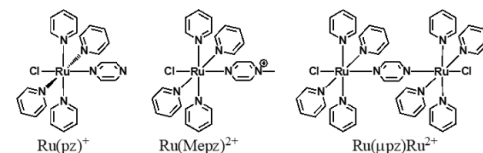


Introducción

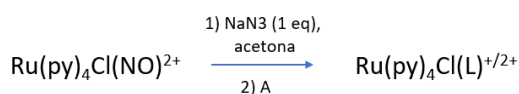
Las tetrapiridinas de rutenio son atractivos bloques de construcción supramoleculares para aplicaciones en esquemas de conversión de energía solar. Poseen algunas ventajas respecto a sus análogos que contienen el fragmento {Ru(bpy)}: mayor densidad cromofórica y proveen la posibilidad de preparar arreglos de geometría lineal. Sin embargo, es usual que posean estados LF que se pueblan a expensas de los MLCT lo cual deriva en cortos tiempos de vida, en el orden de los picosegundos. Como consecuencia, no pueden involucrarse en procesos de transferencia electrónica o energética bimoleculares o de largo alcance. En este trabajo se exploran dos estrategias para extender el tiempo de vida del estado excitado de la tetrapiridina Ru(pz)⁺, basadas en la modificación química del N distal de la pirazina.

Objetivos

- Sintetizar los complejos Ru(pz)⁺, Ru(MePz)²⁺ y Ru(μ-pz)Ru²⁺ y llevar a cabo su caracterización fisicoquímica mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas (UV-vis, ¹H-RMN, voltametría).
- Estudiar la dinámica de estados excitados de los compuestos sintetizados mediante espectroscopía ultrarrápida de absorción de transiente.



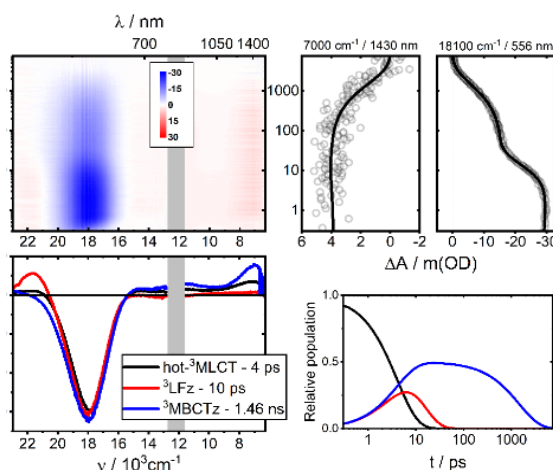
Síntesis



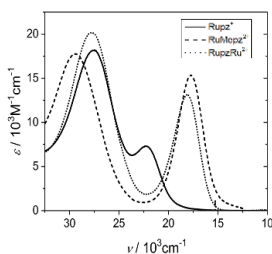
L	A	Purificación
Pz	20 eq. Pz en acetona	Recristalización de DMF/dietiléter
MePz ⁺	1 eq. MePz(PF ₆) en acetona	3 ciclos de redisolución en DMF:acetona 1:1 y reprecipitación con dietiléter
(μ-pz)Ru(py) ₄ Cl ⁺	1 eq. ClRu(py) ₄ (pz)(PF ₆)	Recristalización de DMF/dietiléter

Espectroscopía de absorción de transiente (fs-TAS)

Se estudió la dinámica de estados excitados empleando un láser de 387nm (excitación π*(py) ← dπ(Ru) ¹MLCT).



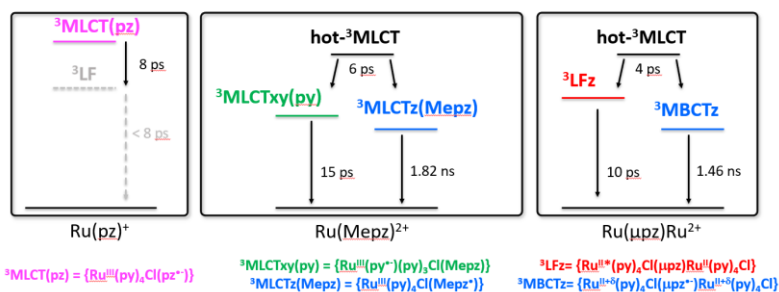
Espectroscopía UV-vis y electroquímica



Se resuelven las bandas MLCT.

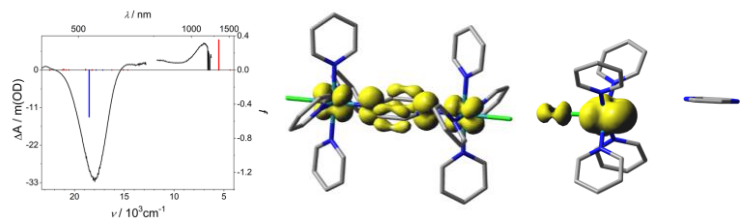
El potencial de la cupla Ru(III)/Ru(II) aumenta y el de la cupla L/L⁻ disminuye al aumentar el carácter donador de L.

Complejo	E _{1/2} / V ^a		ν _{MLCT} / 10 ³ cm ⁻¹ ^b (ε _{MLCT} / 10 ³ M ⁻¹ cm ⁻¹) ^b	
	Ru(III/II)	L/L ⁻	π*(py) ← dπ(Ru)	π*(pz) ← dπ(Ru)
Ru(pz) ⁺	0.96 ¹⁵	-1.54	27.6 (18.2)	22.3 (7.3)
Ru(MePz) ²⁺	1.31	-0.42	29.4 (17.8)	17.8 (15.5)
Ru(μpz)Ru ²⁺	0.93 ¹⁵	-1.13	27.7 (20.2)	18.1 (13.2)



El tiempo de vida del estado excitado de Ru(MePz)²⁺ y Ru(μ-pz)Ru²⁺ resulta dos órdenes de magnitud más extenso que el de Ru(pz)⁺. Se puede explicar en términos de las barreras cinéticas para la interconversión entre diferentes estados excitados. El efecto inductivo que proveen los ligandos MePz⁺ y (μ-pz)Ru(py)₄Cl⁺ estabiliza el estado MLCT respecto a los LF. La población de los segundos a expensas de los primeros resulta termodinámicamente desfavorecida.

(TD)DFT



Los tripletes de menor energía de Ru(MePz)²⁺ y Ru(μ-pz)Ru²⁺ pueden ser descritos como estados ³MLCT, tal como lo indica la densidad de spin calculada: localizada sobre los centros metálicos y los ligandos axiales. Por su parte, los cálculos evidencian que el triplete de menor energía es un estado ³LF para Ru(pz)⁺, ya que su optimización da por resultado una especie disociada. Los resultados son coherentes con los modelos cinéticos propuestos para describir la dinámica de estados excitados

Conclusiones

A través de las modificaciones químicas sobre la pz se logró extender el tiempo de vida MLCT en dos órdenes de magnitud: mientras el de Ru(pz)⁺ está en el orden de los picosegundos, el de Ru(MePz)²⁺ y Ru(μ-pz)Ru²⁺ se encuentra en la escala de los nanosegundo. Estos tiempos de vida son lo suficientemente largos para permitir la participación en procesos bimoleculares de transferencia electrónica o energía fotoinducida.