

Mayorga, Fabricio ^{1,2}, Fernández, Ricardo Ariel ^{1,2}, Argüello, Juan Elias ^{2,3} y Dassie, Sergio Alberto ^{1,2}.

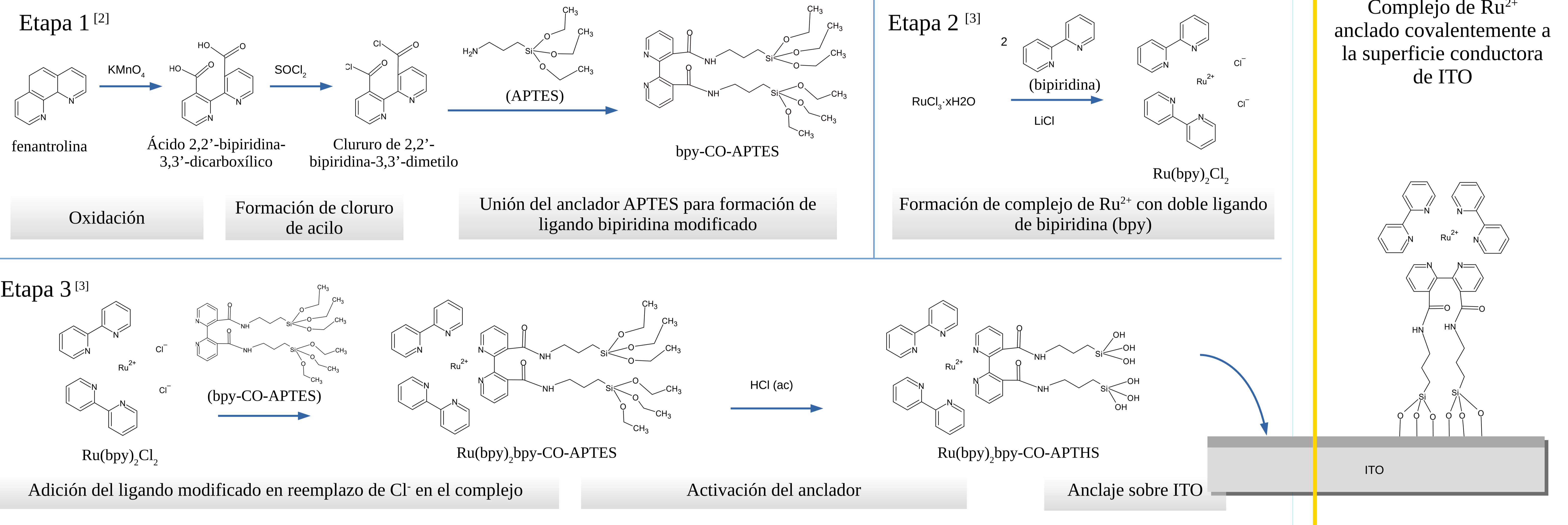
¹Departamento de Físicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria. X5000HUA. Córdoba. Argentina; ²Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET. Ciudad Universitaria. X5000HUA. Córdoba. Argentina.; ³Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria. X5000HUA. Córdoba. Argentina. Email: fmayorga@unc.edu.ar

Introducción

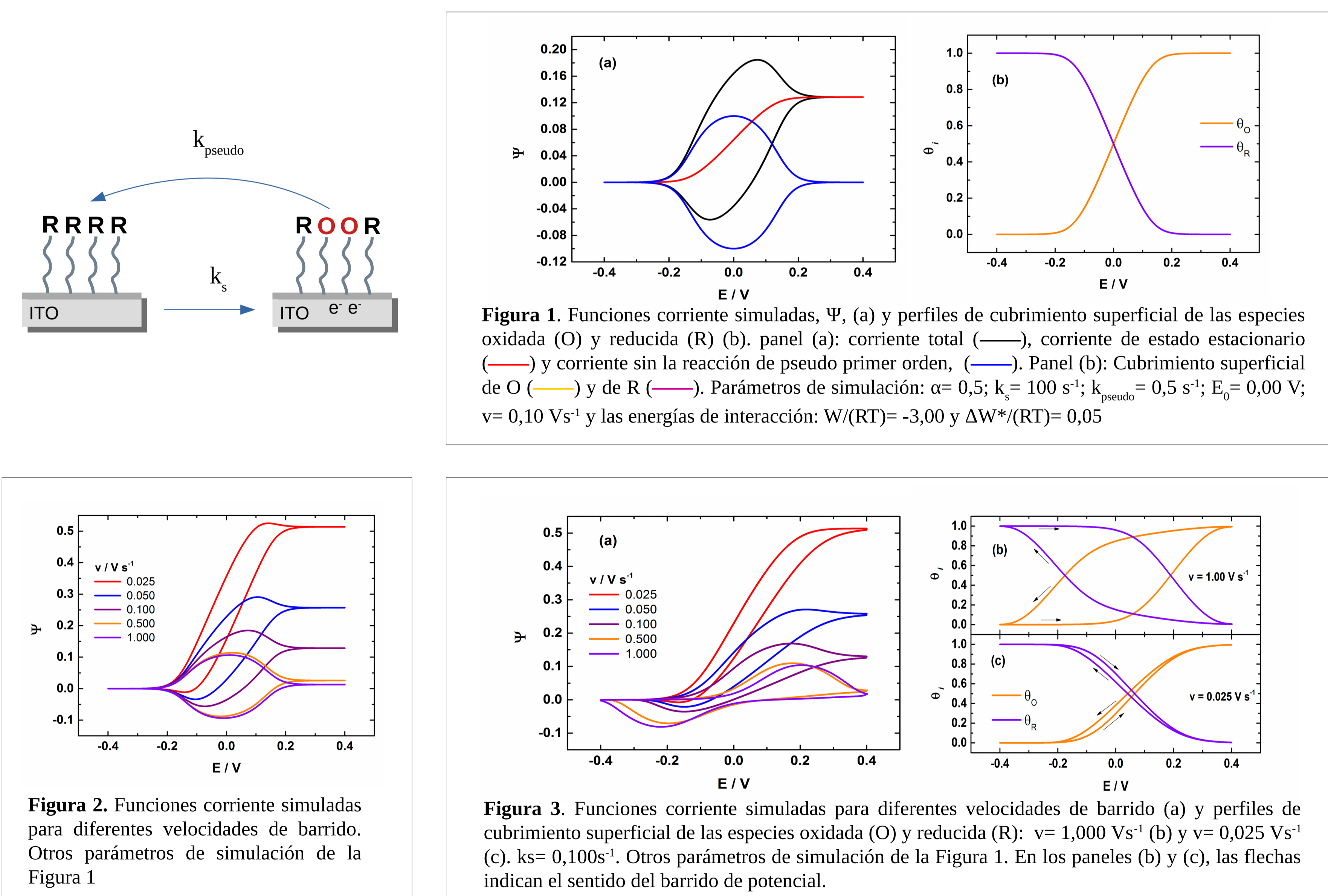
El área de la electroquímica asociada con electrodos modificados ha tenido un auge promisorio en los últimos años impulsado por los estudios en monocapas autoensambladas y la nanociencia. En este contexto, los estudios fundamentales con cuclas redox adsorbidas han sido revisitados y adaptados a los nuevos desafíos. A mediados de la década del 80 del siglo pasado, Matsuda incorpora las reacciones químicas acopladas a dichas transferencias de carga [1]. Estas reacciones pueden ser químicas o fotoquímicas, y generalmente el solvente juega un rol fundamental. En este trabajo se revisita el modelo propuesto originalmente por Matsuda [1] y se lo contrasta con resultados experimentales obtenidos para una monocapa de complejos de rutenio silanizados y anclados sobre vidrio conductor (ITO). Se describe la síntesis del complejo de rutenio silanizado, el efecto de diferentes parámetros sobre la respuesta electroquímica simulada y la contrastación con los resultados experimentales.

Objetivos: Elaborar un sistema en cual se pueda unir covalentemente un complejo de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ sobre una superficie conductora transparente. Estudiar su comportamiento electroquímico mediante medidas experimentales y un ajuste teórico por simulación computacional

Síntesis



Simulaciones computacionales



En la Figura 1 (a) puede observarse las distintas contribuciones a la función corriente total y el efecto de la reacción de pseudo primer orden sobre la transferencia de carga. La Figura 1 (b) se muestra cómo evolucionan los cubrimientos superficiales de las especies oxidada y reducida al aplicar potencial. El sistema es electroquímicamente reversible. En la Figura 2, se muestra el efecto de la velocidad de barrido sobre la señal electroquímica. La reacción acoplada se intensifica a bajas velocidades de barrido, ya que, en el tiempo del experimento, la reacción tiene lugar. Por último, en la Figura 3 se realiza el mismo análisis para un sistema electroquímico cuasireversible. Se puede observar ambos efectos acoplados, la reacción de pseudo primer orden y la transferencia de carga.

Referencias

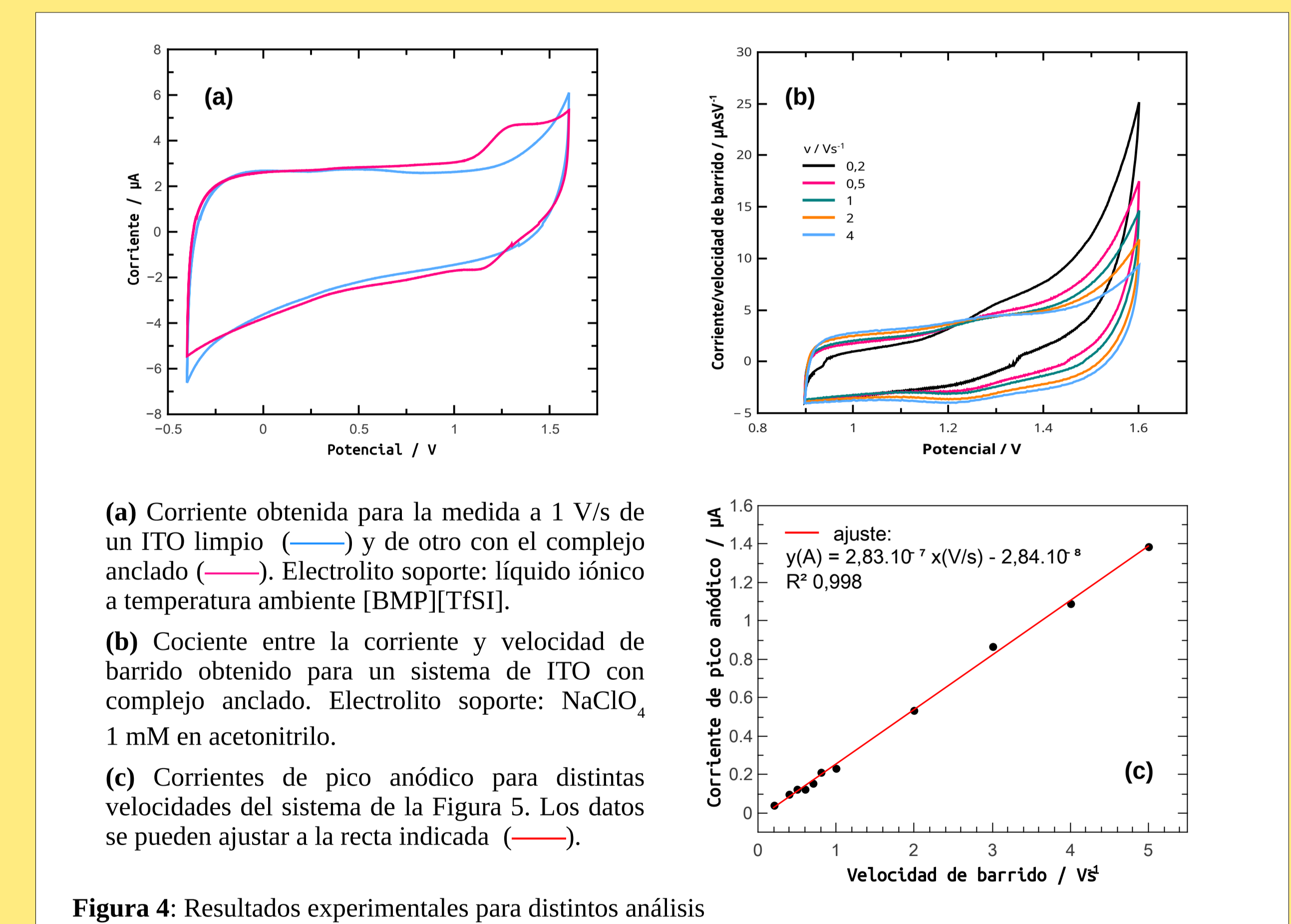
- [1] H.Matsuda and coworkers, J.Electroanal.Chem., 140 (1982) 179–185; 183 (1985) 1–26.
[2] Kanugo et al. Synthetic Communications, 33 (2003) 3159-3164
[3] G. M. Greenway, A. Greenwood, P. Watts and C. Wiles. Chem. Commun., (2006) 85–87

Agradecimientos

F.M. agradece a CONICET por la beca doctoral otorgada. Los autores agradecen a SECyT-UNC, CONICET (PIP 00691 y PUE 22920160100013CO) y Foncyt por los subsidios recibidos.

Resultados experimentales

Se estudió el comportamiento electroquímico de nuestro sistema, mediante medidas voltamperométricas en una configuración de tres electrodos. Electrodo de trabajo: ITO o ITO modificado con el complejo anclado. Contraelectrodo: alambre de Pt. Electrodo de referencia: Ag. Todos los experimentos mostrados, fueron realizados en presencia de luz externa.



En la Figura 4 (a) se compara la corriente obtenida sobre ITO con y sin modificación. Claramente, se identifica un proceso de transferencia de carga debido a la presencia del complejo de rutenio anclado. En la Figura 4 (b), se muestran las corrientes normalizadas con la velocidad de barrido y presentan la misma tendencia general que las simulaciones computacionales. El efecto de la velocidad de barrido se muestra en la Figura 4 (c) y existe una relación directamente proporcional entre la corriente de pico y la velocidad de barrido, claro indicativo de transferencia de carga de especies adsorbidas.

Conclusiones

En este trabajo se realizó la síntesis de un complejo de rutenio modificado para anclaje sobre ITO, se resolvió el modelo planteado y se realizaron las simulaciones computacionales que permitieron obtener los criterios generales para el análisis. Se corroboró la señal electroquímica de especies adsorbidas debido al complejo anclado. Se debe trabajar en la activación de la superficie de ITO para aumentar la cantidad adsorbida, obtener mejores señales y poder ajustar los datos con el modelo para obtener parámetros característicos del sistema