

El objetivo principal de este proyecto es la síntesis de MOFs de la familia de UiO66 y UiO67 y su uso en procesos de fotoquímica y en Fotofísica.

En una primera etapa se llevó a cabo la síntesis, de los MOFs UiO66 Zr y UiO67 Zr y se ha comprobado la actividad de estos materiales como sensibilizadores y como catalizadores; La estrategia seguida para aumentar su eficiencia en la zona del espectro del visible ha consistido en modificar en un caso la naturaleza de los nodos del metal o por otro lado, modificando las propiedades de los ligandos puente por funcionalización de los mismos, con el fin de incrementar la absorbancia de luz visible en el espectro UVV de estos compuestos.

Para modificar los nodos metálicos, introdujimos además del Zr, otro metal como Cerio y/o Ti durante el procedimiento general de síntesis. El uso de los sistemas metálicos diméricos ha resultado interesante porque en los procesos fotofísicos de estos MOF se pueden observar como una suma de la contribución del espectro simple de las especies mononucleares que componen los nodos.

Otro modo de modificar las propiedades fotofísicas de los MOFs ha consistido en modificar la naturaleza del ligando introduciendo, por ejemplo, grupos nitro o grupos amino en los anillos aromáticos ya que estos dos tipos de nuevos ligandos mejoran las propiedades fotofísicas de los de partida y pueden ser un mejor sustrato para el ensamblaje de un nuevo dispositivo solar. Otra estrategia ha consistido en formar complejos de Ru utilizando grupos piridínicos que forman parte de la estructura del ligando puente.

Hemos incorporado complejos de Ru en la estructura de los MOFs porque en la literatura se describe que los complejos de Rutenio muestran características prominentes en la fotofísica. En particular en los espectros de UV-Vis por reflectancia difusa, en el rango de longitudes de onda entre 250-350 nm estos complejos presentan bandas de absorción muy intensas debido a las transiciones d-d. En el rango del visible, el espectro de Ultravioleta-Visible de estos MOFs presenta un máximo en la banda de absorción centrada a 470 nm debido a los estados transitorios de los procesos de transferencia de carga metal –Ligando. De hecho, como cabría esperar el área de mayor absorción de energía corresponde a las transiciones d-d debido a que los diferentes ligandos presentan un sistema conjugado muy extendido en el área habitual entre 400-700 nm hay, y en particular, dos transiciones de transferencia de carga, siendo la de 450 nm, imputable a la transferencia de carga en la que participa el Rutenio.

Otra cosa importante que generalmente se nota sobre el complejo del rutenio es que cuando el complejo presenta solo rutenio como metal, solo se observa una pequeña banda de absorción centrada a 670 nm, en la mayoría de los casos sin deterioro radiativo.

Los enlazadores orgánicos se usan como un mediador energético actuando como puente entre diferentes unidades metálicas que pueden mostrar una fotoquímica muy diferente en función de su estructura molecular.

Es conocido que el MOF del Cerio es muy interesante ya que por ejemplo los iones tetravalentes de Cerio son capaces de oxidar al agua, con liberación de oxígeno, y reducirla con liberación de hidrógeno a partir de los iones trivalentes del Cerio como lo describe Heidt. La fotofísica de este elemento y todos sus derivados es extremadamente interesante ya que es capaz de realizar una descomposición fotoquímica del agua en sus elementos básicos utilizando radiación ultravioleta a una longitud de onda de 0,35 micras, que no está presente en la luz solar con alta intensidad.