

Luciano Sanchez Merlinsky,¹ María E. Pronsato,² Carolina Pistonesi,² Luis M. Baraldo¹ y Federico J. Williams.¹

¹INQUIMAE – DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina.

²Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B800CPB-Bahía Blanca, Argentina

Contacto: luciano.qi14@gmail.com

Antecedentes y objetivos

Las polipiridinas de rutenio son compuestos que pueden ser utilizados como fotosensibilizadores capaces de actuar como donores o aceptores de electrones en dispositivos que utilicen luz como fuente de energía. Estos absorben en el rango visible dando lugar a la formación de un estado excitado por transferencia de carga desde el ion metálico hacia los ligandos piridínicos. Mediante un diseño adecuado de los ligandos de la molécula, dicho estado puede ser lo suficientemente reactivo como para transferir electrones hacia la banda de conducción de un semiconductor y promover reacciones químicas. La funcionalización de estos complejos con ácidos carboxílicos permiten unirlos covalentemente a superficies de TiO₂. De esta forma, es posible construir electrodos recubiertos para su uso en celdas fotoelectroquímicas (fig. 1).

En este trabajo se sintetizó la serie de complejos [Ru^{II}(tpy)(dcb)L]ⁿ⁺ (tpy = 2,2',2''-terpiridina, dcb = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina y L = Cl⁻ (1), CN⁻ (2) y CH₃CN (3)) (fig. 2). Los mismos fueron utilizados para funcionalizar superficies de TiO₂ (110) (rutilo). El modo de enlace de los complejos con la superficie y su estructura molecular y electrónica fueron determinados utilizando espectroscopías fotoelectrónicas y cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Además, se estudiaron sus propiedades espectroscópicas y electroquímicas en solución.

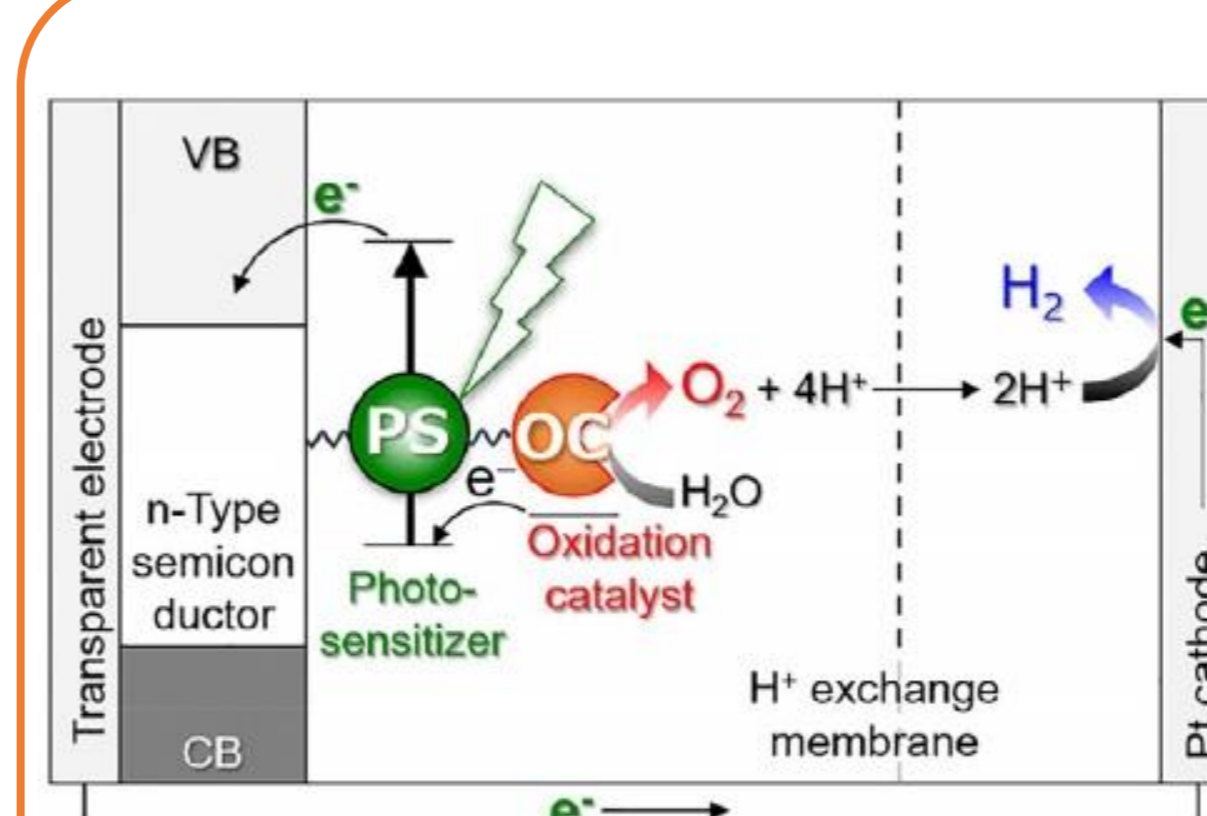


Fig. 1. Esquema de una celda fotoelectroquímica para la oxidación de agua. Extraído de Kobayashi et al. Coord. Chem. Rev. 467 (2022).

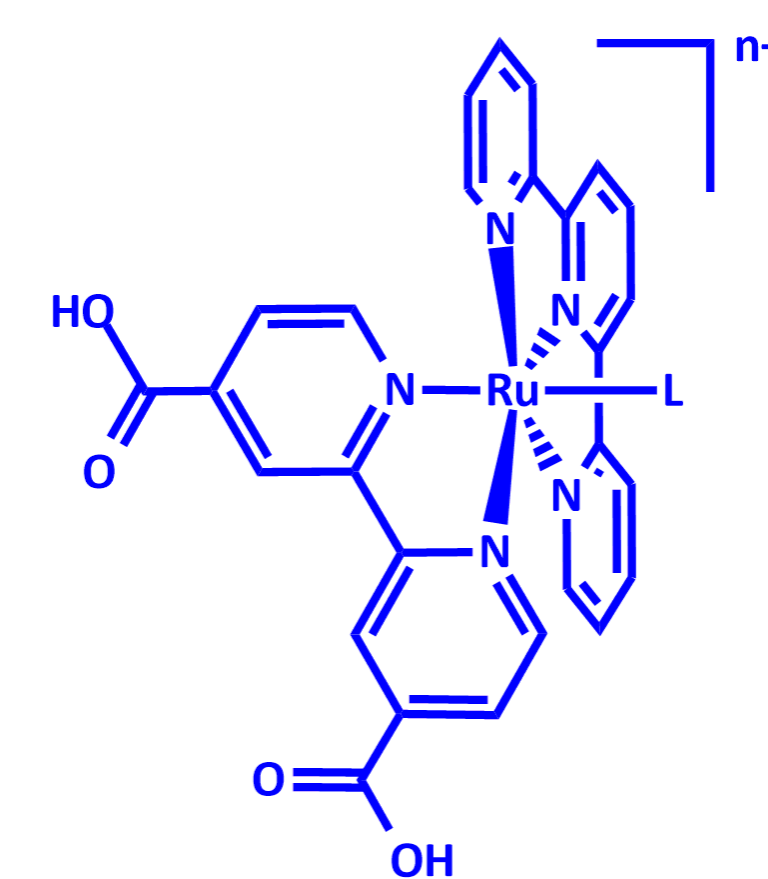


Fig. 2. Estructura molecular de la serie estudiada.

Síntesis y ¹H-RMN

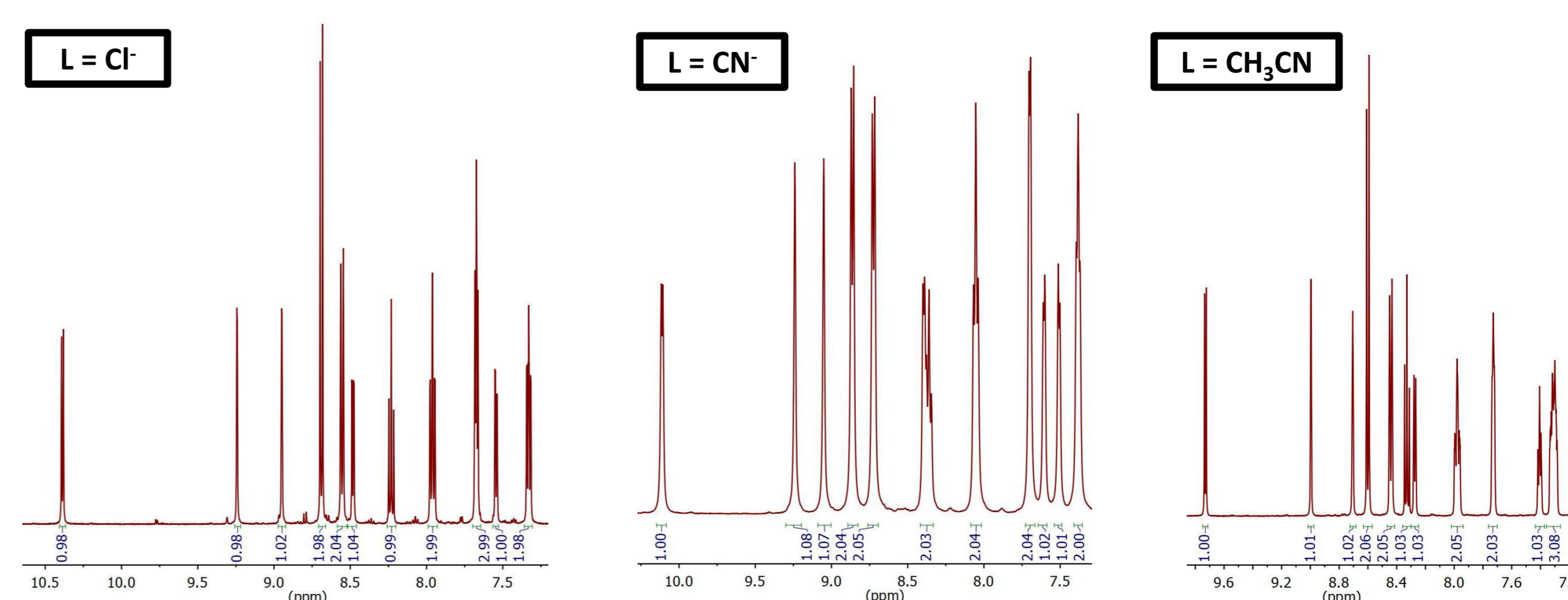
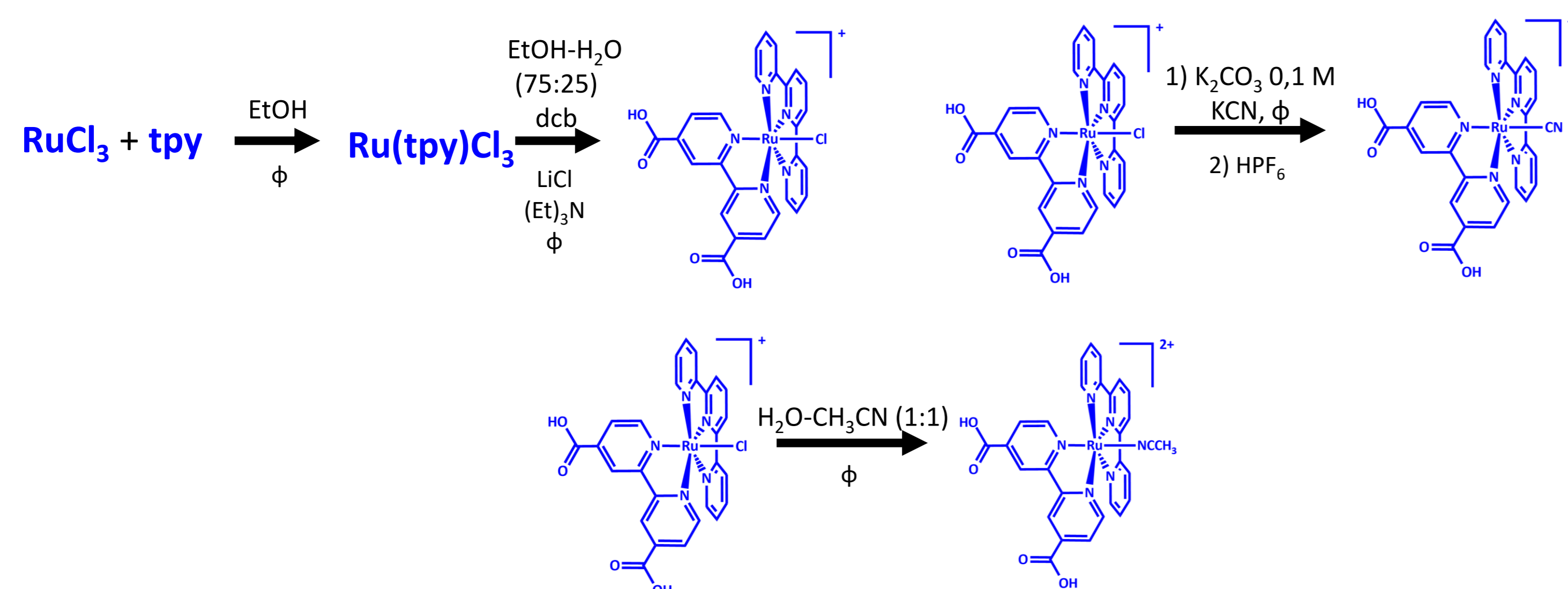


Fig. 3. Espectros ¹H-RMN de los complejos [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ (izq.), [Ru(tpy)(dcb)CN]PF₆ (centro) y [Ru(tpy)(dcb)NCH₃](PF₆)₂ (der.), medidos en metanol-d₄, DMSO-d₆ y K₂CO₃ 0,1 M en D₂O, respectivamente.

Espectroscopía UV-Vis y Electroquímica en solución

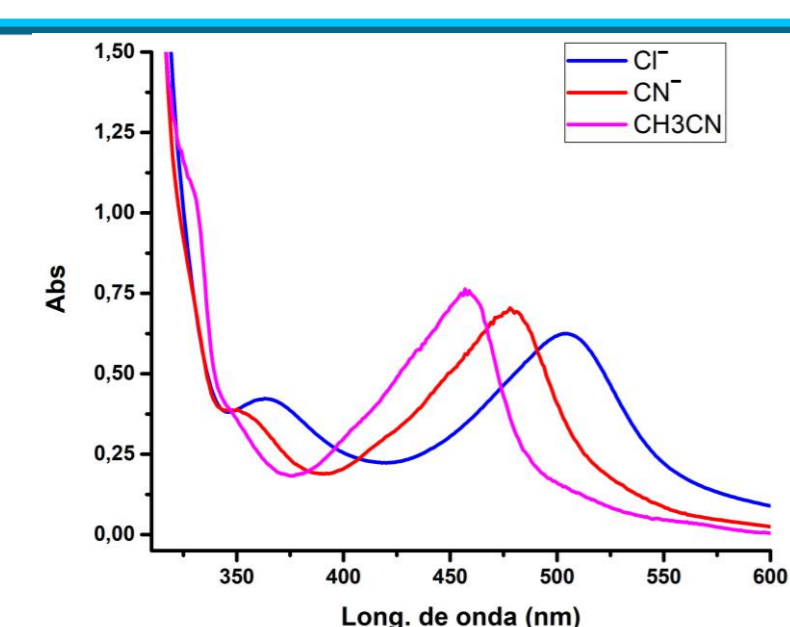


Fig. 4. Espectros UV-Vis de los complejos en solución 10⁻⁵ M en metanol.

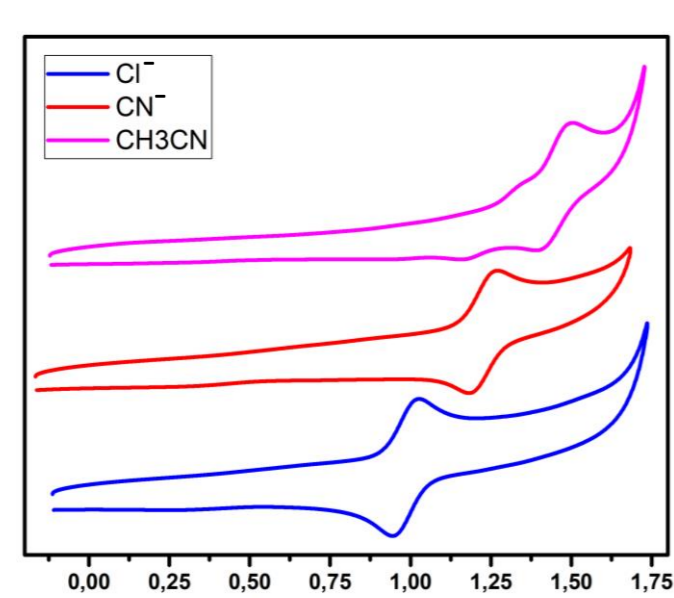
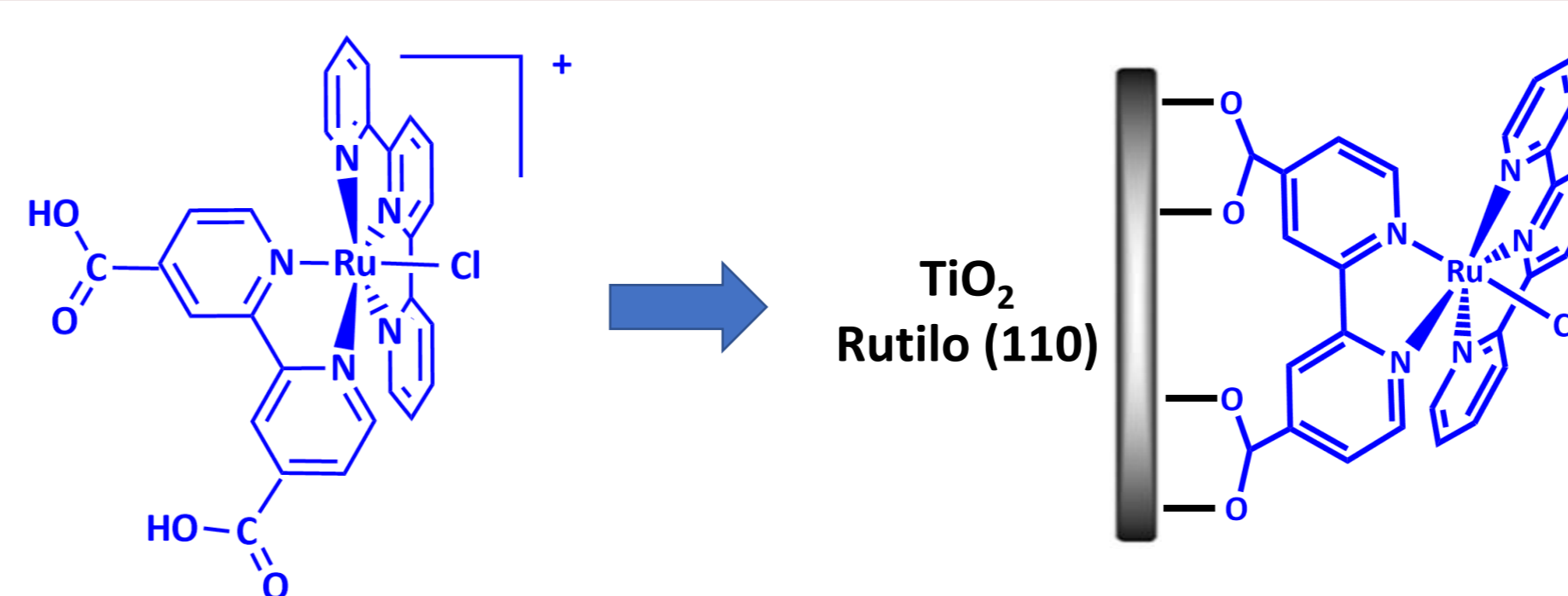


Fig. 5. Voltametrías cíclicas de los complejos en DMF (TBA)PF₆ 0,1 M vs. Ag/AgCl. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Contraelectrodo: alambre de Pt. Electrodo de referencia: alambre de Ag. Referencia interna: ferroceno. V = 100 mV.s⁻¹.

Como consecuencia del aumento del carácter aceptor del ligando, las bandas de absorción MLCT se desplazan al azul al ir de Cl⁻ a CH₃CN. En este sentido, el potencial de oxidación de la cupla Ru(III)/Ru(II) aumenta debido a la estabilización de los orbitales 4d del Ru.

Complejo	E _{1/2} (ΔE _p) (V)
Cl ⁻	0,99 (0,08)
CN ⁻	1,24 (0,09)
CH ₃ CN	1,45 (0,11)

Complejos sobre TiO₂ (110) – (1x1)



Para depositar los complejos sobre la superficie se debe limpiar la misma en 3 ciclos sucesivos de sputtering-annealing (bombardeo con Ar⁺ seguido de calentamiento a 600 °C) en condiciones de ultra alto vacío (UHV). Luego, el cristal de TiO₂ se sumerge en una solución 10⁻⁴ M del complejo en metanol durante 1 h en atmósfera de Ar, lavando luego con más solvente. Las medidas de XPS y UPS se realizan luego en UHV. Este estricto control de las condiciones reduce la adsorción de impurezas provenientes de la atmósfera, dado que la superficie tratada de este modo es altamente reactiva.

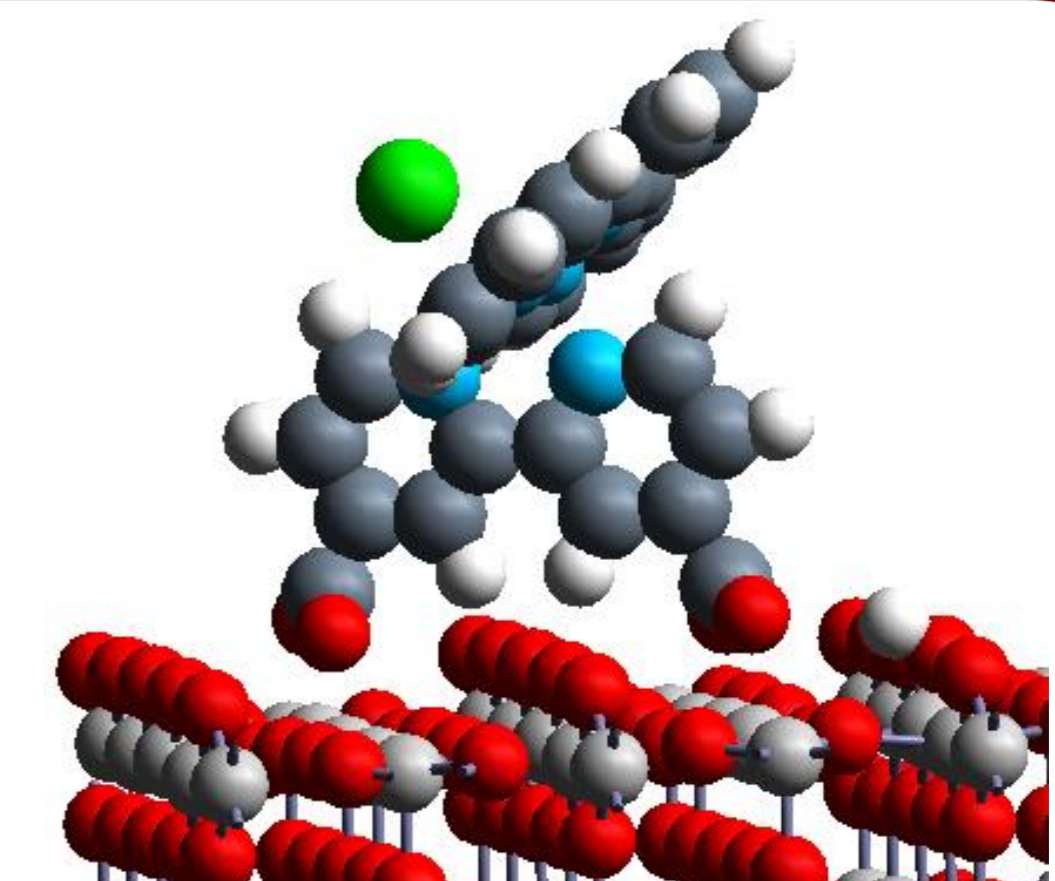
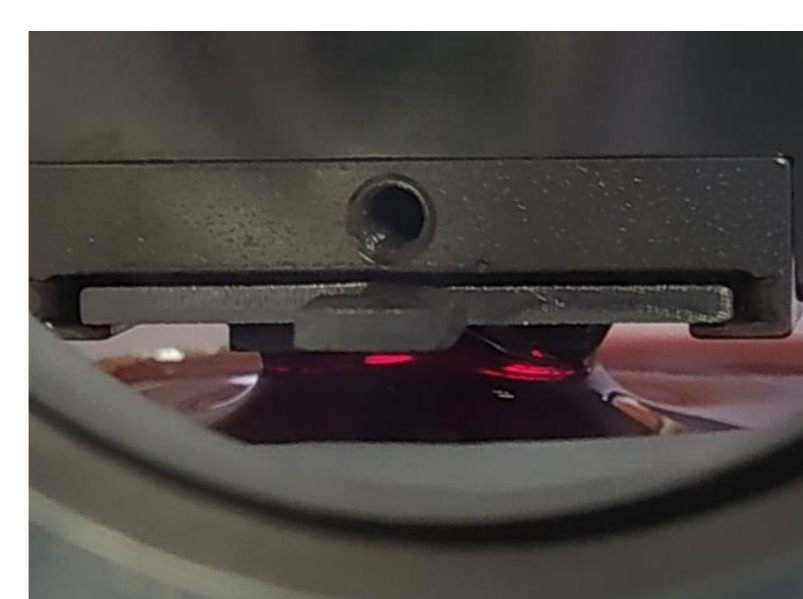
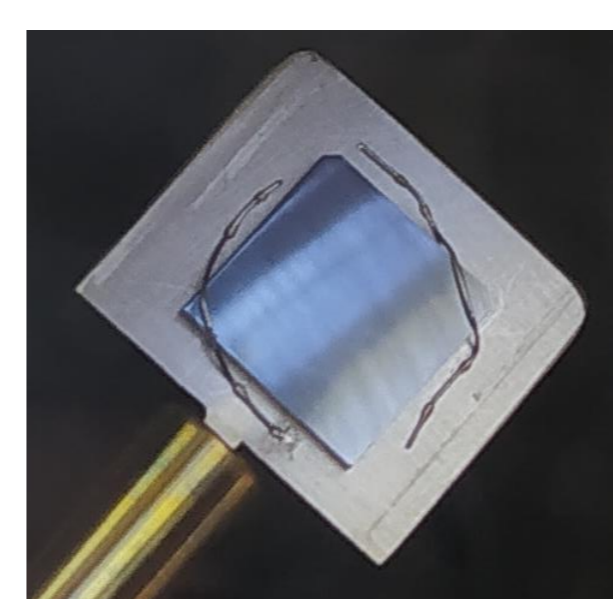
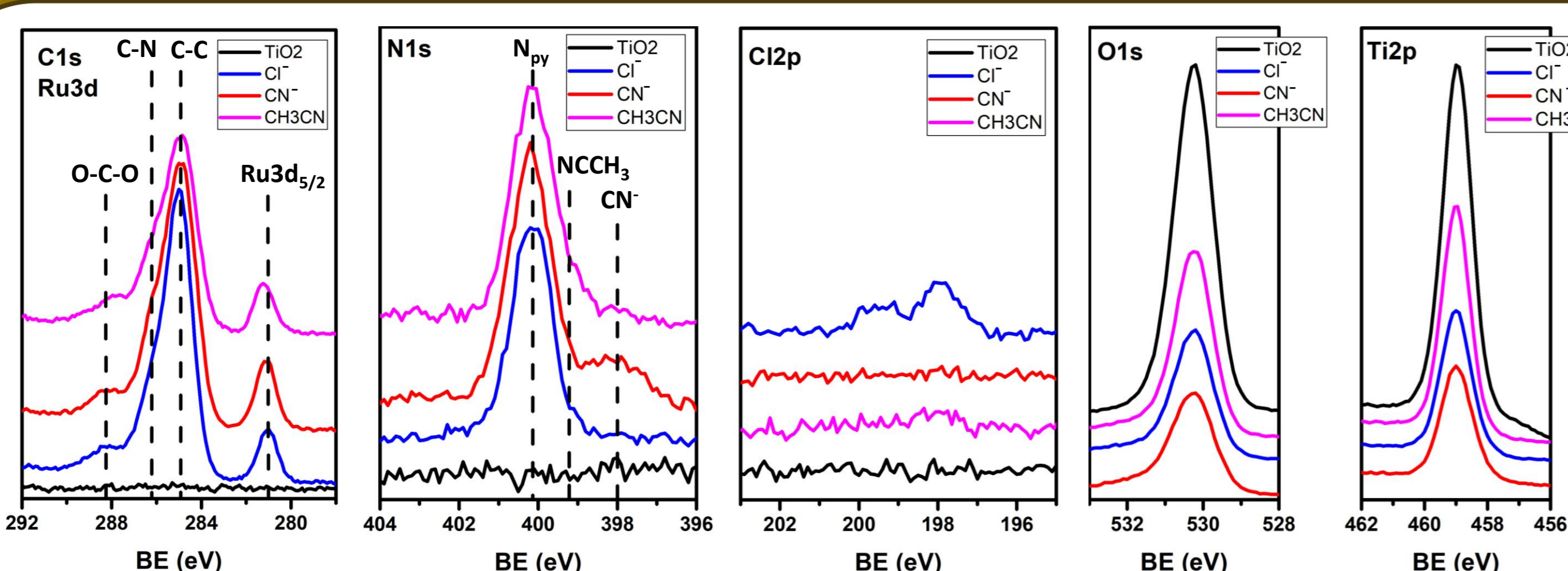


Fig. 6. Geometría optimizada del sistema TiO₂/[Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ mediante cálculos de DFT. Gris oscuro: C, blanco: H, celeste: N, verde: Cl, gris claro: O, rojo: Ti.

Los cálculos de DFT se realizaron usando el paquete de ondas planas VASP, potenciales según el método PAW y funcionales de tipo PBE-GGA. La superficie se modeló con una *slab* de 4 capas de Ti y una celda unidad de superficie de 1x4, utilizando un set de 7x7x1 puntos-k.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)



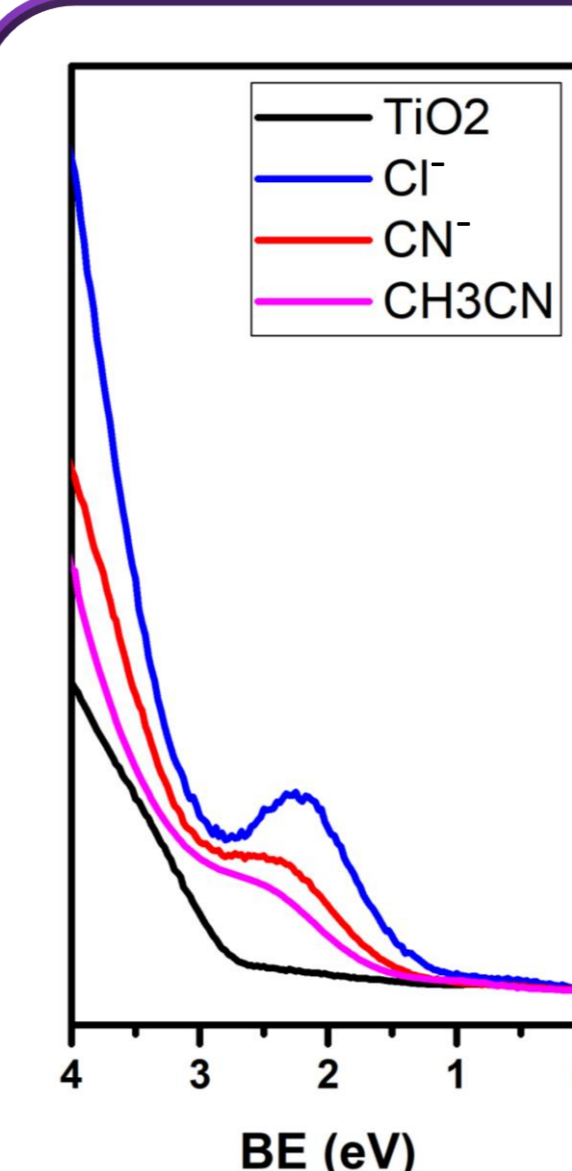
Región C1s y Ru3d: la señal en 288 eV, característica de enlaces de tipo O-C-O, muestra que la unión de los complejos a la sup. ocurre a través de los carboxilatos de forma bidentada. Como consecuencia del aumento del carácter aceptor del ligando, la señal del Ru3d_{5/2} se desplaza a mayores BE al ir de Cl⁻ a CH₃CN.

Región Ti2p: la atenuación de la señal del Ti2p luego de la unión de los complejos es cercana al 50 % en todos los casos. Este valor concuerda con la adsorción de una monocapa de complejo sobre la superficie.

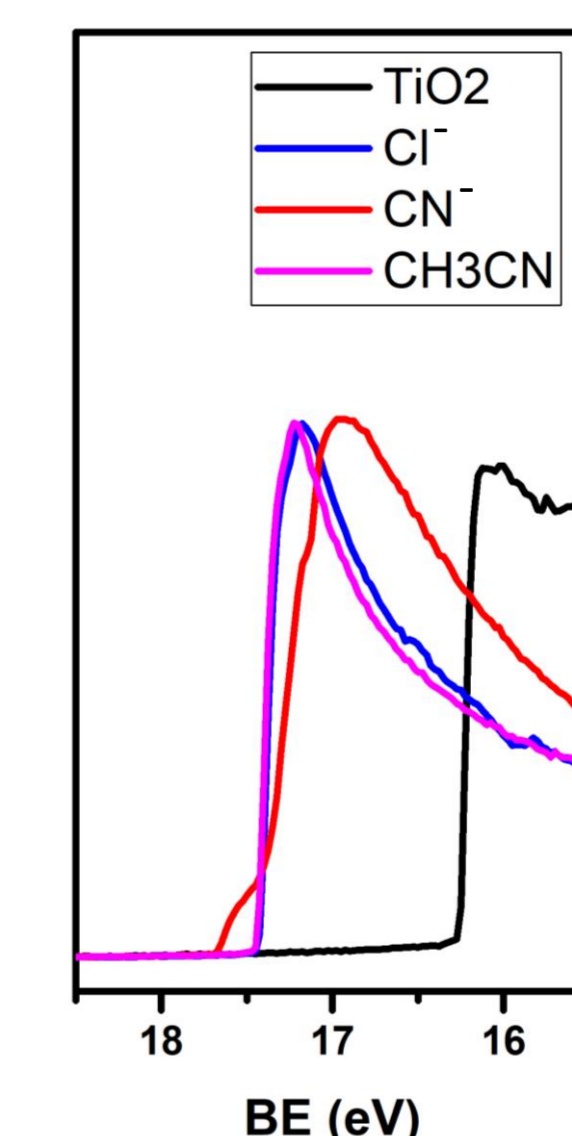
El área de las señales concuerda con la estequiometría de los complejos. El exceso de C y O observado proviene de la adsorción del solvente y de trazas de contaminantes de bajo PM presentes en el mismo (ácidos carboxílicos).

Estequiometría	Ru	C	O	N	Cl	
Cl ⁻	Nominal	1	27	4	5	1
	Calculada	1	58	10,8	5,7	1,3
CN ⁻	Nominal	1	28	4	6	-
	Calculada	1	51	12,2	5,2	-
CH ₃ CN	Nominal	1	29	4	6	-
	Calculada	1	57	15,8	6,12	-

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV (UPS)



Región del bandgap: los estados electrónicos ocupados de mayor energía (Ru4d) se ubican apenas por encima de la banda de valencia del TiO₂ (incluso se solapan). Para el complejo de Cl⁻ el HOMO se ubica a 2,2 eV por debajo del nivel de Fermi, para el de CN⁻ a 2,5 eV y para el de CH₃CN a 2,7 eV. Estos valores se correlacionan con la posición de las bandas MLCT y los potenciales redox de la serie.



Región del cutoff: en los tres sistemas la función trabajo del material disminuye en 1 eV respecto a la superficie limpia. La energía necesaria para la fotoemisión de electrones desde la superficie es menor cuando los complejos se encuentran adsorbidos. Esto muestra que el complejo forma un dipolo superficial debido a su densidad de carga positiva y que la adsorción del mismo resulta en una inyección de carga negativa hacia la superficie.

Conclusiones y perspectivas

- Se comprobó que las polipiridinas de rutenio (II) funcionalizadas con ácidos carboxílicos se pueden unir sobre superficies de TiO₂ de forma bidentada formando una monocapa.
- Para los complejos estudiados, se comprobó que los estados electrónicos ocupados de mayor energía (HOMO Ru4d) se solapan con la banda de valencia del semiconductor. Esto sugiere que podrían utilizarse para el desarrollo de electrodos recubiertos para su uso como fotocatalizadores en celdas fotoelectroquímicas.
- La modulación de la distribución electrónica mediante la sustitución de los ligandos le otorga una gran versatilidad a estos sistemas.
- Futuros experimentos de absorción de rayos X (NEXAFS) en sincrotrones permitirán determinar la ubicación de los estados desocupados de menor energía (LUMO). Esta información es fundamental ya que el solapamiento de estos estados con la banda de conducción del semiconductor es lo que permite la transferencia de electrones desde los estados excitados que se pueblan por absorción de luz visible (MLCT) hacia el TiO₂.