

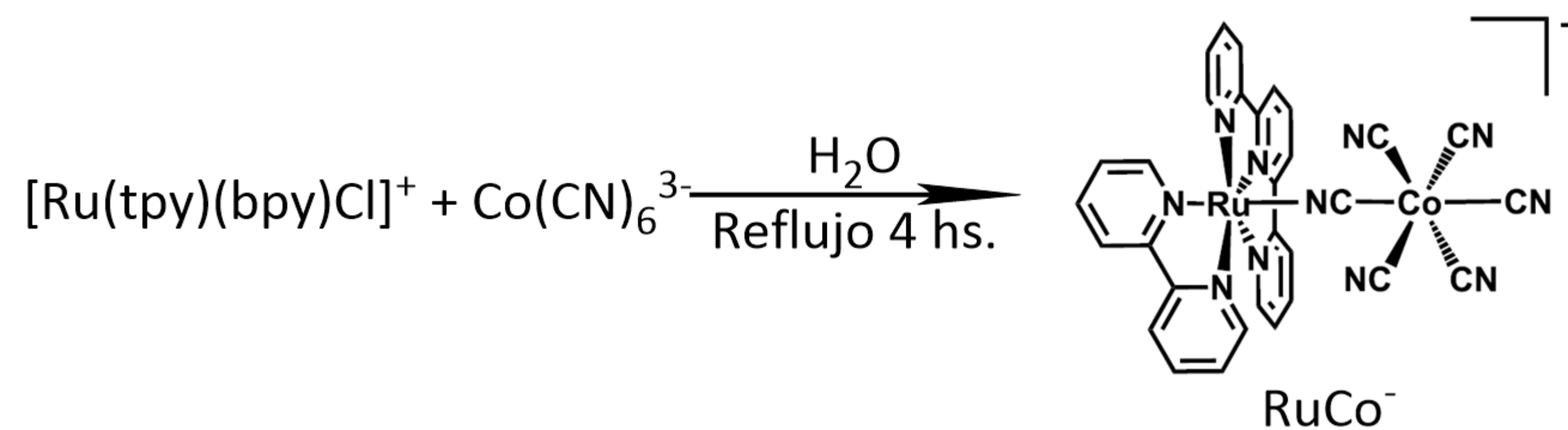
Introducción

Las polipiridinas de rutenio presentan alta absorptividad en el visible y estados excitados con largos tiempos de vida. Estas características las vuelven atractivas para su aplicación como cromóforos en celdas solares o en fotocatalisis, pues son capaces de involucrarse en reacciones de transferencia de energía o electrones. Por ejemplo, en $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{NC})\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5](\text{TPP})$ (RuOs^-), el fragmento aceptor de electrones $\{\text{Os}(\text{CN})_6\}$ es capaz de desactivar oxidativamente el estado excitado MLCT. Para estudiar los detalles de la transferencia de electrones fotoinducida en estos sistemas, es necesario contar con una molécula de referencia, que posea una estructura similar a RuOs^- pero sin fragmentos aceptores.

Objetivos

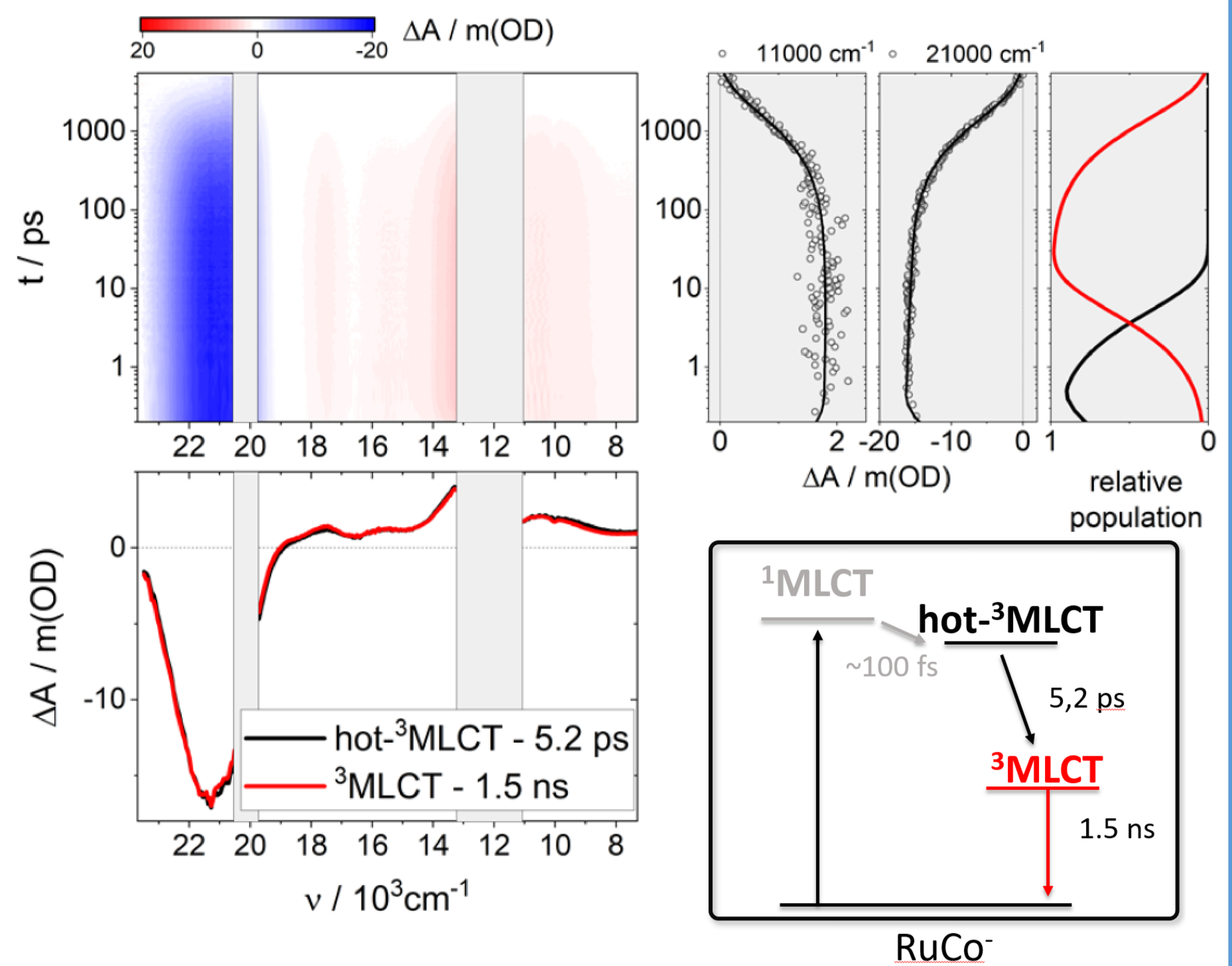
En este trabajo se presentará la síntesis y caracterización del dímero $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5](\text{TPP})$ (RuCo^-), que porta la misma carga que RuOs^- , un ion $\text{Ru}(\text{II})$ con el mismo campo de ligandos, e incluye el hexacianometalato de $\text{Co}(\text{III})$ que es inerte frente a la transferencia de electrones.

Ruta sintética



El producto sintetizado fue purificado mediante tamiz molecular y re-cristalizado de una mezcla de $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$.

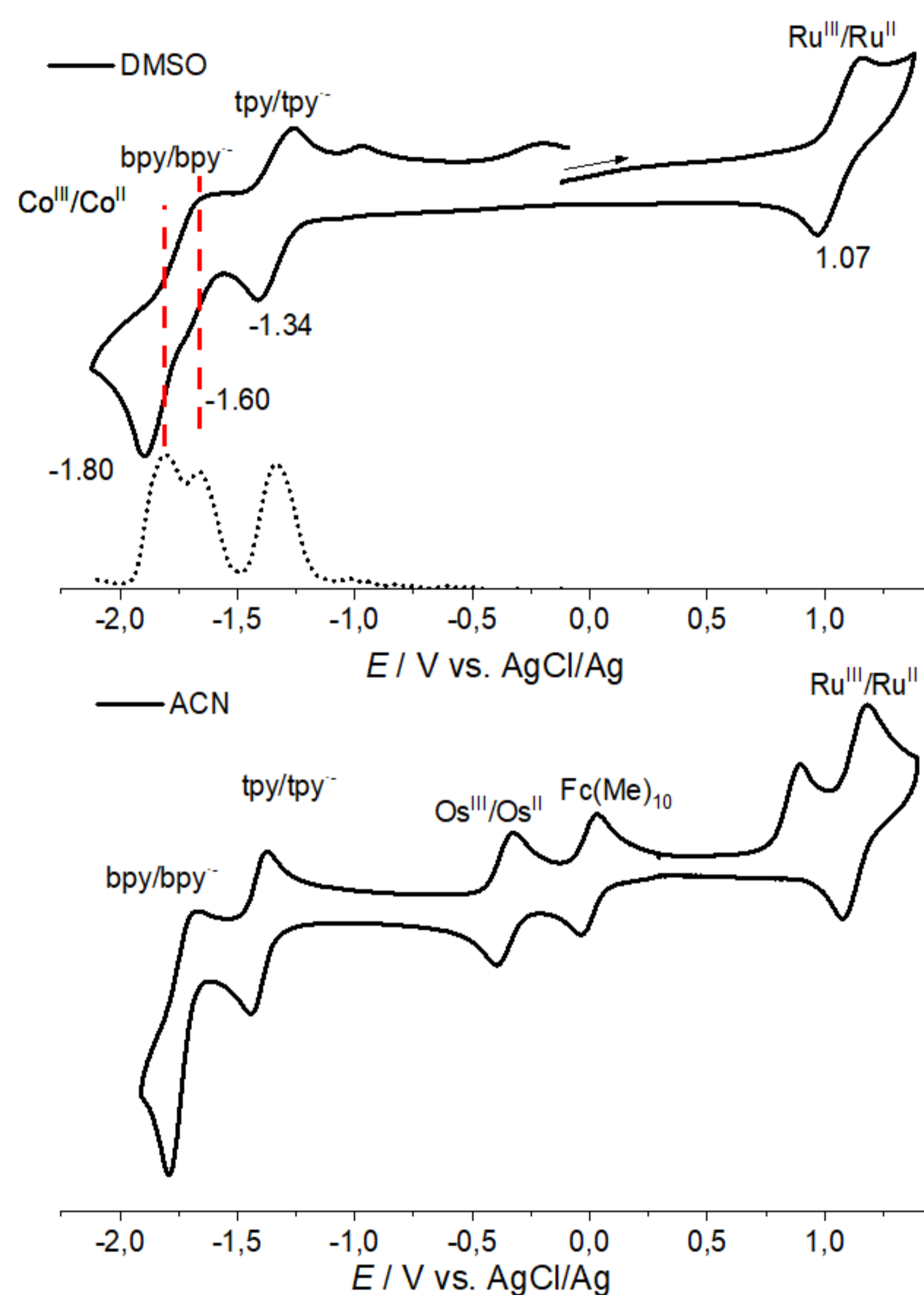
Absorción de transiente



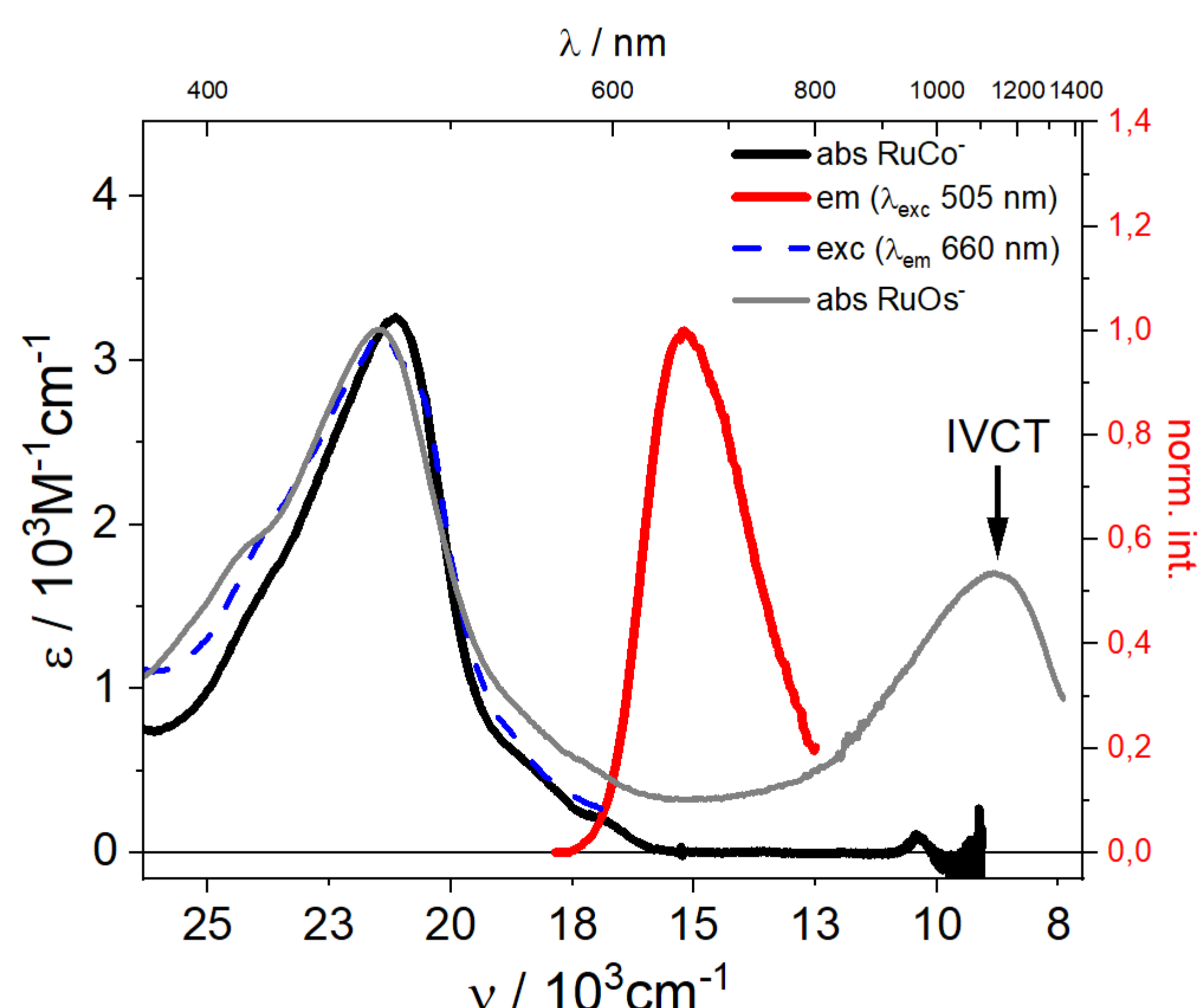
Las figuras muestran el ensayo de absorción de transiente al picosegundo (fsTAS) con un ($\lambda_{\text{exc}}=505 \text{ nm}$) de RuCo^- en agua. Se observan dos especies excitadas secuencialmente que fueron interpretadas en términos de una población vibracionalmente excitada (línea negra) llamada Hot-MLCT que decae con 5,2 ps al estado excitado vibracionalmente frío llamado MLCT (línea roja) el cual decae al estado fundamental a 1,5 ns. El gráfico de la esquina inferior derecha resume los procesos.

Electroquímica

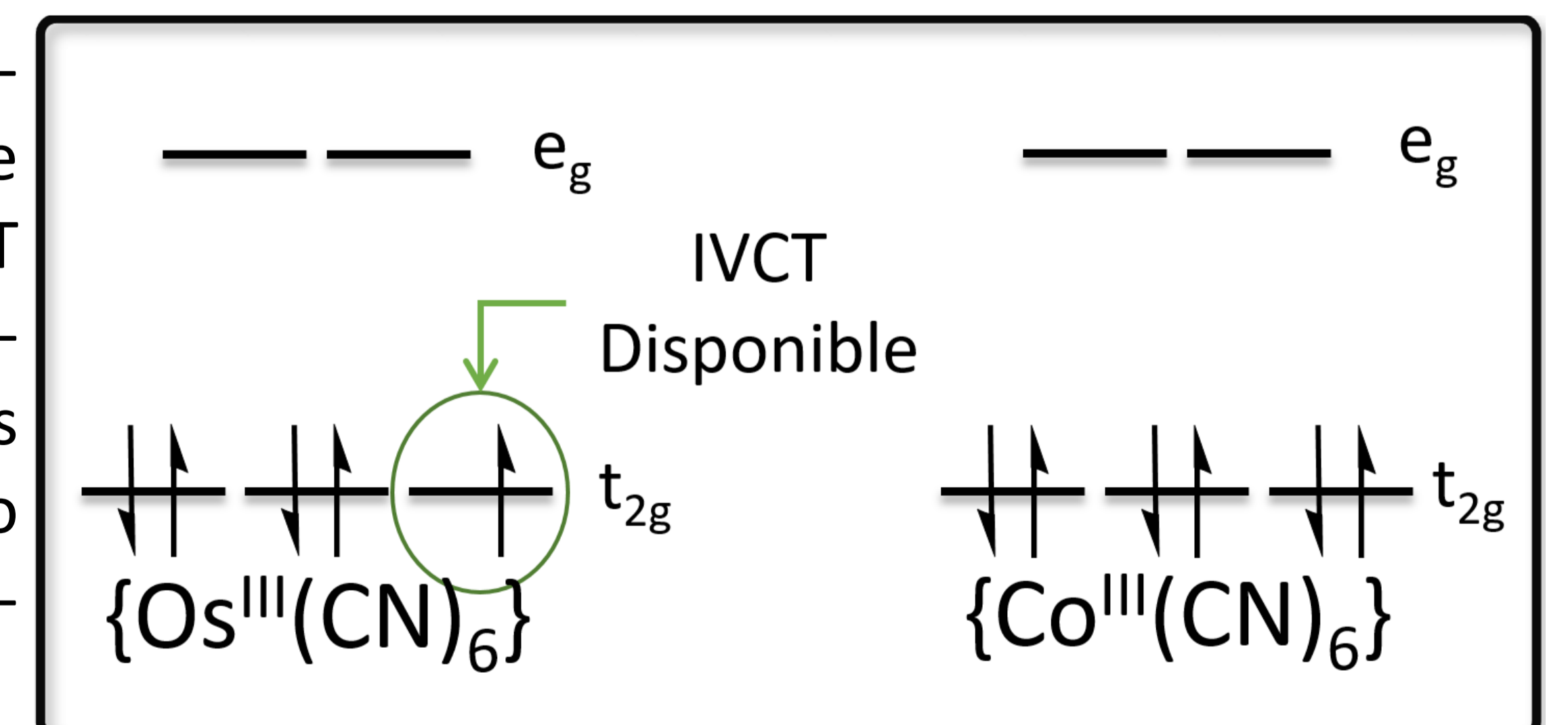
La figura muestra las electrovoltametrías cíclicas de RuCo^- y RuOs^- donde observamos que el voltaje de reducción del fragmento de cobalto es de -1,8 V vs. AgCl/Ag mientras que para el complejo con Osmio, la reducción de este fragmento metálico es de solo -0,6 V. Este valor tan bajo indica que el $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$ no es un aceptor de electrones.



Espectroscopía Uv-Vis



El gráfico de la izquierda muestra el espectro Uv-Vis de ambos compuestos. Se observa la ausencia de la transición IVCT (marcada con una flecha) en RuCo^- debido a la ausencia de un orbital vacío en los orbitales t_{2g} del fragmento de cobalto ejemplificado en el esquema de la derecha.



Conclusiones

Se pudo sintetizar RuCo^- de forma exitosa y se lo pudo comparar con RuOs^- descubriendo que el fragmento de $\{\text{Co}(\text{CN})_6\}$ no modifica las características de las polipiridinas de rutenio haciendo que este sea un buen compuesto de referencia.