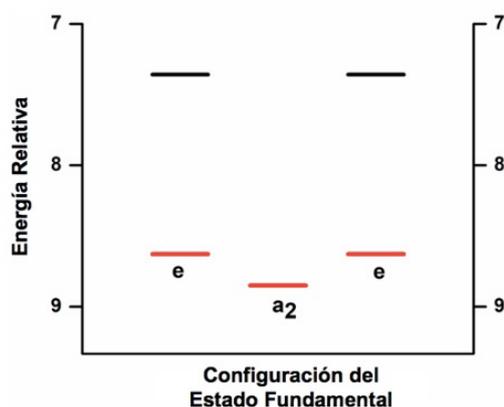


Figura 5.10: Energías relativas de los electrones de valencia del estado fundamental del complejo $Cr(phen)_3^{3+}$ considerando la simetría D_3 . Rojo: orbitales ocupados. Negro: orbitales desocupados.

Luego de ratificar que la estructura optimizada con simetría D_3 se encuentra en un mínimo global de la SEP, se realizó un análisis poblacional de los orbitales moleculares. El objetivo de realizar un análisis ocupacional de cada uno de los orbitales moleculares fue para determinar si efectivamente las simulaciones concordaban con las determinaciones experimentales, las cuales indican que los electrones de valencia para los complejos polipiridínicos de Cr(III) se encuentran centrados en el metal, donde su estado fundamental es 4A_1 y la distribución electrónica en los orbitales moleculares es $a_2 e^2$.

En una primera instancia, los resultados obtenidos a partir del análisis poblacional mostraron una diferencia sustancial en cuanto a la distribución electrónica en los orbitales moleculares. Los electrones de valencia del complejo estaban localizados mayoritariamente en los ligandos. Esto se ve claramente en la figura (5.11), en la cual se presenta la distribución electrónica del HOMO. Ya que el principal objetivo planteado con las simulaciones fue la caracterización de los estados involucrados en el proceso de emisión, fue necesario obtener una distribución electrónica de los orbitales moleculares en concordancia con los datos experimentales, por ende se debe tener una caracterización adecuada de los orbitales moleculares.

La razón por la cual los orbitales moleculares del complejo no llegaban a resultados consistentes con los datos previos radica en que el programa para realizar un análisis poblacional utiliza orbitales canónicos, a partir de los cuales se obtienen de manera óptima las energías de los orbitales moleculares pero no su distribución espacial. En nuestro caso, se requería realizar una caracterización de los orbitales moleculares y lograr una visualización de los mismos acorde a los datos experimentales.

En la figura 5.11 y en la tabla 5.3 se presentan las densidades electrónicas obtenidas a partir del análisis poblacional por defecto del software Gaussian09 y también las proporciones de cada átomo a cada uno de los orbitales moleculares. Cabe destacar que, los orbitales canónicos utilizados para la determinación de los orbitales moleculares, están determinados a partir de la ec. 5.1, la cual es una combinación lineal de los coeficientes

$c_{\mu i}$ conocidos como *coeficientes de expansión orbital molecular* y χ_{μ} las funciones bases.

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad 5.1$$

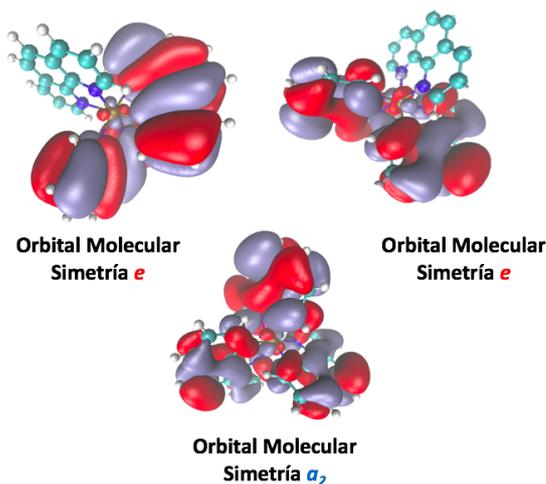


Figura 5.11: Estructura y densidad electrónica HOMO obtenidos a partir de orbitales canónicos.

Tabla 5.3: Densidades electrónicas obtenidas a partir del análisis poblacional de orbitales canónicos para el complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$

Orbital Molecular	Contribución Atómica	Densidad Electrónica
e	Ligando	Orbitales Canónicos
e	Ligando	
a ₂	Ligando	
e	(Cr 94 %)	bi- orthogonalized
e	(Cr 94 %)	
a ₂	(Cr 95 %)	

Para solucionar los problemas de caracterización de los orbitales moleculares fue necesario realizar una transformación lineal de los orbitales canónicos a fin de obtener un nuevo conjunto de orbitales, esta vez optimizados para representar la distribución espacial de la densidad electrónica. Esta nueva base se denomina **orbitales bi-orthogonalized**. La tabla 5.3 muestra la localización de los electrones de valencia en los

orbitales moleculares utilizando ambos métodos y la figura 5.12 muestra las densidades electrónicas utilizando *orbitales bi-orthogonalized* para los tres HOMO y los estados dobles (2T_1 y 2E).

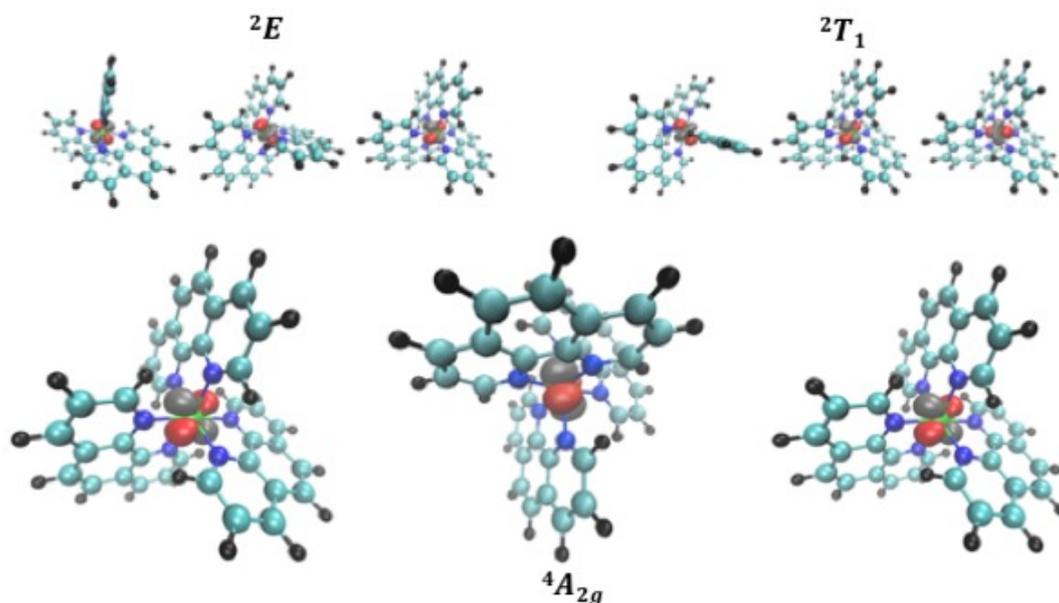


Figura 5.12: Estructuras y densidad electrónica de los electrones de HOMO para los diferentes estados electrónicos del complejo. Arriba: estados electrónicos dobles (2E y 2T_1). Abajo: estado electrónico cuartete (${}^4A_{2g}$).

Como se observa en la figura 5.12 las densidades electrónicas tanto de los estados cuartetos como dobles, se encuentran principalmente ubicados en el átomo de Cr en concordancia con trabajos experimentales previos donde se determinó que las primeras transiciones electrónicas involucradas en la emisión se encuentran centradas en el metal. Los resultados obtenidos a partir de la caracterización teórica de los estados electrónicos confirma que las transiciones que dan origen al fenómeno luminiscente son de tipo Metal-Metal.

Una vez optimizada la estructura del complejo y caracterizado los diferentes estados electrónicos, se realizaron cálculos de los estados excitados utilizando la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo, a partir de los cuales se exploraron

200 estados excitados, obteniendo las energías de transición vertical con sus respectivas fuerza del oscilador.

Debido a que el volumen de datos obtenidos es elevado, se realizó un programa en lenguaje Fortran (acrónimo del inglés The IBM Mathematical Formula Translating System), el cual permite representar el espectro obtenido a partir de las transiciones calculadas. El código asigna una función gaussiana con un ancho de banda a mitad de pico arbitrario para cada transición y luego realiza la suma de todas las funciones para generar un archivo que representa el espectro obtenido. En nuestro caso se utilizó un ancho de banda de 1 nm para ser coherente con la resolución espectral de nuestros espectros experimentales. En la figura 5.13 se puede observar tanto el espectro teórico como experimental. Podemos destacar que el espectro calculado se con dice con el experimental no solo en cuanto a la intensidad de las transiciones; las transiciones de longitudes de onda menores a 475 nm son de mayor intensidad que las transiciones centradas en el metal, sino también en la energía resonante con la transición. En el espectro teórico mostrado en la figura 5.13, la traza azul son las transiciones adiabáticas determinadas por los calculos de estado excitado y por su parte, la traza roja refleja dichas transiciones pero teniendo en cuenta un ancho de banda de 1 nm.

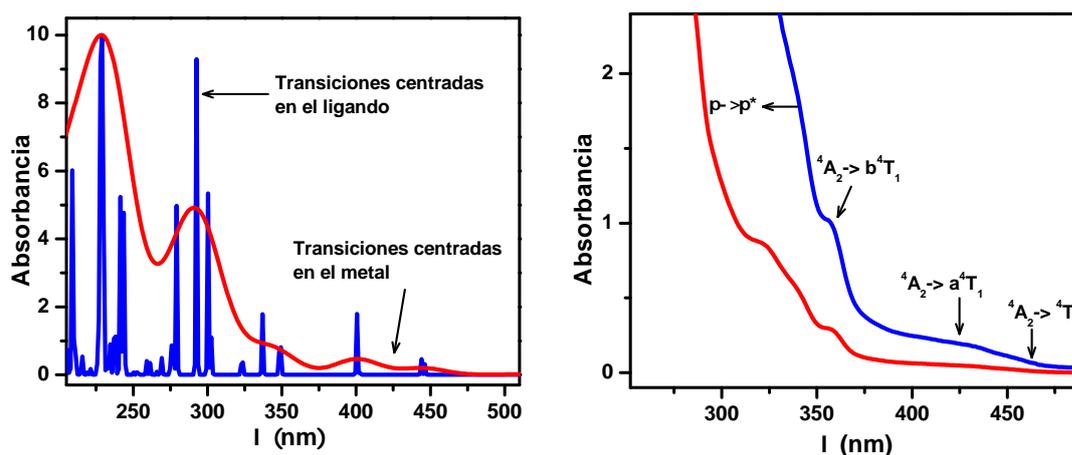


Figura 5.13: Comparación entre el espectro experimental (Derecha) y simulado (Izquierda) en el rango de 220 nm y 500 nm.

Tabla 5.4: Caracterización de Transiciones centradas en el metal para el complejos $Cr(phen)_3^{3+}$

Transiciones Electrónicas		
Experimental	TD-DFT (B3LYP-6311++G**)	
$\lambda_{max}(nm)$	$\lambda_{cal}(nm)$	f
454	451	0,0001
435	433	0,0052
405	399	0,0053

En la tabla 5.4 se puede observar que las transiciones caracterizadas tienen una gran concordancia con los valores experimentales hallados a partir de la espectroscopia de trabajos previos [49, 54].

5.5. Cinética de *quenching* de los complejos de Cr(III) con Naftoles y Compuestos Inorgánicos

5.5.1. Obtención de constantes

Las constantes de *quenching* para la reacción entre los estados fosforescentes de los complejos $[Cr(phen)_3]^{3+}$ y $[Cr(5-Clphen)_3]^{3+}$ y los *quenchers* propuestos se obtuvieron a partir de gráficos de Stern-Volmer siguiendo la variación de la intensidad de emisión (I) y el tiempo de vida (τ) del estado excitado de los complejos de Cr(III) vs. la concentración del *quencher* (Q). Las constantes bimoleculares de *quenching* (k_q) se determinaron a partir de la pendiente de la ecuación de Stern-Volmer:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} [Q] \quad 5.2$$

donde τ_0 e I_0 representan el tiempo de vida e intensidad de luminiscencia en ausencia de *quencher*, respectivamente, K_{SV} es la constante de Stern-Volmer ($K_{SV}=k_q\tau_0$) y Q es la concentración de *quencher*. Para mayor detalle del procedimiento realizado para la

obtención de las constantes de velocidad de *quenching* véase sección 2.2.2.

5.5.2. Desactivación de la fosforescencia en presencia de Naftoles y Compuestos Inorgánicos

Cuando se excita a los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$, mediante procesos de conversión interna se puebla el primer estado cuadruplete (4T_2) en ambos complejos, éste, rápidamente por un proceso de entrecruzamiento de sistemas pasa a sus estados excitados doblete ($^2E/{}^2T_1$), (con un rendimiento cuántico, $\Phi_{ES} \approx 1$) [55, 62], que se encuentran en equilibrio térmico. Para más detalle de la caracterización de los estados de emisión véase la sección 4.4.2.

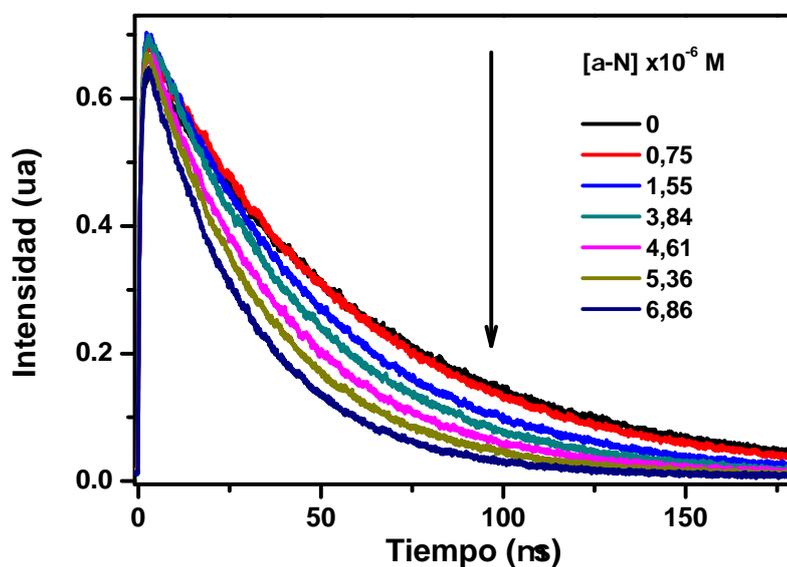


Figura 5.14: Curvas de decaimiento del estado (2E) $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ en ausencia y presencia de α -Naftol.

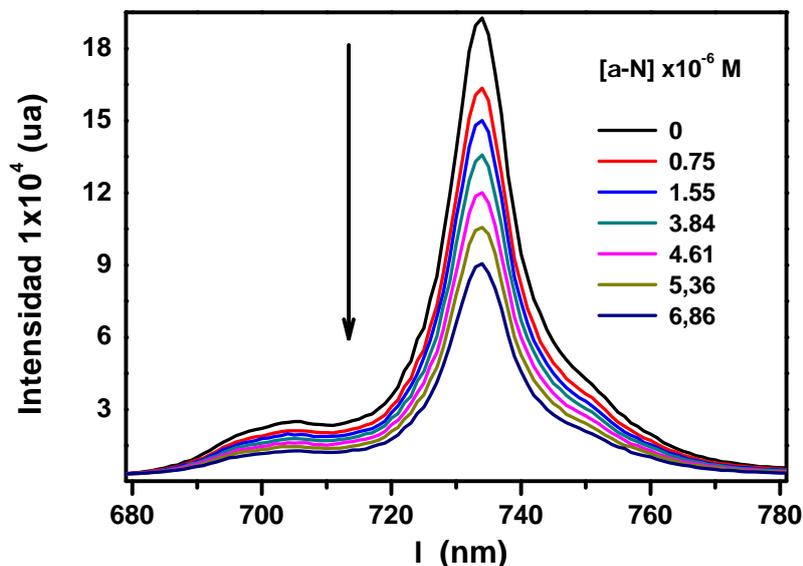


Figura 5.15: Espectros de emisión del estado $(^2E/2T_1)Cr(phen)_3^{3+}$ en ausencia y presencia de α -Naftol.

Nuestro interés se centró en determinar la interacción de moléculas de interés, como naftoles y algunos compuestos inorgánicos, y los complejos en sus estados excitados, para luego evaluar el efecto de campos magnéticos intensos sobre estas reacciones. A fin de determinar la interacción entre ambas especies, se registró la emisión de fosforescencia y el decaimiento del tiempo de vida del complejo tras la adición de concentraciones crecientes de los diferentes quenchers, encontrándose que tanto I como τ disminuyen ante el agregado de quencher.

En las figuras 5.14 y 5.15 pueden observarse claramente un paulatino descenso de la señal de fosforescencia del estado excitado doblete como también del tiempo de vida del estado $(^2E/2T_1)$.

A partir del tratamiento de los datos de medidas de luminiscencia estacionaria y resuelta en el tiempo, se obtuvieron los gráficos de Stern-Volmer para el quenching de los estados fosforescentes de los complejos por α -Naftol (α -N), 1,3- Dihidroxinaftaleno (1,3-DHN), 2,3- Dihidroxinaftaleno (2,3-DHN), 2,6- Dihidroxinaftaleno (2,6-DHN), I^-

y Fe^{2+} . Las medidas llevadas a cabo se realizaron siguiendo el decaimiento del máximo de emisión luminiscente de los complejos a $\lambda = 728\text{nm}$.

La figura 5.16 presenta un gráfico de Stern-Volmer para el quenching (${}^2E/{}^2T_1$)[Cr(phen)₃]³⁺ por α -Naftol. Como puede observarse el gráfico de Stern-Volmer es lineal en todo el intervalo de estudio. Como se menciona en la sección 3.2.2. a partir de un gráfico de Stern-Volmer podemos diferenciar un *quenching* dinámico o estático, en función del comportamiento del decaimiento de la luminiscencia y la desactivación del tiempo de vida de dicho estado en función de la concentración del *quencher*. A partir del gráfico 5.16 podemos determinar que el *quenching* es dinámico ya que los valores de intensidad y tiempo de vida de los estados luminiscentes de los complejos no muestran diferencia dentro del error experimental, además, se descartó la posibilidad de *quenching* estático por formación de complejo ya que el espectro de absorción de las soluciones de los complejos conteniendo el *quencher* fue siempre igual a la suma de los espectros individuales, indicando que bajo las condiciones de trabajo empleadas, no existe asociación en el estado fundamental entre los complejos y los *quenchers*.

Se obtuvieron gráficos de Stern-Volmer de iguales características al presentado en la figura 5.16 para todos los *quenchers* utilizados. A partir de las pendientes de dichos gráficos se obtuvieron las constantes bimoleculares de quenching (k_q), los valores que se muestran en la tabla 5.5.

Por otra parte, se descartó el *quenching* por transferencia de energía a partir del análisis de la diferencia de energía entre los estados electrónicos involucrados en la reacción. A partir de los espectros de absorción de los *quenchers* utilizados y el espectro de emisión de los complejos de Cr(III), podemos establecer que las energías de los estados de ambos compuestos que participan en la reacción son muy dispares, por ejemplo, el estado reactivo de los naftoles se encuentra a $\sim 450\text{ nm}$ y el estado reactivo de los complejos de Cr(III) se encuentra a 730 nm . Esta diferencia en energía en los estados electrónicos de las dos especies involucradas en la reacción, hace que el proceso de transferencia de energía

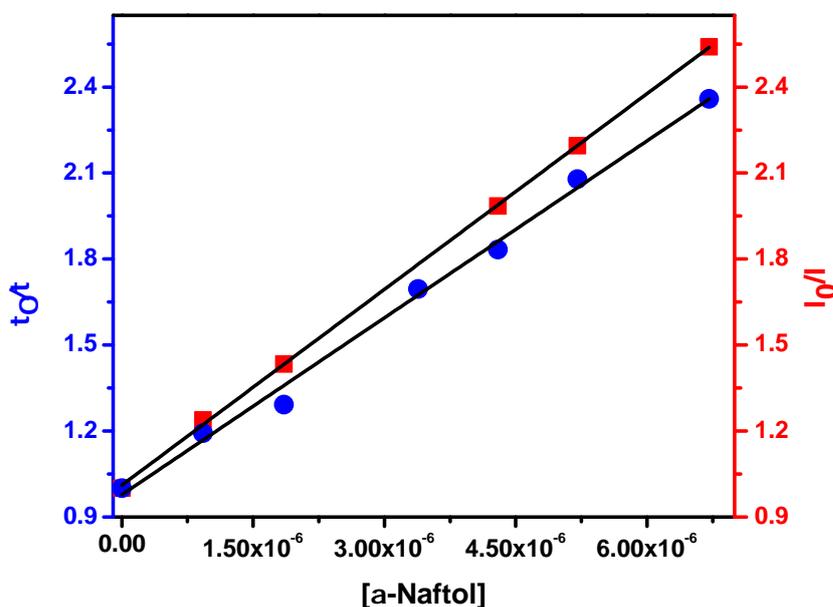


Figura 5.16: Gráfico de Stern-Volmer I_0/I y τ_0/τ para el proceso de *quenching* del $(^2E/{}^2T_1)Cr(phen)_3^{3+}$ por α -Naftol.

sea energéticamente desfavorable. Por lo cual, la transferencia de energía en el proceso de *quenching* podría ser considerado despreciable. Como consecuencia de descartar el proceso de transferencia de energía, y teniendo en cuenta el alto valor del potencial de reducción del estado electrónico excitado de los complejos de Cr(III) se determinó que el único proceso importante en el mecanismo de desactivación de la luminiscencia de los complejos por los *quenchers* ocurre a través de una transferencia electrónica desde el quencher al estado excitado del complejo.

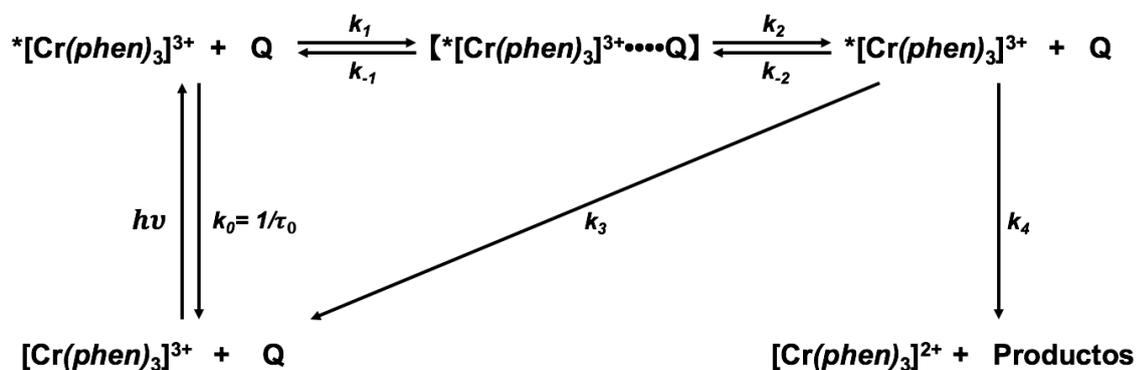
Teniendo en cuenta que los sistemas planteados en este trabajo, tanto los complejos como los *quenchers*, son sistemas análogos en torno a los procesos de desactivación de los complejos polipiridínicos de Cr(III) en investigaciones previas([102, 103]), en los cuales se desarrolló un detallado estudio sobre el mecanismo de reacciones entre $(^2E/{}^2T_1)[Cr(phen)_3]^{3+}$ y diferentes compuestos como fenoles, aminas aromáticas, etc. En dichos estudios, se abordaron los resultados en torno al mecanismo de transferencia

Tabla 5.5: Constantes de velocidad de quenching para todos los sistemas estudiados a temperatura ambiente.

Fluoróforo	Quenchers	$k_q(\times 10^9), \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	
		I_0/I	τ_0/τ
$(^2E/{}^2T_1)[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	Naftol	$3,20 \pm 0,03$	$3,55 \pm 0,05$
	1-3	$3,52 \pm 0,04$	$3,91 \pm 0,06$
	2-3	$3,36 \pm 0,02$	$2,68 \pm 0,03$
	2-6	$1,10 \pm 0,05$	$1,10 \pm 0,07$
	I^-	$2,42 \pm 0,08$	$1,91 \pm 0,02$
	Fe^{2+}	$0,0119 \pm 0,0003$	$0,0140 \pm 0,0005$
$(^2E/{}^2T_1)[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$	Naftol	$4,90 \pm 0,03$	$1,70 \pm 0,08$
	1-3	$1,01 \pm 0,07$	$1,18 \pm 0,05$
	2-3	$3,90 \pm 0,02$	$2,53 \pm 0,02$
	2-6	$1,77 \pm 0,03$	$4,05 \pm 0,04$

electrónica (TE) de Marcus y Rehm-Weller, el cual es un buen punto de partida para llevar a cabo un análisis de los datos obtenidos y presentados en la tabla 5.5.

El mecanismo propuesto de TE para la desactivación de los estados reactivos de los complejos de Cr(III) en presencia de los *quenchers*, puede describirse mediante el esquema de la figura 5.17


 Figura 5.17: Esquema general del proceso de quenching por TE del estado excitado del complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ ($*[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$) por los *quenchers* propuestos.

El mecanismo de Rehm-Weller exhibe el comportamiento de las reacciones de transferencia electrónica relacionando la dependencia de la constante de la velocidad con los valores de ΔG para el proceso de transferencia de electrónica.

A partir del esquema mostrado en la figura 5.17 y teniendo en cuenta la aproximación del estado estacionario, la constante de velocidad de *quenching* (k_q) puede ser representada como:

$$k_q = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2} \left(1 - \frac{k_{-2}}{k_3 + k_4}\right)} \quad 5.3$$

Cabe destacar que durante los experimentos llevados a cabo para la determinación de las diferentes constantes de velocidad de *quenching*, se llevaron a cabo mediciones de espectros de absorbancia de los sistemas, en los cuales no se observaron cambios, lo cual indica que la fotodegradación de los compuestos puede ser descartada para las reacciones estudiadas.

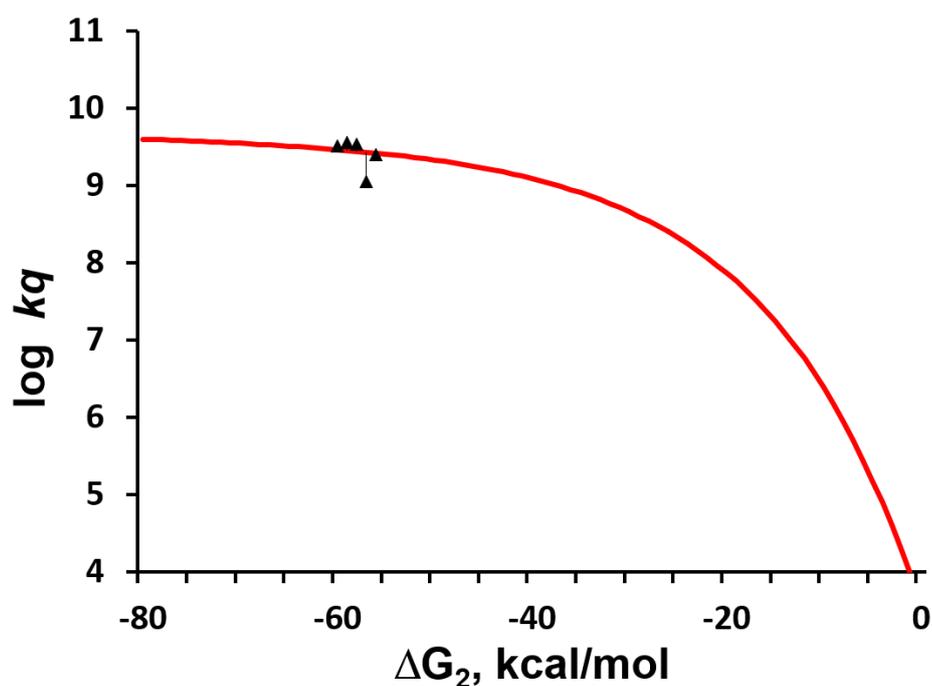


Figura 5.18: Gráfico de $\log(k_q)$ vs. ΔG para el $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$.

En principio, el hecho de no observar productos de fotólisis, indicaría que $k_3 \gg k_4$, suponiendo esto último y, dado que la reacción de transferencia electrónica inversa al estado fundamental no posee energía de activación, se asume que $k_3 \approx Z$ (donde Z es el

factor de colisiones). Por lo que k_q puede ser expresada como se muestra en la ec 5.4.

$$k_q = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{Z} \left[e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} + e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right]} \quad 5.4$$

donde ΔG^\ddagger es la energía libre de activación para la etapa de transferencia electrónica y ΔG es el cambio de energía libre de la reacción, las cuales se relacionan mediante la ecuación empírica de Rehm-Weller:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\Delta G}{2} + \left[\left(\frac{\Delta G}{2} \right)^2 + \left(\frac{\lambda}{4} \right)^2 \right]^{1/2} \quad 5.5$$

donde λ es la energía de reorganización, el valor utilizado para $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ fue determinado experimentalmente (λ_{exp} [9]) considerando una contribución extra del enlace hidrógeno a λ .

Los resultados mostrados en la tabla 5.5 se analizaron en base al mecanismo de Rehm-Weller, en el cual, en un gráfico de $\log(k_q)$ vs. ΔG debe ser lineal en la región endergónica. En el gráfico mostrado en la figura 5.18 se muestran los puntos experimentales determinados. Los cuales se ubicaron en la región más exergónica de acuerdo a la relación de Rehm-Weller, indicando que, las constantes de velocidad para estos *quencher*s se encuentran controladas por difusión. Los valores de las constantes de quenching obtenidos se encuentran en el orden de $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, como era de esperar para reacciones de TE muy exergónicas. Estos valores están de acuerdo con los encontrados en literatura para sistemas similares estudiados previamente ([102, 103]).

5.6. Resumen

En este capítulo se desarrolla un estudio de la interacción entre complejos metálicos de Cr(III) y diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos, obteniendo constantes de desactivación en cada uno de los casos. Inicialmente se realizó la caracterización espectroscópica de los complejos, a partir de técnicas de absorción y luminiscencia en estado estacionario y resuelto en el tiempo.

Además, se presenta la caracterización de los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ a partir de métodos de simulación computacional, los cuales fueron comparados con los resultados experimentales.

VI

**Espectroscopía y Caracterización
Fotoquímica de complejos de Cr(III) en
presencia de Campo Magnético**

Capítulo 6: Espectroscopía y Caracterización Fotoquímica de complejos de Cr(III) en presencia de Campo Magnético

6.1. Introducción

Para realizar un análisis detallado de los efectos de campos magnéticos intensos en diferentes sistemas químicos, es necesario tener en cuenta algunas consideraciones con respecto a los conceptos de absorción y emisión electromagnética.

La absorción o emisión de radiación electromagnética por parte de un átomo involucra una transición entre dos estados de energías diferentes de modo tal que se satisfagan ciertas reglas de selección las cuales se detallan a continuación:

- $\Delta S=0$
- $\Delta L=0, \pm 1$
- $\Delta J=0, \pm 1$ (no $J=0 \implies J=0$)
- $M_J=0, \pm 1$ (no $M_J=0 \implies M_J=0$ si $\Delta J=0$)

donde S es el número cuántico asociado al espín de los electrones, L , el momento angular orbital, J , el momento angular total del átomo y M_J , el número cuántico vinculado a la componente en el eje z del momento magnético.

La relación entre los momentos angulares orbital y espín con el momento angular total está dada por $J = L + S$, donde en mecánica cuántica esto significa que J puede tomar valores enteros positivos entre $L - S$ y $L + S$. Por último M_J puede tomar valores entre $-J$ y J .

El efecto Zeeman consiste en el desdoblamiento de niveles electrónicos de átomos o moléculas, por ende de las correspondientes líneas espectrales. Cuando especie es expuesta a un campo magnético uniforme \mathbf{B} interacciona con una partícula, se genera un cambio de energía como consecuencia de dicha interacción, la cual puede ser expresada en términos del momento magnético (μ) del átomo o molécula y el campo aplicado según:

$$\Delta E = \mu \cdot \mathbf{B} \quad 6.1$$

La estructura electrónica de los átomos posee dos momentos dipolares magnéticos diferentes. El primer momento es inherente al espín del electrón, μ_s , mientras que el segundo, μ_L es el resultado del movimiento orbital de los electrones alrededor del núcleo. Estos dos momentos pueden ser descriptos en términos de los operadores cuánticos \hat{L} y \hat{S} :

$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e} \hat{L} \quad 6.2$$

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} \hat{S} \quad 6.3$$

El desdoblamiento de los estados electrónicos a partir de la interacción con un campo magnético externo puede ser expresada a través de la teoría de perturbaciones de primer orden, en función de las ec. 6.1, 6.2 y 6.3, según:

$$\Delta E = \frac{e}{2m} \hat{\mathbf{B}} \cdot \langle \hat{L} + 2\hat{S} \rangle \quad 6.4$$

Este cambio de energía depende de la orientación relativa del momento magnético \vec{L} y de \vec{B} .

6.2. Condiciones Experimentales

Los experimentos llevados a cabo en presencia de campos magnéticos (B) tanto para el **quenching magnético** como para el efecto sobre el espectro de emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y la determinación de las constantes de *quenching* por TE, fueron realizadas a $\text{pH} = 2,0 \pm 0,1$ y a temperatura ambiente. La fuerza iónica se mantuvo constante en $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ y el pH se mantuvo en $2,0$ empleando buffer fosfato $0,001\text{M}$.

Las condiciones de trabajo, pH y temperatura, se eligieron teniendo en cuenta la estabilidad fotoquímica de las soluciones de complejos. En todas las experiencias se emplearon soluciones de complejos de concentración $1 \times 10^{-5} \text{ M}$. Las concentraciones de naftoles empleadas estuvieron comprendidas en el intervalo de 0 a $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, en el caso de los *quenchers* inorgánicos, la concentración de yoduro fue de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y del catión Fe^{2+} fue $1,03 \times 10^{-2} \text{ M}$.

El campo magnético aplicado fue variando entre 0 a 8 T dependiendo de las reacciones estudiadas. Para la determinación del efecto de B en el espectro de emisión, la intensidad del campo fue establecida en 8 T , y en el caso de las terminaciones del **quenching magnético** en presencia y ausencia de *quenchers*, el campo fue variado en un intervalo entre 0 y 8 T . En el caso de las intensidades mas altas, debido a que la temperatura aumenta de forma notoria en la cubeta, se utilizó nitrógeno liquido entre cada disparo de campo magnético a fin de minimizar cambios a partir de la modificación de la temperatura.

6.2.1. Diagrama Experimental

Como se menciona en el capítulo de Materiales y Métodos, para el estudio del efecto de campo magnético es necesario un diagrama experimental que garantice una sincronización temporal entre el campo magnético y la excitación fotónica de las muestras a estudiar. Para lo cual se utilizó en los diferentes experimentos un láser Nd: YAG operado a 10 Hz con un ancho de pulso de 5 ns junto con el tercer generador de armónicos (355 nm)

como fuente de bombeo y un solenoide en el cual el GCM realiza su descarga capacitiva generando campos magnéticos de intensidad variable, la sincronización temporal fue mediada por un equipo específico que permite que el haz laser y la descarga capacitiva se den de forma simultanea (para más detalle del GCM véase capítulo 3, sección 2.3.1).

La figura 6.1 muestra el diagrama experimental utilizado para todos los experimentos llevados a cabo con presencia de campos magnéticos.

Para la determinación del efecto del campo magnético sobre el espectro de emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ se registraron curvas de decaimiento para soluciones aireadas en el rango de 650 a 750 nm manteniendo la intensidad del campo magnético en 8 T. Los espectros de emisión del complejo en ausencia y presencia de campo magnético determinados a partir de las curvas de tiempos fueron obtenidos con una resolución espectral de 2 nm.



Figura 6.1: *Diseño experimental empleado para los experimentos en presencia de Campo Magnéticos Intensos.*

Para cada curva de desactivación, se registró la intensidad después de $5 \mu\text{s}$ del pulso del láser para construir el espectro, además fue necesario la normalización de cada una de las curvas de decaimiento de la luminiscencia a partir de la intensidad del haz que genero

dicha curva. Esta normalización fue necesaria debido a que la intensidad de los pulsos láser no son homogéneos. La normalización de cada punto del espectro se determinó a partir de el registro de la intensidad de cada pulso, con el cual se determinó la relación entre el valor de intensidad de cada curva de decaimiento y el valor de intensidad del pulso láser.

Para la determinación de cada uno de los espectros de emisión se obtuvieron 50 curvas de decaimiento en ausencia y 50 curvas de decaimiento en presencia de campo magnético, con las cuales se obtuvo cada espectro de emisión.

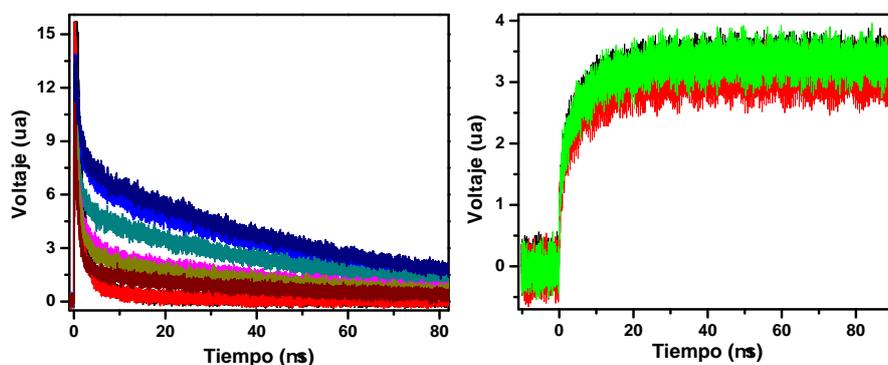


Figura 6.2: Izquierda: Señales de tiempo de vida del estado luminiscente del complejo $Cr(phen)_3^{3+}$ para diferentes λ del intervalo establecido. Derecha: señales de la intensidad del pulso láser.

La figura 6.2 muestra algunas de las señales de decaimiento de la luminiscencia para diferentes λ del intervalo establecido (lado izquierdo) y de la intensidad del pulso láser que genera dicha curva de decaimiento (lado derecho) obtenidas a partir de un fotodiodo calibrado, para la construcción de los espectros de emisión.

El mismo diagrama experimental fue usado para el estudio y determinación de las constantes de velocidad de *quenching* por TE para los complejos $[Cr(phen)_3]^{3+}$ y $[Cr(5-Clphen)_3]^{3+}$.

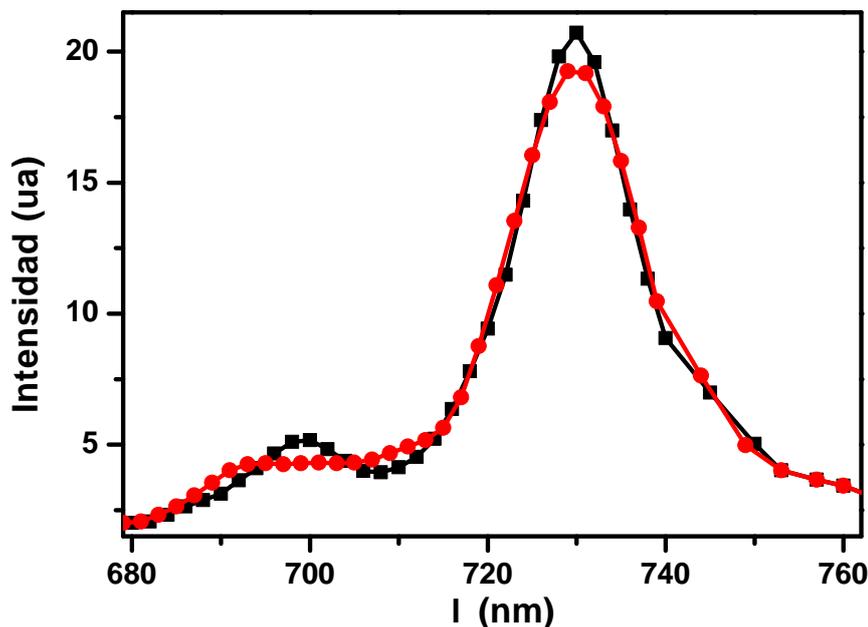


Figura 6.3: Espectros de emisión del complejo en ausencia (línea negra) y presencia (línea roja) de Campo Magnético (Intensidad 8 T).

6.3. Efecto de Campo Magnético sobre el Espectro de Emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$

En la presente sección se exponen los resultados sobre el efecto del campo magnético sobre el espectro de emisión de complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$. El diagrama experimental utilizado para la determinación del espectro de emisión fue explicado con mayor detalle en la sección anterior.

El espectro de emisión del complejo se determinó en ausencia y la presencia de campo magnético externo partir de las curvas de decaimiento de la fosforescencia. Ambos espectros se obtuvieron en el rango de 680 a 750 nm con una ancho entre punto y punto de 2 nm. Para cada curva de decaimiento, se registró la intensidad después de $5 \mu\text{s}$ del pulso del láser.

La figura 6.3 presenta los espectros adquiridos en ausencia y presencia de campo magnético. Se puede observar que en ausencia de campo magnético, el espectro presenta un pico de alta intensidad a 730 nm y un hombro a ~ 700 nm (línea negra en la figura), los cuales corresponden a la emisión de los estados 2E y 2T_1 , respectivamente. En trabajos previos se estableció que la diferencia de energía entre ambos estados era de ~ 600 cm^{-1} ([40]), esta diferencia corresponde a una separación entre el pico y el hombro de aproximadamente 30 nm en el espectro, como se observa en la figura 6.3.

Por su parte, la línea roja corresponde al espectro de emisión en presencia del campo magnético externo con una intensidad de 8 T. Se puede observar una disminución de la intensidad del pico a 730 nm correspondiente al estado 2E y la disminución y ensanchamiento del hombro a ~ 700 nm correspondiente al estado 2T_1 .

Para validar y corroborar las calidades de los espectros obtenidos por esta vía, se comparó el espectro en ausencia de campo magnético con un espectro obtenido a partir de un espectrofluorímetro. La figura 6.4 muestra los espectros de emisión para el complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ medido con ambos métodos. Como puede observarse, los espectros tienen gran similitud tanto en longitud de onda como en intensidades relativas dentro del error experimental, con lo cual nos permite validar las mediciones de los espectros a partir de las curvas de decaimiento de la fosforescencia.

6.3.1. Discusión

Para poder interpretar los resultados obtenidos sobre los cambios producidos en el espectro de emisión del complejo por efecto del campo magnético aplicado, se debe tener en cuenta que el rendimiento cuántico del entrecruzamiento de sistemas (Φ_{ES}), para complejos de Cr(III) con ligando polipiridínicos es $\Phi_{ES} \approx 1$ [55, 62], por ende los cambios observados en el espectro de fosforescencia no pueden ser el resultado de un incremento en Φ_{ES} .

Como consecuencia de los mencionado anteriormente, el acoplamiento del campo

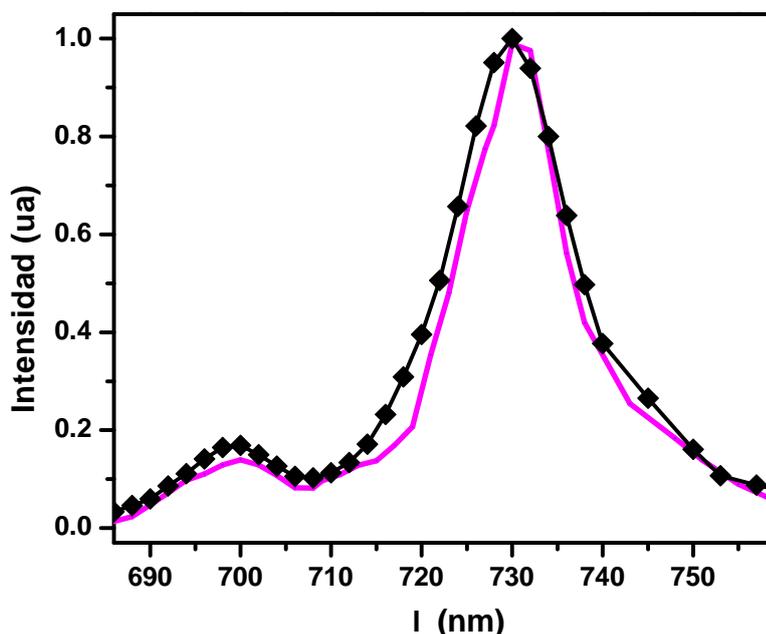


Figura 6.4: Espectros de emisión del complejo $Cr(phen)_3^{3+}$ obtenido a partir de diferentes métodos: Línea magenta: adquisición en estado estacionario λ_{exc} 300 nm. Línea y puntos negra: adquisición a partir de curvas de decaimiento obtenidos con la configuración experimental 6.1.

magnético con el momento angular de los estados luminiscentes debe generar los cambios observados en el espectro de emisión.

La figura 6.5 presenta de forma detallada los cambios poblacionales en el espectro de emisión en presencia de campo magnético. Estos cambios se pueden determinar a partir del factor de Boltzmann 6.5, que solo depende de la diferencia de energía entre estados.

$$\frac{n_f}{n_i} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad 6.5$$

donde n_i y n_f son las poblaciones relativas de los estados i y f y ΔE es la diferencia de energía entre los estados i y f .

Para el espectro de emisión del complejo en ausencia de campo magnético externo que se muestra en la figura 6.3, se obtiene una diferencia de energía entre los estados

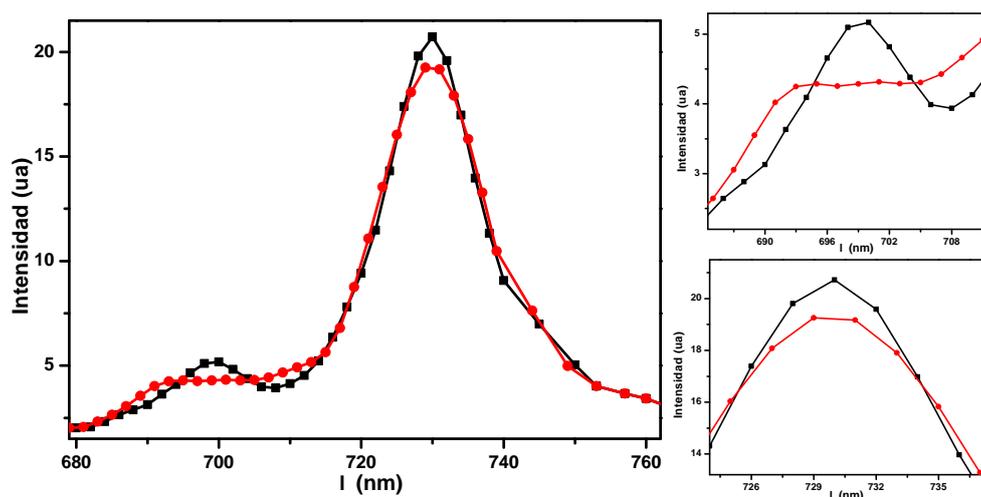


Figura 6.5: A la izquierda: Espectros de emisión del complejo en ausencia (línea negra) y presencia (línea roja) de Campo Magnético (Intensidad 8 T). A la derecha: detalle de los cambios a partir del ECM.

fosforescentes $\Delta E \sim 610 \text{ cm}^{-1}$, con lo cual, utilizando la ec. 6.5 resulta que la población relativa del estado 2T_1 es 5,25 % con respecto a la 74,25 % del estado 2E . Por su parte, el espectro de emisión en presencia de \mathbf{B} se observó una disminución en la intensidad de la emisión cerca de 730 nm, esto podría ser una consecuencia de la disminución en la población del estado 2E . Además, el ensanchamiento y la disminución de la intensidad del hombro a $\sim 700 \text{ nm}$ podrían ser interpretados en términos del acoplamiento del estado 2T_1 con el campo magnético. Cabe mencionar que, según las reglas del efecto Zeeman, el estado 2T_1 puede interactuar con el campo magnético, mientras que esto no es posible para el estado 2E . Estos resultados coinciden con los obtenidos por Ferraudi, Argüello et al. ([26]).

La figura 6.6 muestra el desdoblamiento generado cuando el complejo se encuentra en presencia de campo magnéticos externos ([40]). Esta división de los estados permite interpretar los resultados observados en el espectro de emisión ya que la disminución observada en la intensidad de la banda a $\sim 730 \text{ nm}$ en presencia de campo magnético, se puede explicar en términos de la disminución de la población del estado 2E debido al splitting del estado 2T_1 .

Podemos determinar la diferencia de energía para el nuevo estado electrónico (E) generado a partir del campo magnético aplicado mediante la ec. 6.6:

$$\frac{I_0 - I_C}{I_C} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad \text{6.6}$$

donde I_0 y I_C son las intensidades de emisión en ausencia y presencia de campo magnético. Usando esta aproximación, la diferencia de energía entre los estados 2E y E es $\Delta E = 523 \text{ cm}^{-1}$, por lo que la energía de desdoblamiento del estado 2T_1 sería $\approx 174 \text{ cm}^{-1}$.

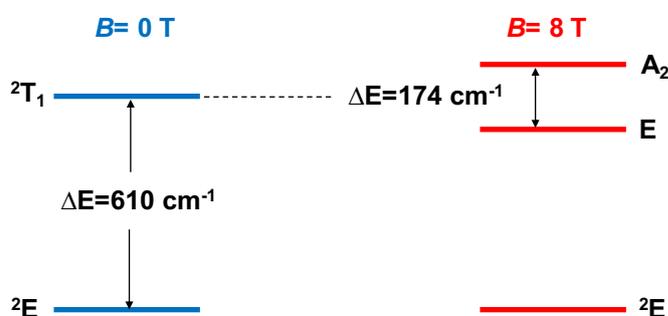


Figura 6.6: Desdoblamiento de los estados 2E y 2T_1 del complejo debido a un campo magnético externo.

Además, a partir de la figura 6.3 podemos determinar que la relación de intensidades para los picos a 730 nm, resultó en una disminución de un 10% en presencia del campo magnético.

Para interpretar este resultado, se realizó la deconvolución de los espectros experimentales a partir de la implementación del programa OringLab versión 8.0. Las figuras 6.7 y 6.8 representan las deconvoluciones de los espectros de emisión experimentales en sus respectivas contribuciones gaussianas. En la figura 6.7 dos funciones gaussianas representan los estados 2E y 2T_1 , mientras que en la figura 6.8 tres funciones gaussianas representan los estados 2E , E y A_2 . Como puede observarse, en ambos casos la adaptación de las gaussianas con los espectros experimentales fue bueno.

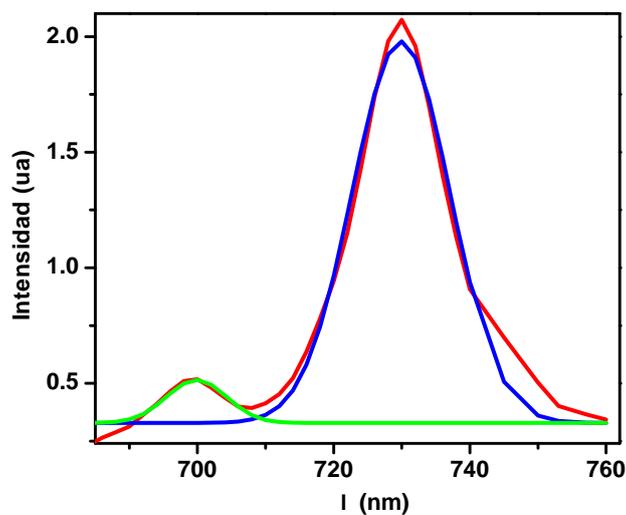


Figura 6.7: Línea roja: espectro de emisión experimental en ausencia de B , deconvolucionado con dos funciones gaussianas (líneas azul y verde).

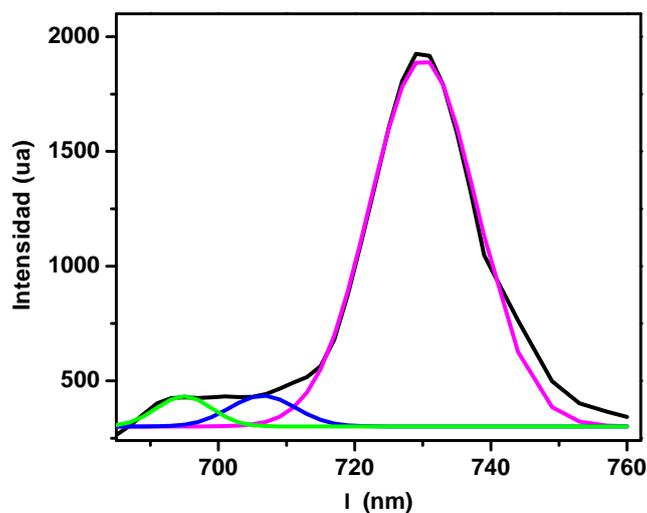


Figura 6.8: Línea negra: espectro de emisión experimental en presencia de $B = 8 \text{ T}$, deconvolucionado con tres funciones gaussianas (líneas magenta, azul y verde).

A partir de los espectros deconvolucionados se pueden establecer relaciones de poblaciones para cada estado ya que las áreas de las funciones gaussianas son proporcionales a la población de cada estado. El cociente del área de las funciones

gaussianas que representan el estado 2E en presencia y ausencia de B disminuye un 11 %, mientras que el área de las dos funciones que representan al estado E y A_2 aumenta un 12 % en relación con el área de la función que representa al estado 2T_1 . Este análisis a partir de los espectros deconvolucionados está de acuerdo con las poblaciones relativas de Boltzmann calculadas anteriormente.

Es importante destacar que los cambios observados en el espectro de emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ atribuidos al efecto del campo magnético aplicado, se corresponden con los resultados observados por Ferraudi et. al.[40], donde se reporta el estudio del ECM sobre los estados excitados dobles de complejos de Cr(III) por medio de emisiones de infrarrojo cercano. Los autores observaron una disminución en la intensidad en presencia de un $B = 5\text{T}$ alrededor de $\lambda=725\text{ nm}$ y una mayor intensidad en la región de $\lambda=690\text{ nm}$ en comparación con el espectro obtenido en ausencia de B .

Es importante destacar que el equipamiento con el cual se llevaron a cabo los experimentos presentados en este trabajo permite que, la excitación del complejo se lleve a cabo de forma reproducible y homogénea en cada pulso, ya que el estado excitado es generado a partir de un láser. Además, la generación del campo magnético dentro del banco capacitivo es constante en cada evento, lo cual es corroborado, midiendo la intensidad del campo mediante un osciloscopio durante todos los experimentos. También cabe resaltar que la sincronización temporal y el control continuo de la temperatura, facilitan que la obtención de los resultados expuestos en este trabajo tengan una resolución espectral superior a los informados en bibliografía y por ende se pudo lograr un análisis mas confiable sobre los efectos del campo magnético.

6.4. Quenching magnético de los complejos de Cr(III)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el efecto de campos magnéticos sobre la fotofísica de desactivación de los estados 2T_1 y 2E de los complejos

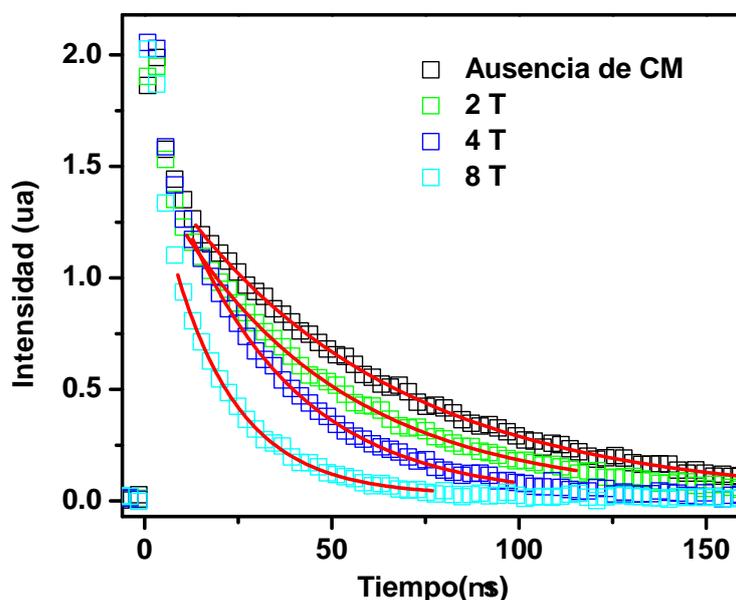


Figura 6.9: Curvas de decaimiento del estado $(^2E)Cr(phen)_3^{3+}$ registrados a 730 nm en presencia de campos magnéticos.

$[Cr(phen)_3]^{3+}$ y $[Cr(5-Clphen)_3]^{3+}$.

Se midieron los tiempos de vida ($\tau = \frac{1}{k_{nr}}$) de los estados excitados de los complejos $(^2T_1/{}^2E)[Cr(phen)_3]^{3+}$ y del $(^2T_1/{}^2E)[Cr(5-Clphen)_3]^{3+}$ promediando 8 señales para cada τ , en soluciones aireadas a temperatura ambiente en ausencia y presencia de campo magnético, el cual fue establecido para valores entre 0 T y 8 T. Los diferentes tiempos de vida de los estados excitados fueron obtenidos a partir de curvas monoexponenciales como se muestra en la figura 6.9.

En la figura 6.9 se puede observar que a medida que el campo magnético aplicado aumenta, los tiempos de vida de ambos complejos disminuyen, lo cual implicó que las k_{nr} se incrementen, en ambos casos el aumento fue de $\approx 15\%$. Estos resultados son un indicativo de que existe un aumento en la eficiencia de los procesos no radiativos.

La tabla 6.1 muestra la variación de los tiempos de vida de los complejos de Cr(III) en función del campo magnético aplicado.

Tabla 6.1: Efecto del Campo Magnético sobre el tiempo de vida de la fosforescencia de los complejos $[Cr(phen)_3]^{3+}$ y $[Cr(5-Clphen)_3]^{3+}$.

Complejo	$\tau_0(B=0 \text{ T})$	$\tau_0(B=2 \text{ T})$	$\tau_0(B=4 \text{ T})$	$\tau_0(B=6 \text{ T})$	$\tau_0(B=8 \text{ T})$
	$\times 10^{-6}, \text{ s}$				
$[Cr(phen)_3]^{3+}$	68,26	67,07	66,49	63,33	60,05
$[Cr(5-Clphen)_3]^{3+}$	49,59	45,78	43,32	39,67	37,19

Teniendo en cuenta la ecuación $\tau_0 \approx 1/k_{nr}$, se calcularon las constantes no radiativas en función del campo aplicado. La tabla 6.2 presenta los valores determinados para las k_{nr} en función del campo aplicado.

Tabla 6.2: Variación de k_{nr} en función del B aplicado para los complejos $[Cr(phen)_3]^{3+}$ y $[Cr(5-Clphen)_3]^{3+}$.

Complejo	$k_{nr}^0(B=0 \text{ T})$	$k_{nr}^B(B=2 \text{ T})$	$k_{nr}^B(B=4 \text{ T})$	$k_{nr}^B(B=6 \text{ T})$	$k_{nr}^B(B=8 \text{ T})$
	$\times 10^{-3}, \text{ s}^{-1}$				
$[Cr(phen)_3]^{3+}$	14,65	14,91	15,04	15,79	16,65
$[Cr(5-Clphen)_3]^{3+}$	20,17	21,84	23,08	25,21	26,89

6.4.1. Determinación de Mecanismo de Quenching

De acuerdo a los resultados experimentales presentados en la tabla 6.1, la disminución del tiempo de vida de la fosforescencia de los estados excitados de los complejos de Cr(III), puede ser convenientemente expresarla en términos de un *quenching* magnético definido como:

$$\frac{\tau_0}{\tau_B} = 1 + k_q^B \tau_0 B^2 \quad 6.7$$

donde τ_B es el tiempo de vida del estado fosforescente en presencia de campo magnético. Como se menciono anteriormente, para los complejos polipiridínicos de Cr(III), la contribución más importante al τ_0 es el proceso no radiativo, o sea, $\tau_0 \approx 1/k_{nr}^0$, por lo cual, el tiempo de vida de la fosforescencia en presencia de B esta dado por:

$$\tau_B \approx \frac{1}{k_{nr}^B} \quad 6.8$$

reemplazando las expresiones de τ_0 y τ_B en la ecuación 6.7 obtenemos:

$$\frac{k_{nr}^B}{k_{nr}^0} = 1 + k_q \frac{1}{k_{nr}^0} B^2 \quad 6.9$$

reordenando la ecuación 3.16 y si $k_q B = \alpha$ se obtiene:

$$k_{nr}^B = k_{nr}^0 + \alpha B^2 \quad 6.10$$

Como mencionamos en el capítulo 2 sección 4, para asignar un mecanismo por el cual se produce el *quenching* magnético, podemos derivar una expresión para la constante de velocidad de decaimiento no radiativo a partir de la regla de oro de Fermi (6.11):

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho \langle f | \hat{H}_0 | i \rangle^2 \quad 6.11$$

donde \hat{H}_0 puede ser definido como:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{S O} \quad 6.12$$

a este hamiltoniano \hat{H}_0 se le debe incluir el término correspondiente a la perturbación Zeeman (\hat{H}_Z) dado por:

$$\hat{H}_Z = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot (\hat{L} + g_e \hat{S}) \quad 6.13$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr, \hat{L} es el operador de momento angular, g_e es el factor-g de un electrón libre ($g_e \approx 2$) y \hat{S} es el operador de espín de un electrón.

Reordenando, para reacciones que se dan en presencia de campos magnéticos podemos establecer un hamiltoniano de la forma:

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_S O + \hat{H}_Z \quad 6.14$$

reemplazando la ecuación 6.14 en la expresión anterior, ec. 6.11, y expandiendo acorde al teorema de Wigner-Eckart ([104]), obtenemos la expresión para la constante de velocidad de decaimiento no radiativo en presencia de \mathbf{B}

$$k_{nr}^{\mathbf{B}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho | \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle |^2 \quad 6.15$$

El tratamiento dado en la 6.16, muestra que $k_{nr}^{\mathbf{B}}$ es proporcional al cuadrado de la intensidad de campo magnético (\mathbf{B}^2) ([33])

$$k_{nr}^{\mathbf{B}} = k_{nr}^0 + | \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle |^2 \quad 6.16$$

La ec. 6.17 muestra la expresión linealizada de la ec. 6.15 donde la constante de proporcionalidad A puede ser obtenida a partir de consideraciones de simetría y reglas de selección. Se debe tener en cuenta que el valor de A da cuenta de la magnitud del quenching magnético.

$$k_{nr}^{\mathbf{B}} = k_{nr}^0 + A\mathbf{B}^2 \quad 6.17$$

Un gráfico $k_{nr}^{\mathbf{B}}$ en función de \mathbf{B}^2 se obtiene una función lineal para un mecanismo *directo*.

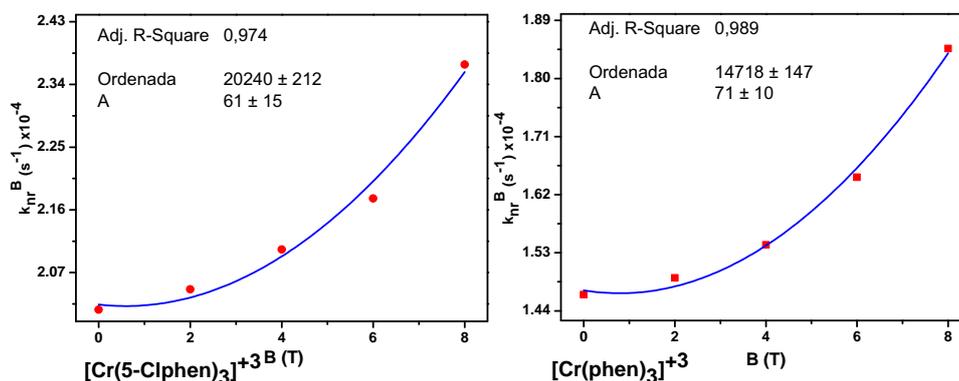


Figura 6.10: Gráficos de k_{nr}^B vs. B aplicado para los complejos polipiridínicos de Cr(III).

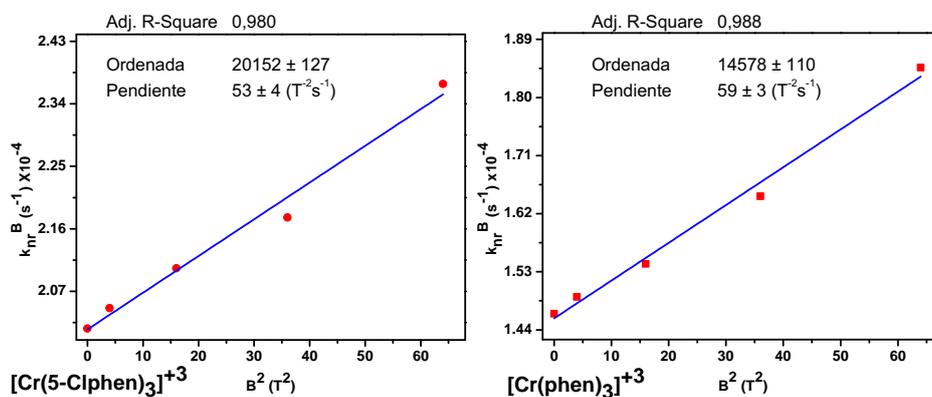


Figura 6.11: Gráficos de k_{nr}^B vs. B^2 aplicado para los complejos polipiridínicos de Cr(III).

En la figura 6.10 se presentan los gráficos de la tendencia de la constante de velocidad no radiativa para los complejos estudiados en función del campo aplicado, obtenidos de la tabla 6.2. Se puede observar a partir de los gráficos, que k_{nr}^B tiene una dependencia cuadrática con el campo aplicado. La figura 6.11 presenta los gráficos de k_{nr}^B en función de B^2 , los cuales muestran una dependencia lineal entre ambos, lo cual sugiere que el mecanismo por el cual se da el *quenching* magnético es *directo*. Además, como se mencionó anteriormente, el valor de la constante de proporcionalidad A obtenida a partir de los gráficos de la figura 6.11 es un parámetro que permite evaluar la magnitud del *quenching*, por lo cual podemos inferir que el *quenching* magnético para el complejo

$[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ fue mayor que para el complejo $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$.

6.5. Quenching Magnético en presencia de Naftoles y compuestos Inorgánicos

6.5.1. Determinación de Constantes de Quenching

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la determinación de las constantes de velocidad de *quenching* de los estados 2E y 2T_1 de los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ por α -Naftol(α -N), 1,3- Dihidroxi-naftaleno(1,3-DHN) y, además la determinación de k_q^B del $({}^2E/{}^2T_1)[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ por compuestos inorgánicos.

El diagrama experimental utilizado para la determinación de cada k_q^B fue igual al utilizado en la sección anterior. Las concentraciones de los complejos y los *quenchers* fueron las mismas que las utilizadas en los experimentos expuestos en el capítulo 4, todas las soluciones aireadas a temperatura ambiente y pH=2,0. Las curvas para cada tiempo de vida obtenido fue el promedio de 4 señales y la intensidad de campo magnético aplicado fue desde 0 T a 8 T.

La tabla 6.3 presenta el efecto del CM sobre las constantes de quenching por naftoles para ambos complejos. Como puede observarse, la tendencia de todas las constantes de *quenching* por naftoles es disminuir en función del incremento del campo aplicado.

Tabla 6.3: Efecto del campo magnético sobre las constantes de velocidad de quenching por TE del estado $({}^2E/{}^2T_1)$ de los complejos de Cr(III) por naftoles.

		$k_q(\times 10^9), \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$				
Complejo	Quenchers	B=0 T	B=2 T	B=4 T	B=6 T	B=8 T
$[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	α -N	1,85±0,06	1,71±0,07	1,54±0,04	1,49±0,05	1,38±0,04
	1,3-DHN	1,49±0,09	1,31±0,03	1,25±0,04	1,22±0,08	1,12±0,08
$[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$	α -N	1,63±0,03	1,50±0,07	1,38±0,08	1,34±0,06	1,25±0,04
	1,3-DHN	1,40±0,04	1,30±0,03	1,21±0,02	1,16±0,07	1,08±0,05

Tabla 6.4: Relación k_q^B y k_q^0 para el quenching del estado (${}^2E/{}^2T_1$) de los complejos de Cr(III) por naftoles.

Complejo	Quenchers	$k_q^{B=2T}/k_q^0$	$k_q^{B=4T}/k_q^0$	$k_q^{B=6T}/k_q^0$	$k_q^{B=8T}/k_q^0$
[Cr(phen) ₃] ³⁺	α-N	0,92	0,84	0,82	0,75
	1-3-DHN	0,88	0,84	0,82	0,75
[Cr(5-Clphen) ₃] ³⁺	α-N	0,92	0,85	0,82	0,77
	1-3-DHN	0,94	0,84	0,82	0,77

Por su parte, los quenchers inorgánicos (Fe²⁺ y I⁻) mostraron una tendencia inversa en los valores de las constantes de quenching a la mostrada por los naftoles (tabla 6.6).

Tabla 6.5: Efecto del campo magnético sobre las constantes de velocidad de quenching por TE del estado (${}^2E/{}^2T_1$) de los complejos de Cr(III) por compuestos inorgánicos.

		$k_q(\times 10^9), M^{-1} s^{-1}$				
Complejo	Quenchers	B=0 T	B=2 T	B=4 T	B=6 T	B=8 T
[Cr(phen) ₃] ³⁺	I ⁻	7,28±0,02	8,10±0,07	9,05±0,04	9,09±0,09	13,08±0,03
	Fe ²⁺	2,26±0,02	3,00±0,05	3,56±0,03	3,61±0,07	—

Tabla 6.6: Relación k_q^B y k_q^0 para el quenching del estado (${}^2E/{}^2T_1$) de los complejos de Cr(III) por compuestos inorgánicos.

Complejo	Quenchers	$k_q^{B=2T}/k_q^0$	$k_q^{B=4T}/k_q^0$	$k_q^{B=6T}/k_q^0$	$k_q^{B=8T}/k_q^0$
[Cr(phen) ₃] ³⁺	I ⁻	1,11	1,24	1,25	1,90
	Fe ²⁺	1,33	1,57	1,60	—

La determinación de todas las k_q se realizó a partir de gráficos Stern-Volmer, la figura 6.12 presenta a modo de ejemplo, el gráfico de Stern-Volmer para el quenching por α-Naftol, se observó un comportamiento similar en los otros quenchers. En la figura 6.13 se exponen las constantes de quenching por los naftoles para cada uno de los complejos en presencia de campo magnético aplicado.

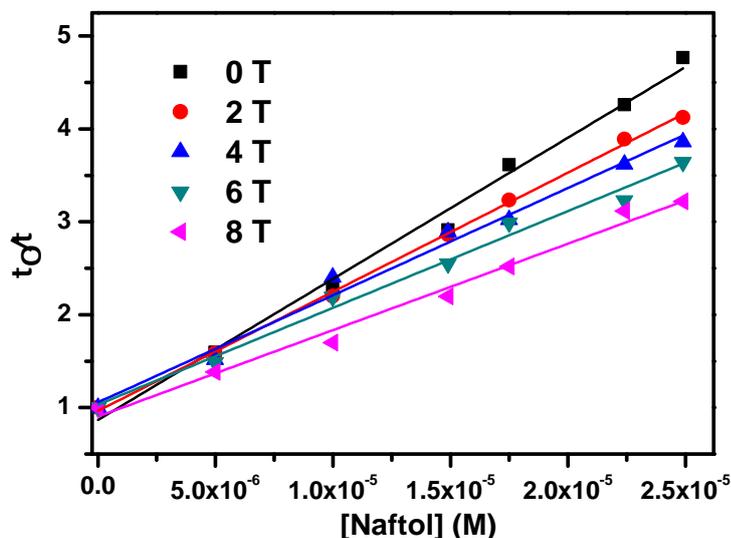


Figura 6.12: Gráficos de Stern-Volmer para el quenching del $(^2E/{}^2T_1)Cr(phen)_3^{3+}$ por α -Naftol.

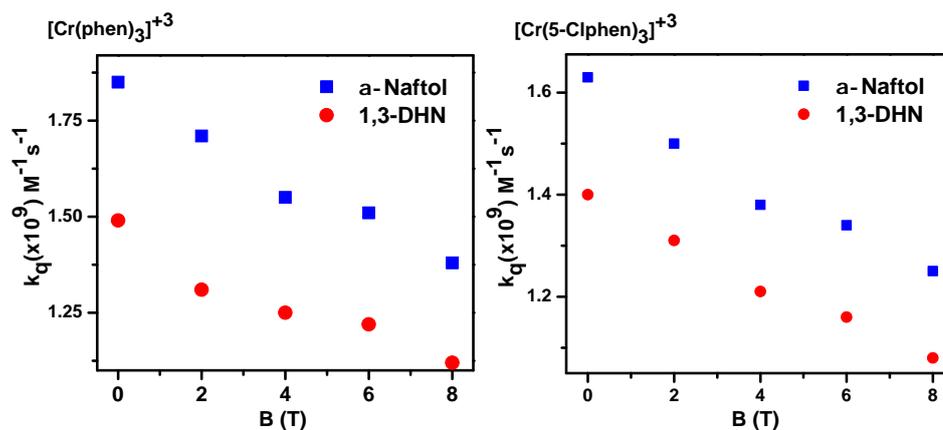


Figura 6.13: Gráfico de k_q vs. B para el quenching del $(^2E/{}^2T_1)Cr(phen)_3^{3+}$ por α -Naftol.

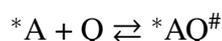
6.5.2. Interpretación del ECM sobre k_q^B

Una forma de interpretar los resultados obtenidos del efecto del campo magnético sobre las constantes de *quenching*, es mediante la teoría del estado de transición, donde la constante de velocidad puede ser descrita de la forma:

$$k_B = \frac{k_{Bolt} T}{h} K_B^\# \quad 6.18$$

donde $K_B^\#$ es la constante de equilibrio entre el complejo activado y los reactivos en presencia de un campo magnético y k_{Bolt} es la constante de Boltzman. El subíndice B indica que los parámetros dependientes del campo contribuyen a la dependencia total de la constante de velocidad (k_q) con el campo magnético. La dependencia de $K_B^\#$ con el campo magnético puede asociarse con los cambios inducidos por el campo magnético en la posición de pseudo-equilibrio entre los reactivos y el complejo activado.

Teniendo en cuenta que para una reacción general,



donde, $*A$ y Q son los reactantes, $*AQ^\#$ es el complejo activado, podemos establecer que $K_B^\#$ es igual a:

$$K_B^\# = e^{-\frac{\Delta G_B^\#}{RT}} \quad 6.19$$

donde $\Delta G_B^\#$ es la energía de activación de transición en presencia de un campo magnético aplicado.

Si se considera que el campo magnético cambia la energía de un material en una cantidad proporcional al cuadrado de B , como se indicó anteriormente, el *quenching magnético* de los complejos, $\Delta G_B^\#$ se puede expresar como:

$$\Delta G_B^\# = \Delta G_0^\# - \Delta\chi^\#(B^2/2) \quad 6.20$$

donde $\Delta\chi^\#$ es el cambio de la susceptibilidad magnética¹⁴ molar de activación, la cual se

¹⁴Susceptibilidad Magnética: es el grado de magnetización de un material, en respuesta a un campo magnético. Este número se representa con el símbolo χ . $\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{B}$ donde \mathbf{M} es la magnetización del material (la intensidad del momento magnético por unidad de volumen) y \mathbf{B} es la intensidad del campo magnético externo aplicado. Si χ es positiva, el material es paramagnético, y el campo magnético se fortalece por la presencia del material. Si χ es negativa, el material es diamagnético, y el campo magnético se debilita en presencia del material.

define como la diferencia de susceptibilidad magnética entre el complejo activado y los reactivos (6.21).

$$\Delta\chi^{\ddagger} = \chi_{AQ^{\ddagger}} - \chi_A - \chi_Q \quad 6.21$$

donde, la magnitud y el signo de $\Delta\chi^{\ddagger}$ refleja las magnitudes relativas y los signos de las susceptibilidades magnéticas de reactivos y del estado de transición o producto.

Para establecer cual será el cambio de susceptibilidad magnética en el estado de transición, se deben tener en cuenta las propiedades magnéticas del material. En particular, la susceptibilidad magnética depende de la cantidad de electrones desapareados que posea la especie. En el presente trabajo, los estados (${}^2E/{}^2T_1$) de los complejos polipiridínicos de Cr(III) tienen ambos un electrón desapareado, lo cual origina que la susceptibilidad magnética sea positiva ($\chi > 0$). En el caso de los compuestos orgánicos, en su mayoría, son de capa cerrada, o sea todos los electrones apareados, originando compuestos diamagnéticos y con valores de χ negativos y de magnitud pequeña, con una susceptibilidad negativa ([27]). En consecuencia, para realizar una interpretación del efecto de campo magnético aplicado, debe considerarse la susceptibilidad magnética del complejo activado en términos de una transferencia de carga parcial entre el complejo y los *quenchers*, contribuyendo ambas especies a la magnitud total y al signo de susceptibilidad magnética del complejo activado.

Continuando con el análisis desarrollado, a partir de la ecuación 6.18 y considerando los argumentos anteriores, se puede afirmar que:

$$\frac{k_q^B}{k_q^0} = \frac{e^{-\frac{\Delta G_B^{\ddagger}}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta G_0^{\ddagger}}{RT}}} \quad 6.22$$

a partir de las ecuaciones 6.20 y 6.21, se obtiene la ec. 6.22. Los resultados presentados en las tablas 6.3 y 6.5 permiten obtener información acerca del mecanismo de la reacción de TE, por ejemplo se pueden determinar valores de χ para cada una de las reacciones

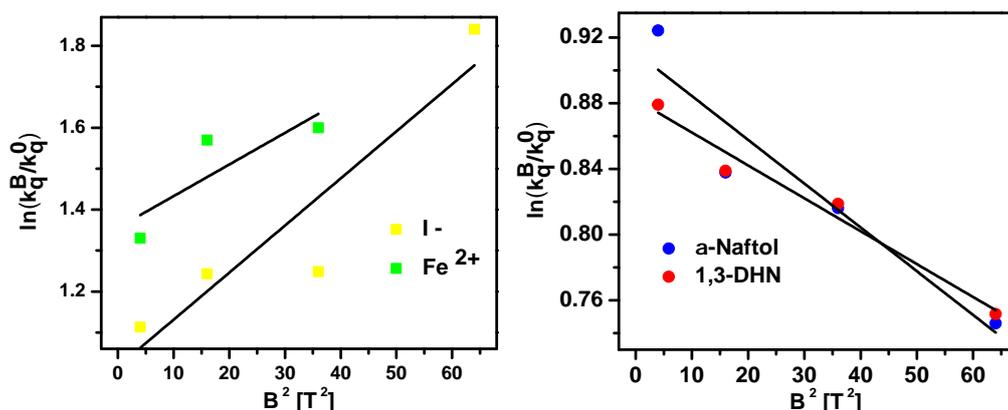


Figura 6.14: Gráfico de $\ln\left(\frac{k_q^B}{k_q^0}\right)$ para la determinación de $\Delta\chi$. A la izquierda para la reacción de los compuestos inorgánicos y el complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$. A la derecha para la reacción de naftoles y el complejo $\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$.

presentadas a partir de la ecuación

$$\ln\left(\frac{k_q^B}{k_q^0}\right) = \frac{\Delta\chi^\ddagger}{2RT} B^2 \quad 6.23$$

Un gráfico de $\ln\left(\frac{k_q^B}{k_q^0}\right)$ en función de B^2 es una función lineal con pendiente igual a $\frac{\Delta\chi^\ddagger}{2RT}$.

En la figura 6.14 se presenta a modo de ejemplo un gráfico de $\ln\left(\frac{k_q^B}{k_q^0}\right)$ en función de B^2 a partir del cual se obtuvo $\Delta\chi^\ddagger$. Todas reacciones mostraron gráficos con similares dispersión pero, dentro del error experimental.

Quenchers	$[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	$[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$
	$\Delta\chi^\ddagger$ (J/T ²)	
$\alpha\text{-N}$	$-6,6 \pm 0,2$	$-5,0 \pm 0,3$
1,3-DHN	$-5,0 \pm 0,3$	$-4,9 \pm 0,1$
I ⁻	$43,7 \pm 0,9$	–
Fe ²⁺	$53,1 \pm 0,9$	–

Tabla 6.7: Valores de $\Delta\chi^\ddagger$ obtenidos a partir de los gráficos $\ln\left(\frac{k_q^B}{k_q^0}\right)$ en función de B^2 para el quenching del estado ($^2E/2T_1$) $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$.

En la tabla 6.7 se presentan los valores de $\Delta\chi^\ddagger$ obtenidos para las reacciones de desactivación de los estados ($^2E/2T_1$) para los complejos polipiridínicos de Cr(III) en presencia de los *quenchers* orgánicos e inorgánicos. A partir de la cual se puede observar la diferencia entre los valores de $\Delta\chi^\ddagger$ para las reacciones con los naftoles y los compuestos inorgánicos. Se obtuvieron valores de $\Delta\chi^\ddagger < 0$ para las reacciones con compuestos orgánicos, mientras que valores de $\Delta\chi^\ddagger > 0$ para los compuestos inorgánicos. En trabajos previos sobre reacciones de desactivación de complejos de Cr(III) en presencia de desactivantes mostraron valores de $\Delta\chi^\ddagger \sim 20 \text{ J/T}^2$ ([27, 103]).

Teniendo en cuenta estos valores de $\Delta\chi^\ddagger$ y la ecuación 6.20 podemos estimar valores de ΔG_B^\ddagger para cada una de las reacciones de desactivación llevadas a cabo en el presente trabajo.

Para el *quenching* en presencia de naftoles, los valores de $\Delta G_B^\ddagger > \Delta G_0^\ddagger$, mientras que para el *quenching* con compuestos inorgánicos los valores de ΔG_B^\ddagger fueron menores a cero. Estos resultados se explican en términos de los cambios en los valores de susceptibilidad magnética del complejo activado y los reactantes.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente sobre la dependencia de $\Delta\chi^\ddagger$ con la transferencia de carga en el complejo activado, para la desactivación de la fosforescencia de los complejos en presencia de los naftoles podemos inferir que los valores de $\Delta G_B^\ddagger > 0$ concuerdan con la disminución de las constantes de velocidad de *quenching*, con lo cual podemos determinar que estado de transición podría ser considerado mas diamagnético que los reactivos. Por su parte, para la desactivación de la fosforescencia en presencia de *quenchers* inorgánicos el valor de $\Delta G_B^\ddagger < 0$ indicando que el complejo activado es un estado menos paramagnético que los reactivos, lo cual se corresponde con el aumento de los valores de las constantes de velocidad de quenching, k_q .

6.6. Resumen

En el siguiente capítulo se desarrollara estudios sobre el **Efecto de Campo Magnético** intenso (ECM) en los tiempos de vida de los estados luminiscentes para los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ (denominado **quenching magnético**) y se determinó el mecanismo por el cual se origina el *quenching*, además, se obtendrán constantes de desactivación (k_q) con naftoles y compuestos inorgánicos en presencia de campos magnéticos.

Además, se desarrollara el estudio del ECM sobre en el espectro de emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$.

Las reacciones en el presente capítulo se investigaran en función de la intensidad de campo, entre 0 y 8 Tesla a temperatura ambiente.

VII

Conclusiones

7.1. Conclusiones

Analizando los resultados expuestos en la presente tesis, podemos mencionar que se ha logrado caracterizar de manera correcta y confiable los diferentes estados electrónicos partícipes del proceso de desactivación del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ (estado $(^2E/^2T_1)[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$). Las caracterizaciones a partir de las simulaciones computacionales se llevaron a cabo a partir de diferentes conjuntos e implementación de pseudopotenciales, sin mostrar diferencias sustanciales entre los mismos. Además, a partir de simulaciones computacionales con la implementación de la *Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo* (TD-DFT) se obtuvo el espectro de dicho complejo mostrando una excelente concordancia con el experimental tanto en la intensidades de las transiciones como también la energías de las mismas.

Por otra parte, en un primera instancia se realizaron caracterizaciones de los complejos en estudio y de los *quenchers* propuestos, por su parte, en la caracterización de los complejos a partir de la espectroscopia UV-Visible se determinaron las diferentes zonas de absorción, transiciones centradas en los ligandos a longitudes de onda menores de 350 nm y transiciones en el metal a ~ 450 . Los estados fosforescentes de los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ fueron caracterizados de manera correcta, ya que las bandas a ~ 700 nm y a ~ 730 nm correspondientes a los estados 2T_1 y 2E respectivamente mostraron concordancia con los datos reportados anteriormente tanto en la intensidades de las transiciones como también la energías de las mismas.

A partir de reacciones de TE, se pudo determinar que los complejos polipiridínicos de Cr(III) son termodinámicamente capaces de oxidar a los *quenchers* propuestos (*naftoles* y *compuestos inorgánicos*). Los valores de k_q obtenidos son próximos a los valores de orden difusional, lo que manifiesta la alta eficiencia de los procesos de quenching. Los

valores obtenidos para las constantes de velocidad de *quenching* se compararon con valores de constantes de sistemas similares, presentando un comportamiento similar. Este comportamiento indica que las constantes de velocidad para estos sistemas se encuentran controladas por difusión.

Por último, en el presente trabajo se presentó los resultados obtenidos sobre el efecto de campos magnéticos intensos para diferentes procesos fotofísicos de complejos polipiridínicos de Cr(III).

En una primera instancia, podemos destacar que se realizó de manera correcta y eficaz el montaje de la técnica resuelta en el tiempo, para la determinación de tiempos de vida de estados excitados influenciados por campos magnéticos externos. Se logró la correcta sincronización de las señales, de manera tal que la señal de decaimiento de los estados excitados se ubica en una ventana temporal donde el campo magnético generado en la bobina es máximo y considerado aproximadamente constante.

Se logró construir de manera correcta el espectro de emisión del complejo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ en un rango entre 680 a 760 nm, tanto en ausencia como en presencia de campo magnético. Las bandas de emisión características del complejo correspondiente a las transiciones ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (~ 730 nm) y ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ (~ 700 nm) se obtuvieron en los espectros construidos a partir de curvas de decaimiento de la fosforescencia, mostrando una disminución de la intensidad de la banda correspondiente a la emisión del estado 2E , el cual no muestra acoplamiento con el campo, y una disminución y ensanchamiento en la banda correspondiente a la emisión del estado 2T_1 . Dichos cambios en el espectro de emisión en presencia de campo magnético fueron interpretados en términos del acoplamiento del estado 2T_1 con \mathbf{B} y desdoblamiento del mismo, generando dos estados electrónicos (E y A_2).

Por otra parte, los resultados obtenidos del ECM intensos en la fotofísica de los complejos $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ y $[\text{Cr}(5\text{-Clphen})_3]^{3+}$ mostraron que los tiempos de vidas de sus estados fosforescentes disminuyen en presencia de un campo magnético, lo que significa,

un incremento en la constante de velocidad no radiativa (k_{nr}). Teniendo en cuenta que $\tau_0 \sim 1/k_{nr}$, la disminución del tiempo de vida del estado excitado de los complejos polipiridínicos de Cr(III) implica que la presencia del campo magnético B incrementa algún proceso no radiativo. Además se logró establecer el mecanismo mediante el cual se origina el *quenching magnético* de los estados excitados de los complejos estudiados. A partir de la figura 6.11 se pudo observar que las k_{nr} mostraron una dependencia lineal con el B^2 , asignando a dicho procesos a un mecanismo *directo* de *quenching* magnético. Esta dependencia puede ser explicada en términos del acoplamiento del campo magnético externo con el momento angular electrónico de estados excitados orbitalmente degenerados.

Del estudio del ECM sobre las k_q por TE del estado de emisión de los complejos por naftoles, I^- y el catión Fe^{2+} , se observaron dos comportamientos diferentes. En el caso de los naftoles, las constantes de velocidad de *quenching* disminuyen al aumentar el campo magnético aplicado, mientras que, para los compuestos inorgánicos, el comportamiento fue totalmente opuesto, las k_q aumentaron en función de B . La interpretación del efecto del campo magnético sobre la velocidad de las reacciones de *quenching* por TE fue derivada de la teoría del estado de transición de las velocidades de reacción, considerando que el campo magnético cambia la energía de un material en una cantidad proporcional al cuadrado de la intensidad del campo magnético. De esta manera, se determinaron las ΔG_B^\ddagger en presencia de campo, y se encontró que las mismas aumentaban con el B aplicado, para los naftoles, en cambio, para los compuestos inorgánicos los valores de ΔG_B^\ddagger obtenidos disminuyen con el B aplicado. Ambos resultados concuerdan con los resultados mostrados con respecto a los valores obtenidos de las k_q . Lo cual se encuentra de acuerdo con una disminución de los valores de las constantes de velocidad de *quenching*, k_q^B en presencia de un campo magnético B .

En el proceso de *quenching* en presencia de naftoles, la estimación del valor de $\Delta G_B^\ddagger > \Delta G_0^\ddagger$ indica que los complejos activados disminuyen su carácter paramagnético

en relación con los reactivos. En cambio el proceso de *quenching* en presencia de los compuestos inorgánicos, mostraron un valor de $\Delta G_B^\# < \Delta G_0^\#$, lo que indica que los complejos activados aumentan su carácter paramagnético en relación con los reactivos .

- [1] L. K. McKenzie and H. E. Bryant and J. A. Weinstein, "Transition metal complexes as photosensitisers in one- and two-photon photodynamic therapy," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 379, p. 2, 2019.
- [2] D. Wang and J. Wang and H. Huang and Z. Zhao and P. A. Gunatillake and X. Hao, "Brush-shaped RAFT polymer micelles as nanocarriers for a ruthenium (II) complex photodynamic anticancer drug," *European Polymer Journal*, vol. 113, p. 267, 2019.
- [3] D. Guo and S. Xu and Y. Huang and H. Jiang and W. Yaseen and N. Wang and Y. Su and J. Qian and J. Li and C. Zhang and X. Zhu, "Platinum(IV) complex-based two-in-one polyprodrug for a combinatorial chemo-photodynamic therapy," *Biomaterials*, 2018.
- [4] Chung-Nga Ko and G. Li and Chung-Hang Leung and Dik-Lung Ma, "Dual function luminescent transition metal complexes for cancer theranostics: The combination of diagnosis and therapy," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 381, p. 79, 2019.
- [5] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, and A. V. Zelewsky, "Ru (II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 84, p. 277, 1988.
- [6] B. W. Henderson and T. J. Dougherty, "How does photodynamic therapy work?" *Photochem. Photobiol.*, vol. 55, p. 145, 1992.
- [7] L. G. Levy and M. Obochi, "New applications in photodynamic therapy introduction," *Photochem Photobiol.*, vol. 64, p. 737, 1996.

- [8] T. J. Dougherty, "Photodynamic therapy," *Photochem Photobiol.*, vol. 58, p. 895, 1993.
- [9] D. Pagliero, G. Argüello, and E. H. Staricco, "Quenching of tris(2,2-bipyridine)chromium(III) and tris(1,10-phenanthroline)chromium(III) excited states by phenols: temperature and pH effect," *J.Photochem. photobiol. A: chem.*, vol. 115, p. 199, 1998.
- [10] M. Gratzel, *Energy Resources Through Fotochemistry and Catalysis*, 1983.
- [11] A. Hagfeldt and M. Gratzel, "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems," *Chem. Rev.*, vol. 95, p. 49, 1995.
- [12] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes*, 1992.
- [13] V. Balzani, F. Scandola, G. Orlandi, N. Sabbatini, and M. T. Indelli., "The problem of non-adhesion of the electron transfer reactions of the outer sphere. Reduction and oxidation of europium ions." *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, p. 3370., 1981.
- [14] V. Balzani and I. M. M. F. M. abd F. Bolletta, "Quenching and sensitization processes of coordination compounds," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 15, p. 321, 1975.
- [15] D. M. Vera, G. A. Arguello, G. A. Arguello, and H. Gsponer., "The effect of pH on the luminescence quenching of tris-(2, 2-bipyridine) ruthenium (II) by phenolic compounds," *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, vol. 76, p. 13, 1993.
- [16] H. Gsponer, G. A. Arguello, G. A. Arguello, and E. H. Staricco., "Luminescence quenching of $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ by phenol derivatives," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 89, p. 207, 1991.

- [17] J. Toneatto and G. Lorenzatti and A.M. Cabanillas and G.A. Arguello, "Novel DNA photocleavage properties of $[\text{Cr}(\text{NN})_3]^{3+}$ complexes," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 15, p. 43, 2012.
- [18] P. Garcia, J. Toneatto, M. Silvero, and G. Arguello, "Binding of $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ to transferrin at extracellular and endosomal pHs: Potential application in photodynamic therapy," *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 1840, p. 2695, 2014.
- [19] J. Toneatto and P.F. Garcia and G.A. Arguello, "Advances on the interaction of polypyridyl Cr(III) complexes with transporting proteins and its potential relevance in photodynamic therapy," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 105, p. 1299, 2011.
- [20] J. Toneatto, R. Boero, G. Lorenzatti, A. Cabanillas, and G. Arguello, "New insights in the DNA- $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{3+}$ binding and photocleavage properties by the complex with an intercalating ligand," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 104, p. 697, 2010.
- [21] J. Toneatto and G. A. Arguello, "New advances in the study on the interaction of $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{3+}$ complex with biological models; association to transporting proteins," *J. of Inorganic Biochemistry*, vol. 105, p. 645, 2011.
- [22] K. Pierloot, "The CASPT2 method in inorganic electronic spectroscopy: From ionic transition metal to covalent actinide complexes," *Molecular Physics*, vol. 101, no. 13, p. 2083, 2003.
- [23] R. G. McKinlay and M. J. Paterson, "A time-dependent density functional theory study of the structure and electronic spectroscopy of the group 7 mixed-metal carbonyls: $\text{MnTc}(\text{CO})_{10}$, $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$, and $\text{TcRe}(\text{CO})_{10}$," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 37, p. 9295, 2012.
- [24] J. M. Zurek and M. J. Paterson, "Photoracemization and excited state relaxation through non-adiabatic pathways in chromium (III) oxalate ions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 3, 2012.

- [25] M. E. Frink, D. K. Geiger, and G. Ferraudi, "Excimer formation from triplet-triplet annihilation reactions of the lowest-lying triplet excited state in aluminum(III), silicon(IV), and metal-free phthalocyanines: medium and magnetic field effects on the rate of reaction," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 9, pp. 1924–1927, 1986.
- [26] G. A. Arguello and G. Ferraudi, "Dynamics of the (^3CT)Ru(*bpy*) $_2^+$ relaxation and electron-transfer processes under intense magnetic fields: evidence about the formation of adducts in the MV $_2^+$ quenching of (^3CT)[Ru(*bpy*) $_3$] $_2^+$," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 7, pp. 1846–1850, 1988.
- [27] S. Ronco and G. Ferraudi, "Magnetodynamic effects on outer-sphere electron-transfer reactions: a paramagnetic transition state," *Inorganic Chemistry*, vol. 29, no. 20, p. 3961, 1990.
- [28] Y. Fujiwara, M. Mukai, T. Tamura, Y. Tanimoto, and M. Okazaki, "A laser flash photolysis study of the effect of intense magnetic fields on the photoreaction of benzophenone in SDS micellar solution," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 213, 1993.
- [29] M. Mukai, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, and M. Okazaki, "A laser flash photolysis study of effects of high magnetic fields on the chain-linked biradical lifetime," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, p. 12660, 1993.
- [30] M. Mukai, H. Tanaka, Y. Fujiwara, and Y. Tanimoto, "A Laser Flash Photolysis Study of Electron Transfer Processes of [Ru(*bpy*) $_3$] $_2^+$ in High Magnetic Field," *Bull. Chem. Soc.*, vol. 67, p. 3112, 1994.
- [31] G. Ferraudi, "Magnetic field effects in the charge transfer photochemistry of Co(III) complexes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 203, p. 487, 1993.

- [32] ———, “Magnetic field effects in rates of reactions between radicals and transition metal coordination complexes of cobalt(II) and manganese(II): probes for spin polarization,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, p. 1929, 1993.
- [33] P. W. Atkins and P. R. Stannard, “Magnetic Quenching of Fluorescence,” *Chemical Physics Letters*, vol. 47, no. 1, p. 6, 1977.
- [34] A. Matsuzaki and S. Nagakura, “On the mechanism of Magnetic Quenching of Fluorescence in the gaseous state,” *Journal of Luminescence*, vol. 18119, p. 115, 1979.
- [35] E. A. Douglas, “The Zeeman Effect in the Spectra of Polyatomic Molecules,” *Can. J. Phys.*, vol. 36, no. 4577, pp. 147–149, 1958.
- [36] G. Ferraudi and M. Pacheco, “The Influence of the Magnetic Field on the photosubstitution reaction of Coordination Complexes,” *Chemical Physics Letters*, vol. 112, no. 2, p. 187, 1984.
- [37] Y. Tanimoto, H. Udagawa, Y. Katsuda, and M. Itoh, “Magnetic field effects on the photolysis of p-benzoquinone derivatives in sodium dodecyl sulfate micelles,” *J. Phys. Chem.*, vol. 87, p. 3976, 1983.
- [38] J. C. Scaiano and E. B. Abuin, “Absolute measurement of the rates of radical exit and of radical-pair intersystem crossing in anionic micelles,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 209., 1981.
- [39] J. N. Turro, M. F. Chow, C. J. Chung, Y. Tanimoto, and G. C. Weed, “Time-resolved laser flash spectroscopic study of benzyl radical pairs in micelle cages,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, p. 4574, 1981.
- [40] G. Ferraudi, G. A. Arguello, and M. E. Frink, “Influence of magnetic field on the photochemical reactivity of coordination complexes: photophysics

- and photochemistry of chromium(III) polypyridine and hexacyanocobaltate(III) complexes,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 1, pp. 64–68, 1987.
- [41] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2006.
- [42] R.A.Marcus, “On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 2, pp. 679–701, 1965.
- [43] A.Marcus, “Chemical and electrochemical electron-transfer theory,” *Annual Review Physical Chemistry*, vol. 15, no. 1, p. 155, 1964.
- [44] R.Marcus, “Exchange Reactions and Electron Transfer Reactions Including,” *Energy*, pp. 21–31, 1960.
- [45] R. Marcus, “On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, no. 5, p. 966, 1956.
- [46] M. A. Jamieson, C. H. Langford, N. Serpone, and M. W. Hersey, “Medium effects in chromium(III) photochemistry. Dynamic vs. static processes in tris(bipyridine)chromium(III) and trans-diammine(tetrathiocyanato)chromium(III) ions in acetonitrile-water mixtures,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 6, p. 1004, 1983.
- [47] M. A. Jamieson, N. Serpone, M. Z. Hoffman, and F. Bolletta, “Ground-state quenching of ($^2T_1/{}^2E$)[Cr(NN)₃]³⁺. Anion and temperature dependence,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 72, p. 247, 1983.
- [48] N. A. P. Kane-Maguire, J. Conway, and C. H. Langford, “Unusual emission behaviour of some chromium(III) complexes,” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 19, p. 801, 1974.

- [49] E. König and S. Herzog, "Espectros electrónicos de complejos de tris (2,2-bipiridilo)-I : I The Chromium series $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{z+}$, $z = +3, +2, +1, 0$," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 32, no. 1963, p. 585, 1970.
- [50] N. Serpone, M. A. Jamieson, R. Sriram, and M. Z. Hoffman, "Photophysics and Photochemistry of Polypyridyl Complexes of Chromium (III)," *Inorganic Chemistry*, vol. 20, no. 11, p. 3983, 1981.
- [51] H. L. Schlafer, H. Gausmann, and H. J. Witzke, "Correlation between the luminescence behavior of the octahedral chromium (III) complexes and the field strength of the ligand," *J. Chem. Phys.*, vol. 46, p. 1423, 1967.
- [52] A. Hauser, M. Mader, W. T. Robinson, R. Murugesan, and J. Ferguson, "Estructura electrónica y molecular de tris (2,2-bipiridina) cromo (3+)," *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 1331, 1987.
- [53] J. Ferguson, H. Herrn, E. R. Krausz, M. Meader, and J. Vrbancich, "Electronic spectroscopy of $[\text{M}(\text{bpy})_2]^{3+}$ (M = Fe, Ru, Os), $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ and related compounds," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 64, p. 21, 1985.
- [54] N. Serpone, M. A. Jamieson, S. S. Emmi, P. G. Fuocho, Q. G. Mulazzani, and M. Z. Hoffman, "Chromium(II)-polypyridyl complexes: formation, spectra, and electron-transfer kinetics," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, p. 1091, 1981.
- [55] M. A. Jamieson, N. Serpone, and M. Z. Hoffman, "Advances in the photochemistry and photophysics of chromium(III) polypyridyl complexes in fluid media," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 39, no. 1-2, p. 121, 1981.
- [56] N. Serpone, M. A. Jamieson, M. S. Henry, M. Z. Hoffman, F. Bolletta, and M. Maestri, "Excited-state behavior of polypyridyl complexes of chromium(III)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, p. 2907, 1979.

- [57] K. Barker, K. Barnett, S. Connell, J. Glaeser, A. Wallace, J. Wildsmith, B. Herbert, J. Wheeler, and N. Kane-Maguire, "Synthesis and characterization of heteroleptic $[\text{Cr}(\text{diimine})_3]^{3+}$ complexes," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 41, p. 316, 2001.
- [58] B. S. Brunschwig and N. Sutin, "Reactions of the excited states of substituted polypyridinechromium(III) complexes with oxygen, iron(II) ions, ruthenium(II) and (III), and osmium(II) and -(III) complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, p. 7568, 1978.
- [59] R. Sriram, M. Z. Hoffman, M. A. Jamieson, and N. Serpone, "Photophysics and photochemistry of polypyridyl complexes of chromium(III)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, p. 1754, 1980.
- [60] D. Lynch and J. F. Endicott, "Efficiency of intersystem crossing to the lowest excited state of chromium polypyridyls determined by using pulsed photoacoustic microcalorimetry," *Inorg. Chem.*, vol. 27, p. 2181, 1988.
- [61] G. Neshad, M. Z. Hoffman, M. Bolte, R. Sriram, and N. Serpone, "Photophysics of chromium(III)-polypyridyl complexes. Effect of pH and chloride ion concentration on the lifetimes of the ${}^2T_1/{}^2E$ excited states," *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 2984, 1987.
- [62] N. Kane-Maguire and C. H. Langford, "Effects of quenchers on the emission and photoracemization of tris(1,10-phenanthroline)chromium(III)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, p. 2125, 1976.
- [63] F. Boletta, M. Maestri, and V. Balzani, "Efficiency of the intersystem crossing from the lowest spin-allowed to the lowest spin-forbidden excited state of some chromium(III) and ruthenium(II) complexes," *J. Phys. Chem.*, vol. 80, p. 2499, 1976.

- [64] N. A. P. Kane-Maguire and C. H. Langford, "Temperature and solvent dependence of phosphorescence of Cr(III) complexes in fluids," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 895, 1971.
- [65] M. Maestri, F. Boletta, L. Maggi, V. Balzani, M. S. Henry, , and M. Z. Hoffman, "Mechanism of the photochemistry and photophysics of the tris(2,2-bipyridine) chromium(III) ion in aqueous solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, p. 2694, 1978.
- [66] A. D. Kirk and G. B. Porter, "Effect of pressure on the lifetimes and quenching of transition metal complex ion phosphorescence," *J. Phys. Chem.*, vol. 84, p. 887, 1980.
- [67] T. Ohno and S. Kato, "Yields of Electron Transfer Reactions in the Quenching of the Phosphorescent States (2E) of Tris(2,2-bipyridine)chromium(III) and Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)chromium(III) Compounds," *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 57, p. 1528, 1984.
- [68] A. Juris, M. F. Manfrin, M. Maestri, and N. Serpone, "Luminescence quenching of tris(2,2'-bipyridine) complexes of chromium(III), ruthenium(II), and osmium(II) by cyanide complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 17, p. 2258, 1978.
- [69] R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli, F. Scandola, and V. Balzani, "Free energy correlation of rate constants for electron transfer quenching of excited transition metal complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, p. 7219, 1978.
- [70] G. A. Gnanaraj, S. Rajagopal, C. Srinivasan, and K. Pitchumani, "Reductive quenching of excited states of chromium(III)-polypyridyl complexes with alkyl aryl sulphides," *Tetrahedron*, vol. 49, p. 4721, 1993.
- [71] N. Serpone, M. A. Jamieson, and M. Z. Hoffman, "Oxygen quenching of metal-centered excited states of polypyridyl complexes of chromium(III)," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 31, p. 1447, 1978.

- [72] U. E. Steiner and T. Ulrich, "Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena," *Chemical Reviews*, vol. 89, no. 1, p. 51, 1989.
- [73] R. Liu, Y. Zhang, Y. L. Lei, P. Chen, and Z. H. Xiong, "Magnetic field dependent triplet-triplet annihilation in Alq₃-based organic light emitting diodes at different temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 9, 2009.
- [74] L. Y. Lei, Y. Z. R. Liu, P. Chen, Q. Song, and Z. H. Xiong, "Driving current and temperature dependent magnetic-field modulated electroluminescence in Alq₃-based organic light emitting diode," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 10, no. 5, p. 889, 2009.
- [75] B. Hu and Y. Wu, "Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors," *Nature Materials*, vol. 6, p. 985, oct 2007.
- [76] P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, and W. P. Gillin, "The role of magnetic fields on the transport and efficiency of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) based organic light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 7, 2007.
- [77] P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W. P. Gillin, N. A. Morley, and M. R. J. Gibbs, "Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, no. 9, p. 1, 2007.
- [78] Y. Sheng, T. D. Nguyen, G. Veeraraghavan, Ö. Mermer, and M. Wohlgenannt, "Effect of spin-orbit coupling on magnetoresistance in organic semiconductors," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, no. 3, pp. 1–6, 2007.
- [79] P. Shakya, P. Desai, M. Somerton, G. Gannaway, T. Kreouzis, and W. P. Gillin, "The magnetic field effect on the transport and efficiency of group III tris(8-hydroxyquinoline) organic light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 10, 2008.

- [80] P. A. Bobbert, T. D. Nguyen, F. W. A. Van Oost, B. Koopmans, and M. Wohlgenannt, “Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 21, p. 1, 2007.
- [81] M. Reufer, M. J. Walter, P. G. Lagoudakis, A. B. Hummel, J. S. Kolb, H. G. Roskos, U. Scherf, and M. John, “Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers,” *Nature Materials*, vol. 4, p. 340, 2005.
- [82] J. H. Klein, D. Schmidt, U. E. Steiner, and C. Lambert, “Complete Monitoring of Coherent and Incoherent Spin Flip Domains in the Recombination of Charge-Separated States of Donor-Iridium Complex-Acceptor Triads,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 34, pp. 11 011–11 021, 2015.
- [83] S. Ronco, M. Perkovic, G. Ferraudi, and M. Cozzi, “Magnetic field perturbation of the doublet states in Cr(III) complexes with quadratic and cubic symmetries. A study on the role of levels having $^2T_{1g}$ parentage,” *Chemical Physics*, vol. 162, no. 1, p. 95, 1992.
- [84] W. Chen, K. E. Rieckhoff, and E. M. Voigt, “L-He Zeeman Splitting in the Lou-Est,” *Chem. Phys*, vol. 95, pp. 123–133, 1985.
- [85] U. E. Steiner and P. Gilch, “High Magnetic Fields in Chemistry,” *First publ. in: High magnetic fields / ed. by Fritz Herlach*, no. January 2003, pp. 219–244, 2010.
- [86] T. Imamura, N. Tamai, Y. Fukuda, I. Yamazaki, S. Nagakura, H. Abe, and H. Hayashi, “External magnetic field effect on the fluorescence glyoxal,” *Journal of Luminescence*, vol. 135, pp. 208–212, 1987.
- [87] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, *A primer in density functional theory*, 2003.

- [88] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, p. 864, 1964.
- [89] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [90] E. P. M. Leiva, *Notas introductorias para el curso: Métodos Mecanocuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad electrónica. Aplicaciones a sistemas nanoestructurados.*, 2010.
- [91] C. G. Sánchez, "Estudio teórico de la interfase electroquímica mediante cálculos a partir de primeros principios." Ph.D. dissertation, UNC, 2000.
- [92] M. W. Finnis, *Interatomic forces in condensed matter*, 2003.
- [93] G. C. Shatz and M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, 1993.
- [94] M. J. Frisch and G. W. Trucks and H. B. Schlegel and G. E. Scuseria and M. A. Robb, J. R. Cheeseman and G. Scalmani and V. Barone and G. A. Petersson and H. Nakatsuji and X. Li and M. Caricato and A. Marenich and J. Bloino and B. G. Janesko and R. Gomperts and B. Mennucci and H. P. Hratchian and J. V. Ort and Inc, "Gaussian 09, Revision A.02," Wallingford CT, 2016.
- [95] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 5648, 1993.
- [96] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B*, vol. 37, p. 785, 1988.
- [97] J. Tomasi and M. Persico, "Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent," *Chem. Rev.*, vol. 94, p. 2027, 1994.

- [98] C. J. Cramer and D. G. Truhlar, "Implicit solvation models: equilibria, structure, spectra, and dynamics," *Chem. Rev.*, vol. 99, p. 2161, 1999.
- [99] C. Amovilli, V. Barone, R. Cammi, E. Cancès, M. Cossi, B. Mennucci, C. S. Pomelli, and J. Tomasi, "Recent Advances in the Description of Solvent Effects with the Polarizable Continuum Model," *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 32, pp. 227–261, 1998.
- [100] G. Scalmani and M. J. Frisch, "Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism," *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 11, pp. 0–15, 2010.
- [101] B. R. Baker and B. D. Mehta, "Polarography and Oxidation-Reduction Reactions of the Chromium (II) and Chromium (III) Complexes of 2,2-Bipyridine," *Inorg. Chem.*, vol. 4, p. 848, 1965.
- [102] D. Pagliero, "Reacciones de Transferencia de Electrones que Involucran Estados Excitados de Metales de Transición." Ph.D. dissertation, UNC, 2000.
- [103] C. M. Bazán, "Fotodinámica y fotofísica de compuestos inorgánicos de coordinación. Factores que afectan la cinética en medios homogéneos y microheterogéneos," Ph.D. dissertation, UNC, 2012.
- [104] M. Bixon and J. Jortner, "Long radiative lifetimes of small molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 50, p. 3284, 1969.

