



Introducción

A nivel molecular, la conversión de energía solar comienza con un cromóforo absorbiendo un fotón, generando estados excitados reactivos que se involucran en procesos de transferencia de cargas o energía. Los procesos fotoquímicos que ocurren entre la absorción y las transferencias de carga o energía son **perjudiciales en términos de eficiencia de conversión**. Recientemente hemos identificado la presencia de un estado excitado de energía intermedia para los complejos $[Ru(tpm)(bpy)L]^+$ ($tpm = \text{tris}(1\text{pirazolil})\text{metano}$; $bpy = 2,2'$ -bipiridina; y $L = \text{NCS-}$ o CN-), cuyo tiempo de vida de 400 ps implica la presencia de una **barrera cinética para la conversión interna** desde este estado al estado excitado de menor energía.¹ En este trabajo se estudian $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$, con $B = bpy$ (1), 4,4'-dimetilbpy (dmb) (2), y 9,10-fenantrolina (phen) (3), con el objetivo de analizar la influencia del ligando B en la altura de la barrera. Aumentando la altura de la barrera sería posible aprovechar la energía que corresponde a la diferencia entre los dos estados MLCT.

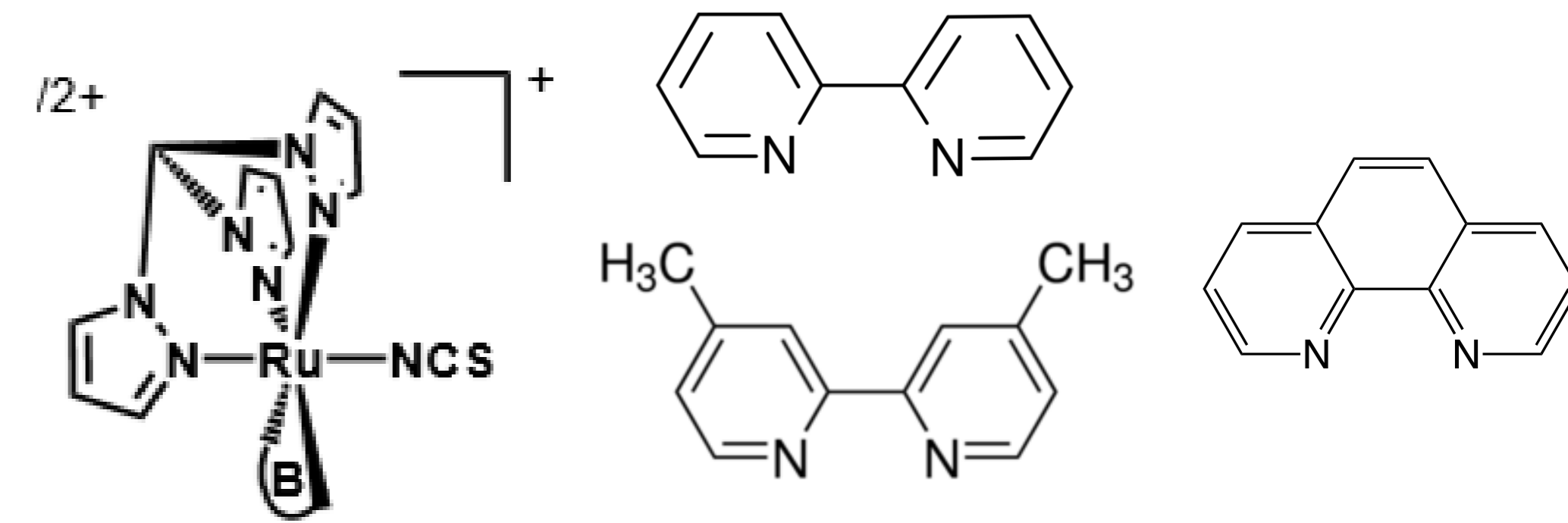


Figura 1. Estructura de $[Ru(tpm)(B)SCN]^+$ (izquierda), bpy (centro, arriba), dmb (centro, abajo) y phen (derecha)

Espectroscopía UV-VIS

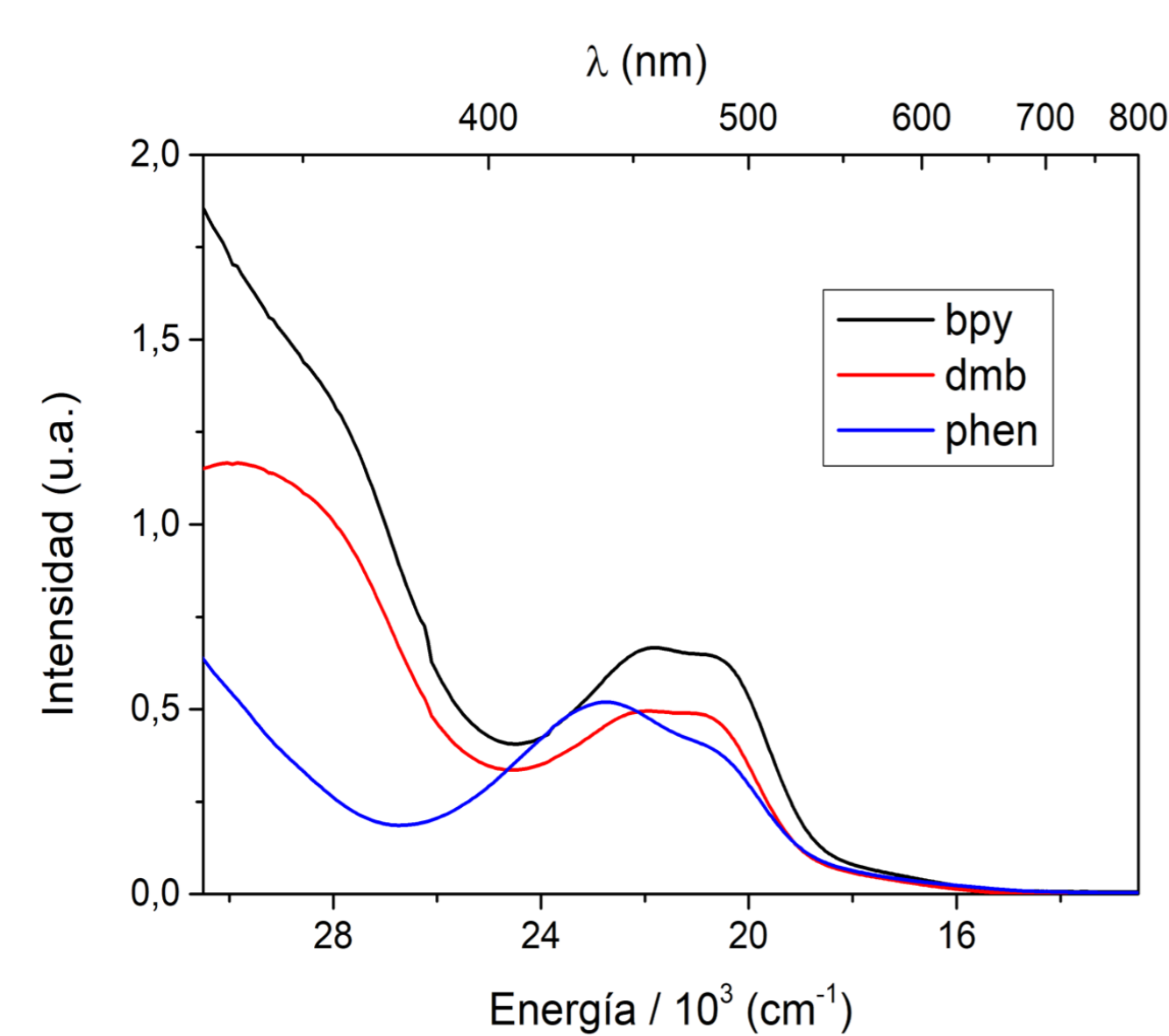


Figura 2. Espectro UV-VIS de $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$ en DMSO a 25°C

El espectro UV-Vis es similar a los observados para compuestos relacionados, con señales típicas para MLCT de compuestos polipiridínicos.

Emisión estacionaria

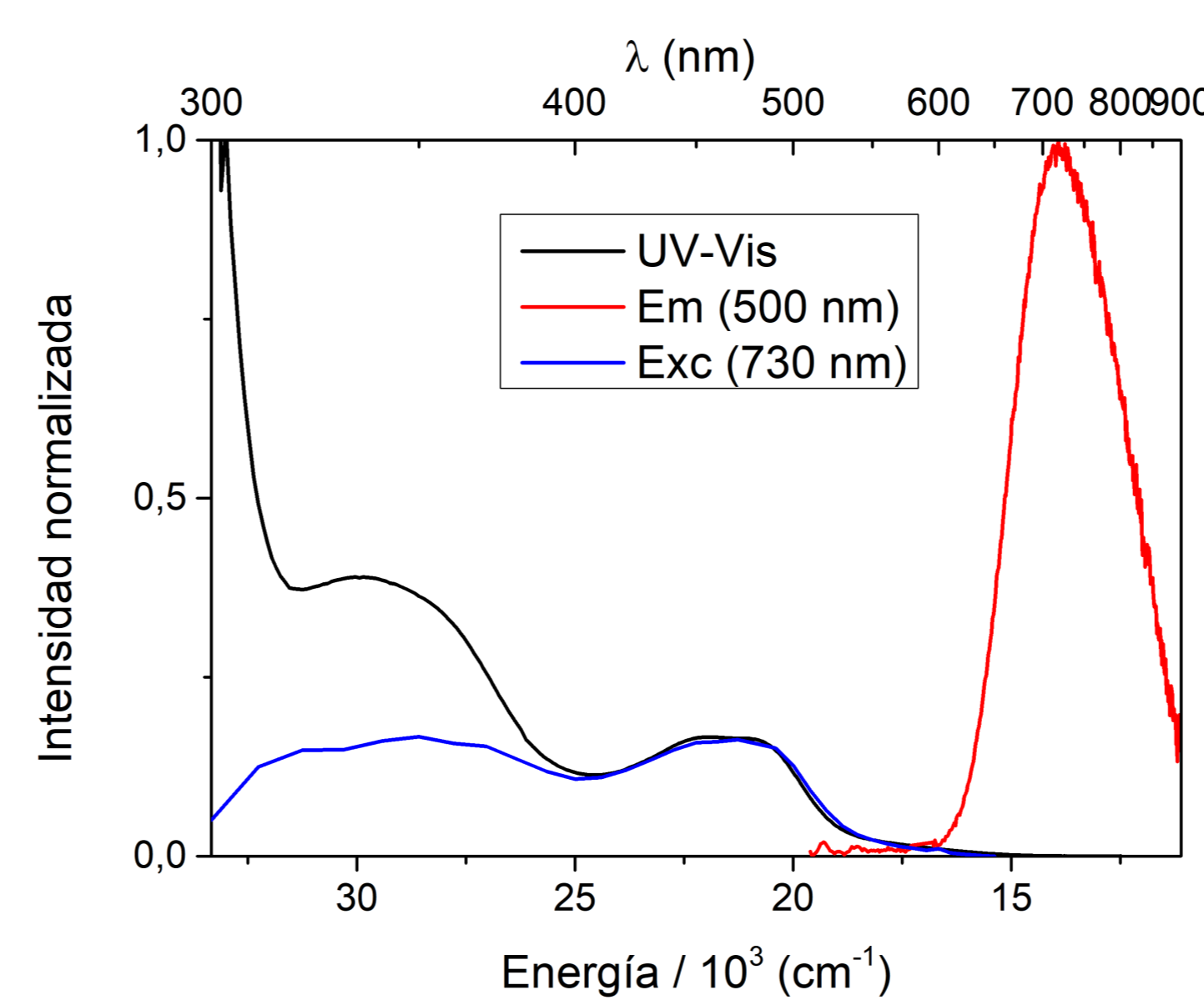


Figura 3. Espectros de absorción, emisión y de excitación de $[Ru(tpm)(dmb)SCN]^+$ en DMSO a 25°C

B	$\phi_{500\text{ nm}}$	Máximo de emisión / cm^{-1} (nm)
bpy	0,0075	13755 (727)
dmb	0,0022	13908 (720)
phen	0,0055	13986 (715)

Tabla 2. Parámetros fotofísicos para compuestos de la forma $[Ru(tpm)(B)SCN]^+$ en DMSO a 25°C

Los tiempos de vida y rendimientos cuánticos son consistentes con los de otros complejos con tpm. Estas características fotofísicas se atribuyen a la presencia de un estado MC de baja energía y tiempo de vida corto.³

Espectroscopía de absorción de transiente

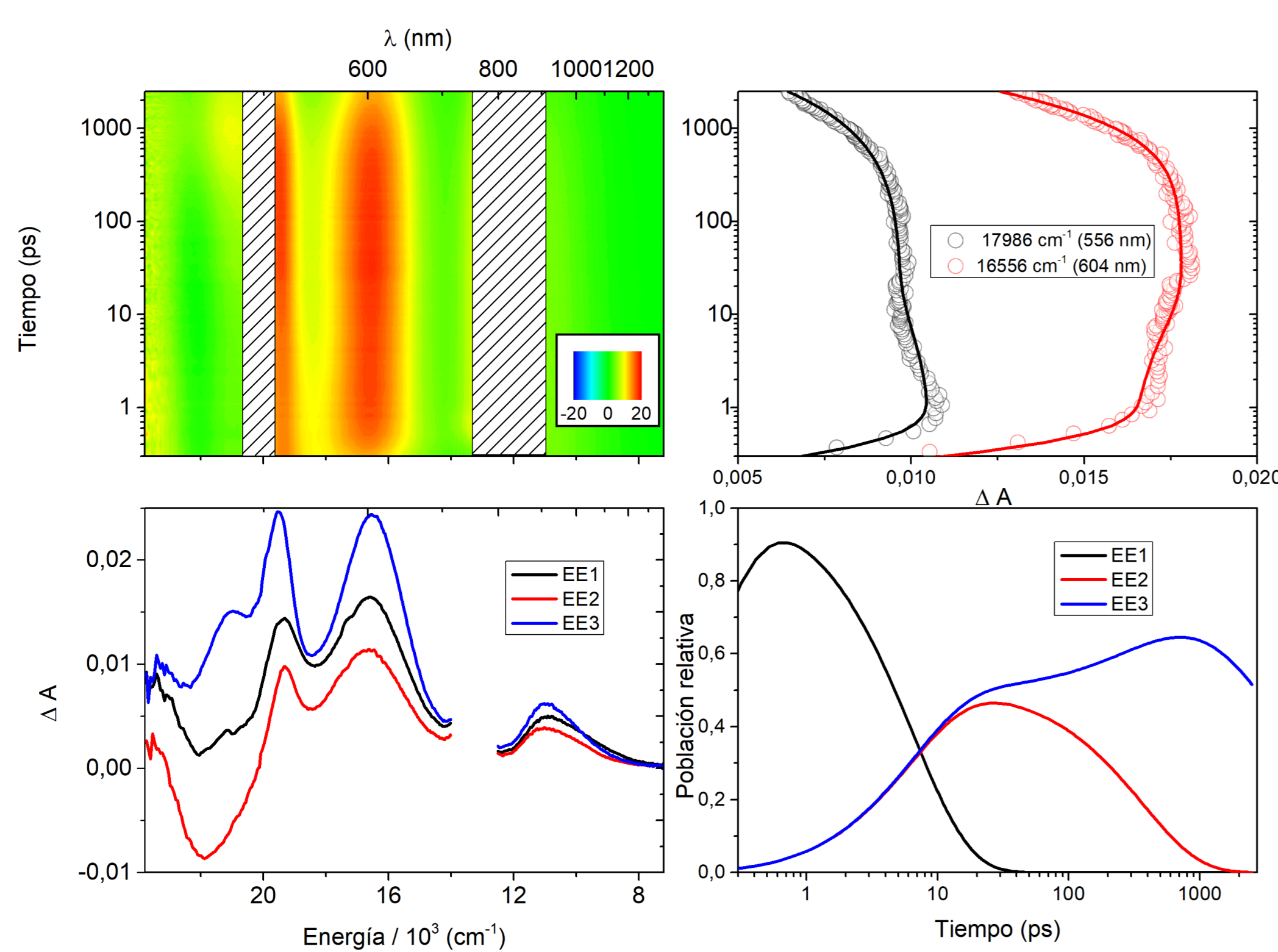


Figura 4. Arriba a la izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenida de experimentos de picosegundos (longitud de excitación media: 505nm). Arriba a la derecha: Perfiles de absorción (círculos) y sus correspondientes ajustes del análisis global (líneas) por excitación a 505 nm usando el modelo que involucra a los estados representados abajo a la derecha. Abajo a la izquierda: Espectros diferenciales asociados a los estados excitados por irradiación a 505 nm. Abajo a la derecha: Diagrama de poblaciones relativas de los estados excitados. Todos los ajustes fueron realizados con la aplicación para R GloTarAn²

Los tres tiempos de vida resultaron ser similares para los 3 compuestos, compatibles con los procesos de enfriamiento vibracional, conversión interna y decaimiento al estado fundamental respectivamente. La conversión interna se da entre dos estados ³MLCT de distinto origen que están separados por una barrera energética y es un proceso desfavorable dado que disipa energía en forma de calor.

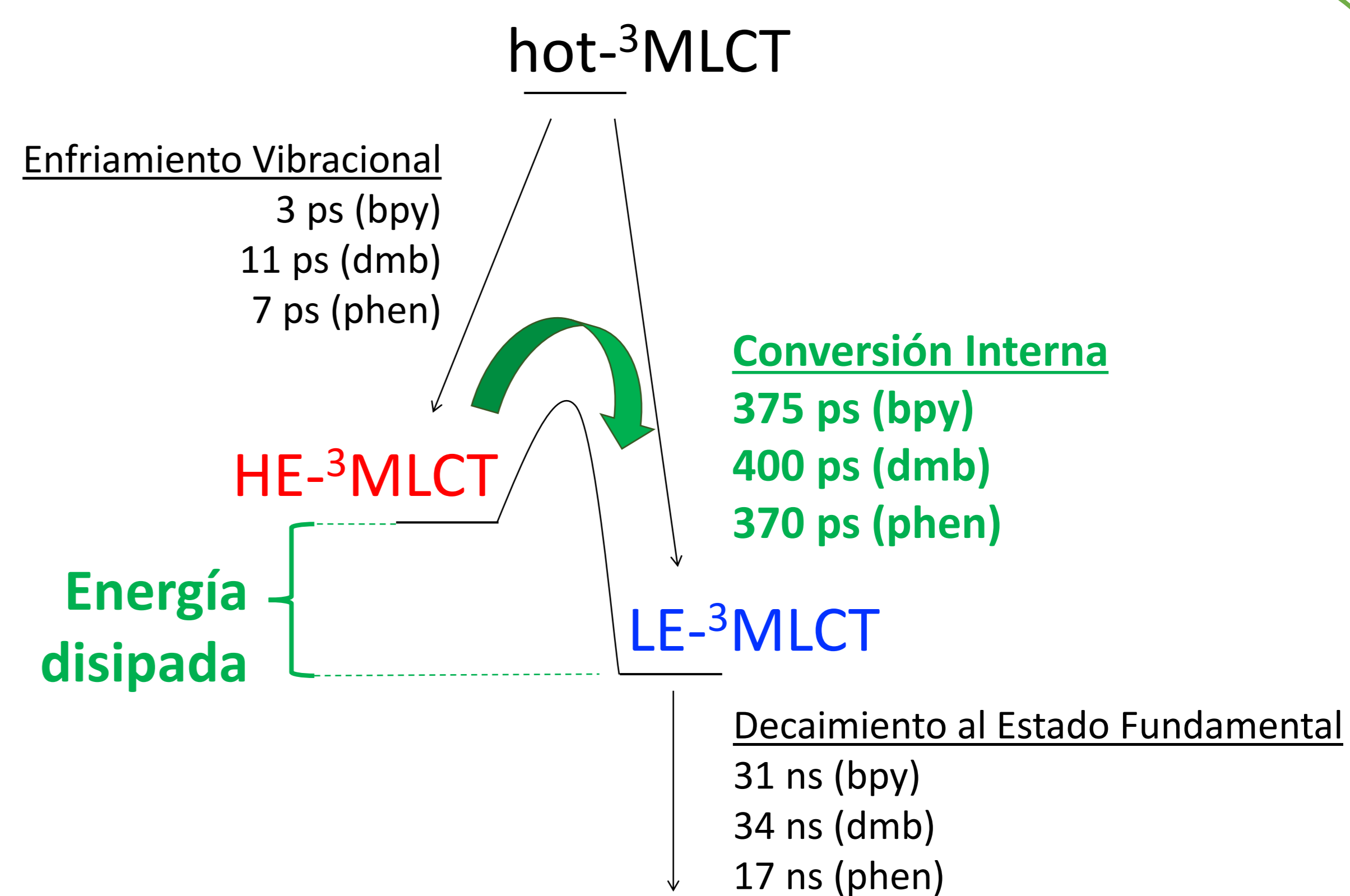


Figura 5. Diagrama de Jablonski del compuesto $[Ru(tpm)(B)SCN]^+$ medidos en DMSO a 25°C.

Cálculos TD-DFT

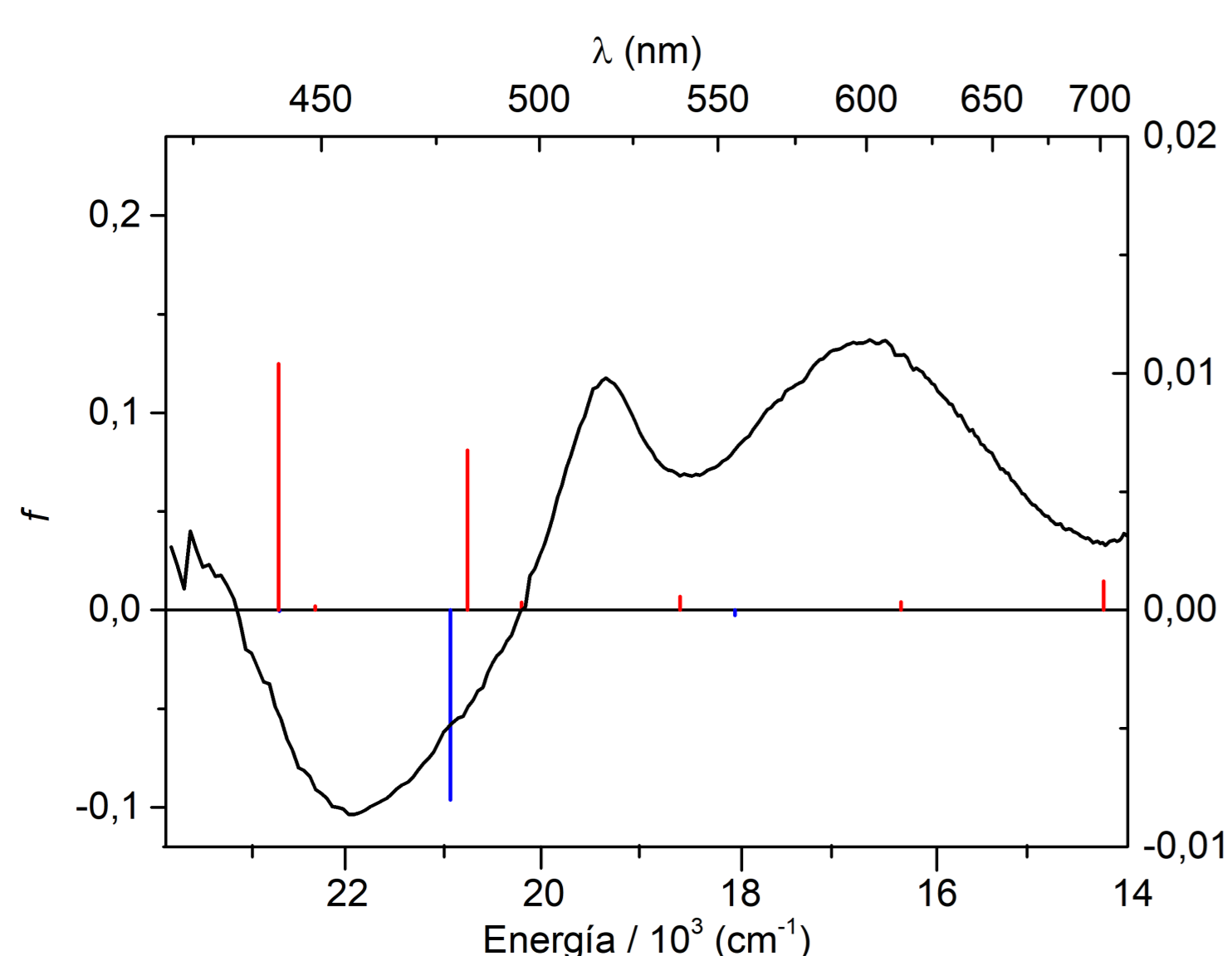


Figura 6. Izquierda: Espectro diferencial asociado al estado excitado ³MLCT (curva negra), transiciones electrónicas calculadas por TD-DFT para el estado fundamental singulete (barras azules) y transiciones electrónicas calculadas por TD-DFT para el estado excitado triplete de menor energía singulete (barras rojas). Arriba: Mapa de densidad de spin de $[Ru(tpm)(dmb)(NCS)]^+$

Los cálculos predicen que a la geometría del estado fundamental el estado excitado triplete de menor energía es MLCT con una densidad de spin con importantes contribuciones del fragmento metálico y del bipyridínico. El espectro diferencial asociado al estado excitado ³MLCT concuerda con la superposición de las transiciones calculadas en el estado excitado triplete y el estado excitado singulete, lo que apoya la asignación realizada al analizar el TA.

Conclusiones

Los tres compuestos presentaron propiedades similares lo que implica que el carácter donador o aceptor introducido por las modificaciones a la bpy fue débil. Para introducir tales perturbaciones se propone realizar un estudio utilizando ligandos más fuertemente donadores o aceptores.

Se encontraron dos estados excitados distintos, uno emisor y el otro no emisor, separados entre sí por una barrera energética. Con la finalidad de evaluar los parámetros de activación para la conversión interna se llevarán a cabo experimentos de absorción de transiente variando la temperatura.

Agradecimientos

Al CONICET, UBA y ANPCyT.
A Dirk Guldi por el acceso a los instrumentos de espectroscopía ultrarrápida
A Virginia Juárez por la colaboración con el procesado de imágenes en GaussView

Referencias

- Cadranel, A., Oviedo, P., Pieslinger, G. E., Yamazaki, S., Kleiman, V. D., Baraldo, L. M., Guldi, D. M., *Chem. Sci.* **2017**, 8, 7434-7442.
- I. H. M. Van Stokkum, D. S. Larsen and R. Van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta*, **2004**, 1657, 82–104
- Cadranel, A., Alborés, P., Yamazaki, S., Kleiman, V. D., Baraldo, L. M., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5343-5350.