

# Fotoquímica de compuestos orgánicos en el interior de zeolitas

## RESUMEN

**E**n este artículo se comentan algunos de los efectos más notables que se han descrito en la fotoquímica de compuestos orgánicos cuando estos se hallan encapsulados en el interior de zeolitas. Entre ellos destacan: i) el favorecimiento de recombinación geminal de radicales frente a la aleatoria; ii) el predominio de los mecanismos de desactivación emisivos de los estados excitados frente a los mecanismos no emisivos; iii) favorecimiento de procesos de transferencia monoeléctrica fotoinducida frente a procesos de transferencia de energía y alargamiento de la vida media de los estados con separación de carga, y iv) fenómenos de distorsión de orbitales moleculares por efecto del confinamiento en un espacio restringido (fenómeno de partícula en una caja) cuando existe un ajuste especialmente fino entre las dimensiones moleculares del huésped y las paredes de la zeolita.

## 1. INTRODUCCIÓN A LA FOTOQUÍMICA SUPRAMOLECULAR.

Los sistemas supramoleculares están formados por entidades químicas que tienen existencia independiente, pero que cuando están actuando como una unidad poseen propiedades que pueden ser diferentes de las que exhiben cada uno de los componentes por separado.<sup>1</sup> Entre las propiedades físicas y químicas que sufren mayor variación cuando una molécula pasa a formar parte de un agregado supramolecular se encuentran las propiedades fotofísicas y fotoquímicas.<sup>1</sup> Es muy general que los fenómenos que ocurren en una molécula tras absorber un fotón sean muy sensibles a sufrir modificación como consecuencia de cambios en las interacciones moleculares o en el entorno que rodea la molécula. El motivo principal para la adaptabilidad y variabilidad de los procesos fotoquímicos al entorno es que los estados excitados y las especies transitorias que derivan de ellos tienen gran número de rutas de desactivación alternativas, todas compitiendo entre sí con constantes de velocidad similares. Por ello pequeñas variaciones del medio alrededor del estado excitado o interacciones intermoleculares débiles pueden conducir a cambios notables en los caminos



**Hermenegildo García**

Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, Universidad Politécnica de Valencia, Av. De los Naranjos s/n, 46022 Valencia, e-mail: [hgarcia@qim.upv.es](mailto:hgarcia@qim.upv.es)

preferidos de desactivación o reacción. Por ejemplo, un medio polar puede favorecer procesos de transferencia electrónica frente a procesos de transferencia de energía o la compartimentalización de una especie puede favorecer procesos de recombinación entre radicales geminales frente a procesos de difusión y recombinación aleatoria. En otros casos los tiempos de vida de estados excitados y especies transitorias puede variar varios

órdenes de magnitud en la unidad supramolecular frente al de los componentes individuales.<sup>2</sup> Ejemplos donde se observan estos efectos se discutirán en detalle más adelante.

Un caso particular de sistema supramolecular es aquel en el que una especie denominada huésped se encuentra incluida en el interior de otra de mayor tamaño denominada hospedador que presenta vacíos interiores donde acomodar al huésped. Moléculas orgánicas que pueden actuar como hospedadores incluyen las ciclodextrinas, los calixarenos, los cucurbituriles e incluso los fullerenos. Entre los materiales que pueden actuar como hospedadores, ocupan un lugar destacado las zeolitas y otros sólidos microporosos que presentan estructuras cristalinas análogas a las zeolitas. El presente artículo se centra en los efectos que se pueden conseguir en la fotoquímica de sustratos orgánicos incorporados en el interior de zeolitas.

## 2. ZEOLITAS

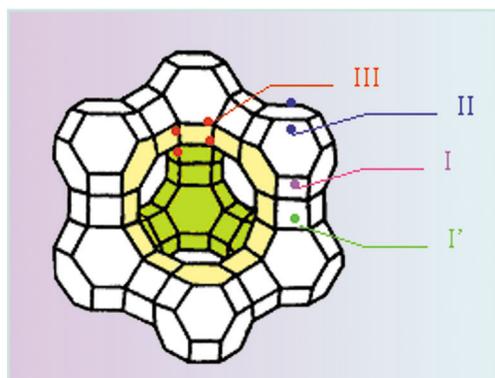
Las zeolitas son silicatos aluminicos cristalinos cuya estructura define canales y cavidades estrictamente regulares y de dimensiones moleculares que se denominan microporos.<sup>3,4</sup> La presencia de estos microporos hace que las zeolitas se encuentren entre los materiales que presentan una mayor área superficial (interna y externa) específica y un elevado volumen de espacio interior. Estos microporos están abiertos al exterior, siendo posible la transferencia de masa desde el exterior al interior de la partícula siempre que la especie que difunde tenga un tamaño molecular inferior a las dimensiones de los poros.

Existen más de cien zeolitas conocidas y aunque algunas son naturales, son muchas más las que se sinteti-

zan en el laboratorio por medio de procedimientos hidrotermales.<sup>5</sup> En estas síntesis se calienta a temperaturas en torno a 150 °C y presión autógena soluciones acuosas de mezclas de silicatos y aluminatos a pH básicos y en presencia de concentraciones elevadas de cationes de amonio cuaternarios. Estos últimos tienen una relación de hidrofilia/hidrofobia tal que se agregan en el medio acuoso formando micelas y fases de cristal líquido que crean la primera heterogeneidad espacial (aunque no rígida) alrededor de la cuál se produce la precipitación del aluminosilicato que finalmente será un material rígido.<sup>6</sup> El hecho de que las zeolitas sean materiales sintéticos tiene ventajas en cuanto a pureza, disponibilidad de grandes cantidades y reproducibilidad de propiedades. Además, la composición (contenido de aluminio, naturaleza de los cationes de compensación de carga y presencia de heteroátomos en la red) se puede variar en un cierto rango durante la obtención del material variando la composición de la solución primordial de síntesis.

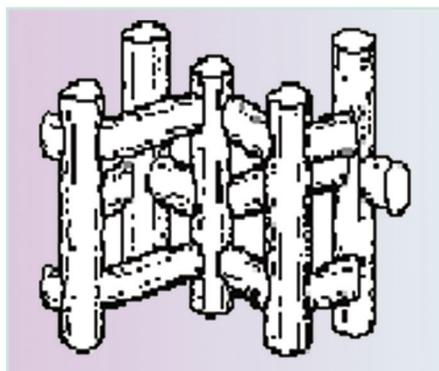
Aunque las zeolitas se clasifican en base a la estructura cristalina aplicando criterios cristalográficos, desde el punto de vista de la química supramolecular es más conveniente dividir las según el diámetro de los poros y la geometría de los espacios intracrystalinos.<sup>7</sup> De esta manera, se habla de zeolitas de poro pequeño (~3 Å), medio (~5 Å) y grande (~7 Å) dependiendo de las aberturas mínimas de los canales de las zeolitas. Igualmente, las zeolitas pueden ser mono-, bi- o tridireccionales en función de que los microporos sean canales dispuestos a lo largo de uno, dos o los tres ejes cartesianos.

Entre las zeolitas que han sido más ampliamente usadas en fotoquímica supramolecular destacan las faujasitas X e Y que son zeolitas tridireccionales de tamaño de poro grande cuya estructura está formada por cavidades casi esféricas de 13 Å de diámetro, diferenciándose por el contenido de aluminio en red (Si/Al 1.4 y 2.4 para X e Y, respectivamente) y, por tanto, en el número de cationes de compensación de carga presentes en el interior de las cavidades que es superior en



**Figura 1.** Parte de la estructura cristalina de las Faujasitas X e Y donde se muestra una cavidad (13 Å de diámetro) que se encuentra interconectada a través de aberturas (7.4 Å) dispuestas tetrédricamente. La Figura muestra las distintas posiciones cristalógraficas donde se encuentra los cationes de intercambio.

la faujasita X (**Figura 1**). Otras zeolitas también usadas han sido la zeolita Beta (poros 7.1 Å, cavidades de 11 Å, gran número de defectos cristalinos) y la zeolita ZSM-5 (**Figura 2**).



**Figura 2.** Parte de la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5 (MFI) donde se observan los dos sistemas de canales perpendiculares que se cortan. La difusión por los canales rectos es varios órdenes de magnitud más rápida que a través de los canales en zig-zag.

### 3. ADSORCIÓN EN ZEOLITAS Y SÍNTESIS DE BARCO EN BOTELLA

La estructura cristalina rígida de las zeolitas permite la incorporación de especies orgánicas, complejos metálicos y especies inorgánicas en el interior de los vacíos interiores denominados microporos. Cuando el tamaño molecular del huésped es inferior al diámetro de poro, entonces la inclusión del huésped en los vacíos intracrystalinos puede llevarse a cabo por mera difusión desde el exterior al interior, bien en fase gaseosa, líquida incluso en estado sólido, aunque lo más habitual es poner en contacto una disolución de la especie a adsorber con la zeolita previamente deshidratada. Las zeolitas expuestas a la atmósfera contienen una cantidad variable de agua que llena por completo los espacios intracrystalinos y que es necesario eliminar por tratamiento térmico antes de proceder a la inclusión de otras especies de menor polaridad. Las zeolitas pueden adsorber especies neutras, pero son además especialmente indicadas para adsorber especies con carga positiva produciéndose el intercambio iónico entre los cationes de compensación de carga y la especie que se adsorbe.

En las zeolitas con topología tridireccional existen cavidades o cajas grandes conectadas por aberturas de menor tamaño. En estos casos es posible imaginar una situación en la que un huésped que puede acomodarse en el interior de las cavidades, es sin embargo demasiado grande para cruzar a través de las aberturas. Para estos casos se ha desarrollado una estrategia consistente en sintetizar la molécula en el interior de las cajas a partir de precursores de menor tamaño (**Figura 3**). Tras la síntesis, el producto final permanece inmovilizado en el interior de las cavidades. Esta metodología denominada barco en botella permite obtener materiales donde un huésped fotoactivo se encuentra encar-

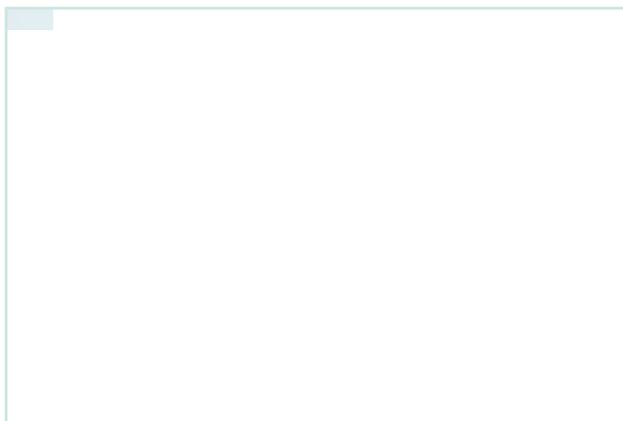


**Figura 3.** Esquema de la ruta seguida para la síntesis de barco en botella de cationes triarilmetilo a partir de benzaldehidos e hidrocarburos aromáticos.<sup>8</sup>

celado en el interior de las cavidades de las zeolitas pero todavía puede interactuar con otras moléculas de menor tamaño que sean capaces de difundir por los poros y aproximarse a las cavidades donde el huésped de mayor tamaño se encuentra mecánicamente inmovilizado.

En la mayoría de los casos las síntesis de barco en botella emulan reacciones de formación del compuesto deseado en disolución con la limitación de que la reacción debe tener un rendimiento prácticamente cuantitativo o, alternativamente, los subproductos deben ser lo suficientemente pequeños para ser extraídos por disolvente orgánicos. De hecho la limitación más importante de este tipo de síntesis de barco en botella es que no es posible la purificación cromatográfica convencional de la mezcla de reacción, por lo que las reacciones deben dar lugar al compuesto deseado con gran selectividad.

La caracterización del material zeolítico conteniendo el compuesto ocluido en su interior se lleva a cabo por



**Figura 4.** Comparación entre el espectro UV-Vis del verde de malaquita encapsulado en el interior de la zeolita Y y que fue obtenido por síntesis de barco en botella y registrado mediante reflectancia difusa (curva a, eje izquierdo) y el espectro del mismo compuesto en disolución de diclorometano registrado por técnicas de transmisión (curva b). El verde malaquita se preparó como indica la Figura 3 utilizando benzaldehido y N,N-dimetilanilina.<sup>8</sup>

métodos analíticos y espectroscópicos. El análisis elemental de combustión y la termogravimetría indican el contenido de materia orgánica de la zeolita. Es interesante comentar que las zeolitas son transparentes o poseen ventanas suficientemente amplias como para que las técnicas espectroscópicas comunes en la caracterización de compuestos orgánicos puedan ser aplicadas sin interferencia de la matriz inorgánica. Así, en espectroscopia UV-Vis, los aluminosilicatos sólo absorben a longitudes de onda inferiores a 220 nm, de manera que las bandas de absorción en el UV o la presencia del color en el visible que puedan presentar estos materiales es debido a la presencia de especies orgánicas en el material (**Figura 4**).

Justamente la transparencia de la matriz aluminosilíceas es la que posibilita la irradiación de las especies orgánicas que se encuentran adsorbidas en el interior de la partícula de zeolita. A este respecto conviene recordar que el cuarzo y los vidrios que se utilizan en los laboratorios de fotoquímica para llevar a cabo las irradiaciones tienen una composición química idéntica o similar a la de las zeolitas y se encuentran entre los materiales que exhiben una transmisión más elevada. Sin embargo, cuando se maneja la zeolita como polvo el material es visualmente opaco y por ello se debe recurrir a técnicas de reflectancia difusa para registrar el espectro de absorción en lugar de técnicas de transmisión. En el caso de materiales en polvo con tamaño de partícula en el rango alrededor del micrómetro, la opacidad deriva de un fenómeno físico de interferencia y difracción y no de un fenómeno fisicoquímico de promoción de electrones de valencia desde el nivel fundamental a niveles excitados.

Otras técnicas espectroscópicas que son ampliamente utilizadas en la caracterización de compuestos orgánicos adsorbidos en los poros de las zeolitas son la espectroscopias IR y Raman. Las zeolitas absorben en el IR debido a la vibración de los enlaces O-H ( $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ) y Si-O o Al-O ( $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ), pero dejan libre una ventana ( $3200\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) que es la que corresponde con la zona de vibración característica de la mayoría de los grupos funcionales orgánicas. Hay que

hacer notar que el agua co-adsorbida (hasta el 25 % en peso del total) presenta en el IR absorciones muy intensas y particularmente las vibraciones de tensión y flexión que aparecen a 3500 y 1630  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, enmascaran cualquier adsorción de un compuesto orgánico que generalmente se encuentra en mucha menor proporción molar. Por ello los espectros de IR se realizan generalmente sobre muestras selladas a vacío que se han deshidratado por tratamiento térmico. La espectroscopia Raman es incluso más interesante puesto que las zeolitas y el agua co-adsorbida no presentan ninguna absorción importante en espectroscopia Raman. Por ello es posible realizar espectros Raman de muestras que no han sido sometidas a ningún tratamiento que pueda modificar o transformar la materia orgánica.

#### 4. FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS

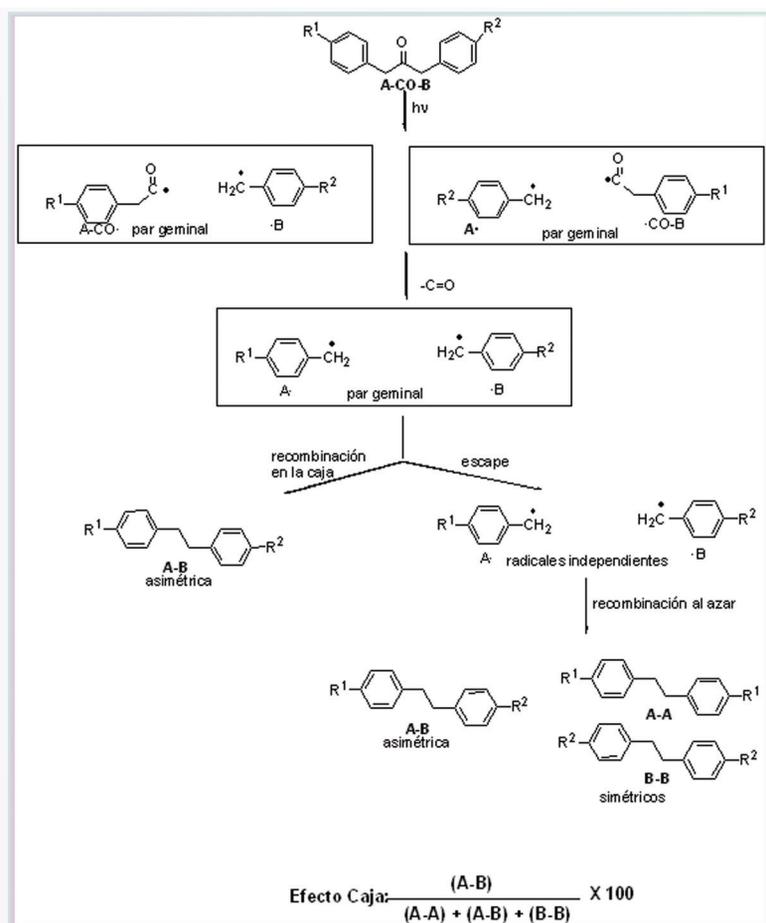
Las zeolitas son materiales especialmente adecuados para actuar como soportes en reacciones fotoquímicas debido a su estabilidad química y fotoquímica y al hecho de que dada su composición (aluminosilicatos de metales alcalinos) no absorben las radiaciones UV-Vis y por tanto es posible excitar a una sustancia orgánica que se encuentre incorporada en su interior.

En muchos casos se ha descrito que la fotoquímica que exhibe un compuesto en disolución (fotoquímica mole-

cular) resulta enormemente alterada cuando se lleva a cabo en el interior de zeolitas (fotoquímica supramolecular). La fotoquímica de compuestos orgánicos en el interior de zeolitas fue un tema de investigación muy activo en los años 80 y 90.<sup>9</sup> Aportaciones significativas en este campo ha sido realizada por diferentes grupos entre los que destacan los artículos de Scaiano,<sup>2</sup> Turro,<sup>10</sup> Thomas,<sup>10</sup> Dutta,<sup>11</sup> Mallouk,<sup>12</sup> Kochi,<sup>13</sup> Yoon,<sup>14</sup> Ramamurthy,<sup>9</sup> Garcia<sup>15</sup> y los de otros muchos grupos. Los efectos que se han descrito surgen de alguno o de la combinación de varios de los siguientes factores: i) compartimentalización espacial y difusión limitada; ii) control de la conformación preferente y limitación de las conformaciones posibles que adopta una especie en el interior de los microporos; iii) polaridad de los espacios interiores, iv) efecto de confinamiento electrónico, y v) presencia de centros activos de las paredes de la zeolitas que intervienen en la reacción fotoquímica. A continuación ilustraremos con ejemplos representativos los puntos anteriores.

##### i) Influencia de la compartimentalización en la fotoquímica de dibencil cetonas.

Turro ha sido uno de los pioneros en el campo de la fotoquímica en el interior de zeolitas.<sup>10</sup> En una serie de trabajos sobre la fotoquímica de dibencil cetonas en diferentes medios publicados en los años 80, Turro estudió la influencia del medio en la proporción entre recombinación geminal y recombinación de radicales libres (**Figura 5**), definiendo el término de efecto de caja

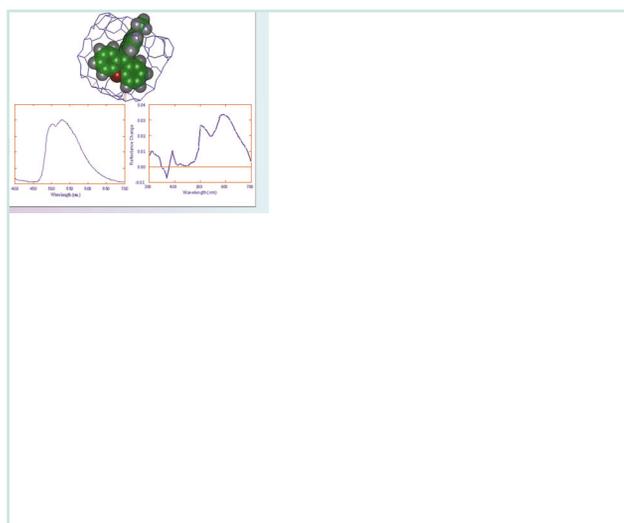


**Figura 5.** Fotoquímica de dibencil cetonas asimétricamente sustituidas. El papel del medio confinando el par de radicales geminales (efecto caja) se ha indicado incluyendo los radicales en el interior de un cuadrado. El caso de la fotoquímica de las dibencil cetonas en zeolitas el efecto caja puede llegar a ser del 100%, siendo el diraitano A-B el único producto formado.

para indicar aquellas circunstancias en que el medio de reacción favorece el acoplamiento en el estado de par de radicales geminales frente a la difusión. La reacción fotoquímica que ocurre en todos los casos es la ruptura homolítica del enlace CO-CH<sub>2</sub> con generación de un par de radicales primarios bencilo y otro acilo. Este tipo de radicales sufre una descarbonilación rápida dando lugar a otro radical bencílico. Estos dos radicales bencílicos, el generado directamente en la ruptura homolítica y el que proviene de la descarbonilación del radical acilo, pueden sufrir recombinación geminal para dar un 1,2-diariletano o sufrir escape de la jaula de disolvente dando lugar a un par de radicales libres. Este par de radicales libres decaerá eventualmente por recombinación de una forma aleatoria. Si la dibencil cetona es asimétrica (**Figura 5**) entonces hay tres productos posibles.

En el caso de zeolitas, el efecto de caja, que mide la recombinación geminal frente a la difusión, puede llegar a ser del 100 %. Esto indica que el espacio confinado definido por las cavidades de la zeolita desfavorece la difusión, resultando predominante la recombinación geminal. El coeficiente de difusión de radicales en el interior de las zeolitas se ha estimado y es varios órdenes de magnitud inferior al que se mide en disolución. Este resultado era esperable considerando que la tortuosidad de los vacíos interiores y la presencia de una estructura rígida limitan los grados de libertad y los caminos por los que difundir una especie comparado con la situación en medios líquidos.

Más aún cuando la dibencil cetona sustituida es demasiado voluminosa para acceder a los microporos de zeolitas de poro medio tipo ZSM-5, la fotoquímica



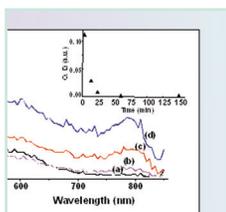
**Figura 6.** Modelo molecular del catión 9-anisilxantilio incorporado en el interior de la cavidad de la zeolita Y mostrando la inmovilización al balanceo del sustituyente 9-anisil rico en electrones sobre la subestructura de xantilio excitada. En la parte inferior se muestra el espectro de fluorescencia a temperatura ambiente de este cation (izquierda) y el espectro de absorción de su estado excitado triplete (derecha). En disolución la desactivación tan rápida del estado excitado hace imposible registrar ambos espectros a temperatura ambiente.

tiene lugar en la superficie externa. Sin embargo alguno de los radicales generados en la ruptura de enlace (A· ó ·B, en la **Figura 5**) son de menor tamaño y sí que pueden penetrar en los poros. En estos casos se ha observado en el interior de la zeolita la existencia del 1,2-diariletano correspondiente al acoplamiento selectivo del radical que puede migrar (sufrir fisisorción) al interior de los poros.

*ii) Influencia de la limitación conformacional en la fotofísica de especies adsorbidas.*

La inmovilización difusional y la limitación de las conformaciones moleculares que puede adoptar una especie adsorbida es otro factor que puede conducir a efectos fotofísicos significativos no observados en disolución. En una serie de artículos Scaiano y García han demostrado que esta inmovilización da lugar como efecto general a un aumento notable de la eficacia relativa de mecanismos de desactivación de los estados excitados radiativos frente a los no radiativos.<sup>2</sup> Así por ejemplo, moléculas que no emiten fotoluminiscencia en disolución porque sufren relajación vibracional o interacciones intramoleculares en disolución pueden llegar a emitir intensamente cuando se encuentran atrapados en el interior de las zeolitas. El efecto observado en zeolitas a temperatura ambiente es similar al que se produce cuando se disminuye la temperatura hasta algunos pocos grados Kelvin en una matriz. La **Figura 6** muestra el ejemplo del catión 9-(4-metoxifenil)xantilio que no emite en disolución debido a la rotación del grupo anisilo rico en electrones alrededor del anillo xantilio pobre en electrones.<sup>16</sup> Como los cromóforos son aproximadamente ortogonales y la excitación está localizada sobre el anillo de xantilio, un mecanismo de transferencia electrónica intramolecular desactiva en disolución este estado. La inmovilización en el interior de zeolita Y donde la especie está rígidamente sujeta por la estructura zeolítica dificulta el movimiento de balanceo del grupo anisilo y como consecuencia se observó por primera vez la fluorescencia de este catión que resultó ser muy similar a la que se registra para los cationes xantilio sin sustituyentes ricos en electrones en la posición 9, algo que parece lógico en base a consideraciones estructurales.

Aún más, el mayor tiempo de vida del estado excitado singlete en el interior de zeolitas posibilita la población del estado excitado triplete de estas especies. Estos estados excitados triplete tienen una vida extremadamente larga cuando se encuentran incorporados en el interior de zeolitas, no produciéndose el decaimiento completo de estos estados excitados en cientos de microsegundos. Más aún, la presencia de oxígeno tiene un efecto de inhibición de estados tripletes en el interior de zeolitas limitado, siendo una creencia general que la difusión de este gas por el interior de los microporos de zeolitas hidratadas es difícil y que el oxígeno no puede acceder a todas las moléculas presentes en el interior de las partículas, por lo que en contraste con lo que ocurren en disolución en zeolitas no se observa la desactivación completa de todos los estados excitados triplete.



**Figura 7.** Modelo molecular del [60]-fullereno en el interior de zeolita y espectro de reflectancia difusa UV-Vis registrado en un espectrofotómetro convencional de esta muestra irradiada con pulsos de láser de 532 nm ( $50 \text{ mJ pulso}^{-1}$ ) en función del número de pulsos de láser (b: 5; c, 40; d 80 pulsos). El recuadro muestra la evolución de la banda a 780 nm en función del tiempo transcurrido desde la excitación. La absorción a 780 nm ha sido asignada al estado excitado triplete del fullereno.<sup>17</sup>

Un caso excepcional es el del estado triplete del [60]-fullereno en el interior de zeolita Y que puede llegar a ser detectado incluso con un espectrofotómetro convencional (**Figura 7**) y desaparece en minutos cuando en disolución viene unos cientos de microsegundos.<sup>17</sup> Los efectos de aumento de la intensidad de emisión y de alargamiento de tiempos de vida de estados excitados tripletes son aparentemente un fenómeno general que ha sido observado en la mayoría de estudios de fotoquímica en el interior de zeolitas incluyendo xantonas, benzofenonas, dienos conjugados, heterociclos, cationes tritilio, etc.

### iii) Influencia de la polaridad de los espacios interiores de las zeolitas en la eficacia de la transferencia electrónica fotoinducida.

Los espacios interiores de las zeolitas con gran contenido en aluminio y, por tanto con gran densidad de cationes de compensación de carga, son altamente polares. Los campos eléctricos en el interior de los poros de las zeolitas deshidratadas han sido calculados teóricamente, siendo estimados en la escala de  $V \times \text{Å}$ . Esto equivale a campos electrostáticos de cientos de millones de voltios por centímetro, y son del orden de magnitud ligeramente inferior al requerido para que se

den fenómenos de ionización espontánea que según moléculas puede estar en el rango de unos pocos eV. Esta ionización espontánea es un fenómeno completamente general que ha sido observado durante la adsorción en el interior de zeolitas de compuestos ricos en electrones.<sup>15</sup>

Los campos electrostáticos tan intensos en el interior de los canales de las zeolitas deshidratadas derivan de la existencia de numerosos cationes (hasta 8 en la faujasita X en una caja de 13 Å de diámetro) sin solvatar en un espacio de dimensiones nanométricas. Se ha acuñado el término de *superpolaridad* para describir los efectos de campo eléctricos en los espacios intrazeolíticos.

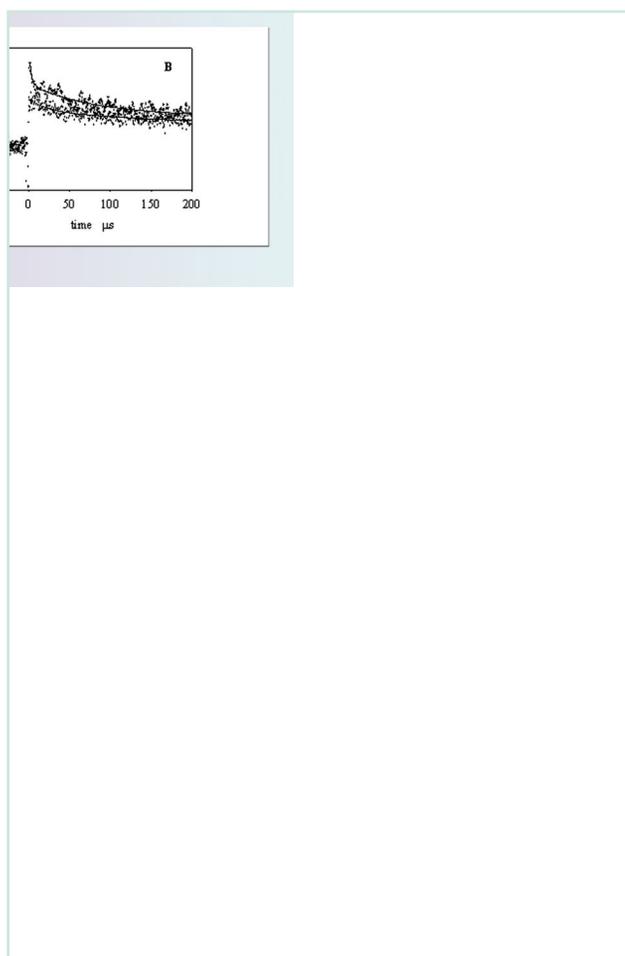
La polaridad de las zeolitas disminuye notablemente cuando estas se encuentra hidratadas o cuando el contenido en aluminio disminuye. El agua co-adsorbida solvata fuertemente los cationes de compensación y apantalla la carga de estos, por lo que disminuye la polaridad efectiva en los poros. Por otra parte, dado que la composición química de las zeolitas se puede variar en cierto grado, una disminución del contenido de aluminio en red produce una disminución de la densidad de cationes de compensación y, por tanto, una disminución de la intensidad de los campos interiores.

Tal y como ha sido demostrado en disolución, la polaridad del medio tiene una gran influencia en fenómenos de transferencia monolectrónica fotoinducida. Este proceso requiere de medios polares que establezca las especies con separación de carga que se generan en el proceso fotoquímico.

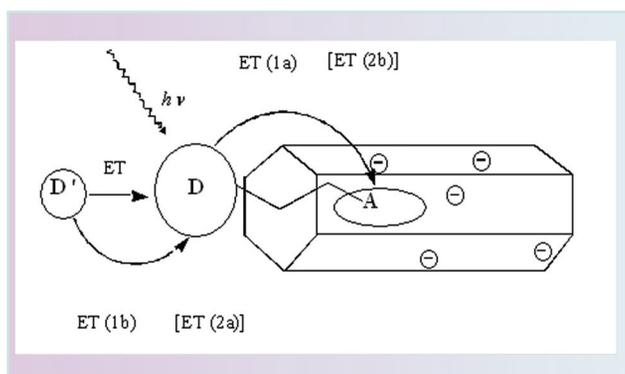
En un estudio seminal en el campo de la fotoquímica en el interior de zeolitas Kochi y Yoon demostraron<sup>13</sup> que el par de iones radicales generado por excitación de complejos de transferencia de carga que en disolución de acetonitrilo viven picosegundos tienen un tiempo de vida de microsegundos cuando se forman en el interior de la zeolita Y (**Figura 8**).

Con posterioridad a este estudio, otros muchos han demostrado la adecuación de las zeolitas como medio para generar fotoquímicamente estados con separación de carga. En el contexto de aprovechamiento de la energía fotoquímica para obtener la ruptura del agua en oxígeno e hidrógeno, Mallouk desarrolló un sistema multicomponente donde se da una transferencia electrónica fotoinducida vectorial desde el rutenio tris(bipiridilo) excitado hasta el protón con formación de hidrógeno.<sup>18</sup> El sistema tiene una serie de componentes incluyendo óxido de titanio, metilviológeno y platino que actúan como relevos en los procesos de transferencia electrónica desde el complejo de rutenio excitado hasta el protón. La **Figura 9** muestra un esquema de un sistema multicomponente de transferencia electrónica vectorial basado en la capacidad de la estructura de la zeolita para definir un espacio compartimentalizado.

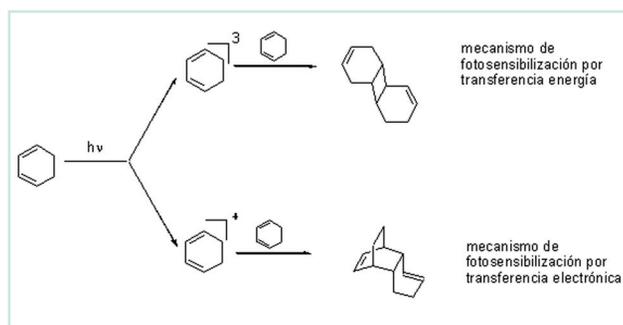
Hay estudios detallados que han demostrado que



**Figura 8.** A) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis resuelto en tiempo registrado  $7.5 \mu\text{s}$  (■),  $120 \mu\text{s}$  (○) y  $175 \mu\text{s}$  (▲) s después de excitar una muestra del complejo de transferencia de carga entre el antraceno y metil viológeno en el interior de zeolita Beta con un pulso de laser de  $532 \text{ nm}$ . de especie transitoria. B) Decaimiento de las señales de absorbancia medidas a  $540$  y  $700 \text{ nm}$ .



**Figura 9.** Esquema de un sistema multicomponente en el que tras sufrir excitación fotoquímica un donador de electrones situado en la abertura de los poros de la zeolita, éste transfiere un electrón a una molécula aceptora que se encuentra localizada en el interior de los canales de la zeolita. El hueco electrónico creado en D es neutralizado por otro donador que se encuentra en disolución. De esta manera se consigue aumentar la eficacia de la transferencia fotoinducida minimizando procesos de devolución electrónica.



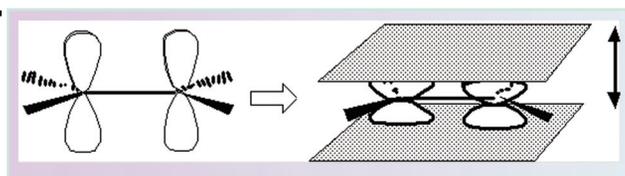
**Figura 10.** Estructura de los dímeros del 1,3-ciclohexadieno en función del mecanismo de fotosensibilización vía estado excitado triplete o catión radical.

algunos fotosensibilizadores que en disolución actúan a través de un proceso de transferencia de energía, cuando estos se encuentran en encapsulados en el interior de zeolitas cambian favoreciendo procesos de transferencia monoeléctronica fotoinducida. Miranda ha usado el 1,3-ciclohexadieno como molécula sonda que mediante el análisis de la distribución de dímeros permite distinguir entre procesos de transferencia de energía y transferencia monoeléctronica.<sup>8, 9</sup> Cuando el 1,3-ciclohexadieno sufre una dimerización fotoinducida mediante un proceso de transferencia de energía los dímeros que predominan son los que provienen de una cicloadición [2+2], mientras que si el intermedio implicado es el catión radical del 1,3-ciclohexadieno el producto que predomina es el cicloaducto Diles-Alder [4+2] (**Figura 10**).<sup>10</sup> De esta manera, mediante un simple análisis cromatográfico de la distribución de productos es posible distinguir entre ambos mecanismos de sensibilización. Lo que se ha observado con carácter general es que fotosensibilizadores que en disolución actúan mediante mecanismos de transferencia de energía cuando se encuentran ocluidos en el interior de zeolitas tienden a actuar a través de una mezcla de mecanismos de transferencia de energía y monoeléctronica en la que puede llegar a predominar esta última. Un ejemplo emblemático es el de la 4-aminobenzofenona que en disolución es un fotosensibilizador de energía desde el estado excitado triplete, mientras que en el interior de zeolitas protónicas tiende a actuar como aceptor de un electrón.<sup>11</sup>

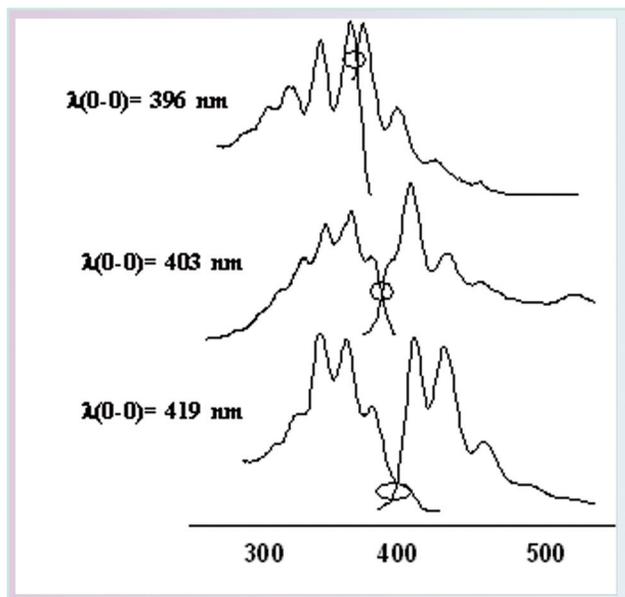
iv) Efecto del confinamiento electrónico en la fotofísica de compuestos orgánicos adsorbidos en el interior de zeolitas.

Los cálculos químico-cuánticos asumen que los orbitales electrónicos pueden extenderse hasta el infinito. Cuando se ponen límites al tamaño del orbital entonces se originan modificaciones notables en la energía y forma de los orbitales con respecto a los cálculos convencionales. Un ejemplo de este tipo de casos donde existen límites es el clásico de una partícula en una caja que es estudiado en todos los libros de texto de Mecánica Cuántica (**Figura 11**).

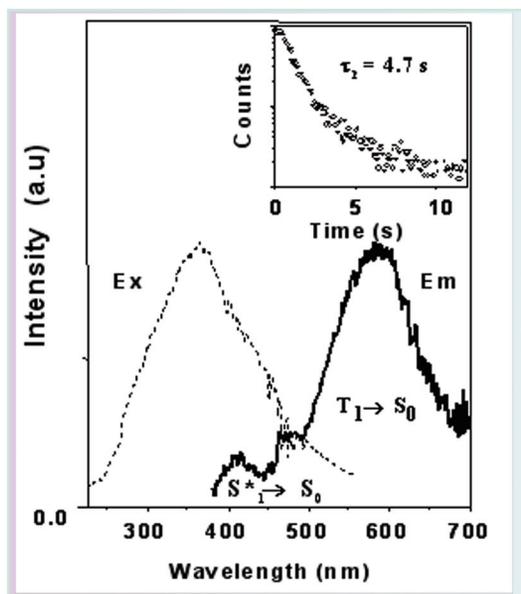
Cuando se adsorbe un huésped en el interior de una zeolita la mayoría de los modelos teóricos asumen que



**Figura 11.** Deformaciones en la forma de orbitales  $p$  que predice la teoría cuando se impone como límite a estos orbitales dos planos paralelos a una distancia menor que el tamaño de los orbitales calculados para el vacío.



**Figura 12.** Variación experimental en el valor de la transición del primer estado excitado singlete 0,0 cuando el antraceno es adsorbido en zeolitas de la misma composición pero diferente tamaño de poro. Esta variación de  $\lambda$  (0-0) coincide con la predicha por los cálculos del confinamiento orbital.



**Figura 13.** Espectros de emisión ( $Em$ ,  $\lambda_{ex}$  350 nm) y de excitación ( $Ex$ ,  $\lambda_{em}$  590 nm) registrados a temperatura ambiente para el diazobenceno incorporado en una zeolita de tamaño de poro medio. El recuadro muestra la desaparición de la emisión que corresponde a la fosforescencia de este compuesto. La pequeña proporción de fluorescencia es visible también en el espectro de emisión.<sup>22</sup>

los orbitales y los niveles de energía del huésped son los mismos que se calculan en fase gas donde no se impone ningún límite al tamaño de los orbitales. Sin embargo, recientemente Corma y García han considerado la posibilidad de que existan límites al tamaño de los orbitales cuando la molécula huésped se encuentra incorporada en el interior de zeolitas.<sup>19</sup> De una forma simple, estos cálculos derivan de que los orbitales moleculares del huésped están constreñidos al espacio definido por la pared de la zeolita.

Los modelos teóricos que derivan de este efecto de confinamiento predicen de que cuando hay un gran ajuste entre las dimensiones de la molécula y el de las cavidades de la zeolita deben ocurrir fenómenos derivados de distorsión de los orbitales moleculares del huésped y que conducen a un aumento general de la energía de los orbitales moleculares, una variación de la diferencia de energía entre niveles y una variación entre los niveles vibracionales.<sup>20</sup> Comúnmente los orbitales difusos y los de mayor tamaño son los que se ven más afectados según este modelo de confinamiento y que la energía de ionización disminuye al confinar un huésped.

Evidencias experimentales de estas predicciones teóricas basadas en el efecto de confinamiento han sido obtenidas mediante medidas espectroscópicas de absorción y emisión, donde se han observado variaciones de la energía de la transición 0,0 al primer estado excitado en función del tamaño de la cavidad de la zeolita para el caso de compuestos aromáticos policíclicos (**Figura 12**).<sup>21</sup>

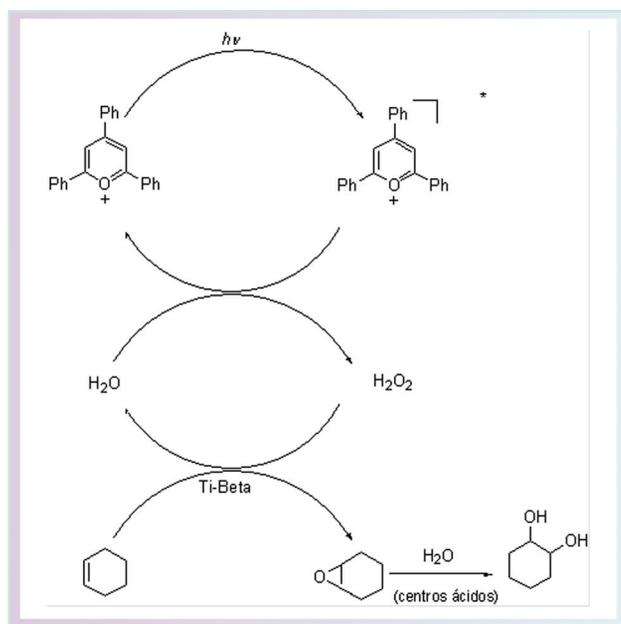
Desde el punto de vista de las propiedades fotofísicas, la manifestación más notable del efecto de confinamiento es la observación a temperatura ambiente de fosforescencia cuya intensidad aumenta gradualmente a medida que disminuye el tamaño de poro de la zeolita y se produce la igualación entre el tamaño de poro y el de la molécula. Aunque este efecto se ha observado en varios hidrocarburos aromáticos, el caso más dramático descrito es del 2,3-diazobenceno del que nunca antes se había observado la fosforescencia y que cuando se encuentra adsorbido en el interior de zeolitas empieza a emitir a temperatura ambiente una mezcla de fluorescencia y fosforescencia cuya proporción depende de las dimensiones de los canales de la zeolita, pudiendo llegar incluso a ser la emisión predominante (**Figura 13**).<sup>22</sup>

El origen de este fenómeno es la distorsión de los orbitales moleculares que favorece el cruzamiento inter-sistema singlete-triplete al relajar la regla de selección derivada de la geometría orbital de los estados excitados singletes y tripletes. Es de esperar que, tras los cálculos teóricos, se origine una línea de investigación encaminada a validar y desarrollar los efectos derivados del confinamiento en zeolitas.

v) Co-operación de centros activos en la reacción fotoquímica de compuestos adsorbidos en el interior de zeolitas.

En los ejemplos de reacciones fotoquímicas descritas con anterioridad, la estructura de la zeolita juega un papel pasivo definiendo y limitando un espacio donde tiene lugar la reacción fotoquímica. Teniendo en cuenta que las zeolitas son ampliamente utilizadas como catalizadores<sup>23</sup> y que existen numerosas posibilidades de introducir centros activos ácidos, bases, oxidantes, etc. en zeolitas, es claro que se podría pensar en combinar una reacción fotoquímica con reacciones catalíticas consecutivas. En este caso, las zeolitas jugarían además un papel activo participando en el curso de la reacción.

Un ejemplo que ilustra las posibilidades de acoplar un proceso fotoquímico con la presencia de otros centros activos en la zeolita es el uso de 2,4,6-trifenilpirilio encapsulado en el interior de la zeolita de Titanio-Beta como sensibilizador para promover la dihidroxilación de ciclohexeno por agua (Figura 14).<sup>24</sup> Por la acción de la luz, el pirilio que actúa como sensibilizador genera agua oxigenada por acoplamiento de radicales hidroxilo. Durante la irradiación se establece una concentración estacionaria  $2 \times 10^{-2}$  M de  $H_2O_2$ . Por otra parte, el titanio tetraédrico es zeolitas es un catalizador muy activo para efectuar la epoxidación de alquenos de manera que se produce la formación del óxido de ciclohexeno que finalmente sufre una apertura del grupo epóxido para dar la 1,2-dihidroxiciclohexano. El problema principal de esta metodología es, sin embargo, la baja concentración de reactivo oxidante y el acoplar las condiciones de la reacción fotoquímica (temperatura ambiente) con la catálisis térmica (temperaturas altas). Sin embargo,



**Figura 14.** Ciclo fotocatalítico en el que co-operan el fotosensibilizador produciendo agua oxigenada y los centros de titanio de la zeolita, viniéndose a formar el 1,2-ciclohexadiol a partir del ciclohexeno utilizando agua y luz como reactivos

es de prever que esta línea sufrirá un desarrollo notable en un próximo futuro como consecuencia del interés creciente que los procesos fotoquímicos y más particularmente fotocatalíticos están despertando entre la comunidad catalítica.

## 5. TENDENCIAS FUTURAS.

El estudio de las reacciones fotoquímicas en el interior de zeolitas despertó mucho interés en la década de los 80 y 90. Estos estudios iban encaminados a conocer los efectos fundamentales que se producen cuando las irradiaciones de compuestos orgánicos se llevan a cabo en el interior de zeolitas. Actualmente esta línea de investigación continúa activa aunque la impresión es que se dispone ya de un conocimiento suficientemente profundo del origen de las diferencias entre la fotoquímica en disolución y en el interior de zeolitas y que el número de publicaciones sobre la fundamentos básicos decrece.

En contraste con la situación en la investigación básica y precisamente por la cantidad de efectos demostrados que se han observado en la fotoquímica en el interior de zeolitas, es de prever que en un futuro próximo se van a desarrollar aplicaciones en el campo de los materiales y de la fotoquímica basadas en sistemas en las que un compuesto orgánico se encuentra incorporado en el interior de zeolitas.

Entre estas aplicaciones una de las más directas es el desarrollo de fotocatalizadores basados en compuestos orgánicos aplicados al tratamiento de efluentes gaseosos y líquidos.<sup>25</sup> En la fotocatalisis, la energía luminosa es absorbida por un compuesto (fotocatalizador) que produce en el medio una especie agresiva capaz de iniciar la degradación de los compuestos presentes. En el año 2003 se han vendido en Japón más de 2.000.000 de purificadores de aire que están basados en la actividad fotocatalítica del óxido de titanio en combinación con zeolitas y que son capaces de destruir microorganismos nocivos al mismo tiempo eliminar malos olores. Se prevé que este mercado se desarrolle también en Europa y que la purificación del aire vaya acoplada con sistemas de aire acondicionado.

En el campo de los sistemas electroluminescentes emisores de luz (LEDs) hemos descrito que la incorporación de polímeros electroluminescentes en el interior de zeolitas presenta la ventaja de un aumento en la estabilidad del polímero.<sup>26</sup> En los diodos emisores de luz, la aplicación de un voltaje de corriente pulsada provoca la emisión de luz en la capa donde colapsan los electrones y los huecos positivos. La incorporación en zeolitas dotaría a los emisores de luz orgánicos de una mayor estabilidad y de propiedades mecánicas y de procesabilidad superiores a las que posee el compuesto por sí mismo.

Otros campos de aplicación son los sensores. Complejos como el rutenio tris(bipiridilo) tienen una

emisión cuya intensidad depende de la concentración de oxígeno en el medio y que pueden servir para determinar su presencia. Este complejo de rutenio y otros compuestos derivados del pireno se han encapsulado en el interior de zeolitas y pueden actuar como sensores en base a sus propiedades de fotoluminiscencia.<sup>27</sup>

Otras posibilidades de aplicación de los sistemas supramoleculares compuesto orgánico-zeolita inclu-

yen óptica no lineal, fotocromismo, celdas solares, membranas fotoactivables etc. Por ejemplo, en la generación del segundo armónico, films orientados de silicalita conteniendo para-nitroanilina o hemicianinas exhiben una alta eficiencia como consecuencia de la ordenación que se impone al compuesto orgánico. A la vista de los últimos desarrollos parece evidente que el futuro que se abre para este tipo de sistemas en un futuro próximo es sumamente prometedor.

## 6. AGRADECIMIENTOS.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos los colaboradores que han participado en esta investigación, sin cuyo esfuerzo y conocimiento no hubiera sido posible. Los estudios llevados a cabo por nuestro grupo sobre la fotoquímica en el interior de zeolitas han sido financiados por el Ministerio de Ciencia y Tecnología, por la Unión Europea y por la Generalidad Valenciana.

## REFERENCIAS

- 1.- Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*; Horwood, England: Chichester, 1991.
- 2.- Scaiano, J. C.; García, H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 783-793.
- 3.- Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Academic Press: London, 1978.
- 4.- Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; John Wiley and Sons: New York, 1974.
- 5.- Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. *Zeolites* 1996, **17**, 1-229.
- 6.- Davis, M. E. *Nature* 1993, **364**, 391-393.
- 7.- Davis, M. E. *Acc. Chem. Res.* 1993, **26**, 111-115.
- 8.- Cano, M. L.; Corma, A.; Fornés, V.; García, H.; Miranda, M.; Baerlocher, C.; Lengauer, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 11006-11013.
- 9.- Ramamurthy, V., Ed. *Photochemistry in Organized and Constrained Media*; VCH: New York, 1991.
- 10.- Turro, N. J. *Pure Appl. Chem.* 1986, **59**, 1219-1228.
- 11.- Dutta, P. K. *J. Incl. Phen. Molec. Recognition. Chem.* 1995, **21**, 215-237.
- 12.- Kim, Y. I.; Mallouk, T. E. *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 2879.
- 13.- Sankararaman, S.; Yoon, K. B.; Yabe, T.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 1419.
- 14.- Yoon, K. B. *Chem. Rev.* 1993, **93**, 321-339.
- 15.- Garcia, H.; Roth, H. D. *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3947-4008.
- 16.- Cano, M. L.; Cozens, F. L.; Fornés, V.; García, H.; Scaiano, J. C. *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 18145-18151.
- 17.- Galletero, M. S.; Garcia, H.; Bourdelande, J. L. *Chem. Phys. Lett.* 2003, **370**, 829-833.
- 18.- Persaud, L.; Bard, A. J.; Champion, A.; Fox, M. A.; Mallouk, T. E.; Webber, S. E.; White, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 7309.
- 19.- Corma, A.; García, H.; Sastre, G.; Viruela, P. M. *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 4575-4582.
- 20.- Marquez, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A.; Palomares, E.; Garcia, H. *J. Phys. Chem. B* 2001, **105**, 9973-9979.
- 21.- Marquez, F.; Garcia, H.; Palomares, E.; Fernandez, L.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 6520-6521.
- 22.- Marquez, F.; Marti, V.; Palomares, E.; Garcia, H.; Adam, W. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 7264-7265.
- 23.- Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3837-3892.
- 24.- Sanjuan, A.; Alvaro, M.; Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Commun.* 1999, 1641-1642.
- 25.- Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Commun.* en prensa.
- 26.- Alvaro, M.; Corma, A.; Ferrer, B.; Galletero, M. S.; Garcia, H.; Peris, E. *Chem. Mater.* 2004, **16**, 2142-2147
- 27.- Wirnsberger, G.; Scott, B. J.; Huang, H. C.; Melosh, N. A.; Yang, P.; Chmelka, B.; Stucky, G. D., *Wo*, 2002, **2002041043**