

[1] DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pab. 2, Ciudad Universitaria, Bs. As., Argentina.

[2] CONICET – Instituto de Química Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Pab. 2, Ciudad Universitaria, Bs. As., Argentina

[3] Department of Chemistry and Pharmacy, Interdisciplinary Center for Molecular Materials, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg, Germany.

Contacto: virginia.juarez1996@gmail.com

Introducción y Objetivos

Los complejos de rutenio con ligandos polipiridínicos son atractivos por poseer estados excitados con tiempos de vida largos que permiten su aplicación como sensibilizadores en celdas solares. En este trabajo, se prepararon y estudiaron cuatro complejos de estructura general $[Ru(tpy)(L)(X)]^+$ ($tpy=2,2',6',2''$ -terpiridina, $L=$ ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (dcb) o 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de etilo (deeb) y $X =$ tiocianato (NCS) o cianuro (CN)). Nuestro objetivo es evaluar el impacto de los sustituyentes introducidos en la bipiridina en las propiedades fotofísicas de estos complejos.

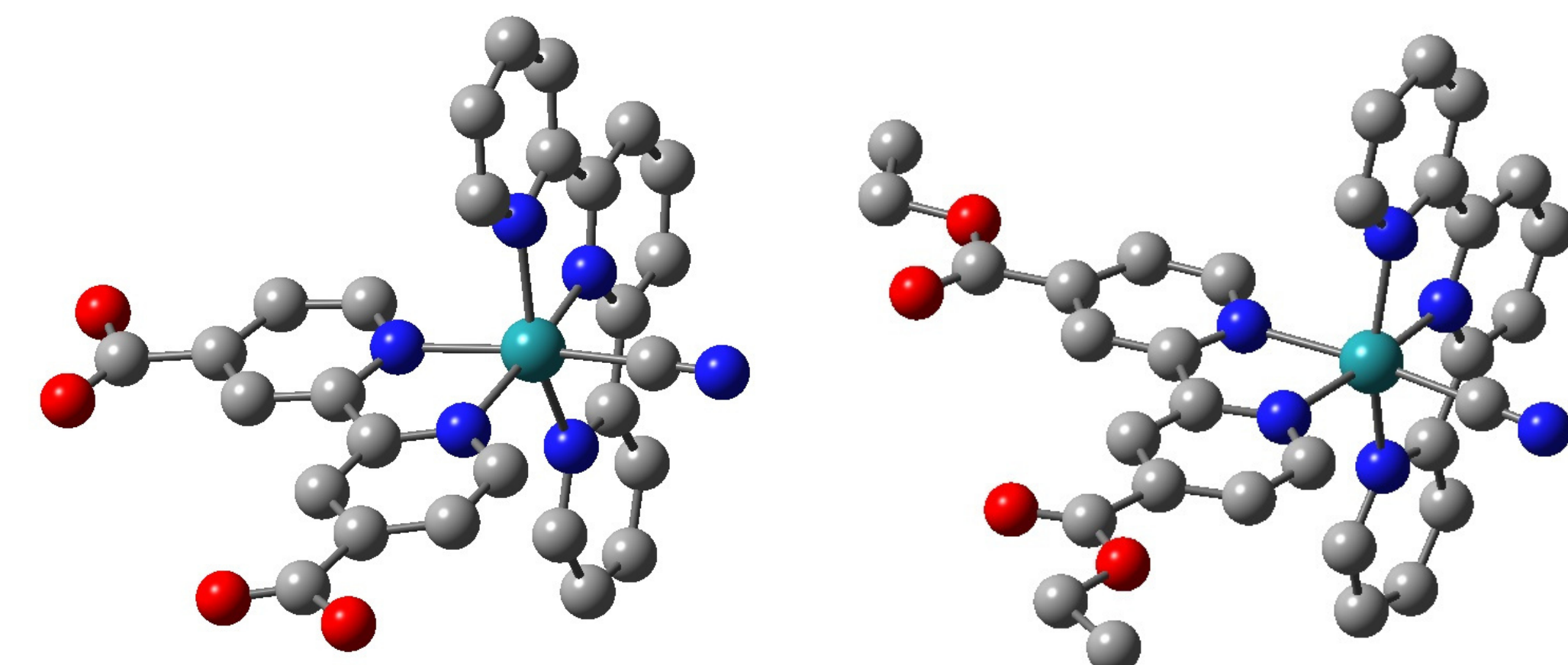


Figura 1. Estructuras optimizadas para los complejos de dcb y deeb con $X=CN$

Espectroscopía UV-Visible

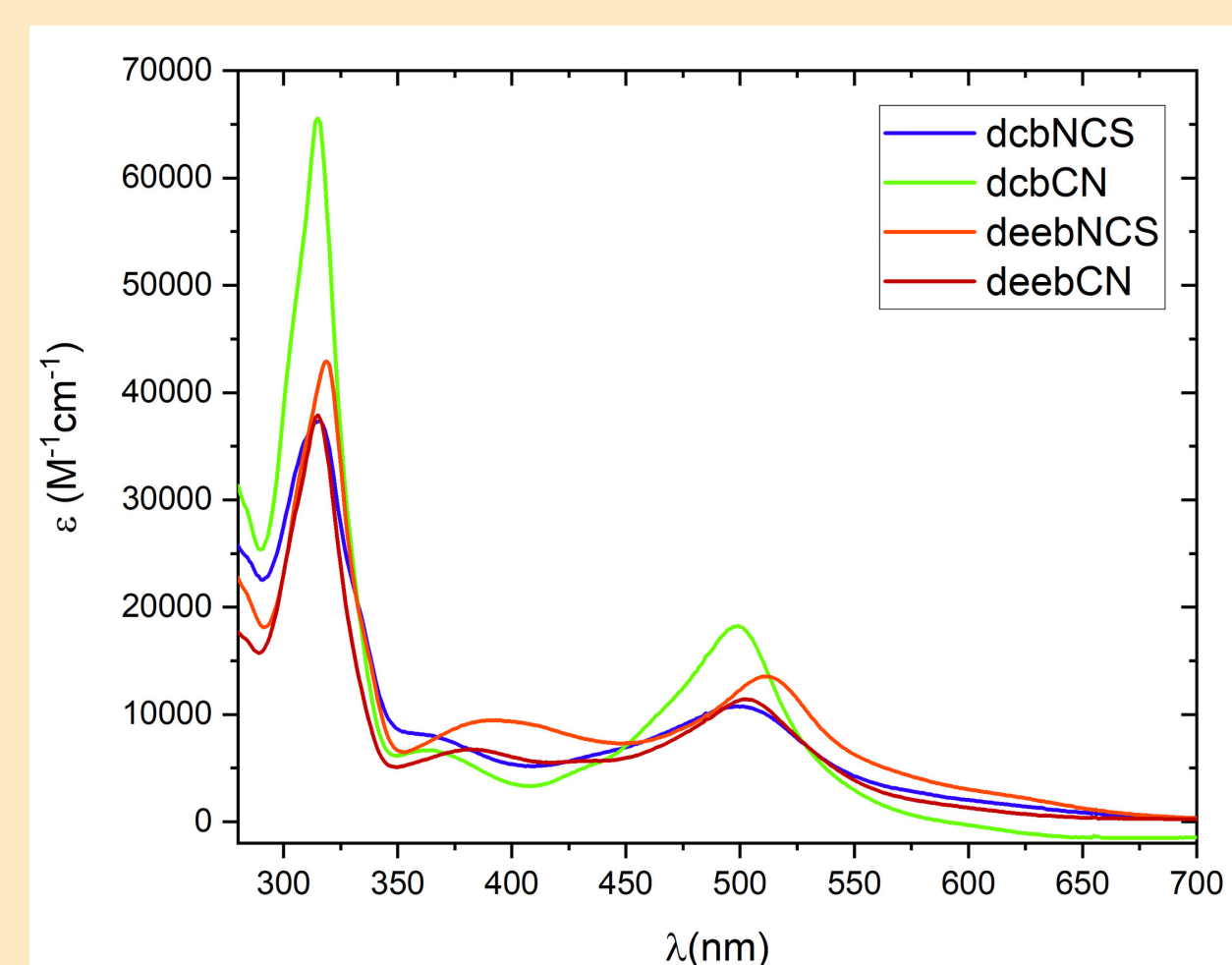


Figura 2. Espectros UV-Visible para los 4 compuestos estudiados en DMSO

Para todos los complejos se observan transiciones MLCT en la región de 350 a 600 nm tal como se espera para polipiridinas de Ru(II).

Para asignar el origen de las bandas observadas, se calcularon los espectros mediante cálculos TD-DFT (Gaussian 09).

Cálculos TD-DFT

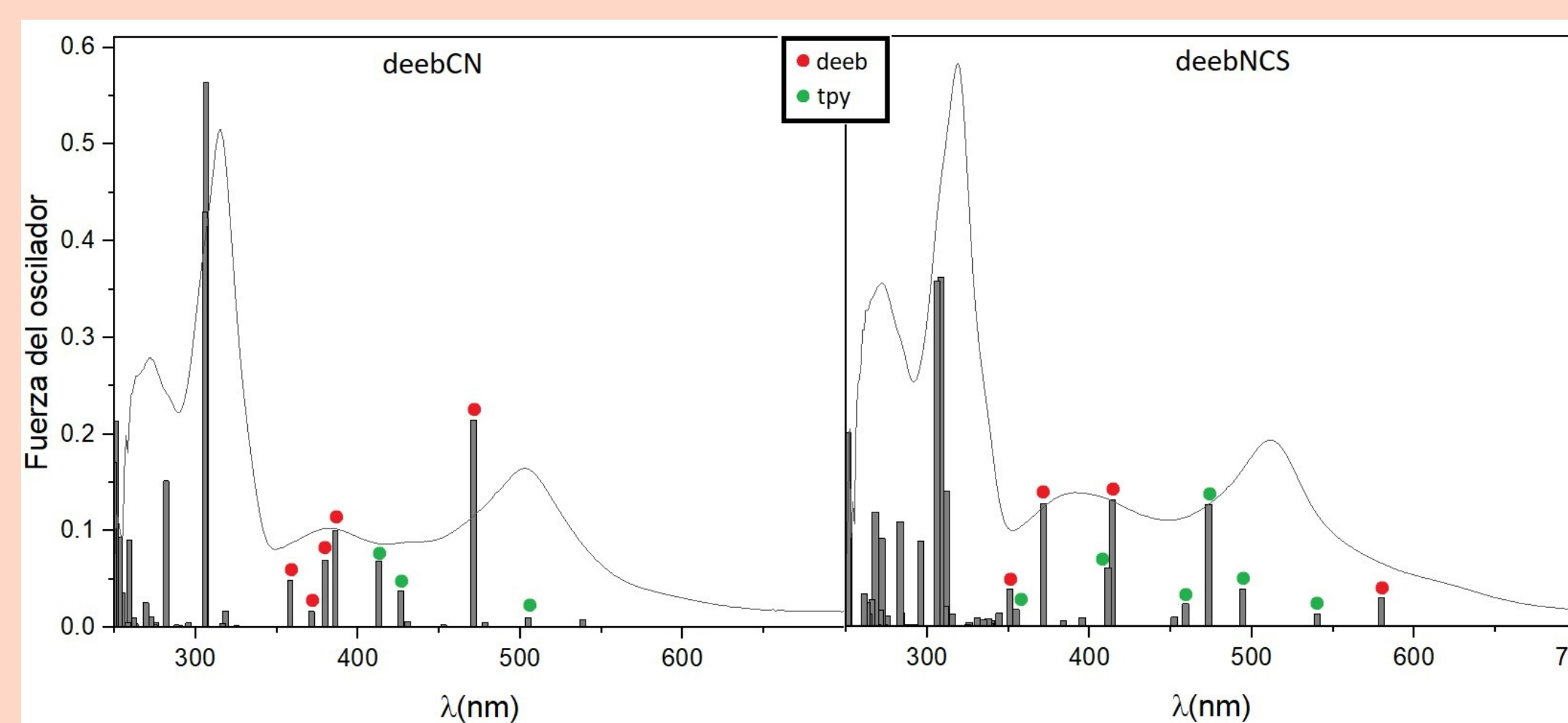


Figura 3. Comparación entre los espectros de absorción experimentales (línea sólida) y las energías de las transiciones ópticas basadas en cálculos DFT (barras negras) para los complejos deebCN y deebNCS. Se indican con puntos rojos transiciones MLCT a la deeb y en verde MLCT a la tpy.

A diferencia de los compuestos análogos con bpy, donde las transiciones a menor energía se encuentran centradas en la tpy(1), para los complejos conteniendo el ligando deeb las transiciones centradas en ambos ligandos polipiridínicos comparten el mismo rango de energía. Este comportamiento también se observa los complejos con dcb.

Emisión

Se realizaron mapas de emisión en DMSO para los cuatro compuestos de interés y también para los ya reportados análogos conteniendo bpy (1). En todos los casos se encontraron dos estados emisores.

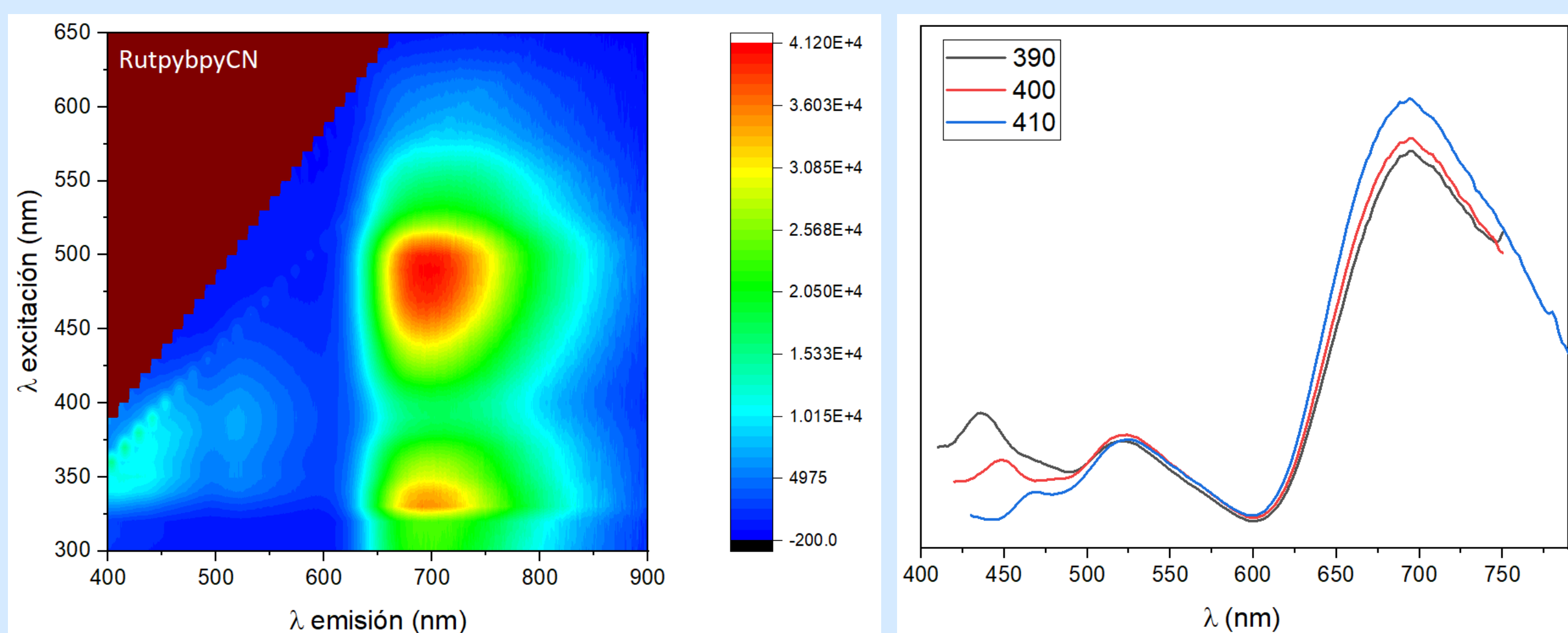


Figura 4. Izquierda. Mapa de emisión-excitación para el complejo bpyCN medido en DMSO. // Derecha. Espectros de emisión variando la longitud de onda de excitación para el mismo complejo

En la Figura 4 (Dcha) se observa a ~ 700 nm la señal de emisión ya reportada para este tipo de compuestos. Alrededor de 520 nm, se puede observar una segunda emisión de menor intensidad, y aún a mayores energías se observa la señal de dispersión Raman que modifica su posición con la longitud de onda de excitación

Complejo	Emisión 1 – nm // (cm^{-1})	Emisión 2 – nm // (cm^{-1})
dcbCN	520 (19.230)	740 (13.513)
deebCN	572 (18.975)	756 (13.227)
bpyCN	520 (19.230)	694 (14.409)
dcbNCS	520 (19.230)	728 (13.736)
deebNCS	534 (18.726)	804 (12.437)
bpyNCS	529 (18.904)	710 (14.085)

Tabla 1. Detalle de las longitudes de onda y energías de los dos máximos de emisión encontrados para cada compuesto.

Absorción de Transiente

Se realizaron experimentos de espectroscopía ultrarápida de absorción de transiente en la escala de los pico y nanosegundos irradiando con láseres de 387 y 505 nm. En la mayoría de los casos, los ajustes muestran dos estados electrónicos con tiempos de vida mayores a los cientos de picosegundos como se ve en la Tabla 2.

Complejo	Láser	Tiempos de vida	
dcbCN	387 nm	11 ns	91 ns
	505 nm	13 ns	91 ns
dcbNCS	387 nm	---	24 ns
	505 nm	600 ps	24 ns
deebCN	387 nm	20 ns	164 ns
	505 nm	21 ns	157 ns
deebNCS	387 nm	----	28 ns
	505 nm	2 ns	28 ns

Tabla 2. Tiempos de vida obtenidos a partir de ajustes de las mediciones de TA con la aplicación para R GloTarAn. Solo se muestran las constantes $>500ps$. Los procesos más rápidos (decenas de ps) se asignan a procesos de vibrational cooling.

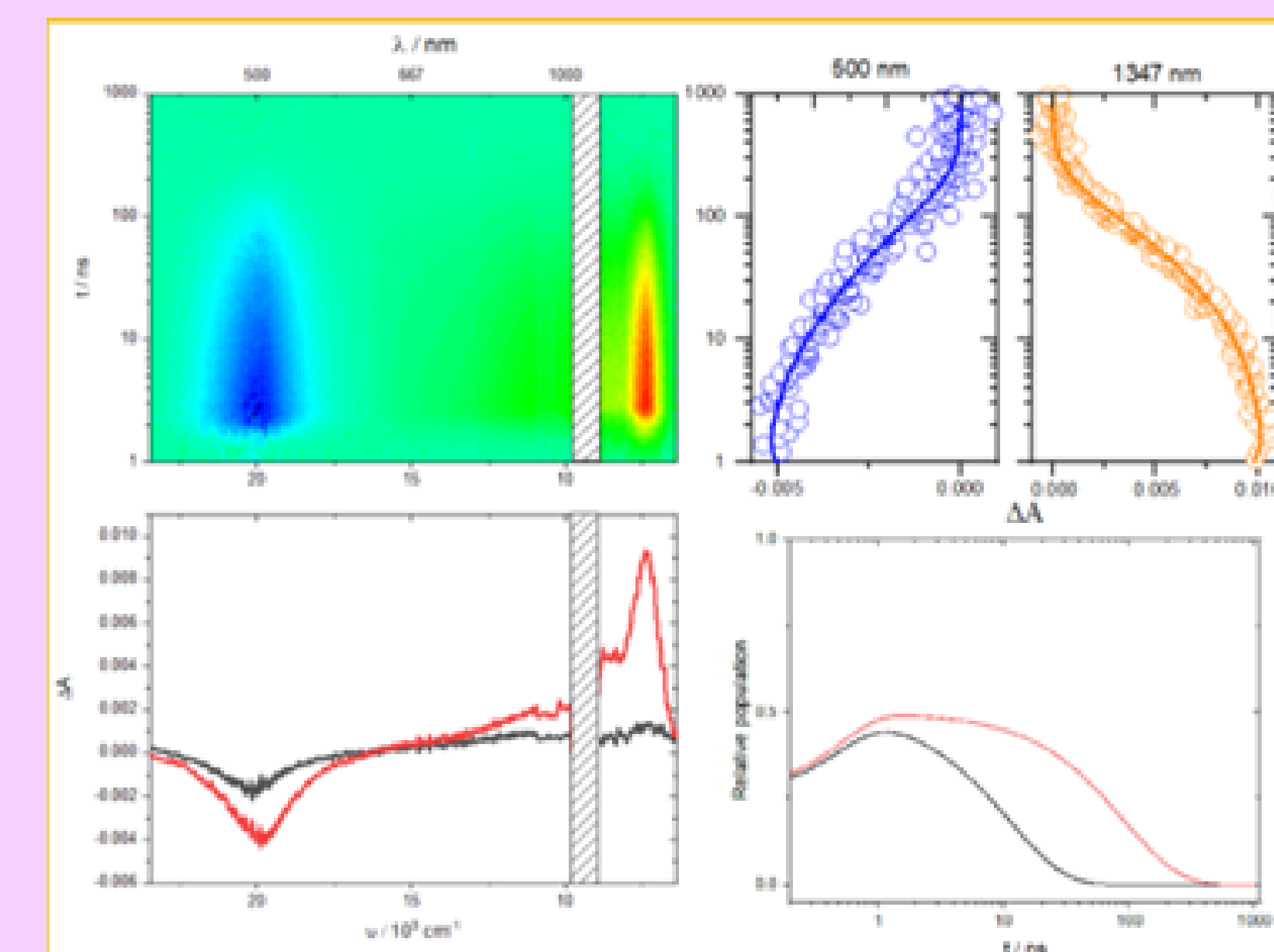


Figura 5. Arriba a la izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenida de experimentos de ns (longitud de excitación media: 387nm). Arriba a la derecha: Perfiles de absorción (círculos) y sus correspondientes ajustes del análisis global (líneas) por excitación a 387 nm usando el modelo que involucra a los estados representados abajo a la derecha. Abajo a la izquierda: Espectros diferenciales asociados a los estados excitados por irradiación a 387 nm. Abajo a la derecha: Diagrama de poblaciones relativas de los estados excitados. Todos los ajustes fueron realizados con la aplicación para R GloTarAn

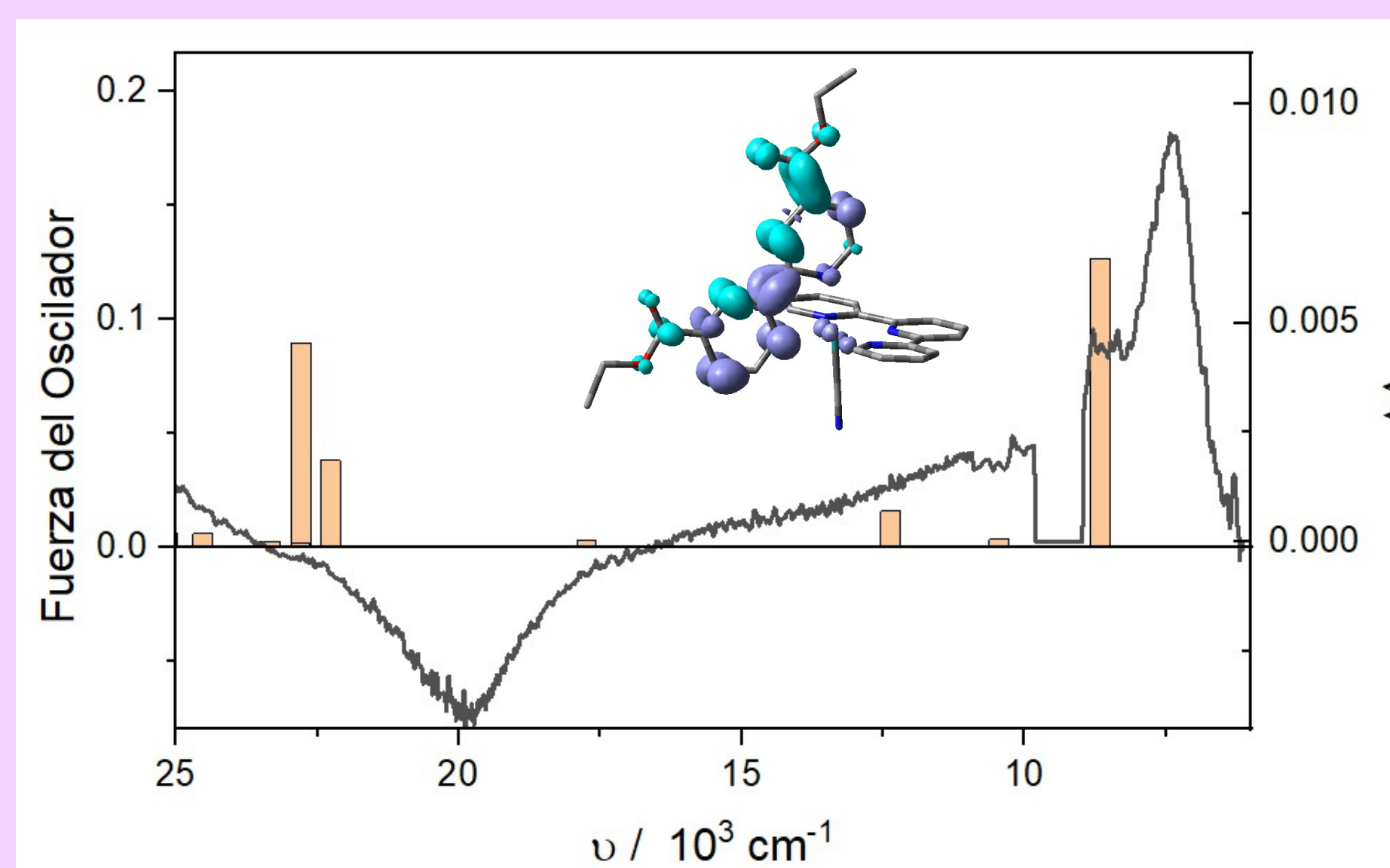


Figura 6. Transiciones ópticas basadas en cálculos DFT para el estado triplete de menor energía de deebCN (barras). Espectro de absorción diferencial para uno de los estados obtenidos del ajuste de deebCN (línea sólida). Se detalla el mapa diferencial de densidad electrónica para la transición a 1155 nm.

Para algunos estados se observa una señal en el NIR (Figura 5 Abajo izquierda) que está ausente en los complejos con bpy(1). Asignamos esta señal a estados con el electrón localizado en la deeb/dcb. Este resultado coincide con los cálculos TD-DFT para el espectro del estado triplete de menor energía (Figura 6), que muestra una señal en el NIR, centrada en la bpy sustituida

Conclusiones y perspectivas

La sustitución de la bpy genera cambios en la naturaleza de los estados excitados que se pueblan. La evidencia espectroscópica muestra que la mayoría de los estados que se pueblan tienen el electrón en la bpy sustituida, aunque todavía no podemos asignar completamente su configuración. Es necesario completar la caracterización con medidas de TCSPC, y comparar los resultados con los obtenidos mediante los ajustes de absorción de transiente y los cálculos de TD-DFT para los estados triplete.