



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Estudios fundamentales de superficies de TiO_2 y líquidos iónicos modificadas con polipiridinas de rutenio(II)

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el
área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Luciano Sanchez Merlinsky

Director de tesis: Dr. Federico J. Williams

Co-director de tesis: Dr. Luis M. Baraldo Victorica

Consejero de estudios: Dr. Ernesto Marceca

Lugar de trabajo: DQIAQF/INQUIMAE – FCEyN – UBA

Fecha de presentación: Buenos Aires, 28/02/2025

Resumen

Estudios fundamentales de superficies de TiO_2 y líquidos iónicos modificadas con polipiridinas de rutenio(II)

Los complejos de polipiridinas de rutenio(II) han mostrado ser útiles como sensibilizadores en óxidos, especialmente para la inyección de carga en superficies de dióxido de titanio bajo irradiación en el espectro visible, lo cual los vuelve compuestos adecuados para su uso en celdas solares. Por otro lado, un amplio rango de metales de transición, incluyendo al rutenio, han tomado relevancia como catalizadores en reacciones en fase homogénea en donde se utilizan líquidos iónicos como solventes de reacción.

En este contexto, la primera parte de esta tesis aborda la síntesis y la caracterización de monómeros de fórmula $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{L}]^{n+}$ (tpy = 2,2',2''-terpiridina; dcb = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina y $\text{L} = \text{Cl}^-$, CN^- , CH_3CN o H_2O) y dímeros $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{X})\text{-NC-Ru}(\text{py})_4\text{CN}]^{2+}$ (X = deeb = 4,4'-dietilester-bipiridina o dcb y py = piridina) con el objetivo de estudiar su unión sobre superficies de rutilo TiO_2 (110). Utilizando las espectroscopías fotoelectrónicas de rayos X y rayos UV se estudió el cubrimiento superficial de las moléculas adsorbidas, el modo de enlace, la geometría de adsorción y la estructura electrónica en la interfase sólido/vacío. En conjunto con la espectroscopía de absorción y la electroquímica UV-visible-NIR y los cálculos de DFT, tanto en solución como en superficies, se ha podido determinar la influencia del entorno químico de los centros metálicos sobre sus propiedades fisicoquímicas y sobre los procesos de transferencia de carga que ocurren en estos sistemas.

La segunda parte de esta tesis trata la síntesis y la caracterización de la familia de monómeros $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{X})\text{Cl}]^+$ (X = bpy = 2,2'-bipiridina o dcb) para explorar el comportamiento y las propiedades de estos complejos en los líquidos iónicos de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio. A través de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X resuelta en el ángulo se estudió el enriquecimiento y la depleción superficial en la interfase líquido/vacío de las especies en solución, así como la reactividad de los complejos disueltos. Posteriormente, se diseñaron complejos tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con propiedades anfífilas, de manera de promover y cuantificar el enriquecimiento superficial de estas moléculas en el líquido iónico de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio.

Palabras clave: polipiridinas de rutenio – superficies – dióxido de titanio – líquidos iónicos – espectroscopía fotoelectrónica de rayos X – celdas solares sensibilizadas por colorantes – catálisis homogénea

Abstract

Fundamental studies of TiO₂ and ionic liquids surfaces modified with ruthenium(II) polypyridines

Ruthenium(II) polypyridine complexes have been shown to be useful as sensitizers in oxides, especially for the injection of charge on titanium dioxide surfaces under irradiation in the visible spectrum, which makes them suitable compounds for use in solar cells. On the other hand, a wide range of transition metals, including ruthenium, have become relevant as catalysts in homogeneous phase reactions where ionic liquids are used as reaction solvents.

In this context, the first part of this thesis deals with the synthesis and characterization of $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{L}]^{n+}$ (tpy = 2,2',2''-terpyridine; dcb = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine and L = Cl^- , CN^- , CH_3CN or H_2O) monomers and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{X})\text{-NC-Ru}(\text{py})_4\text{CN}]^{2+}$ (X = deeb = 4,4'-diethylester-2,2'-bipyridine or dcb and py = pyridine) dimers, aiming to study their anchoring on rutile TiO₂ surfaces (110). Using X-ray and UV photoelectron spectroscopy, the surface coverage of the adsorbed molecules, the binding mode, the adsorption geometry and the electronic structure at the solid/vacuum interface were studied. Together with the UV-visible-NIR absorption spectroscopy and spectroelectrochemistry and DFT calculations, both in solution and on surfaces, it was possible to determine the influence of the chemical environment of the metal centers on their physicochemical properties and on the charge transfer processes that take place in these systems.

The second part of this thesis deals with the synthesis and characterization of the $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{X})\text{Cl}]^+$ (X = bpy = 2,2'-bipyridine or dcb) family of monomers to explore the behavior and properties of these complexes in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. Through angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy, the enrichment and surface depletion at the liquid/vacuum interface of the species in solution as well as the reactivity of the dissolved complexes were studied. Subsequently, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ type complexes with amphiphilic properties were designed to promote and quantify the surface enrichment of these molecules in the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium acetate ionic liquid.

Keywords: ruthenium polypyridines – surfaces – titanium dioxide – ionic liquids – X-ray photoelectron spectroscopy – dye sensitized solar cells – homogeneous catalysis

Índice

Capítulo 1. Introducción.....1

Fotoquímica de complejos de metales de transición.....	1
Celdas solares sensibilizadas por colorantes.....	2
Catálisis homogénea en líquidos iónicos.....	3
Estructura electrónica de las polipiridinas de rutenio.....	5
Transferencia electrónica en sistemas moleculares: teoría de Marcus y Marcus-Hush.....	7
Teoría de Marcus-Hush en complejos bimetalicos de valencia mixta.....	10
La superficie de rutilo TiO_2 (110)-(1x1).....	13
Ácidos carboxílicos como grupos de anclaje.....	16
Líquidos iónicos: propiedades y características generales.....	18
Antecedentes.....	19
Objetivos generales.....	19

Capítulo 2. Métodos experimentales.....22

Introducción.....	22
Ultra alto vacío.....	22
La cámara de ultra alto vacío.....	23
Espectroscopías fotoelectrónicas.....	26
Efecto fotoeléctrico.....	26
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	28
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV.....	33
Estructura fina de absorción de rayos X cercana al borde.....	34
Espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR y FT-IR.....	35
Voltametría cíclica.....	36
Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	38

Primera parte

Capítulo 3. La interfase sólido/vacío: caracterización, estructura electrónica y reactividad de monómeros de rutenio(II) en superficies de TiO₂.....40

Introducción.....	40
Materiales y métodos.....	42
Síntesis y preparación de las superficies.....	45
Resultados y discusión.....	48
Espectroscopía ¹ H-RMN, difracción de rayos X y espectroscopía FT-IR.....	48
XPS y NEXAFS.....	53
Espectroscopía de absorción UV-Vis y electroquímica en solución.....	55
Espectroscopía de absorción UV-Vis y electroquímica en films cristalinos mesoporosos de TiO ₂	57
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y UV en superficies de rutilo TiO ₂ (110).....	59
Cálculos de DFT en superficies.....	63
Estabilidad de Ru-Cl sobre TiO ₂ (110): medidas de XPS en función de la temperatura.....	67
Conclusiones.....	68
Apéndice.....	69

Capítulo 4. Espectroscopía y estructura electrónica de dímeros de rutenio(II) puenteados por cianuro: separación de carga en superficies de TiO₂ (110).....78

Introducción.....	78
Materiales y métodos.....	80
Síntesis y preparación de las superficies.....	83
Resultados y discusión.....	83
Espectroscopía ¹ H-RMN y FT-IR.....	83
Electroquímica.....	85
Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR y cálculos de DFT en solución.....	86
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en superficies de rutilo TiO ₂ (110).....	92
Cálculos de DFT en superficies.....	95
Conclusiones.....	97
Apéndice.....	98

Segunda parte

Capítulo 5. La interfase líquido/vacío: explorando el comportamiento de monómeros de rutenio(II) en la superficie de líquidos iónicos.....116

Introducción.....	116
Materiales y métodos.....	118
Síntesis y preparación de las muestras.....	119
Resultados y discusión.....	120
Líquidos iónicos puros: [C ₂ C ₁ Im]OAc y [C ₄ C ₁ Im]PF ₆	120
Solución nominal 2,5% _{mol} de [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF ₆ en [C ₄ C ₁ Im]PF ₆	123
Solución nominal 2,5% _{mol} de [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF ₆ en [C ₄ C ₁ Im]PF ₆	126
Solución nominal 2,5% _{mol} de [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF ₆ en [C ₂ C ₁ Im]OAc.....	126
Solución nominal 2,5% _{mol} de [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF ₆ en [C ₂ C ₁ Im]OAc.....	130
Conclusiones.....	133

Capítulo 6. Enriquecimiento superficial y propiedades de monómeros de rutenio(II) anfífilos en acetato de 1-etil-3-metilimidazolio..... 134

Introducción.....	134
Materiales y métodos.....	136
Síntesis y preparación de las muestras.....	137
Resultados y discusión.....	138
Espectroscopía ¹ H-RMN y XPS.....	138
ARXPS de los complejos en 1-etil-3-metilimidazolio.....	141
Conclusiones.....	148
Apéndice.....	149

Capítulo 7. Conclusiones y perspectivas.....158

Bibliografía..... 162

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se introducen algunos aspectos relevantes sobre el uso de metales de transición en el contexto de dos aplicaciones de importancia para esta tesis: las celdas solares sensibilizadas por colorantes y los catalizadores en fase homogénea en líquidos iónicos. Luego, se describen los aspectos fundamentales sobre los complejos que se estudian a lo largo de esta tesis, las polipiridinas de rutenio(II), y su adsorción sobre superficies de rutilo TiO_2 (110). A su vez, se incluye una breve descripción sobre líquidos iónicos, considerando aspectos relevantes de su estructura química, características y propiedades y su uso en dispositivos tecnológicos.

Fotoquímica de complejos de metales de transición

La década de 1970 fue el punto de partida para el estudio de la fotoquímica de complejos de metales de transición con el objetivo de utilizarlos para transformar la energía solar en energía eléctrica (celdas fotovoltaicas) o química (fotosíntesis artificial).¹ Muchos trabajos destacan los avances en la química de complejos de coordinación y sus aplicaciones en áreas de gran importancia como biología, medicina, catálisis, nanociencia, redox, materiales fotoactivos, entre otros.²⁻⁵ Esto se debe principalmente a la capacidad única de los metales de transición para permitir múltiples estados de oxidación y, consecuentemente, diversas vías de transferencia electrónica inter- e intramolecular. Las variaciones adecuadas de los ligandos auxiliares permiten la modulación de las propiedades redox y las interacciones ligando – metal, dando lugar a una gran plataforma de complejos con distintos tipos de propiedades electrónicas y fotofísicas.⁶ Así, han surgido aplicaciones en estos campos, como también en ciencia de los materiales, petroquímica y oleoquímica. Además, en la última década se le ha dado un mayor valor a los complejos de transición en su aplicación como productos farmacéuticos, antibacterianos y agentes que asisten en la captura de imágenes.⁷

En este contexto, la química de las polipiridinas de rutenio jugó un papel muy importante. En la década de 1970 muchos investigadores se interesaron en estos sistemas ya que poseen las propiedades adecuadas para funcionar como fotocatalizadores de la reacción de *water splitting* mediante la absorción de luz visible y formación de estados excitados con potenciales redox adecuados tanto para oxidar como para reducir el agua. A pesar de no haberse logrado desarrollar

sistemas eficientes, sí se logró una descripción sólida de las propiedades de estos complejos y de los mecanismos que gobiernan su reactividad.^{8,9}

Actualmente, el gran desafío en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos es reducir los costos de producción y mejorar la eficiencia de conversión utilizando distintos diseños y materiales. En las últimas décadas las investigaciones se han orientado hacia el uso de materiales semiconductores como el dióxido de titanio, el cual puede ser obtenido en procesos industriales a gran escala y no demanda altos grados de pureza como componente en celdas solares.¹⁰ El inconveniente de este material es su escaso rendimiento en la conversión de energía solar en eléctrica, ya que no absorbe luz visible sino UV. Su eficiencia es cercana al 7%, lo cual es poco menos de un tercio de lo que pueden ofrecer las celdas de silicio, aunque su fabricación podría ser mucho más económica y sencilla que éstas, siendo así más rentables. Para resolver esta problemática, las investigaciones se dirigen hacia la obtención de colorantes que actúen como sensibilizadores mejorando la respuesta del TiO_2 en un rango más amplio del espectro de radiación solar.

Celdas solares sensibilizadas por colorantes

La absorción de luz visible por parte de estos colorantes genera un estado excitado de separación de cargas (par electrón – hueco) luego del cual el electrón es inyectado en la banda de conducción del semiconductor. Las polipiridinas de rutenio poseen las propiedades adecuadas para actuar como sensibilizadores de luz visible en semiconductores de TiO_2 ya que absorben luz en una amplia gama del espectro de emisión solar y son capaces de inyectar electrones en el semiconductor con una gran eficiencia.¹¹ La idea general consiste en fotosensibilizar el dióxido de titanio mediante arreglos supramoleculares de cromóforos con posibilidad de absorber fotones en distintas regiones del espectro visible. Este sistema es la base de las celdas de Grätzel sensibilizadas por colorantes (DSSC). Éstas difieren de los dispositivos semiconductores convencionales en cuanto logran separar la función de absorción del transporte de carga. Su armado involucra un soporte transparente, generalmente de vidrio, sobre el que se deposita una capa conductora de ITO o FTO (óxido de indio dopado con estaño o flúor, respectivamente), transparente a la luz. Sobre este electrodo se deposita un óxido semiconductor mesoporoso, generalmente TiO_2 , cuyo *band gap* es de aproximadamente 3 eV. Como se mencionó previamente, la limitación en el uso de TiO_2 radica en la necesidad de usar luz ultravioleta para generar la dinámica fotocatalítica.¹² Sin embargo, dicha limitación se puede superar usando colorantes que posean una estructura electrónica adecuada, de forma tal de que se puedan poblar estados excitados por absorción de luz con la energía suficiente para que la transferencia electrónica hacia el óxido sea factible. De este modo, en 1991 se mostró por primera vez que una polipiridina de rutenio puenteada por cianuro era capaz de sensibilizar películas de TiO_2

mesoscópico de gran superficie gracias a la inyección de un electrón en el semiconductor con una velocidad nueve órdenes de magnitud más rápida que la recombinación de cargas.¹¹ La Figura 1 ilustra un esquema de la celda fotovoltaica sensibilizada.

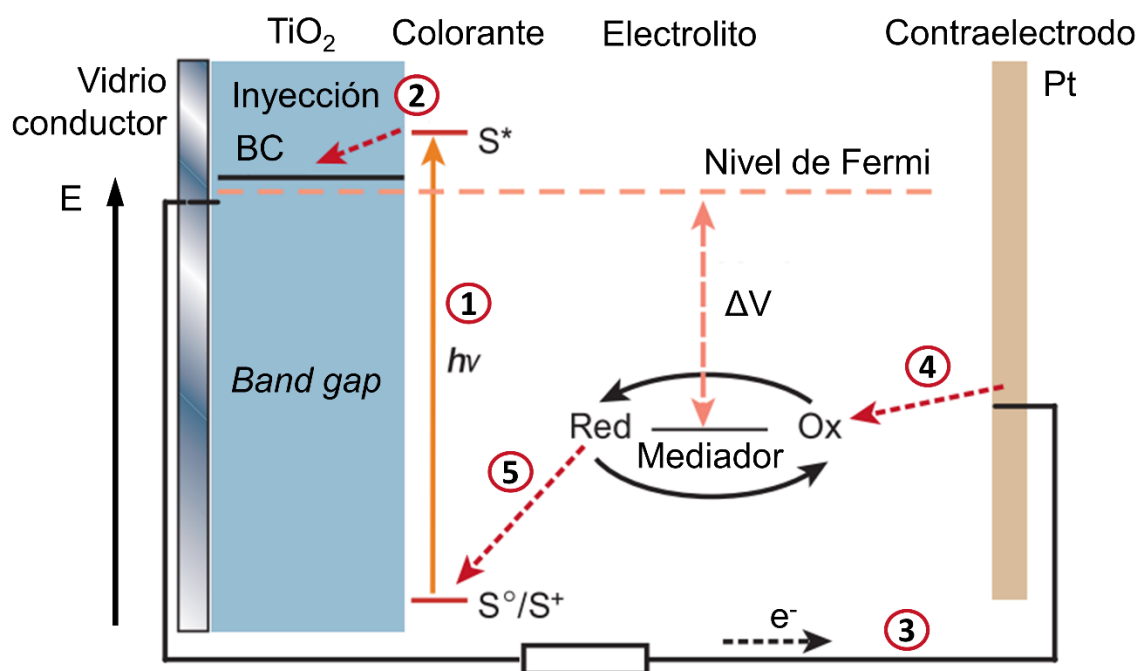


Figura 1. Esquema de una celda fotovoltaica de TiO_2 mesoporoso sensibilizada por un colorante.¹²

En un esquema típico, el sensibilizador (S) unido a la superficie de TiO_2 absorbe luz en la región visible del espectro de emisión solar y produce el estado excitado S^* (1). Desde ese estado excitado, es capaz de inyectar un electrón en la banda de conducción del TiO_2 (2). El sensibilizador oxidado (S^+) debe ser regenerado luego por transferencia electrónica con el mediador redox presente en el electrolito (generalmente se utiliza la cupla I_3^-/I^-) (5) que vuelve a reducirse en el contraelectrodo (4). Los electrones de la banda de conducción difunden en la red de TiO_2 generando una corriente eléctrica (3). Compitiendo con este proceso existen procesos de recombinación de cargas (por ejemplo, un complejo oxidado puede reducirse con el electrón excitado de otro complejo vecino en la superficie o con el electrón inyectado sobre la banda de conducción, este último proceso denominado *back electron transfer*) que disminuyen la eficiencia de conversión de luz en electricidad.

Catálisis homogénea en líquidos iónicos

En paralelo, el uso de metales de transición como catalizadores de reacciones químicas en líquidos iónicos también comenzó a tomar relevancia hacia finales de la década de 1980, sobre todo en el contexto de procesos para la transformación y fabricación a gran escala de compuestos de interés industrial en fase gaseosa. Para ese momento, la producción de acetaldehído se encontraba entre

los procesos industriales realizados mediante catálisis homogénea más utilizados, en donde se llevaba a cabo la oxidación de etileno con aire utilizando una solución acuosa de un catalizador de Pt(II) y Cu(II) sobre un soporte sólido poroso de sílica. Sin embargo, presentaba varias desventajas, incluyendo un uso ineficiente del catalizador, una difícil separación de los productos de la solución y la evaporación del agua durante el proceso, limitando la eficiencia del mismo.¹³ De esta forma, el reemplazo de la solución acuosa por una sal fundida del catalizador constituyó uno de los primeros ejemplos del uso de un líquido iónico en este tipo de sistemas, que 10 años más tarde llevaría a un fuerte desarrollo en el área, favorecida principalmente por la mejora de las propiedades de este nuevo tipo de solventes.

Más recientemente, muchos estudios se han centrado en el uso de líquidos iónicos como un medio alternativo a los solventes convencionales, expandiendo su uso hacia diversas áreas de la química, desde lubricantes y surfactantes hasta electroquímica y síntesis orgánica e inorgánica.¹⁴⁻¹⁷ De forma similar a los solventes moleculares, los líquidos iónicos son capaces de disolver diversos complejos de metales de transición, lo que los hace útiles en catálisis en fase homogénea.¹⁸ La hidrogenación de alquenos, la hidroformilación de olefinas, la alcoxycarbonilación de estireno y halogenuros de arilo, la oligomerización de olefinas, la reacción de Heck y la sustitución alílica por nucleófilos de carbono son tan solo alguno de los ejemplos de reacciones catalizadas por metales de transición en líquidos iónicos que existen actualmente.¹⁹

Dado que la reactividad del catalizador dependerá de cómo interactúe el complejo con los iones del líquido, es importante entender qué líquidos iónicos y en qué condiciones se producirá una reacción de la forma más eficiente. Dependiendo del metal utilizado, se distinguen dos casos generales para generar el líquido catalíticamente activo. Por un lado, el complejo disuelto puede ser activo por sí mismo o luego de una activación térmica (modificación de la estructura química por calentamiento). Por otro lado, una reacción química entre el líquido iónico y el precursor del catalizador pueden formar un producto catalíticamente activo *in situ*. En el primer caso, se prefieren líquidos iónicos con aniones y cationes poco coordinantes, de modo de no alterar la estructura del catalizador ni competir con el sustrato por los sitios activos donde ocurrirá la reacción.²⁰ En el segundo caso, lo más importante es entender y controlar la reacción que genera el catalizador para asegurar un uso eficiente del precursor. La activación del complejo por líquidos iónicos que actúan como ácidos de Lewis y la formación *in situ* por sustitución de ligandos con carbenos son dos de las reacciones de activación más comunes.¹⁸

Por otro lado, el carácter iónico de las interacciones intermoleculares de los líquidos iónicos les otorga en muchos casos un carácter predominantemente hidrofílico, haciéndolos inmiscibles en solventes de baja polaridad, permitiendo su uso también en catálisis bifásica.¹⁸ De esta manera, los productos de reacción pueden ser fácilmente separados por extracción de la fase líquida

catalíticamente activa utilizando un solvente inmiscible, permitiendo el reciclado del catalizador. Debido al alto costo de los complejos que suelen utilizarse en estos sistemas, la recuperación de los mismos resulta sumamente importante para que su uso en aplicaciones tecnológicas sea económicamente viable. Sin embargo, la elevada cantidad de líquido iónico que se requiere en este tipo de catálisis es una desventaja para su uso industrial. Por este motivo, las aplicaciones prácticas en catálisis homogénea se encuentran hoy en día orientadas hacia tecnologías en donde los líquidos iónicos se utilizan solamente como films delgados en superficies sólidas, reduciendo enormemente los problemas asociados al escalado de los mismos.^{21,22} Es allí donde toma especial relevancia el conocimiento sobre la estructura en la superficie del líquido, cuyas propiedades serán determinantes para el comportamiento de estos sistemas a medida que los films se vuelvan cada vez más delgados. En este contexto, los catalizadores tipo SILP (*Supported Ionic Liquid Phase*) surgen para aprovechar las ventajas de estas tecnologías. En la Figura 2 se muestra un esquema de este sistema, en donde un material sólido poroso e inerte es recubierto con una película delgada de un líquido iónico conteniendo el catalizador disuelto, los cuales han sido adaptados para su uso en reactores de flujo continuo. La elevada área superficial y el pequeño espesor de estos films permiten maximizar la eficiencia catalítica optimizando el ingreso de reactivos y la salida de productos de la fase líquida, al mismo tiempo que reducen las limitaciones asociadas a la difusión dentro de la misma.

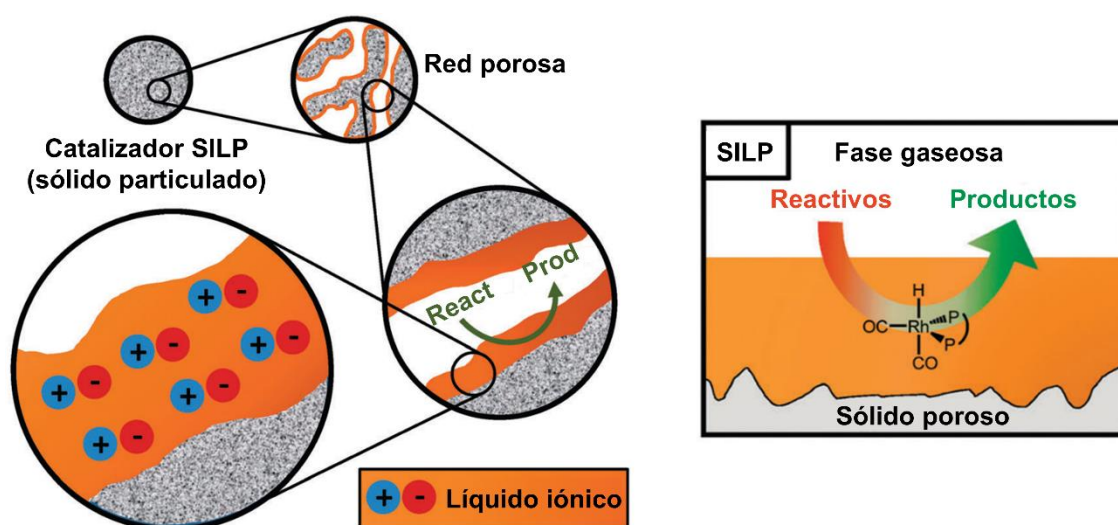


Figura 2. Descripción esquemática del catalizador para reacciones en fase homogénea tipo SILP utilizando como ejemplo un complejo de Rh.²²

Estructura electrónica de las polipiridinas de rutenio

Las polipiridinas de rutenio, en particular el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridina) y sus derivados, se encuentran entre los compuestos de coordinación más estudiados. Su interés se basa en la estabilidad frente a la descomposición térmica y fotoquímica, al igual que por su intensa

absorción en el rango visible, mediante la cual se obtiene una población eficiente de estados de transferencia de carga metal – ligando (MLCT). Este estado MLCT de separación de carga, en donde un electrón es transferido hacia la bipyridina, es relativamente estable, con tiempos de vida que varían entre los ns y los μ s.^{23,24} Esto le permite participar de procesos bimoleculares o en arreglos supramoleculares e intermoleculares de transferencia de electrones o de energía. Así, esta familia de compuestos constituye una alternativa interesante para muchas aplicaciones.

En la Figura 3a se muestra un diagrama de orbitales moleculares simplificado para un complejo octaédrico, representativo de una polipiridina de rutenio. El ordenamiento energético de estos orbitales depende tanto de la naturaleza del centro metálico y los ligandos, como del campo ligando. La promoción de un electrón desde un orbital ocupado hacia un orbital vacío resulta en una configuración excitada cuya naturaleza depende de los orbitales involucrados en dicho proceso. Las transiciones centradas en el metal (MC) ocurren desde un orbital t_{2g} del centro metálico hacia un orbital e_g . Al estar prohibidas por simetría, poseen absorptividades molares bajas.²⁵ Las transiciones centradas en el ligando (LC o intraligando, IL), de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, aparecen generalmente a energías altas ($\lambda < 300$ nm). Las transferencias de carga ligando – metal (LMCT) ocurren desde un orbital π donador ocupado hacia un orbital t_{2g} del ion central y se hacen presentes cuando el rutenio se encuentra oxidado, es decir, actuando como aceptor. Por último, las transferencias de carga metal – ligando (MLCT) involucran a un orbital t_{2g} del centro metálico y un orbital π^* del ligando más aceptor, $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$, y son propias del rutenio(II) actuando como donador.^{8,26,27} Dichas transiciones se ven reflejadas en el espectro de absorción del complejo, mostrado la Figura 3b. Para el caso particular de los complejos de rutenio(II) (d^6), los orbitales t_{2g} están totalmente ocupados por lo que la configuración del estado fundamental es de capa llena, es decir, singlete. Los estados excitados, por su parte, serán singletes o tripletes.

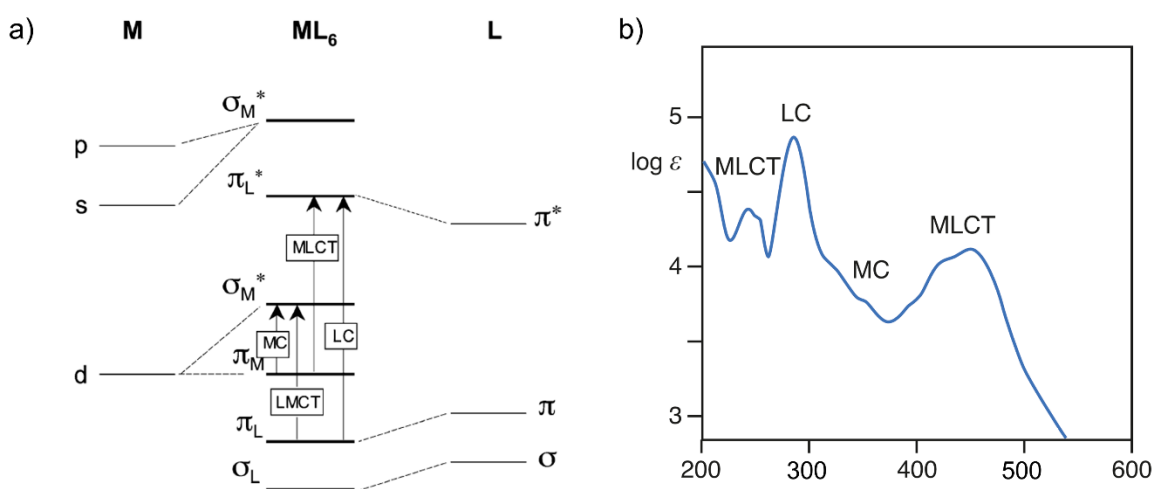


Figura 3. a) Diagrama de orbitales moleculares simplificado para un complejo octaédrico.²⁷ b) Espectro de absorción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en etanol.⁸

En la Figura 4 se esquematiza un diagrama de Jablonski para un complejo de rutenio(II) octaédrico. Para $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ el estado excitado de menor energía es el $^1\text{MLCT}$ (emisión a 600 nm, 16670 cm^{-1} o 2 eV) y ha sido muy estudiado por sus propiedades de emisión, pudiendo estar involucrado en procesos bimoleculares de transferencia de energía hacia otras moléculas.^{23,24,28} La desactivación de este estado excitado ocurre por vía radiativa (emisión de luz hacia el estado fundamental) y no radiativa (directamente hacia el estado fundamental o por población térmica de estados dd (^3MC) de baja energía, no emisores y con tiempos de vida muy cortos). Cuanto menor es la diferencia de energía entre los estados $^3\text{MLCT}$ y ^3MC , mayor resulta ser la participación de los estados dd en los procesos de desactivación, obteniendo rendimientos cuánticos bajos y tiempos de vida cortos registrados para los estados $^3\text{MLCT}$, relativo a $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. La posición relativa del estado $^3\text{MLCT}$ con respecto al estado ^3MC depende de la esfera de coordinación del centro metálico.

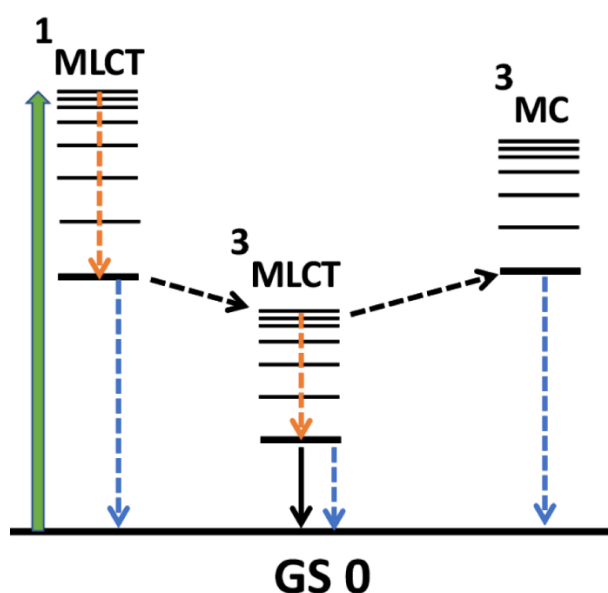


Figura 4. Diagrama de Jablonski para un complejo de rutenio(II) octaédrico.

Transferencia electrónica en sistemas moleculares: teoría de Marcus y Marcus-Hush

Aunque es generalmente cierto que los aspectos termodinámicos de una reacción no influyen en la cinética de la misma, éste no es el caso para las reacciones de transferencia electrónica. La teoría de Marcus explica con principios físico-químicos por qué este tipo de reacciones son una excepción a la regla.^{29,30}

De acuerdo con la teoría de Marcus para un proceso de transferencia electrónica de esfera externa, la energía potencial de reactivos y productos puede describirse con parábolas similares en un gráfico de coordenadas de reacción (Figura 5a) y la constante de velocidad puede escribirse como:

$$k_{ET} = \nu_n \kappa \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T} \right) \quad (1)$$

donde ν_n es el producto de las frecuencias de vibraciones específicas a lo largo de la coordenada de reacción, κ es el coeficiente de transmisión electrónica, k_B es la constante de Boltzmann y ΔG^* es la energía libre de activación. Este último término puede ser expresado por la relación cuadrática de Marcus:

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} \quad (2)$$

donde ΔG^0 es la variación de energía libre estándar de reacción y λ es la energía de reorganización nuclear correspondiente a la energía del par D-A (donor-aceptor) cuando el solvente se encuentra en la configuración que minimiza la energía de D^+-A^- , es decir, después de la transferencia electrónica (Figura 5a).

La ecuación 1 predice que para una serie de reacciones homogéneas (reacciones con los mismos valores de λ y κ), un gráfico de $\ln(k_{ET})$ vs ΔG^0 resulta en una curva con forma de campana (Figura 5b) que incluye: a) una región “normal” para reacciones endergónicas ($\Delta G^0 > 0$) y exergónicas ($\Delta G^0 < 0$), para las cuales la reacción se hace más rápida mientras más espontáneo sea el proceso; b) un máximo cuando $\lambda = -\Delta G^0$; y c) una región invertida para reacciones fuertemente exergónicas en las que la velocidad decrece a pesar de verse favorecida termodinámicamente la reacción.

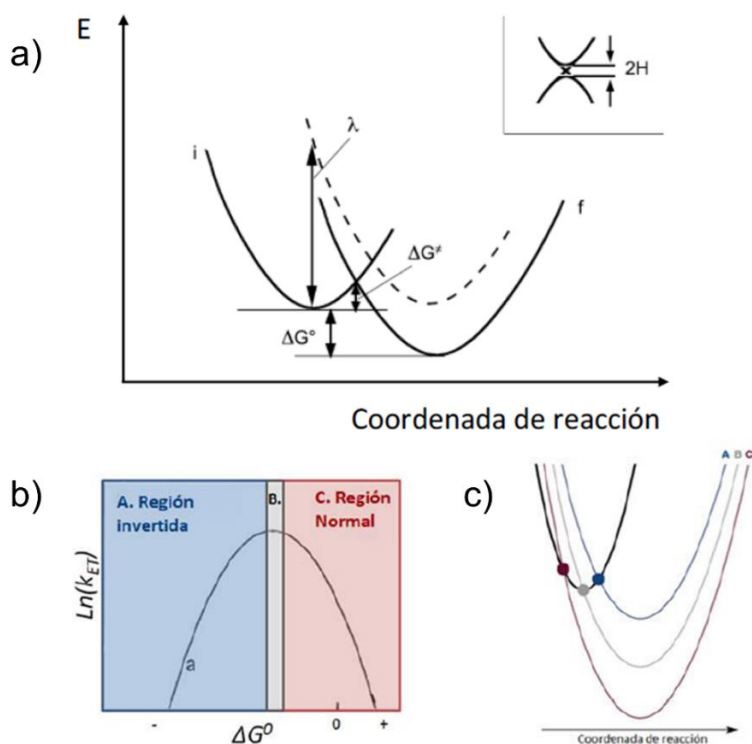


Figura 5. a) Curvas de energía libre para una reacción de transferencia electrónica. i y f indican los estados inicial y final del sistema. La curva punteada indica el estado final para $\Delta G^0 = 0$. b) Dependencia de la velocidad de transferencia electrónica con la energía libre estándar. c) Diagrama de superficies de energía potencial para los tres regímenes cinéticos posibles: A) región normal, B) reacciones no activadas y C) región invertida.

Más tarde, Hush extiende el modelo de Marcus y posibilita el estudio de transferencia de electrones de esfera interna.^{31,32} En este caso, la energía de reorganización λ puede ser expresada como la suma de dos contribuciones independientes: la energía de reorganización interna (λ_i) que tiene en cuenta la reorganización de los ángulos y las distancias de enlace de los reactivos; y la energía de reorganización externa (λ_o) que tiene en cuenta la reorganización del solvente alrededor del par de reacción:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (3)$$

El coeficiente de transmisión electrónica κ está relacionado con la probabilidad de cruce en la región de intersección (Figura 5a) y puede ser expresado según:

$$\kappa = \frac{2[1 - \exp(-v_e/2v_n)]}{2 - \exp(-v_e/2v_n)} \quad (4)$$

donde

$$v_e = \frac{2H_{ab}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda RT} \right)^{1/2} \quad (5)$$

y H_{ab} es el factor de acoplamiento electrónico entre los estados donador (a) y aceptor (b). Se pueden distinguir dos tipos de reacciones de transferencia electrónica dependiendo de la magnitud de dicho factor (Figura 6). Si H_{ab} es grande, $v_e \gg v_n$, $\kappa = 1$ y

$$k_{ET} = v_n \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{RT} \right) \quad (\text{límite adiabático}) \quad (6)$$

el movimiento de los núcleos está acoplado vibrónicamente al movimiento electrónico y es el que determina el factor de frecuencia de traspaso de la barrera térmica. La transferencia ocurre apenas se alcanza la intersección y el sistema permanece todo el tiempo en la superficie de menor energía. Si H_{ab} es pequeño, $v_e \ll v_n$, $\kappa = v_e/v_n$ y

$$k_{el} = v_e \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad (\text{límite no adiabático}) \quad (7)$$

la transferencia se da como un evento ocasional y puede utilizarse la teoría clásica de Marcus para estudiar el fenómeno. Los núcleos no se mueven durante la transferencia electrónica y se requiere un salto entre estados para que ocurra el proceso.

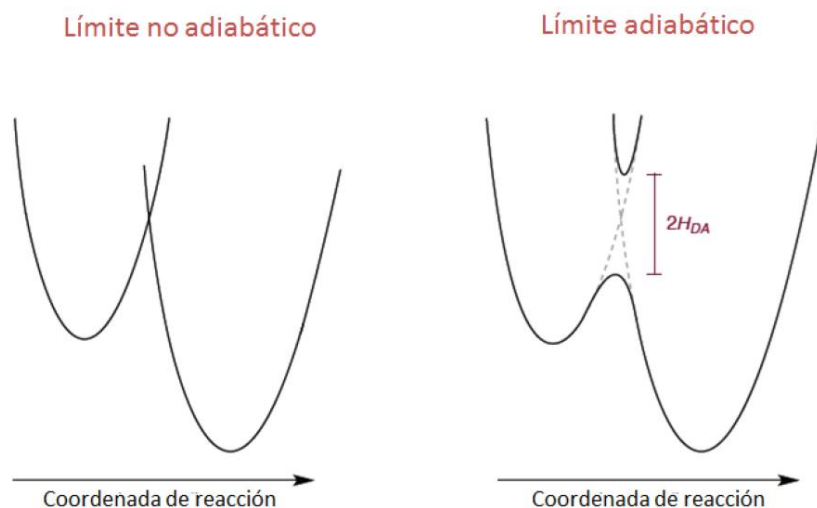


Figura 6. Transferencia de electrones no adiabática (izquierda) y adiabática (derecha).

Bajo la última condición, κ es proporcional a H_{ab}^2 . El valor de H_{ab} depende del solapamiento entre las funciones de onda electrónicas de los grupos aceptores y donores y decrece exponencialmente cuando aumenta la distancia entre ellos.

Los procesos de transferencia de electrones son comunes y muy estudiados en compuestos de valencia mixta (compuestos conteniendo centros redox en distintos estados de oxidación).^{33,34} Las polipiridinas de rutenio con más de un centro metálico pueden pensarse como compuestos de valencia mixta, tanto en su estado fundamental como en su estado excitado. El interés en este tipo de compuestos radica en la posibilidad de caracterizar barreras de activación de los procesos de transferencia de carga intramoleculares mediante el estudio de sus características espectrales.

Teoría de Marcus-Hush en complejos bimetálicos de valencia mixta

La literatura existente acerca de complejos puenteados por cianuro muestra que estos sistemas pueden acoplar de forma eficiente distintos centros metálicos, llegando incluso a alcanzar sistemas deslocalizados.³⁵⁻³⁷ También se ha observado que el puente cianuro es capaz de promover la transferencia de energía hacia un fragmento distante.³⁸ Los complejos bimetálicos $[Ru^{II}-Ru^{II}]$ de configuración electrónica $d\pi^6-d\pi^6$ puenteados por cianuro presentan las mismas transiciones MLCT, MC y LC que el monómero $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, aunque la asignación de señales puede volverse más compleja debido a transferencias MLCT remotas (rMLCT), originando una configuración electrónica tipo $[Ru^{II}(L^-)-Ru^{III}]$ en la cual el electrón y el hueco se alojan respectivamente en un ligando y un orbital $d\pi$ asociados a distintos fragmentos de la molécula.^{39,40}

Adicionalmente, la oxidación de estos complejos genera una especie de valencia mixta de carga que corresponde a la configuración $[Ru^{II}-Ru^{III}]$ en el caso en el que no haya acoplamiento y $[Ru^{II 1/2}Ru^{II 1/2}]$ en el caso de acoplamiento muy fuerte, en donde el hueco se encuentra deslocalizado entre ambos centros.³³ En este caso, la evidencia espectroscópica más relevante de transferencia

electrónica está dada por una banda en la región del infrarrojo cercano (NIR) llamada banda de transferencia de carga de intervalencia (IVCT), originada a partir de la transferencia de carga entre los centros metálicos, cuya forma, intensidad y energía pueden relacionarse con parámetros fisicoquímicos asociados a los procesos de transferencia de electrones y acoplamiento entre ambos fragmentos.^{33,34,36,41}

De acuerdo a la magnitud del solapamiento de las funciones de onda del par donador-aceptor (magnitud del acoplamiento H_{ab}), Robin y Day propusieron una clasificación para los compuestos de valencia mixta en sistemas no interactuantes (Clase I), sistemas localizados (Clase II) y sistemas deslocalizados (Clase III).⁴² En los complejos de Clase I (Figura 7a) no hay acoplamiento entre centros metálicos ($H_{ab} = 0$), ya sea porque están muy alejados entre sí o porque la interacción está prohibida por spin. Las propiedades del sistema son la suma de las propiedades de cada fragmento por separado y las transiciones IVCT no son posibles. Los sistemas de Clase II presentan acoplamiento débil a moderado y exhiben bandas de transferencia de carga debido a transiciones verticales entre estados adiabáticos. Las propiedades del sistema difieren levemente de las propiedades de cada fragmento por separado (Figura 7b). Dentro de este régimen, las bandas IVCT son típicamente débiles ($\epsilon_{\max} \leq 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), anchas ($\Delta\nu_{1/2} \geq 2000 \text{ cm}^{-1}$) y dependientes del solvente. En los complejos de Clase III (Figura 7c) la carga está totalmente deslocalizada y, aunque habitualmente se sigue hablando de transiciones IVCT y complejo de valencia mixta, las transiciones ya no involucran transferencias de carga netas y el sistema está mejor definido como uno de valencia promediada. Las transiciones observadas son típicamente intensas ($\epsilon_{\max} \geq 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), angostas ($\Delta\nu_{1/2} \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$) y sus propiedades son independientes del solvente. De esta manera, la energía de la banda IVCT en este último caso es una medida directa del valor de H_{ab} ya que $H_{ab} = \nu_{\max}/2$.^{33,43} Algunos reportes de la década de 1990 muestran sistemas con un comportamiento intermedio entre localizado y deslocalizado, ubicándolos en una nueva Clase II-III.⁴⁴ En estos sistemas la barrera de activación es muy baja y la velocidad de transferencia del electrón supera la de relajación del solvente. Aun así, conservan propiedades de sistemas localizados, detectables mediante espectroscopía vibracional.

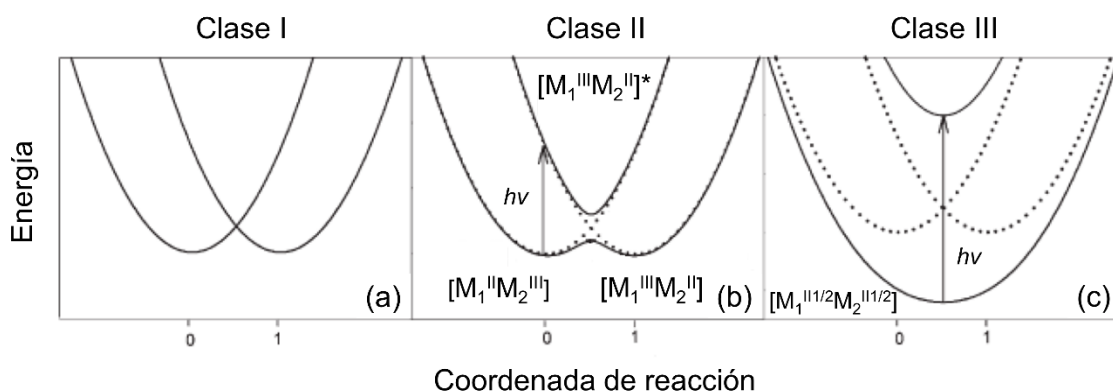


Figura 7. Representación de parábolas en el contexto de la clasificación de Robin y Day.

Una complicación que debe ser tomada en cuenta en el análisis de bandas IVCT es la posible existencia de múltiples transiciones. Este hecho deriva de los efectos de la asimetría del campo ligando y del acoplamiento spin-órbita que provocan que los orbitales t_{2g} del metal se desdoblen en tres niveles $d\pi$ (dobletes de Kramer) que son combinaciones lineales de los orbitales atómicos d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} .⁴⁴ Así, es posible distinguir dos transiciones de naturaleza intraconfiguracional (IC) en la región NIR-IR (Figura 8). Estas transiciones, que en principio están prohibidas por Laporte y por spin, se observan como bandas angostas ($\Delta\nu_{1/2} \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$) e independientes del solvente.

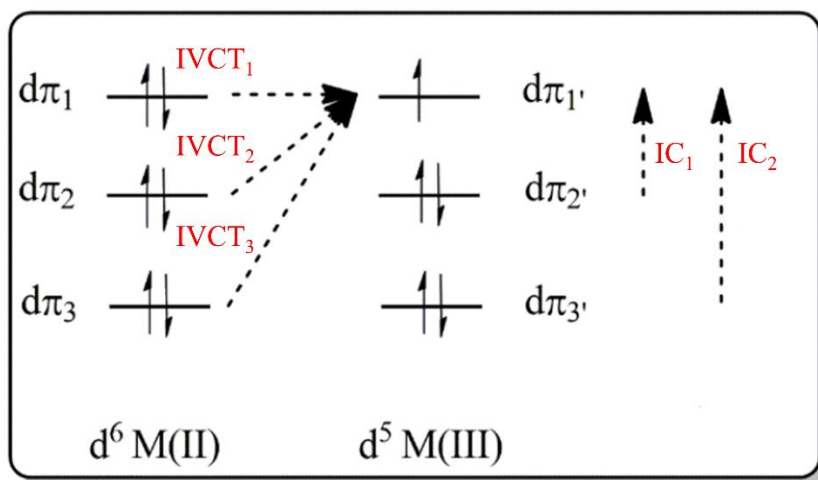


Figura 8. Esquema de las transiciones IVCT e IC en un complejo bimetalico de valencia mixta $[M^{II}M^{III}]$.

Además de las transiciones IC, también pueden observarse tres transiciones de naturaleza IVCT debido a la transferencia de carga fotoinducida desde los orbitales del metal en estado de oxidación (II) hacia el hueco en el centro de estado de oxidación (III) (Figura 8). En los complejos de iones metálicos de la tercera serie de transición, por ejemplo el osmio, que posee una constante de acoplamiento spin-órbita elevada ($\xi \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) en comparación con el rutenio o el hierro, es posible distinguir fácilmente estas cinco bandas en la región NIR-IR. Para el caso del rutenio, la

resolución de las bandas es más complicada debido a la menor constante de acoplamiento spin-órbita ($\xi \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$), acompañado de un menor desdoblamiento entre los dobletes de Kramer. Son pocos los ejemplos reportados en los que se pueden distinguir experimentalmente más de una transición de transferencia de carga IVCT.^{33,34,36,37} Sumado a esto, es preciso tener en cuenta que de las tres transiciones IVCT que se muestran en la Figura 8, la única que posee naturaleza neta de transferencia de carga es la IVCT₁. Las restantes resultan de las diferentes combinaciones posibles de la IVCT₁ con las ICs.^{34,44-47}

La superficie de rutilo TiO₂ (110)-(1x1)

El dióxido de titanio es un óxido semiconductor que cristaliza principalmente con tres estructuras cristalinas diferentes: rutilo, anatasa y brookita. Si bien tanto la anatasa como el rutilo tienen propiedades que los vuelven óptimos como materiales para sus distintas aplicaciones, la mayor parte de los estudios teóricos y experimentales en bibliografía han sido sobre rutilo debido a la facilidad con la que pueden prepararse estas superficies en comparación con las de anatasa.

En la Figura 9a se presenta la estructura cristalina del rutilo, constituida por una red tetragonal con parámetros de celda $a = b = 4,584 \text{ Å}$ y $c = 2,953 \text{ Å}$ y ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, conteniendo átomos de Ti⁴⁺ de coordinación 6 y átomos de O²⁻ de coordinación 3.⁴⁸ Cada titanio se enlaza con sus 6 oxígenos vecinos para formar una estructura octaédrica ligeramente distorsionada. Allí se presentan dos enlaces Ti-O apicales de $1,983 \text{ Å}$ y cuatro enlaces ecuatoriales de $1,946 \text{ Å}$. De todas las caras cristalinas del rutilo, la cara (110) es la más estable (sombreada en gris en la Figura 9a). A lo largo de este plano se alternan filas de átomos de Ti de coordinación 6 con filas de átomos de Ti de coordinación 5 debido al enlace faltante en la dirección perpendicular a la superficie. Asimismo, hay dos tipos de átomos de oxígeno: los que se encuentran en el plano de la superficie poseen coordinación 3 como los del *bulk*, mientras que los átomos de oxígeno puente que se encuentran por encima del plano de la superficie tienen coordinación 2 y esta insaturación los hace térmicamente lábiles (Figura 9b).

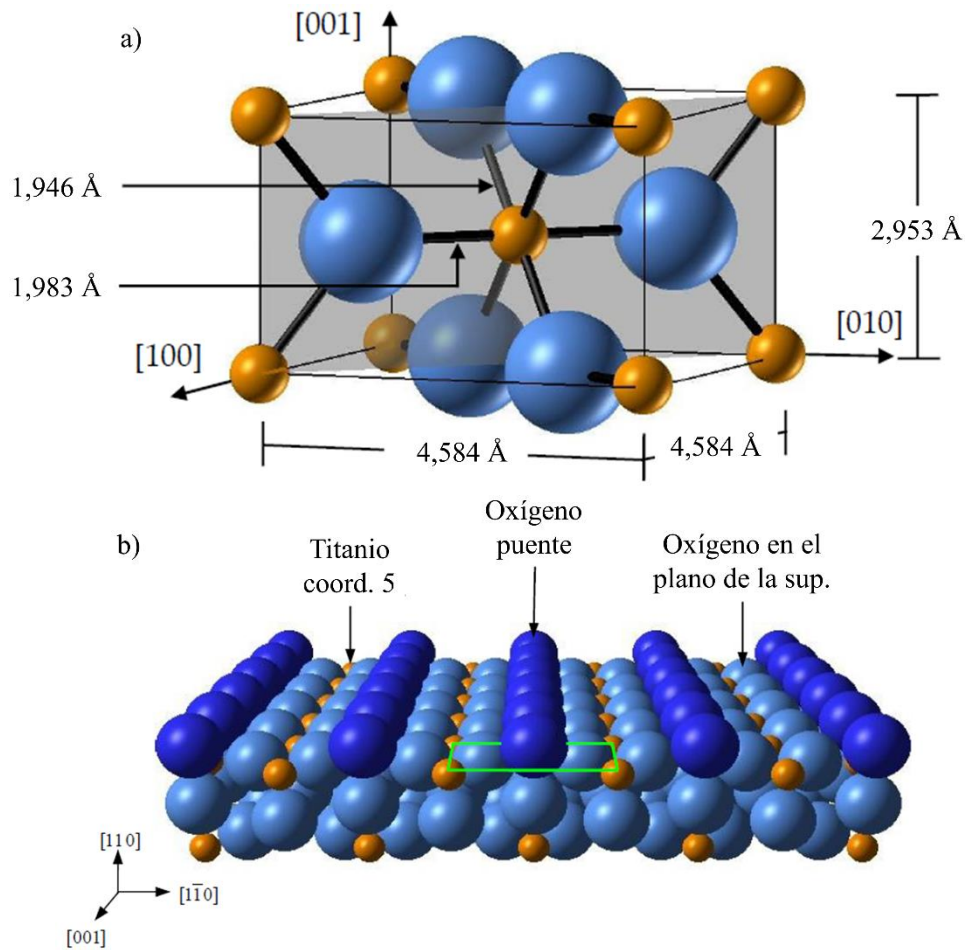


Figura 9. a) Estructura de la celda unidad de rutilo TiO_2 con el plano (110) sombreado en gris y b) modelo de la superficie (110) con la celda superficial (1×1) marcada con un rectángulo verde. Los átomos de titanio se muestran en dorado, mientras que los átomos de oxígeno se muestran en celeste y azul.

Los cristales de TiO_2 presentan valores elevados de resistividad (típicamente del orden de $2000 \Omega \cdot \text{cm}$) lo cual los vuelve poco conductores. Es por esta razón que antes de ser utilizados en los experimentos los cristales deben ser reducidos, generando vacancias de oxígeno por calentamiento, resultando en un semiconductor tipo n de mayor conductividad. Los cristales nuevos poseen un color amarillo claro. Al someterlos a unos 15 ciclos de *sputtering* con Ar^+ (5×10^{-7} mbar, 3000 eV, 30 min) y *annealing* (600°C , 30 min), su color va cambiando hasta llegar a un azul claro (Figura 10). Luego, entre cada experimento los cristales se limpian de esta misma forma, requiriéndose entre dos y tres ciclos para obtener una superficie atómicamente limpia.



Figura 10. De izquierda a derecha: monocristal de rutilo TiO_2 (110) nuevo y luego de ser sometido a ciclos de *sputtering* – *annealing* hasta alcanzar finalmente su color azul claro característico.⁴⁹

En la Figura 11 se presenta el espectro XPS de la superficie limpia de TiO_2 (110). Allí se observan sólo las señales correspondientes al titanio y al oxígeno, además de una pequeña señal alrededor de 242 eV correspondiente a iones de Ar^+ que se incrustan en la superficie durante el *sputtering*. El recuadro de la figura muestra el espectro XPS correspondiente a la región Ti 2p. En el mismo se observa el doblete esperado con una relación aproximada de 1:2. La señal correspondiente al Ti $2p_{3/2}$ presenta una señal principal en 459,2 eV con un hombro a menores energías de enlace que puede asignarse al estado de oxidación +3 del titanio debido a la generación de vacancias de oxígeno al calentar el cristal.

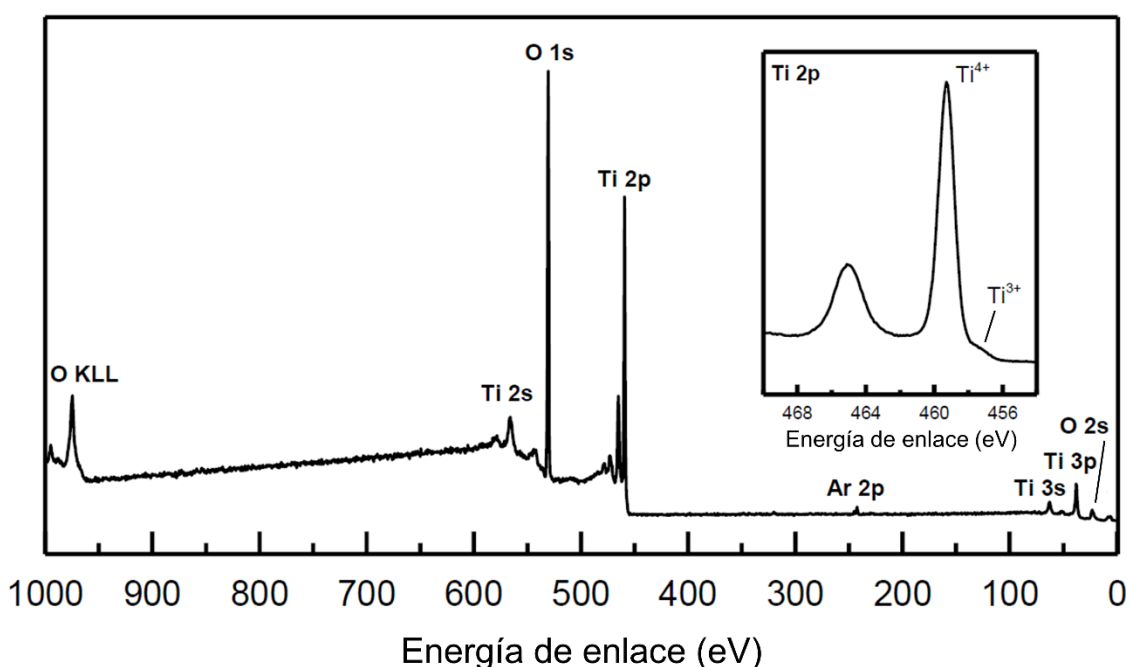


Figura 11. Espectro XPS de la superficie de rutilo TiO_2 (110). En el recuadro se muestra la región de Ti 2p.⁴⁹

En el espectro UPS (Figura 12) se observa una banda ancha entre 3 eV y 9 eV correspondiente a la banda del O 2p. Además, en la región del *band gap*, 0,9 eV debajo del nivel de Fermi aparece un estado debido a la presencia de Ti^{3+} ($3d^1$) en la superficie (originado por las vacancias de

átomos de oxígeno puente) y a iones Ti^{3+} que ocupan sitios intersticiales en la región cercana a la superficie.^{50,51} A partir del ancho del espectro es posible calcular la función trabajo (ϕ) para esta superficie ($h\nu = 21,2$ eV, por ende, $\phi = 4,2$ eV), de acuerdo con los valores reportados en bibliografía para muestras tratadas de la misma forma.⁵²

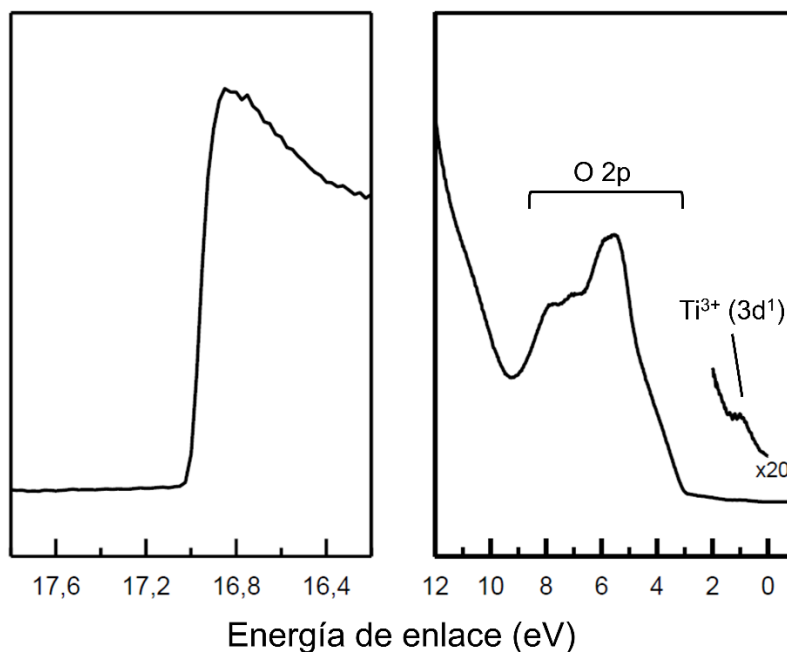


Figura 12. Espectro UPS de la superficie de rutilo TiO_2 (110). A la izquierda se muestra la región de corte de electrones secundarios (*cutoff*) y a la derecha la región del *band gap*, con la señal proveniente de los estados de Ti^{3+} aumentada $\times 20$.⁴⁹

Ácidos carboxílicos como grupos de anclaje

La elección de las superficies de rutilo TiO_2 (110) como modelo de estudio se debe fundamentalmente a su reactividad química, permitiendo su funcionalización con una gran variedad de compuestos. La interacción de esta superficie con distintas especies, tanto orgánicas e inorgánicas, ha sido extensamente explorada, incluyendo una cantidad significativa de estudios sobre la adsorción de ácidos carboxílicos como grupos de anclaje.^{48,51} En el ejemplo más sencillo, la adsorción de ácido fórmico da lugar a su disociación en formiato y protones.⁵³⁻⁵⁶ Esto produce una capa de formiato unido covalentemente a través de sus dos átomos de oxígeno a dos átomos de titanio de coordinación 5, ubicando al plano de la molécula de forma paralela a las filas de oxígeno puente y compensando el enlace faltante en cada uno de los átomos de Ti. A su vez, los protones se unen a los átomos de oxígeno puente formando oxidrilos en la superficie, como se muestra en la Figura 13a. Otras moléculas orgánicas de mayor tamaño conteniendo ácidos carboxílicos también se han explorado, mostrando mecanismos de adsorción similares al ácido fórmico.⁵⁷⁻⁵⁹ Por ejemplo, reportes utilizando ácido benzoico como adsorbato han sido útiles para estudiar la orientación del anillo aromático de los aniones benzoato adsorbidos. Éstos han

concluido que, en condiciones de saturación de la superficie, las interacciones adsorbato-adsorbato llevan a una disposición con los anillos vecinos orientados a 90° de forma alternada, ubicados de forma paralela y perpendicular a los átomos de oxígeno puente, como se muestra en la Figura 13b. Por otro lado, experimentos de XPS y NEXAFS utilizando ácido nicotínico (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) como adsorbato muestran que la molécula se une a la superficie con todos los carboxilatos desprotonados, observándose una ligera torsión entre los planos de los anillos aromáticos adsorbidos y una inclinación cercana a los 45° respecto a la superficie de TiO_2 (110).^{60,61} Esto muestra que, al funcionalizar las moléculas con estos grupos de anclaje, éstas pueden unirse de forma covalente a la superficie. El número y la posición de estos grupos, así como su posición en la molécula, tienen una gran influencia en la geometría de adsorción sobre la superficie.

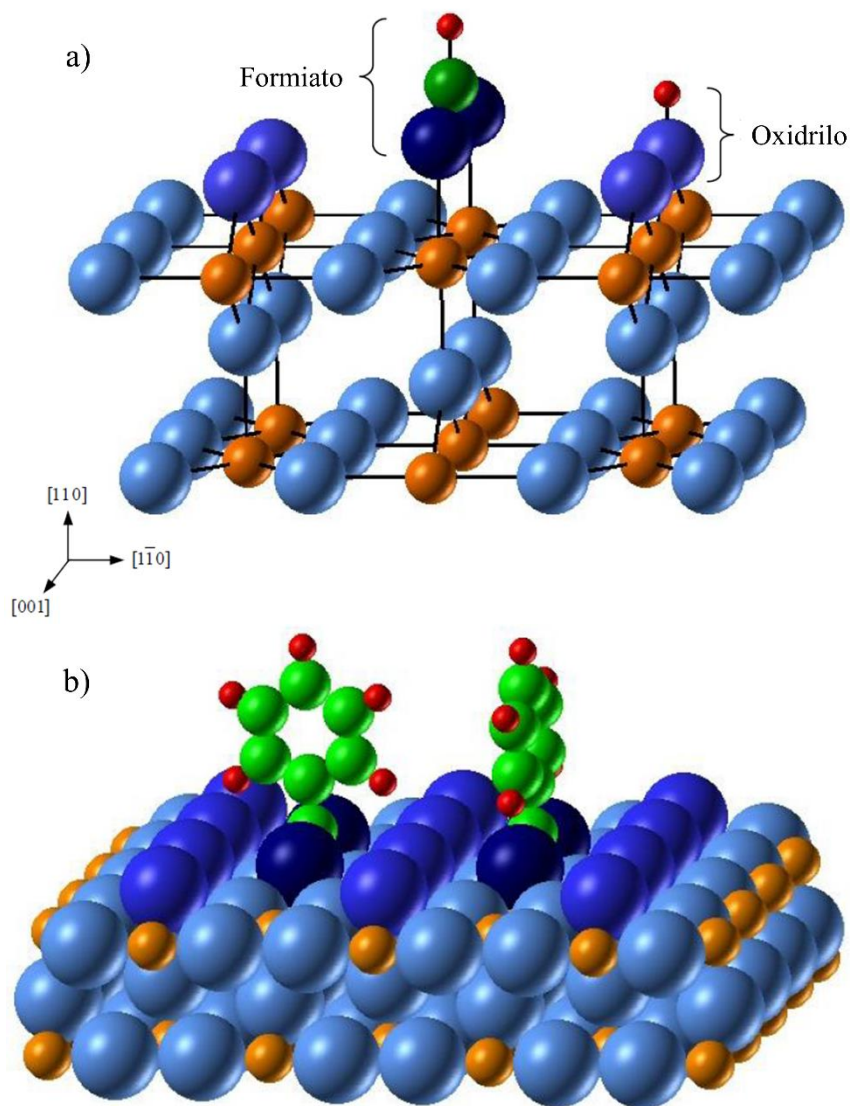


Figura 13. Estructura de la superficie de rutilo TiO_2 (110) funcionalizada con a) ácido fórmico y b) ácido benzoico. Los átomos de titanio, oxígeno, carbono e hidrógeno se muestran en dorado, celeste/azul, verde y rojo, respectivamente.

Líquidos iónicos: propiedades y características generales

Los líquidos iónicos son líquidos que están compuestos únicamente por cationes y aniones. Aunque las sales fundidas podrían entrar en esta categoría, éstas funden a altas temperaturas y son usualmente altamente viscosas y corrosivas. En contraste, los líquidos iónicos poseen temperaturas de fusión por debajo de los 100 °C. Muchos de ellos son líquidos a temperatura ambiente, lo cual simplifica su uso y manejo en el laboratorio, haciéndolos atractivos como solventes de uso cotidiano. Poseen además una elevada estabilidad térmica, que llega hasta los 300 – 400 °C en algunos casos, presiones de vapor extremadamente bajas a temperatura ambiente, lo que los vuelve no volátiles, y una elevada conductividad eléctrica.⁶² La lista de líquidos iónicos existentes crece día a día. Generalmente, están constituidos por cationes orgánicos voluminosos asimétricos de amonio o fosfonio cuaternario o anillos aromáticos y heteroaromáticos con baja simetría, interacciones intermoleculares débiles y bajas densidades de carga.^{19,63} Por otro lado, los aniones son mayormente inorgánicos. Los ejemplos incluyen hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, halogenuros, tetracloroaluminato, sulfato y sulfonato, entre otros. Varios de estos ejemplos se presentan en la Figura 14. Dado que los sustituyentes presentes, tanto en los cationes como en los aniones, se pueden variar de forma independiente para incluir tanto cadenas alquílicas de distintas longitudes como anillos aromáticos o fragmentos cíclicos funcionalizados, la variabilidad estructural de los líquidos iónicos es muy elevada. Consecuentemente, es posible modificar muchas de sus características, incluyendo el punto de fusión, la densidad, la viscosidad, la estabilidad térmica, la tensión superficial, la capacidad calorífica, la miscibilidad en agua y otros solventes, el carácter ácido – base, la toxicidad, el precio, etc. Por otro lado, la obtención puede ser relativamente sencilla, lo que permite prepararlos a partir de reactivos usualmente presentes en los laboratorios de síntesis o adquirirlos comercialmente. De esta forma, la versatilidad que les otorga su amplio rango de propiedades los ha puesto en un lugar de gran importancia en los trabajos sobre catalizadores tipo SILP. En especial, su baja presión de vapor ha generado un gran interés para su estudio en condiciones de vacío, especialmente en área de las espectroscopías fotoelectrónicas, siendo uno de los pocos sistemas líquidos que poseen las características adecuadas para este tipo de mediciones.

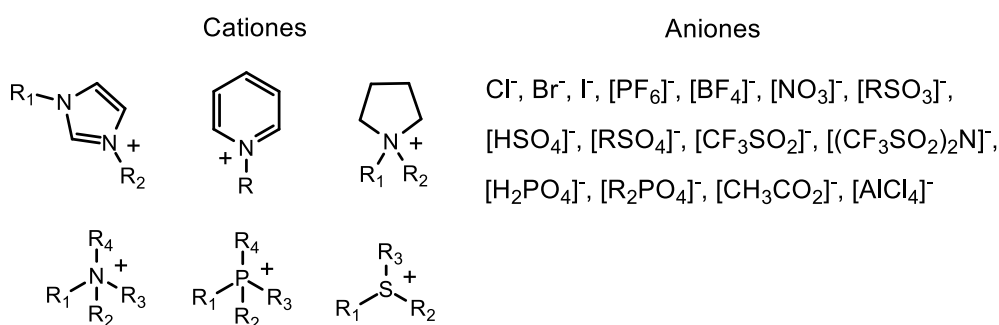


Figura 14. Cationes y aniones típicamente usados en líquidos iónicos.

Antecedentes

Durante los últimos 20 años el grupo del Prof. Baraldo se ha dedicado a investigar diversas familias de complejos de metales de transición, incluyendo numerosos ejemplos de polipiridinas de rutenio, con el objetivo de entender cuáles son los factores que determinan sus propiedades fotoquímicas. Se han explorado monómeros, así como dímeros y oligómeros pequeños, estudiando el impacto de su estructura electrónica y el acoplamiento entre sus centros metálicos sobre sus propiedades.^{36–40,64–66} En este camino se ha encontrado que, para sistemas de valencia mixta donde la esfera de coordinación de ambos metales es elegida de modo que los potenciales redox de ambos fragmentos sea similares, la estructura y la espectroscopía indican un acoplamiento significativo entre ambos metales, pudiéndose alcanzar sistemas con un alto grado de deslocalización de la carga.^{33,41} En el contexto de las celdas sensibilizadas por colorantes, estudiar estos sistemas resulta fundamental para entender cómo mejorar la eficiencia de la inyección electrónica, ya que es el complejo de valencia mixta lo que se obtiene como producto de este proceso, previo al paso de regeneración en donde el mediador redox transfiere la carga necesaria para restituir al sensibilizador a su estado inicial (ver Figura 1).

Por otra parte, el grupo del Prof. Williams ha trabajado durante más de 20 años en el estudio de superficies cristalinas, tanto de metales como óxidos, participando en el desarrollo de nuevos métodos para la deposición de moléculas sobre las mismas y la determinación de los factores que impactan sobre la orientación, la estructura electrónica y la reactividad de una gran variedad de adsorbatos en estas superficies.^{67–80} En especial, el grupo ha contribuido más recientemente en el estudio de porfirinas sobre superficies de rutilo TiO_2 (110),^{81–85} ampliando los conocimientos respecto a la adsorción y reactividad ya conocidas para este tipo de superficies y otros óxidos como los de magnesio y cobalto.^{86–98} De esta forma, la experiencia adquirida en el trabajo con dióxido de titanio ha permitido comenzar con el estudio de polipiridinas de rutenio sobre estas superficies, cuyos primeros avances se presentan en esta tesis doctoral. A su vez, la asidua colaboración que el Prof. Williams ha mantenido con el grupo del Prof. Steinrück de la Universidad de Erlangen-Nürnberg durante los últimos 10 años le ha abierto la puerta al grupo para explorar el mundo de los líquidos iónicos. Así, los conocimientos adquiridos en química organometálica, fisicoquímica de superficies y líquidos iónicos provenientes de estos tres grupos ha permitido extender el trabajo de esta tesis hacia el estudio sobre la estructura y el comportamiento de polipiridinas de rutenio en superficies de líquidos iónicos.

Objetivos generales

Esta tesis estudia las propiedades, la estructura electrónica y el modo de adsorción de complejos de monómeros y dímeros de polipiridinas de rutenio(II) en la interfase sólido/vacío de superficies de rutilo TiO_2 (110) mediante la técnica de XPS, introduciendo modificaciones en la estructura

molecular de los mismos y estudiando su impacto en el contexto de las celdas solares sensibilizadas por colorantes. En la segunda parte de este trabajo, se estudian las propiedades, el comportamiento y la estructura de monómeros de rutenio(II) en la interfase líquido/vacío de líquidos iónicos basados en imidazolio mediante la técnica de XPS resuelto en el ángulo (ARXPS), junto con un análisis cuantitativo de la composición en la región más superficial de estos sistemas, en el marco de las aplicaciones de catálisis en fase homogénea tipo SILP.

En el capítulo 2 se describen las técnicas instrumentales que se utilizaron durante el desarrollo de esta tesis, haciendo énfasis en los principios básicos de su funcionamiento y en la información que puede obtenerse a partir de las mismas.

El capítulo 3 estudia la familia de monómeros $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{L}]^{n+}$ ($\text{tpy} = 2,2',2''$ -terpiridina, $\text{dcb} = 4,4'$ -dicarboxi-2,2'-bpy y $\text{L} = \text{Cl}^-$, CN^- , CH_3CN o H_2O), conteniendo ácidos carboxílicos como grupos de anclaje y ligandos con diferente carácter donador o aceptor de densidad de carga. La caracterización abarca desde la síntesis y las propiedades espectroscópicas en solución hasta los estudios sobre films de TiO_2 mesoporoso y las espectroscopías fotoelectrónicas en monocristales de rutilo TiO_2 (110), junto con las simulaciones mediante cálculos de DFT de estos sistemas.

En el capítulo 4 se estudia la espectroelectroquímica oxidativa del dímero *trans*- $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{deeb})-\mu\text{NC-Ru}(\text{py})_4\text{CN}]^{2+}$ ($\text{py} = \text{piridina}$ y $\text{deeb} = 4,4'$ -dietilester-2,2'-bpy), cuya asimetría viene dada por la esfera de coordinación alrededor de ambos centros metálicos, lo que conlleva una valencia mixta localizada a deslocalizada (Clase II-III) para la especie oxidada por un electrón. Además, en este capítulo se discuten las medidas de XPS en la interfase sólido/vacío del complejo adsorbido sobre rutilo TiO_2 (110), lo que constituye el primer ejemplo de un dímero de rutenio puenteado por cianuro sobre una superficie de dióxido de titanio estudiado mediante esta técnica.

El capítulo 5 explora el comportamiento y las propiedades de los monómeros $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{X})\text{Cl}]^+$ ($\text{X} = \text{bpy}$ o dcb) en los líquidos iónicos de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio mediante ARXPS. La caracterización de la interfase líquido/vacío de los líquidos iónicos puros y de tres soluciones de los complejos permitió estudiar los efectos de enriquecimiento superficial y la reactividad de los complejos en solución. Además, permitió realizar un análisis cuantitativo de la composición química en la región más superficial de cada uno de ellos.

Finalmente, la experiencia obtenida de los sistemas del capítulo 5 permitió diseñar nuevos complejos para el enriquecimiento superficial en líquidos iónicos. De esta forma, en el capítulo 6 se estudia el comportamiento, las propiedades y el enriquecimiento superficial de los monómeros $[\text{Ru}(4,4'\text{-dicarboxilato-bpy})_2(\text{L})]^{2-}$ ($\text{L} = 4,4'\text{-dimetil-bpy}$, $4,4'\text{-dinonil-bpy}$, $4,4'\text{-dietoxi-bpy}$ o $4,4'\text{-diterbutil-bpy}$) y $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{-dinonil-bpy})]^{2+}$ en acetato de 1-etil-3-metilimidazolio,

sintetizados de modo tal que su estructura molecular favorezca su segregación en la interfase líquido/vacío.

Capítulo 2

Métodos experimentales

Introducción

En este capítulo se describen las técnicas instrumentales que se utilizaron a lo largo de esta tesis, detallando los principios básicos de su funcionamiento y la información obtenida a partir de las mismas. Algunos detalles de medidas propias sobre algunos experimentos se describirán en sus respectivos capítulos de resultados. De esta manera, aquí se presenta el arreglo experimental del grupo de Química de Superficies del INQUIMAE (FCEN – UBA), en donde se realizaron las espectroscopías fotoelectrónicas de los capítulos 3 y 4, y el Sistema Analizador Dual para Análisis de Superficies (DASSA) de la cátedra de Química Física II de la Universidad de Erlangen-Nürnberg (FAU), en donde se realizaron las espectroscopías fotoelectrónicas de los capítulos 5 y 6. Además, se incluyen algunos detalles sobre otras técnicas utilizadas a lo largo de esta tesis, como la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), las espectroscopías de absorción UV-Vis-NIR-IR, la voltametría cíclica y la estructura fina de absorción de rayos X cercana al borde (NEXAFS).

Ultra alto vacío

Las espectroscopías fotoelectrónicas de rayos X y rayos UV (XPS y UPS) y la espectroscopía de absorción NEXAFS suelen llevarse a cabo en condiciones de ultra alto vacío (UHV), principalmente por dos razones. La primera es que los bajos valores para el camino libre medio del electrón en el aire significan que éste sufriría múltiples choques inelásticos antes de llegar al analizador (en el caso de XPS y UPS) perdiendo en estos choques la información que contiene. La segunda viene dada por la necesidad de evitar la contaminación de las muestras. Algunos componentes del aire, como por ejemplo moléculas de agua, oxígeno o dióxido de carbono, pueden adsorberse física o químicamente sobre la superficie de una muestra al chocar con ésta. En condiciones de presión atmosférica normal, el tiempo de formación de una monocapa de contaminantes sobre superficies reactivas es del orden de nanosegundos. Sin embargo, si la presión se reduce al orden de 10^{-10} mbar, la probabilidad de choque de estas partículas con la superficie se reduce considerablemente, aumentando el tiempo de formación de una monocapa al orden de horas, lo que permite la preparación y medición de las muestras sin efectos significativos de contaminación. Para alcanzar condiciones de UHV se necesitan cámaras especiales con un

sistema de bombas de vacío adecuado. En el caso de la espectroscopía NEXAFS, la necesidad de realizar la medición en UHV existe sólo en el caso de que se utilice como modo de detección el conteo directo de electrones, en cualquiera de sus variantes. De todas maneras, tanto NEXAFS como XPS pueden realizarse en presiones cercanas a la presión atmosférica (típicamente presiones menores a 30 mbar para XPS) ya que se han desarrollado distintos métodos para solucionar el inconveniente del bajo camino libre medio de los electrones en presiones mayores a las de alto vacío y energías en el rango de las decenas o cientos de eV. Todos estos métodos se basan en capturar los electrones a distancias comparables con el camino libre medio del electrón y a un sistema de bombeo diferencial a través de secciones separadas por pequeñas aberturas. El caso particular de las espectroscopías NEXAFS y XPS en presiones cercanas a la presión ambiente escapa al alcance de esta tesis y para un mayor conocimiento de su historia, características y aplicaciones pueden consultarse otros trabajos de la bibliografía.^{99,100}

La cámara de ultra alto vacío

La cámara de UHV del grupo de Química de Superficies del INQUIMAE está compuesta por dos subcámaras: la cámara de análisis y la precámara (Figura 1). En la cámara de análisis se realizan todas las medidas de XPS y UPS y se preparan las superficies limpias. La presión base de esta cámara ($< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar) se alcanza mediante una bomba turbomolecular y una bomba iónica que contiene a su vez una bomba de sublimación de titanio. Esta cámara está equipada con una pistola de iones Ar^+ que se utiliza para la limpieza de las muestras, una lámpara de descarga como fuente de rayos UV (He I y He II), una fuente de rayos X dual de Mg y Al, una segunda fuente de rayos X dual de Al y Ag, un monocromador para la fuente de Al y Ag, un espectrómetro de masas, un analizador de electrones hemiesférico de 150 mm de radio, un detector de nueve canales y un manipulador con espacio para cinco muestras que permite la traslación de las mismas en las direcciones x, y, z y su rotación polar. La cámara de análisis se conecta mediante una válvula de compuerta con la precámara que tiene una presión base del orden de 10^{-8} mbar, mantenida con una bomba turbomolecular. La precámara a su vez está dividida en dos por otra válvula de compuerta. La primera parte, en la cual se encuentra conectada la bomba turbomolecular, puede ventearse rápidamente con nitrógeno y posee una compuerta que la conecta con el ambiente del laboratorio. De esta manera, esta parte de la precámara puede ventearse para insertar muestras desde el exterior y alcanzar nuevamente condiciones de vacío en el lapso de un par de horas, sin necesidad de ventear la cámara entera.

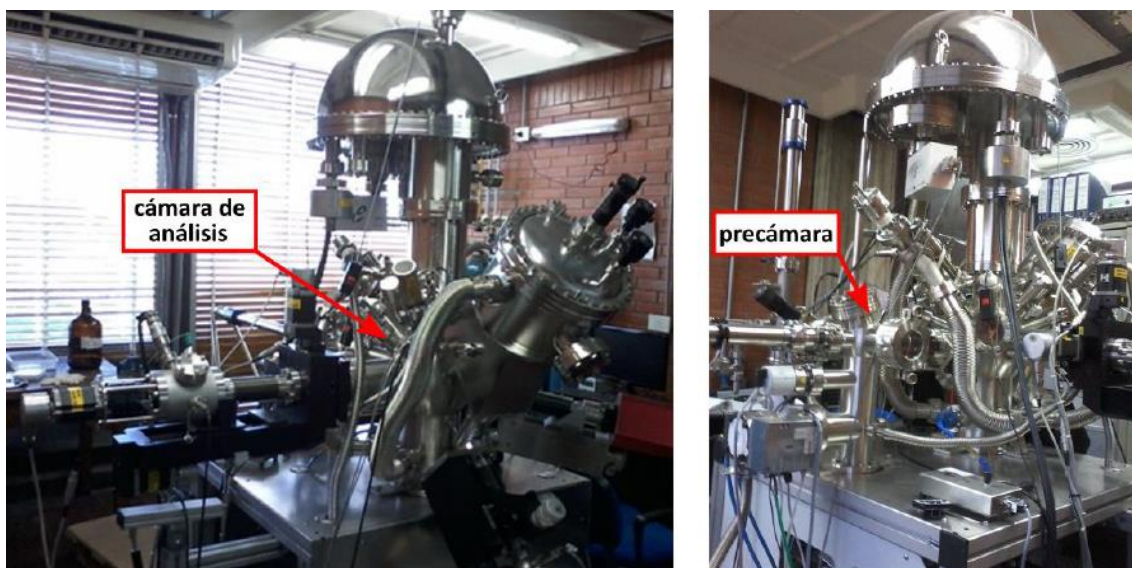


Figura 1. Cámara de UHV del INQUIMAE vista desde dos perspectivas distintas.⁴⁹

La segunda sección de la precámara está conectada mediante una válvula aguja a una línea de argón y mediante una válvula de compuerta a una celda líquida. La celda líquida es un tubo cilíndrico hueco de teflón que posee dos ventanas laterales con una base a rosca que puede sustraerse para colocar en ella la solución que se pondrá en contacto con la superficie a estudiar (Figura 2). En esta sección de la precámara también hay conectada una evaporadora (celda Knudsen) que permite depositar moléculas sobre los sustratos por evaporación térmica.

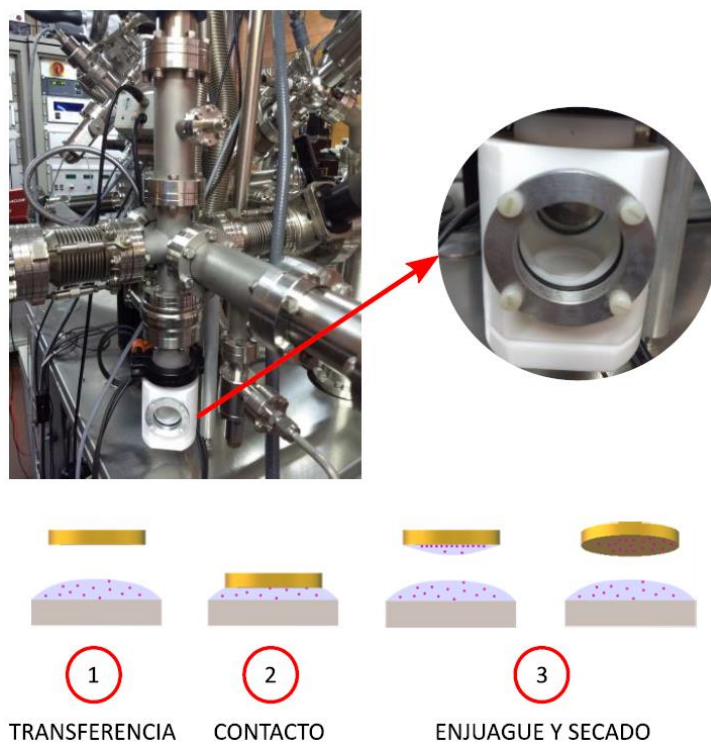


Figura 2. Arriba: Celda líquida de la cámara de ultra alto vacío. Abajo: pasos del proceso de contacto de la solución con la superficie a estudiar.⁴⁹

Esta cámara de ultra alto vacío posee cuatro manipuladores: uno en la cámara de análisis (descrito en la sección anterior), un manipulador que permite trasladar las muestras de la cámara de análisis a la precámara, un tercer manipulador que permite trasladar las muestras entre las dos secciones de la precámara y un último manipulador que permite mover la muestra verticalmente en la segunda sección de la precámara para poder posicionar la muestra en la celda líquida. Esto permite preparar una superficie en la cámara de análisis y luego transferirla a la sección de la precámara donde se encuentra la celda líquida manteniendo las condiciones de UHV. Luego esta sección se ventea con argón y la muestra se pone en contacto con la solución deseada en atmósfera de argón, evitando de este modo el contacto de la muestra con el ambiente. Una vez cumplido el tiempo de contacto, la muestra se retira de la solución, se enjuaga con el solvente adecuado y se seca en corriente de argón. Finalmente, se retira la muestra de la celda líquida, la válvula que conecta la precámara con la celda líquida se cierra y se vuelve a hacer vacío.

Por otro lado, la cámara de UHV del sistema DASSA de la cátedra de Química Física II de la Universidad de Erlangen-Nürnberg (FAU) posee un funcionamiento similar al de la cámara del INQUIMAE, con un arreglo de bombas iónicas y turbomoleculares que permiten medir XPS a presiones por debajo de los 10^{-10} mbar.¹⁰¹ Sin embargo, su disposición espacial es algo más compleja, dado que está constituida por dos precámaras y una caja seca, además de la cámara de análisis (Figura 3). Esta cámara posee 4 fuentes de excitación: una fuente de rayos X de Al K α con un sistema óptico que permite monocromatizar la luz y enfocarla en la muestra, una segunda fuente de rayos X dual de Al K α y Mg K α y una fuente de rayos UV (He I y He II), junto con un espectrómetro de masas, una pistola de Ar⁺ para realizar *sputtering* de las muestras y una pistola de electrones. Como característica distintiva, este sistema posee dos analizadores hemiesféricos de electrones de 124 mm de radio, cada uno con un detector de 128 canales, ubicados de modo que permiten medir XPS a un ángulo de 0° y 80° respecto a la normal de la superficie de la muestra de forma simultánea, sin necesidad de rotarla. De este modo, se reducen los efectos asociados a la exposición a los rayos X, como la degradación de la muestra, y los tiempos de medición. Por otro lado, esta cámara de ultra alto vacío posee tres manipuladores: uno que permite trasladar las muestras entre la cámara de análisis y la primera precámara, sobre el cual se realizan las medidas, un segundo manipulador que permite trasladar las muestras entre las dos precámaras y un tercer manipulador que permite mover la muestra entre la segunda precámara y la caja seca. Esto permite ingresar las muestras desde la caja seca bajo una atmósfera inerte (N₂) para, una vez transferida hacia la segunda precámara, cerrar la compuerta que las conecta y hacer vacío, inicialmente con una bomba de aceite y luego con una bomba turbomolecular. Una vez alcanzados los 10^{-7} mbar la muestra se puede transferir hacia la primera precámara, la cual contiene un *garage* que permite almacenar 4 muestras simultáneamente. A su vez, el manipulador que une la primera precámara con la cámara de análisis posee dos posiciones para ubicar porta muestras, lo que

permite trabajar con 6 muestras al mismo tiempo dentro de la cámara de UHV. La Figura 3 ilustra el arreglo experimental del sistema DASSA, incluyendo algunos de los porta muestras de tantalito conteniendo soluciones hechas con líquidos iónicos. Aunque este sistema es compatible con varias medidas en UHV, está diseñado especialmente para la medición de XPS resuelto en el ángulo de muestras líquidas no volátiles, tales como los líquidos iónicos, lo que permite estudiar su composición en la región más cercana a la interfase líquido/vacío y en la región más cercana al seno del líquido.

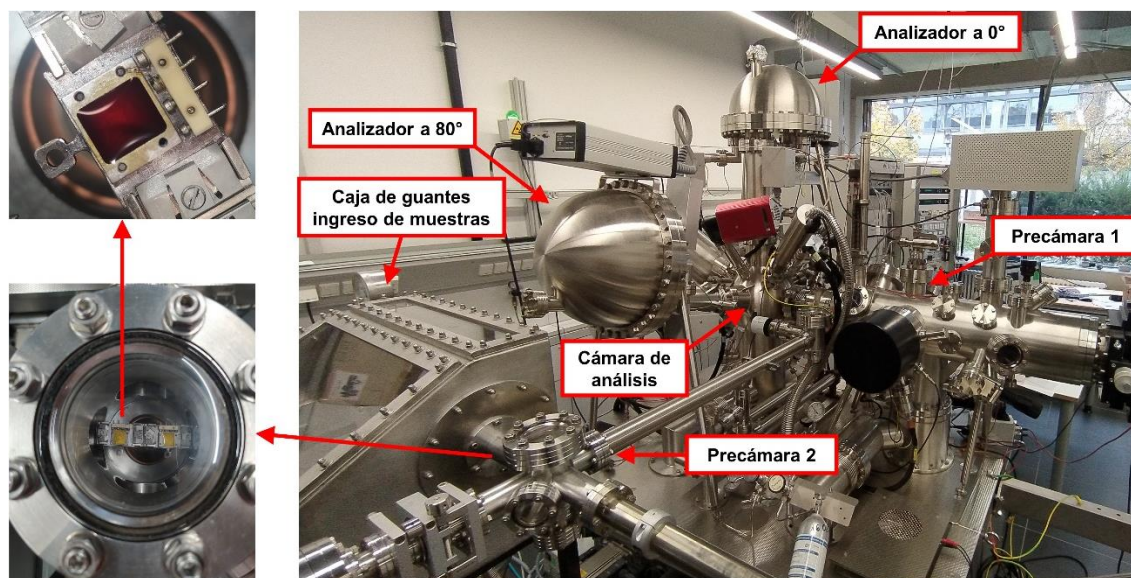


Figura 3. Cámara de UHV del sistema DASSA de la cátedra de Química Física II de la Universidad de Erlangen-Nürnberg (FAU).

Espectroscopías fotoelectrónicas

Cuando la radiación electromagnética incide sobre un material pueden tener lugar distintos procesos. Los fotones pueden atravesar la muestra sin ningún tipo de interacción con los átomos que la constituyen o pueden interactuar con ellos de diferentes formas. Los procesos que pueden tener lugar son la dispersión de Rayleigh, la dispersión Compton, el efecto fotoeléctrico, la producción de pares (electrón-positrón) y la fotodesintegración. Cuál de estos procesos es dominante depende de varios factores, siendo de fundamental importancia la energía de la luz incidente. Para valores de energía menores a 2 keV, el proceso predominante es el efecto fotoeléctrico. El efecto fotoeléctrico y la consecuente fotoemisión de electrones son la base para las espectroscopías fotoelectrónicas de rayos X y rayos UV.

Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico consiste en la fotoemisión de electrones cuando un haz de fotones incide sobre un material. En este proceso un fotón colisiona con un electrón del material transfiriéndole toda su energía; si esta energía es suficiente, el electrón es eyectado con una energía cinética (E_k)

igual a la energía del fotón incidente menos la energía necesaria para vencer la barrera de potencial de la superficie y escapar del material:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

En esta ecuación, E_b es la diferencia de energía entre el estado final (N-1 electrones) y el estado inicial (N electrones) y está referida al nivel de Fermi del material, $h\nu$ es la energía de los fotones y ϕ es la función trabajo de la superficie. Estos electrones son colectados por un analizador de electrones que mide su energía cinética y contados por un detector, dando como resultado un espectro (gráfico de cuentas por segundo en función de la energía de enlace E_b). Estos electrones pueden ser eyectados de niveles internos del átomo o de niveles de valencia dando lugar a dos técnicas similares, ambas basadas en la determinación de la energía de enlace, pero que difieren en el *setup* experimental: XPS y UPS (Figura 4).

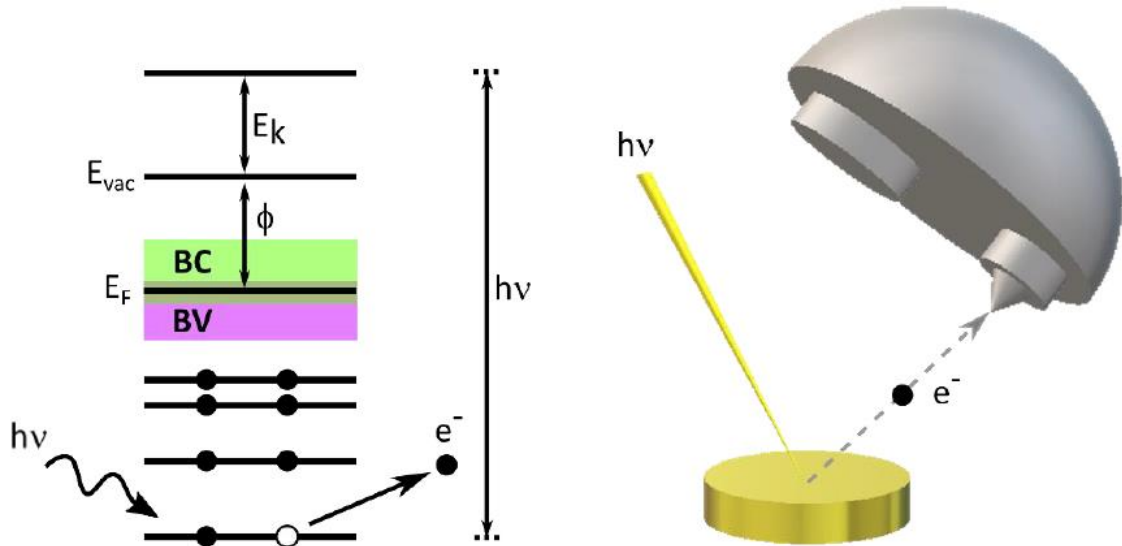


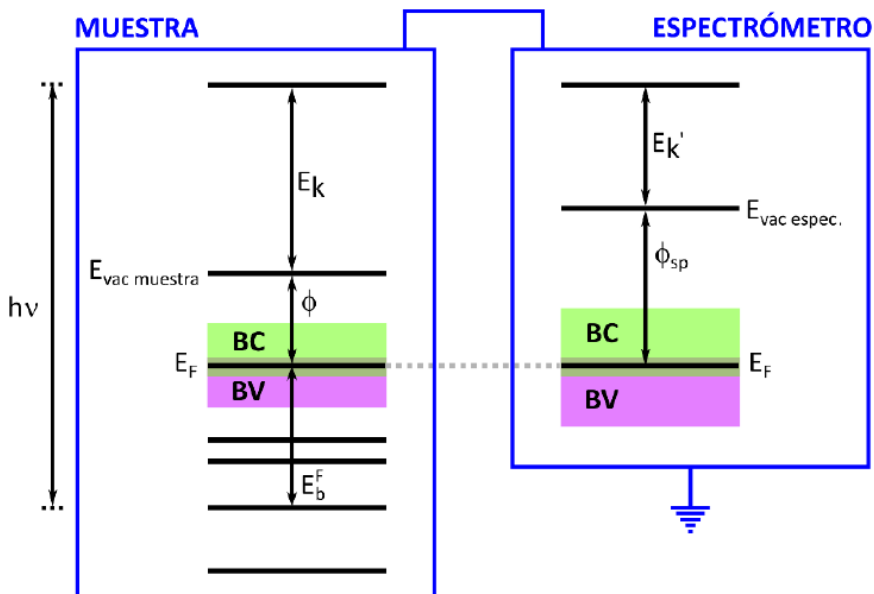
Figura 4. Izquierda: diagrama de niveles de energía para una muestra conductora en el que se esquematiza el proceso de fotoemisión desde un nivel interno. Derecha: un haz de fotones incide sobre una muestra y los fotoelectrones emitidos son colectados por un analizador de electrones.

Por otro lado, dado que la muestra y el espectrómetro se encuentran en contacto eléctrico, sus niveles de Fermi se encuentran igualados. De este modo, se genera una diferencia de potencial dada por $\phi_{sp} - \phi$, donde ϕ_{sp} es la función trabajo del espectrómetro, por lo que el electrón fotoemitido entra al analizador con una energía cinética E_k' distinta de la energía cinética con la cual es eyectado de la muestra:

$$E_k' = E_k - (\phi_{sp} - \phi)$$

De esta forma, combinando las ecuaciones 1 y 2 se obtiene que

$$E_b = h\nu - E_k' - \phi_{sp}$$



correspondientes a la fotoemisión de electrones de niveles internos del átomo y picos correspondientes a la emisión de electrones Auger.

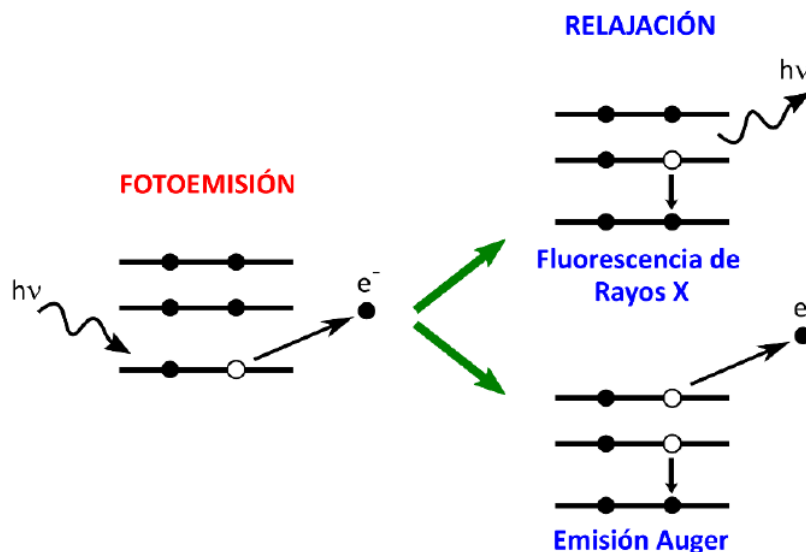


Figura 6. Procesos típicamente observados luego de la fotoemisión de un electrón en XPS.

Para nombrar a los picos principales en XPS se utiliza la notación atómica: nl_j , con n el número cuántico principal, l el momento angular y j el momento angular total del orbital del cual fue eyectado el electrón ($j = l + s$, donde s es el momento de espín del electrón). Cuando un fotoelectrón es eyectado de un orbital tipo s , para el cual el momento angular vale cero, se observa un único pico en el espectro y se nota nl . Sin embargo, cuando el fotoelectrón proviene de un orbital p , d o f puede observarse un único pico o un doblete. Si la capa estaba llena en el estado inicial, al perder un electrón el espín total será $1/2$. Dado que el momento angular del orbital es distinto de cero ($l = 1$ para orbitales p , $l = 2$ para orbitales d y $l = 3$ para orbitales f), la interacción entre el momento de espín del electrón y el momento angular del orbital (acoplamiento espín-órbita), da lugar a dos estados finales que difieren en energía y degeneración, por lo que en principio se observaría un doblete en el espectro XPS. La relación de áreas de estos dos picos viene dada por la degeneración de cada uno de los estados, que a su vez es igual a $2j+1$. Por ejemplo, para un fotoelectrón emitido desde un orbital p con su capa llena, la degeneración del estado con $j = 1/2$ será 2, mientras que para $j = 3/2$ será 4. Por lo tanto, la relación de intensidades de las señales será 4 a 2 (2:1) (Tabla 1). La separación en energía de estos dos picos (*splitting*) depende fuertemente del número atómico (Z), siendo mayor para elementos con mayor Z , y del número cuántico principal n , siendo menor cuanto mayor sea el valor de n . Es por este motivo que el doblete en el espectro podrá observarse sólo en los casos en que haya un buen compromiso entre el *splitting* y la resolución del equipo. Los picos Auger, sobre los cuales no se discute en esta tesis, se nombran siguiendo la nomenclatura tradicional para rayos X.

Orbital atómico	Momento angular total (j)	Relación de áreas
<i>s</i>	1/2	-
<i>p</i>	1/2 , 3/2	1 : 2
<i>d</i>	3/2 , 5/2	2 : 3
<i>f</i>	5/2 , 7/2	3 : 4

Tabla 1. Desdoblamiento de señales y degeneración de estados durante el proceso de fotoemisión.

La elevada sensibilidad superficial es otra de las características distintivas de las espectroscopías fotoelectrónicas. Cuando un fotoelectrón es emitido desde una determinada distancia de la superficie de un material hacia el vacío pueden suceder dos cosas: el electrón puede escapar del material conservando su energía o puede sufrir procesos inelásticos en su camino, perdiendo su energía cinética total o parcialmente. Los electrones que no sufren procesos inelásticos (llamados electrones primarios) contribuirán entonces a los picos principales en el espectro, mientras que todos los electrones que pierdan parcialmente energía en el camino (llamados electrones secundarios) contribuirán a un *background*, que crece conforme el valor de E_k disminuye. La probabilidad de que un fotoelectrón viaje una distancia z sin sufrir dispersión inelástica viene dada por

$$Q = e^{-z/\lambda \cos \theta}$$

En esta ecuación, λ es el camino libre medio inelástico del electrón en el material por el cual viaja. Por lo tanto, el 95 % de los electrones primarios son fotoemitidos desde una distancia igual a $3\lambda \cos \theta$, donde θ es el ángulo de detección con respecto a la normal a la superficie. Como se observa en la Figura 7, el camino libre medio depende débilmente del material, pero fuertemente de la energía cinética del electrón. Para los valores de E_k que se utilizan en la técnica XPS, los valores de λ se encuentran generalmente comprendidos en el rango de 0,5 a 5,0 nm, con lo cual solo los fotoelectrones provenientes de las últimas capas atómicas de la muestra lograrán escapar del material y contribuir a la señal, lo que explica por qué la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de análisis superficial (en este punto vale la pena recordar que los rayos X blandos tienen una penetración en el material del orden de los μm).

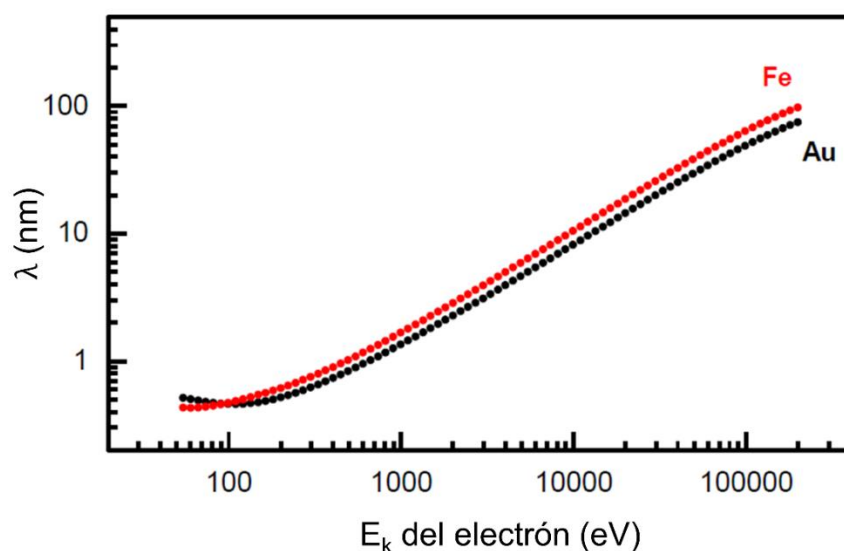


Figura 7. Camino libre medio inelástico del electrón en función de su energía cinética en superficies de oro y hierro.¹⁰³

Como se ha mencionado anteriormente, la energía de enlace (E_b) es la diferencia de energía entre el estado final que contiene el hueco y el estado inicial, de modo que la posición de un pico en un espectro XPS depende de la energía de ambos estados. Suponiendo que los orbitales del ion son iguales a los de la molécula neutra, es decir, que el sistema no se relaja durante el proceso de fotoemisión, entonces la energía de enlace será igual a menos la energía del orbital en el que se encontraba el electrón fotoemitido (teorema de Koopmans):¹⁰⁴

$$E_b = -\varepsilon_k$$

De este modo, la energía de enlace depende de los números cuánticos n y l y del número atómico Z . Pero la energía de enlace también puede verse afectada por el entorno químico del átomo ionizado debido a cambios en su carga y/o en su potencial electrostático. Al desplazamiento en la posición de un pico debido a diferencias en los entornos químicos se lo conoce como corrimiento químico. Por ejemplo, suelen moverse a mayores energías de enlace a medida que aumenta el estado de oxidación de un dado elemento. Considerando que una vez que se genera un hueco el sistema se relaja para disminuir su energía total, la energía de enlace del electrón se verá afectada y a la expresión anterior se le agregará un término asociado a este proceso:

$$E_b = -\varepsilon_k - E_{relax}$$

Esta relajación puede darse dentro del átomo o fuera del mismo debido al apantallamiento del entorno. Otros efectos de estado final son el ya mencionado acoplamiento espín-órbita y los satélites tipo *shake-up* y *shake-off*. Éstos tienen su origen en la excitación de electrones de valencia a estados de mayor energía (*shake-up*) o fuera del átomo (*shake-off*) a costa de la pérdida de energía cinética del fotoelectrón, lo cual da como resultado señales secundarias a mayor E_b

(menor E_k) que la señal principal o picos asimétricos en el caso de que la señal se encuentre solapada con esta última (colas a mayores energías de unión).

La intensidad de una señal con origen en un fotoelectrón con energía cinética E_k excitado desde un orbital χ para un sólido homogéneo viene dada por

$$I(E_k, \chi) = J(h\nu) \cdot N_i \cdot \sigma_i(h\nu, \theta, \chi) \cdot \lambda(E_k) \cdot \cos \theta \cdot T(E_k, E_p)$$

En esta ecuación, J es el flujo de rayos X que incide sobre la muestra, N_i es la densidad de átomos de la especie i , σ_i es la sección eficaz de fotoionización, θ es el ángulo de detección respecto a la normal a la superficie, T es la función de transmisión del analizador y E_p es la energía de paso (*pass energy*) elegida en la medición. En el caso de las cámaras de ultra alto vacío utilizadas en esta tesis, el monocromador está montado en un ángulo de $54,7^\circ$ respecto al analizador, y para esta configuración experimental σ no depende del término angular θ . Por otro lado, los términos σ , λ y T pueden agruparse en lo que se conoce como el factor de sensibilidad relativa (s):

$$I(E_k, \chi) = J(h\nu) \cdot N_i \cdot s_i(h\nu, \chi, E_k, E_p) \cdot \cos \theta$$

Si el flujo de rayos X se mantiene constante durante la medida entonces puede utilizarse el cociente de intensidades corregidas por sus respectivos factores de sensibilidad como indicador de la relación estequiométrica en la que se encuentran dos elementos A y B (o el mismo elemento en dos entornos químicos diferentes):

$$\frac{I_A(E_k, \chi)}{I_B(E_k, \chi)} = \frac{s_A \cdot N_A}{s_B \cdot N_B}$$

En esta tesis, siempre que se haga referencia a la intensidad de una señal, no será en términos de su altura sino del área integrada bajo la misma luego de la sustracción del *background*.

Además, la técnica de XPS es especialmente útil para la determinación de cubrimientos de superficies funcionalizadas con adsorbato. Cuando un adsorbato se deposita homogéneamente sobre un sustrato, la señal del mismo se atenúa según la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-d/\lambda \cos \theta}$$

En esta ecuación, I es la señal del sustrato atenuada por la presencia del adsorbato, I_0 es la señal de la superficie limpia (sin el adsorbato), d el espesor de la capa depositada, λ el camino libre medio inelástico del fotoelectrón que da origen a la señal del sustrato al desplazarse a través del sistema y θ el ángulo de detección respecto a la normal de la superficie. De modo que, si se conoce λ , la medida de I e I_0 permiten obtener el cubrimiento molecular d . Este procedimiento es válido cuando se utilizan las mismas condiciones de medición, tanto para la superficie limpia como para la funcionalizada con el adsorbato.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV es una técnica que se desarrolló originalmente en la década de 1960 para el estudio de moléculas en fase gaseosa, que luego se extendió al estudio de sólidos, superficies y películas moleculares adsorbidas en superficies. Los principios en los que se basa esta técnica son los mismos que en el caso de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, con la diferencia de que aquí la muestra es irradiada con rayos UV, con energías de entre 5 y 100 eV, y por lo tanto los fotoelectrones emitidos brindan información sobre la estructura electrónica en la región de la banda de valencia. Algunos de sus usos más frecuentes involucran la identificación de las moléculas adsorbidas a partir de la posición de sus orbitales moleculares (OMs) y el estudio de reacciones en superficies, por ejemplo, en el área de la catálisis heterogénea. Sin embargo, la asignación de los OMs en moléculas adsorbidas no es tan sencilla como en el caso de moléculas en fase gaseosa, debido a que en este caso aparecen procesos de transferencia de carga adsorbato/superficie y deformaciones de la nube electrónica debido a la interacción con la superficie que resultan en corrimientos hacia mayores o menores valores de energía en relación a los valores correspondientes a las moléculas en fase gaseosa. En este sentido, las simulaciones de estos sistemas mediante cálculos computacionales proveen información sumamente valiosa para determinar cómo es la contribución de los orbitales moleculares del sistema a la densidad de estados observada experimentalmente.

En este contexto, la determinación de la función trabajo (ϕ) de los sistemas en estudio resulta de relevancia por dos razones: por un lado, en el caso de un sustrato limpio, esta energía es característica de la superficie, y de ese modo se convierte en un indicador más de la identidad y la limpieza de la misma. En el caso de superficies funcionalizadas con adsorbatos, la función trabajo permite evaluar los dipolos superficiales que se generan en la interfaz tras la adsorción de las moléculas, lo que a su vez permite obtener información sobre la orientación de las mismas en la interfase sólido/vacío. Como se ha mencionado anteriormente, la obtención de los espectros XPS y UPS se realiza con el espectrómetro y la muestra conectados a tierra, de modo de igualar sus niveles de Fermi. Sin embargo, para poder determinar la función trabajo es necesario conectar la muestra a una fuente de tensión externa de modo tal que tenga un potencial de -10 V con respecto al espectrómetro. De este modo, los electrones secundarios que provienen de la banda de valencia del metal, pero que perdieron energía en choques inelásticos dentro del material, y que lograrían escapar de la superficie con energía cinética nula poseen ahora energías cinéticas no nulas y pueden llegar al detector. Esto permite que se pueda observar en el espectro UPS el corte de electrones secundarios (*cut-off*), donde la intensidad de la señal cae bruscamente a cero. La función trabajo de la superficie puede determinarse entonces como

$$\phi = h\nu - W$$

En esta ecuación, W es el ancho del espectro UPS graficado con el cero de energía de enlace en el nivel de Fermi del material (Figura 8).

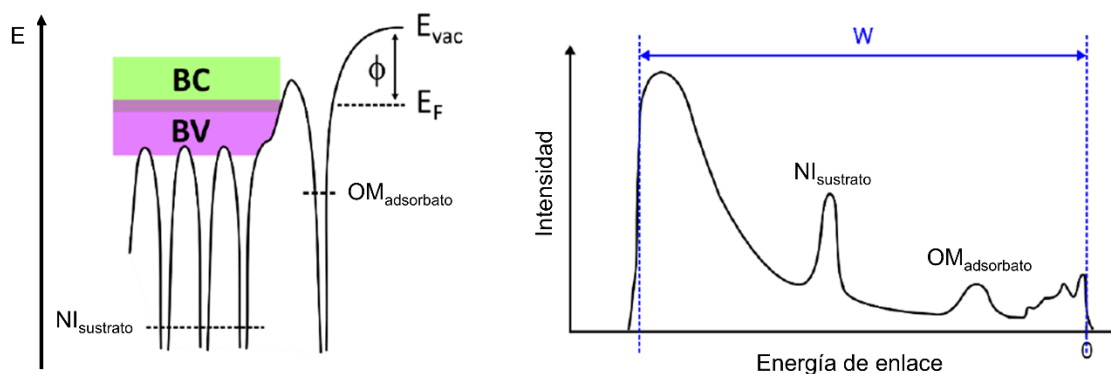


Figura 8. Diagrama de energía de una superficie conductora funcionalizada con un adsorbato (izquierda) y su espectro UPS (derecha). NI = nivel interno, OM = orbital molecular.

Estructura fina de absorción de rayos X cercana al borde

La espectroscopía NEXAFS comenzó a desarrollarse a principios de los años 80 como una técnica de estudio de moléculas adsorbidas en superficies. Esta espectroscopía brinda información sobre la estructura electrónica de dichas moléculas, pero a diferencia de XPS y UPS, la información que brinda es sobre los estados desocupados. Debido a que la técnica requiere luz de alto brillo y la posibilidad de variar la energía de los fotones incidentes, debe ser llevada a cabo en sincrotrones. La polarización de la luz sincrotrón permite además el uso de esta espectroscopía para determinar la geometría de adsorción de las moléculas. En esta técnica la muestra es irradiada con radiación electromagnética polarizada con un valor de energía que se va variando alrededor del valor del potencial de ionización. La absorción de los fotones produce la excitación de electrones de niveles internos en los átomos a orbitales moleculares desocupados o estados continuos. La posición, intensidad y forma de los picos de absorción originados en estas transiciones son extremadamente sensibles al entorno químico del átomo. Un espectro NEXAFS característico tiene la forma de una función escalón, con una subida alrededor de la energía de ionización. Alrededor de la energía de ionización, montadas sobre esta función escalón, se observan distintas clases de señales que corresponden a transiciones desde un nivel interno del átomo hacia orbitales moleculares desocupados de tipo π^* o σ^* . En algunas ocasiones pueden observarse también transiciones a estados de tipo Rydberg. En un espectro NEXAFS típico los picos que tienen su origen en transiciones hacia orbitales de tipo π^* aparecen en la región de menor energía de los fotones, debajo del escalón, y los debidos a transiciones hacia orbitales de tipo σ^* se encuentran por encima del escalón. Las resonancias Rydberg suelen aparecer entre las resonancias π^* y el escalón de absorción. En la Figura 9 se muestra el origen de los picos en un espectro NEXAFS para una molécula diatómica que posee enlaces σ y π .

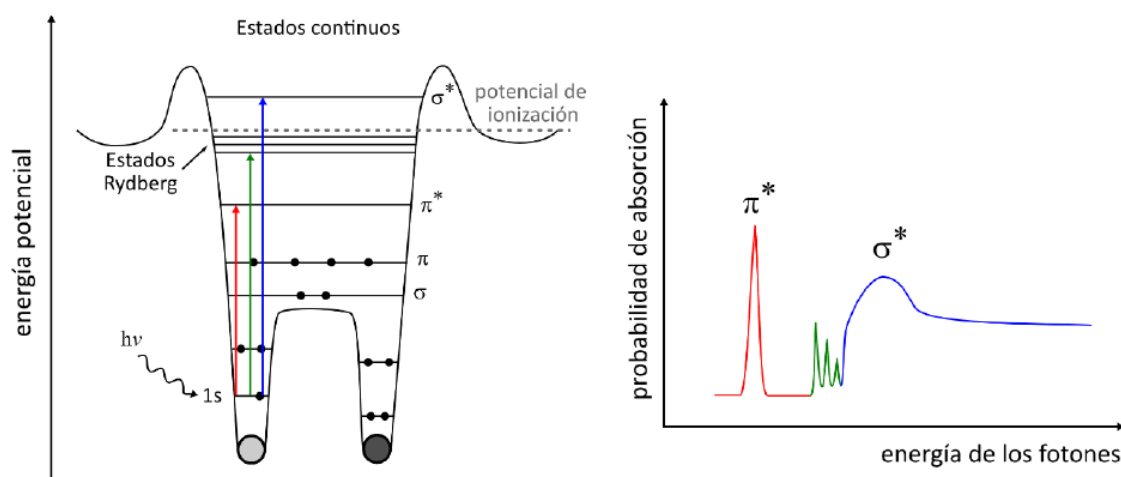


Figura 9. Diagrama de energía potencial para una molécula diatómica que esquematiza las transiciones electrónicas que dan origen al espectro NEXAFS.¹⁰⁵

Como se observa en la Figura 9, las señales originadas en transiciones π^* son agudas, mientras que las que se deben a transiciones a orbitales moleculares de tipo σ^* suelen aparecer como picos anchos. Esta diferencia se debe principalmente al tiempo de vida del estado excitado y a los movimientos vibracionales de la molécula. Para las transiciones a orbitales moleculares σ^* , la vida media del estado excitado es menor debido al solapamiento de estos orbitales moleculares con estados continuos, lo que facilita el decaimiento del electrón hacia los mismos. Por otro lado, el proceso de excitación del electrón es rápido en comparación con los movimientos vibracionales de la molécula. Por este motivo, el espectro NEXAFS medido es un promedio pesado de los espectros que se obtendrían para cada distancia de enlace permitida para la molécula en su estado fundamental. Como la dirección del enlace sigma coincide con la dirección del eje internuclear, la posición de estos picos depende de la distancia de enlace. De este modo, en el espectro se observa una señal ancha debido a la contribución de múltiples picos correspondientes a distintas distancias de enlace.¹⁰⁵

Espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR y FT-IR

La espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR es una técnica analítica ampliamente utilizada tanto para la identificación de sustancias o grupos funcionales como para su cuantificación. En este tipo de espectroscopía, la muestra es irradiada con luz continua en el rango de longitudes de onda correspondientes a la región visible, UV cercana e infrarroja cercana del espectro electromagnético y la luz transmitida ($I(\lambda)$) por la muestra es comparada con la luz incidente ($I_0(\lambda)$) para cada valor de longitud de onda. La relación entre estas intensidades, que representa la fracción de luz absorbida, se conoce como transmitancia (T), mientras que el logaritmo de este cociente se lo conoce como absorbancia (A):

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

$$A = -\log T = -\log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

Cuando una molécula absorbe luz a una determinada frecuencia se produce una transición electrónica, en la cual un electrón es promovido hacia un orbital molecular de mayor energía. El gráfico de absorbancia en función de la longitud de onda obtenido se conoce como espectro de absorción de la sustancia y es un reflejo de la estructura electrónica de la misma, lo cual lo hace único para cada sustancia. Por otro lado, esta técnica también se utiliza para la determinación de la concentración de una sustancia en solución, ya que para cierto rango de concentraciones existe una relación lineal entre la absorbancia medida y la concentración en la muestra, dada por la ley de Lambert-Beer:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$$

En esta ecuación, l es el camino óptico, C es la concentración molar de la sustancia en solución y ε es el coeficiente de absortividad molar, un parámetro que es proporcional a la probabilidad de la transición electrónica a una dada longitud de onda.

Para el caso de la espectroscopia IR por transformada de Fourier, el espectro de absorción/transmisión se obtiene al irradiar la muestra con luz en un rango de frecuencias de entre 4000 y 500 cm^{-1} . En una descripción simplificada de la técnica, la luz pasa por un interferómetro de Michelson, en donde el haz es dividido en dos.¹⁰⁶ Dos espejos, uno fijo y otro movable, permiten modificar el paso óptico de los haces, permitiendo su recombinación con un cierto retardo antes de salir del interferómetro. De esta manera, se produce el fenómeno de interferencia entre ambos. Luego, el haz atraviesa la muestra hasta llegar al detector. La medida de la intensidad de la luz en función del retardo impuesto por el interferómetro permite obtener un interferograma. Este es luego procesado mediante una transformada de Fourier que convierte los datos del dominio de las longitudes al dominio de las frecuencias, obteniendo de esta forma el espectro final de la muestra. Las espectroscopías realizadas con este método tienen la ventaja de ser más rápidas y con una mejor relación señal/ruido respecto a aquellas que miden la intensidad de la luz para cada longitud de onda específica del espectro.

Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica ampliamente utilizada para estudiar procesos redox de especies moleculares, tanto en solución como en superficies conductoras. En un arreglo experimental típico, una solución con el analito a estudiar y un electrolito soporte se colocan en una celda de vidrio conteniendo un electrodo de trabajo (WE), un electrodo de referencia (RE) y un contra electrodo (CE), conectados a una computadora a través de un potenciostato. El experimento consiste en realizar un barrido de potencial que depende linealmente del tiempo,

medido entre el WE y el RE, mientras se registra la corriente que pasa entre el WE y el CE. El barrido se realiza desde un potencial inicial hasta un potencial final, luego del cual se invierte su sentido para regresar al punto de partida. De esta forma, la presencia de un proceso redox dará lugar a un máximo de corriente en el voltaamperograma cíclico (gráfico de corriente (i) en función del potencial (E)), tanto para la oxidación como la reducción de un analito (Figura 10).¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

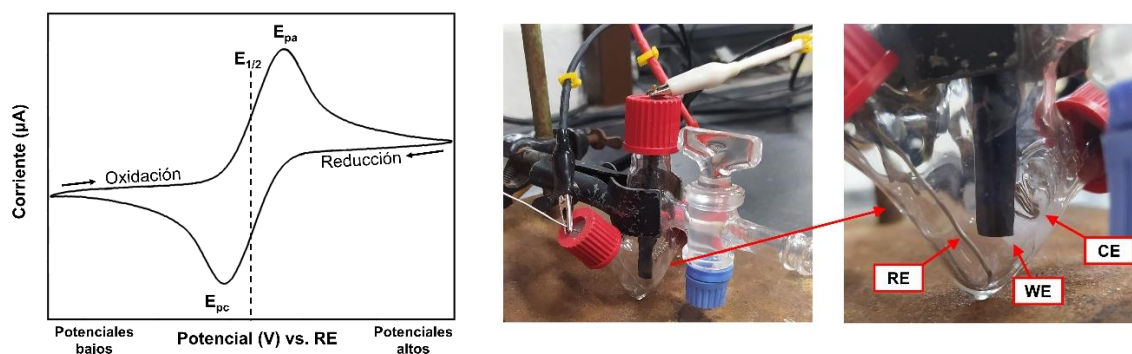


Figura 10. Izquierda: voltaamperograma cíclico típico para una cupla redox reversible. E_{pa} = potencial del pico anódico, E_{pc} = potencial del pico catódico y $E_{1/2}$ = potencial medio. Derecha: arreglo experimental de la celda electroquímica utilizada para las voltametrías cíclicas de esta tesis. WE: electrodo de trabajo de carbono vítreo, RE: electrodo de pseudo referencia de plata y CE: contra electrodo de platino.

Para un proceso en donde una especie es inicialmente oxidada por un electrón, suponiendo que la transferencia electrónica en la superficie del WE es rápida, las concentraciones de la especie oxidada y reducida se pueden modelar según la ecuación de Nernst:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

En esta ecuación, E es el potencial medido, $E_{1/2}$ es el potencial formal específico de las condiciones utilizadas durante el experimento (punto medio entre el máximo de corriente de los barridos anódico y catódico), R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, F es la constante de Faraday, C_{ox} es la concentración de la especie oxidada y C_{red} es la concentración de la especie reducida. De esta forma, la ecuación de Nernst permite predecir el cambio de concentraciones frente a los cambios del potencial, permitiendo obtener los valores de $E_{1/2}$ que son los que se utilizan para reportar las cuplas redox medidas experimentalmente ($E = E_{1/2}$ cuando $C_{ox} = C_{red}$). Dado que la voltametría cíclica en esta tesis solo se limitó a determinar los potenciales redox para las cuplas Ru(III)/Ru(II) de algunos de los complejos estudiados y para las espectroelectroquímicas del Capítulo 4, no se hará una descripción más detallada de esta técnica.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La técnica de RMN es uno de los métodos más importantes para la identificación y cuantificación de especies químicas, especialmente de compuestos orgánicos. Esta técnica está basada en la absorción de luz en el espectro de las radiofrecuencias (1 – 1000 MHz) por parte de núcleos atómicos con espines nucleares no nulos (típicamente ^1H , ^{13}C , ^{15}N y ^{31}P), dando lugar a una reorientación de los mismos, magnetizando el sistema. A diferencia de otras técnicas espectroscópicas, el fenómeno solo se manifiesta en presencia de un campo magnético constante externo muy intenso ($B_0 = 2 - 20$ Tesla), lo que permite diferenciar las posibles orientaciones que puede adoptar el momento magnético de los núcleos. Dado que la frecuencia de resonancia de cada núcleo de RMN activo depende de su entorno químico, los espectros de RMN arrojan una enorme cantidad de información sobre los grupos funcionales presentes en una molécula, así como los enlaces entre núcleos adyacentes y su posición relativa en la estructura molecular.

Las medidas se llevan a cabo alineando en primer lugar los espines magnéticos nucleares a través del campo magnético externo. Luego, se introduce una perturbación mediante un segundo campo magnético oscilante de baja intensidad perpendicular al primero, conocido comúnmente como pulso de radiofrecuencias, apartando al sistema del equilibrio. Como resultado, se obtiene para cada núcleo excitado una señal cuya intensidad decae exponencialmente con el tiempo debido a procesos de relajación. La suma del decaimiento de todas las señales de los núcleos activos da lugar a un interferograma (intensidad vs. tiempo), llamado FID (*free induction decay*), que luego se procesa mediante una transformada de Fourier hacia el dominio de las frecuencias para obtener el espectro final. Dado que las frecuencias obtenidas dependen de la intensidad del campo magnético B_0 aplicado, los espectros se grafican en función del desplazamiento químico (δ), que es una escala relativa a un compuesto químico de referencia presente en la muestra a medir (típicamente tetrametilsilano). De esta manera, $\delta = 10^6 (v_{\text{núcleo}} - v_{\text{ref}})/v_{\text{ref}}$ y se expresa en partes por millón (ppm), independizando la medida del valor de B_0 . Otro parámetro característico de la técnica es la constante de acoplamiento spin-spin (J), que determina la multiplicidad de las señales (singlete, doblete, triplete, etc).

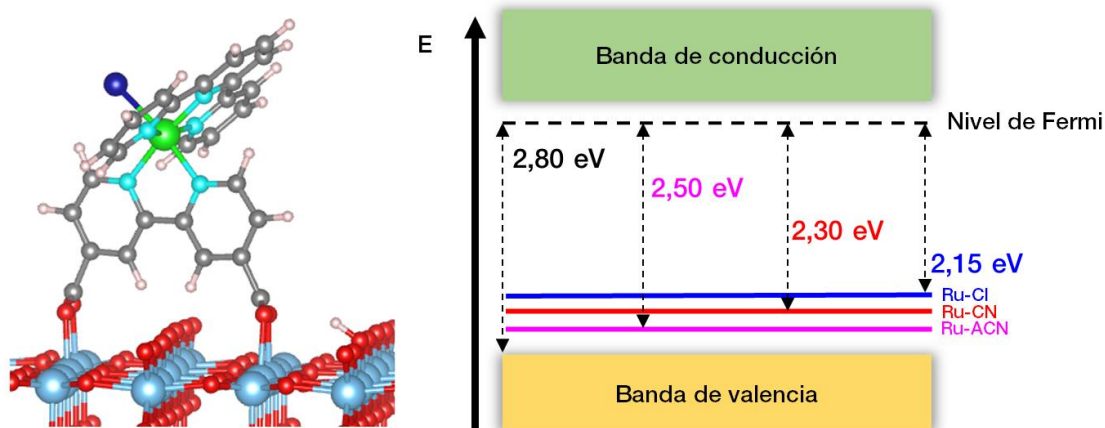
De esta forma, de un espectro de RMN se pueden obtener el número, el desplazamiento químico, el área, la multiplicidad y las constantes de acoplamiento de las señales, permitiendo la caracterización de la estructura química de una molécula. Para el caso de especies de mayor complejidad y dificultad para su elucidación estructural, la espectroscopía RMN de correlación 2D (COSY) permite identificar espines que se encuentren acoplados entre sí, permitiendo identificar núcleos que se encuentran cerca en el espacio. En esta tesis, las técnicas de ^1H -RMN y COSY se utilizaron para corroborar la estructura química y la pureza de todos los complejos

estudiados. Una descripción más detallada de la técnica y sus fundamentos se puede encontrar en bibliografía.¹¹⁰

Primera parte

Capítulo 3

La interfase sólido/vacío: caracterización, estructura electrónica y reactividad de monómeros de polipiridinas de rutenio(II) en superficies de TiO_2



Introducción

Como ya se ha mencionado en el capítulo 1, los complejos de polipiridinas de rutenio(II) tienen la capacidad de funcionar como fotosensibilizadores en celdas solares.^{111,112} Para ello, deben ser depositados sobre un electrodo apropiado, típicamente un óxido metálico semiconductor como TiO_2 o ZnO .^{113,114} Los grupos ácido carboxílico son comúnmente empleados como grupos de anclaje debido a que facilitan la unión de los complejos mediante la formación de enlaces covalentes con las superficies de óxidos.⁸¹ Luego de la excitación de la molécula con un fotón de una fuente de luz visible, un electrón es inyectado en la banda de conducción y el complejo de rutenio(II) es posteriormente regenerado por un donador de electrones adecuado. Las eficiencias de fotoconversión dependen mayormente de la energía relativa de los estados electrónicos HOMO y LUMO respecto a las bandas del semiconductor y del donador de electrones.^{115,116} Sin embargo, factores como la simetría de los orbitales que participan en la transferencia de energía, así como la localización-deslocalización electrónica de los estados moleculares que intervienen en este proceso son también relevantes.^{37,38,66,117} Por lo tanto, entender los factores que determinan la estructura electrónica de las superficies de óxidos semiconductores funcionalizadas con

complejos de rutenio(II) es esencial para diseñar sistemas con mayores eficiencias de fotoconversión.

La literatura ofrece numerosos ejemplos de complejos de polipiridinas de rutenio(II) que actúan como fotosensibilizadores adsorbidos en diferentes superficies. La mayor parte de los estudios están centrados en semiconductores tipo n, en particular films de TiO₂ nanoestructurado y mesoporoso (anatasa y rutilo) debido a su elevada área superficial.^{12,115,118–129} Por otra parte, también se han empleado superficies monocristalinas de anatasa TiO₂ (101) y rutilo TiO₂ (110) para estudiar la estructura molecular y electrónica de estos complejos en condiciones de ultra alto vacío, lo que posibilita una comprensión más detallada de estos sistemas.^{130–133} En algunos trabajos también se ha explorado el uso de superficies de ZnO, aunque con menores eficiencias de fotoconversión.¹³⁴ Adicionalmente, también se encuentran reportados trabajos sobre la adsorción de complejos de rutenio(II) sobre semiconductores tipo p como CuI, CuSCN, NiO y CuO.^{116,135} En estos casos, el proceso de fotosensibilización implica la transferencia de huecos desde el complejo hacia el electrodo,¹² de modo que la energía relativa del estado electrónico HOMO con respecto a la banda de valencia se vuelve relevante para lograr una conversión eficiente de energía.

Los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) juegan un papel importante en el estudio de la estructura, las propiedades electrónicas y los mecanismos de transferencia electrónica de los sistemas de complejos de rutenio(II) adsorbidos sobre TiO₂.^{136,137} Reportes previos muestran el uso de *clusters* y *slabs* periódicos para modelar la superficie del semiconductor. Estudios de DFT indican que complejos que contienen ácidos carboxílicos se unen a la superficie mediante los carboxilatos de forma bidentada.^{138–140} Por otra parte, otros estudios muestran al estado electrónico HOMO ubicado dentro del *band gap* del semiconductor.¹³⁶ Nuevamente, la transferencia electrónica desde el estado excitado del complejo hacia el semiconductor se ve favorecida cuando el estado electrónico LUMO se solapa con la banda de conducción del semiconductor.¹³⁷

En este capítulo, se estudia la serie de monómeros [Ru(tpy)(dcb)L]ⁿ⁺, donde tpy = 2,2',2''-terpiridina, dcb = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina y L = Cl⁻ (Ru-Cl), CN⁻ (Ru-CN), CH₃CN (Ru-ACN) o H₂O (Ru-H₂O) (ver Figura 1) conteniendo ácidos carboxílicos como grupos de anclaje y ligandos con diferente carácter donador o aceptor de densidad de carga. La caracterización se realizó de manera exhaustiva, comenzando por la síntesis de cada uno de ellos, la determinación de la estructura molecular y cristalina y las propiedades espectroscópicas y electroquímicas en solución. Más adelante, la funcionalización de estos complejos sobre films transparentes de TiO₂ mesoporoso permitió un primer acercamiento sobre las propiedades de estos sistemas mediante medidas espectroscópicas y electroquímicas. Se realizaron luego medidas de XPS y UPS en

condiciones de ultra alto vacío, utilizando para ello monocristales de TiO_2 (110), lo que permitió una caracterización con un alto nivel de detalle sobre la geometría, el modo de unión y la estructura electrónica de estos sistemas. Los resultados fueron además contrastados mediante cálculos de DFT de estos sistemas. Finalmente, se presenta una breve caracterización respecto a la estabilidad de estas superficies en función de la temperatura, junto con un estudio de XPS y NEXAFS de los complejos sólidos.

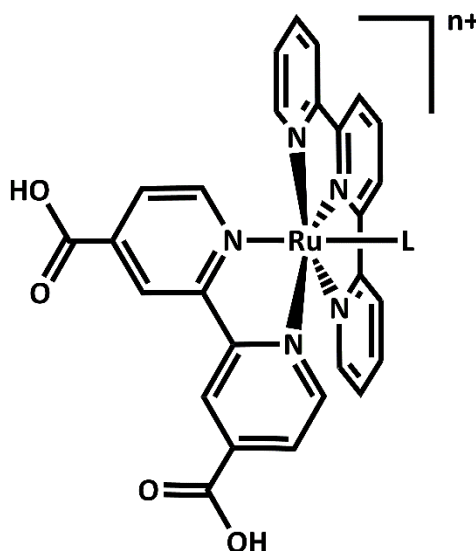


Figura 1. Estructura molecular de la serie $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{L}]^{n+}$ (Ru-Cl : $\text{L} = \text{Cl}^-$, $n = +1$; Ru-CN : $\text{L} = \text{CN}^-$, $n = +1$; Ru-ACN : $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, $n = +2$; $\text{Ru-H}_2\text{O}$: $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, $n = +2$) estudiada en este capítulo.

Materiales y métodos

Los monocristales de rutilo TiO_2 (110) (1 cm^2 de área y 1 mm de espesor) fueron obtenidos de CrysTec GmbH, mientras que los films de TiO_2 cristalino mesoporoso fueron sintetizados por el grupo del Dr. Galo Soler Illia mediante procedimientos preestablecidos.¹⁴¹ Los solventes utilizados para las medidas espectrales, electroquímicas y fotoelectrónicas fueron purificados siguiendo procedimientos preestablecidos.^{142,143} Todos los demás materiales de síntesis utilizados fueron de grado reactivo y obtenidos comercialmente sin purificación adicional. Previo a la caracterización, todos los complejos fueron secados sobre sílica gel en vacío por un mínimo de 24 hs.

Los espectros de absorción UV-vis se colectaron con un espectrómetro de matriz de diodos Hewlett-Packard 8453 (rango $190 \text{ nm} - 1100 \text{ nm}$). Los espectros IR de las muestras en pastillas de KBr se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet iS10 FT-IR (rango $11000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$). Los datos espectrales de RMN fueron obtenidos con un espectrómetro Bruker ARX500 (500 MHz), utilizando solventes deuterados de Aldrich. Las medidas de análisis elemental fueron realizadas en un instrumento Carlo Erba EA 1108. Los estudios de difracción de rayos X de monocristal se realizaron en colaboración con el grupo del Dr. Pablo Alborés mediante un equipo

Oxford Xcalibur Eos, con un detector Gemini CCD utilizando radiación Mo-K α ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Las medidas de XPS y NEXAFS de los complejos sólidos se realizaron en la línea IPÊ del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) – SIRIUS de Brasil, utilizado para espectroscopías de rayos X suaves, en el rango de 100 eV – 2000 eV. La obtención de los espectros NEXAFS fue realizada en modo *total electron yield* (TEY).

Las medidas electroquímicas se realizaron con soluciones milimolares de los complejos, utilizando un potenciostato TEQ V3 y una disposición estándar de tres electrodos consistente en un disco de carbono vítreo ($\text{área} = 9,4 \text{ mm}^2$) como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un alambre de plata como electrodo de referencia más un patrón interno de ferroceno (Fc). El electrolito soporte utilizado fue hexafluorofosfato de tetra-n-butilamonio (TBA)PF₆ 0,1 M. En todos los casos se empleó una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . Todos los potenciales aquí reportados están referenciados respecto al electrodo estándar de Ag/AgCl KCl saturado (0.197 V vs. NHE), con las conversiones realizadas según los valores de la literatura para la cupla Fc⁺/Fc.¹⁴⁴

Las medidas de XPS en superficies se realizaron en la cámara de ultra alto vacío (UHV) del INQUIMAE, con una presión de base inferior a $5 \cdot 10^{-10}$ mbar utilizando un sistema de espectrómetro SPECS equipado con un analizador de energía de electrones hemiesférico de radio medio de 150 mm y un detector tipo *channeltron* de nueve canales. Los espectros XPS fueron obtenidos en sustratos conductores conectados a tierra a una energía de paso constante de 20 eV utilizando una fuente de rayos X de Al K α (1486,6 eV) monocromática operada a 15 kV y 20 mA con un ángulo de detección de 20° con respecto a la normal de la muestra. El procesamiento de los espectros fue realizado con el *software* CasaXPS. Las energías de enlace de las regiones de Ti 2p y O 1s fueron alineadas con la señal de Ti 2p_{3/2} del sustrato a 459 eV,¹⁴⁵ mientras que las regiones de C 1s – Ru 3d, N 1s y Cl 2p se referenciaron con respecto a la señal de C 1s alifática a 285 eV.¹⁴⁶ Todos los espectros fueron normalizados a la intensidad de la señal de Ti 2p_{3/2} de la superficie de TiO₂ limpia utilizada para la medida del complejo de Ru-ACN. Previo a cada experimento, el monocristal de rutilo TiO₂ (110) se limpió mediante varios ciclos de *sputtering* de Ar⁺ y *annealing* a 600 °C hasta que no se detectaron impurezas por XPS. Las medidas de UPS se realizaron en la misma cámara de UHV utilizando una fuente de radiación de He I (21,2 eV) operada a 100 mA con detección normal y una energía de paso constante de 2 eV.

Los cálculos de DFT se emplearon para optimizar completamente las geometrías de los complejos en vacío y en metanol en el estado fundamental singlete. Los cálculos se realizaron con el paquete Gaussian09 al nivel B3LYP de la teoría usando aproximaciones restringidas de las ecuaciones de Kohn-Sham.¹⁴⁷ En todos los casos, se empleó el conjunto de base de potencial de núcleo efectivo LanL2DZ, que demostraron ser adecuados para predicciones geométricas en compuestos de

coordinación que contienen metales de la segunda serie de transición. Los efectos de solvatación se consideraron mediante el modelo implícito de solvatación IEF-PCM.^{148–150} Se utilizaron criterios de convergencia estrictos en las optimizaciones de geometría y valores predeterminados para cálculos de IR. Todas las estructuras optimizadas se confirmaron como mínimos analizando las frecuencias de vibración armónicas.¹⁵¹ Las energías e intensidades de excitación electrónica vertical se evaluaron utilizando el método DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) con el paquete Gaussian09, sin restricciones de simetría.^{152,153} Se utilizó el software GaussSum 3.0 para realizar la simulación espectral, extraer datos espectrales e información sobre los orbitales moleculares y obtener los mapas diferenciales de densidad electrónica (EDDMs). Las visualizaciones gráficas fueron generadas por GaussView 6.0.16.

Los cálculos de DFT de superficies se realizaron en colaboración con las Dra. María Estela Pronso y la Dra. Carolina Pistonesi, de la Universidad Nacional del Sur, utilizando el *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP), que emplea un conjunto de bases de onda plana y un método de superceldas periódicas.^{154–156} Se utilizaron potenciales en el contexto del método de onda aumentada por proyector (PAW)¹⁵⁷ y funcionales corregidos por gradiente según la aproximación de gradiente generalizada (GGA) con el funcional Perdew Burke Ernzerhof (PBE).¹⁵⁸ Las interacciones de Van der Waals entre pares se incluyeron mediante el método DFT-D2 de Grimme.¹⁵⁹ En todos los cálculos se empleó una energía cinética de corte de 400 eV. Los efectos de correlación electrónica de los electrones Ti 3d se describieron mediante repulsiones de Coulomb *in situ* de tipo Hubbard utilizando el enfoque de Dudarev DFT+U con un valor de U efectivo de 10 eV.^{160,161} La superficie rutilo TiO₂ (110) - (1x1) se modeló con un *slab* conteniendo tres capas de Ti y celdas unitarias de 3 x 5, dando lugar a una supercelda de 1,97 x 1,47 x 0,78 nm (ver Figura 2), lo suficientemente grande como para evitar la interacción entre las moléculas adsorbidas. Para construir el *slab* se utilizaron los parámetros de red obtenidos a partir de la optimización del *bulk*. Se dejó que la primera capa de Ti, incluidos todos sus iones de O vecinos, se relajaran por completo, mientras que las capas inferiores del *slab* se fijaron a sus posiciones del *bulk*. Se empleó un espacio de vacío de aproximadamente 3,2 nm para evitar interacciones con los *slabs* vecinos. Para determinar los sitios de adsorción más estables, en todos los casos se relajó completamente el complejo adsorbido, así como la primera capa de Ti, incluyendo todos sus O vecinos. Para todos los cálculos, se consideró una condición de corte de 10⁻³ eV para la energía total entre dos pasos de relajación. El criterio de convergencia de la relajación electrónica se fijó en 10⁻⁴ eV y se utilizó un conjunto de 5 x 5 x 1 puntos k de Monkhorst-Pack.¹⁶² Se utilizaron curvas de densidad total de estados (TDOS) y de densidad de estados proyectada (PDOS) para analizar la estructura electrónica. En este caso se empleó una grilla de 7 x 7 x 1 puntos k. Finalmente, la función trabajo (Φ) se calculó como la diferencia entre el potencial en el centro del espacio de vacío y la energía de Fermi.¹⁶³

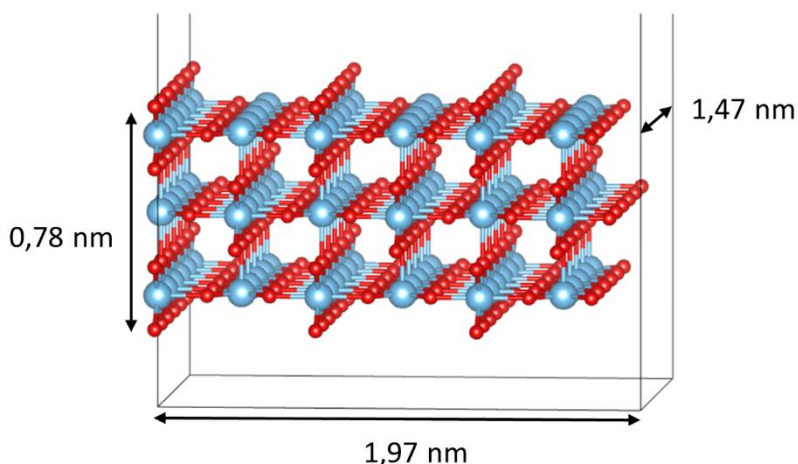


Figura 2. Geometría optimizada por DFT de la celda empleada en los cálculos. Los *slabs* contienen tres capas de titanio y celdas unitarias de 3 x 5. Las esferas rojas representan átomos de oxígeno y las esferas azules átomos de titanio.

Síntesis y preparación de las superficies

Los compuestos $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ y *dc*b fueron preparados según reportes previos.^{164,165}

[Ru(tpy)(*dc*b)Cl]PF₆ ([Ru-Cl]PF₆): 199 mg de $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ (0,45 mmol, 1 eq, PM = 440,70 g/mol), 110 mg de *dc*b (0,45 mmol, 1 eq, PM = 244,21 g/mol) y 157 mg de LiCl (4,5 mmol, 10 eq, PM = 42,39 g/mol) se calentaron a reflujo por 4 horas en 40 mL de etanol-agua (75:25) y 0,2 mL de trietilamina. La mezcla se filtró en caliente y su volumen se redujo posteriormente a 10 mL en evaporador rotatorio. Luego de añadir 1 mL de HCl 1 M, se enfrió en heladera por 24 horas, precipitando un sólido violeta oscuro sobre una solución rojiza. El producto se filtró y lavó con agua (3 x 5 mL), acetona (5 mL) y dietiléter (10 mL), obteniendo la sal de cloruro del complejo. El sólido se disolvió luego en metanol (5 mL) y se precipitó agregando solución saturada de KPF₆ (3 mL), obteniéndose la sal de hexafluorofosfato del complejo. Finalmente, el producto se filtró y lavó con agua (5 mL), etanol (5 mL) y dietiléter (10 mL). Rendimiento: 270 mg (79 %, PM = 758,96 g/mol). Análisis elemental calculado para [Ru-Cl]PF₆·3H₂O: C, 39,9; H, 3,1; N, 8,6. Encontrado: C, 40,3; H, 3,0; N, 8,7. ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆): δ ppm 10,27 (d, 1H); 9,28 (s, 1H); 8,99 (s, 1H); 8,84 (d, 2H); 8,70 (d, 2H); 8,45 (d, 1H); 8,29 (t, 1H); 8,01 (t, 2H); 7,62 (d, 2H); 7,62 (d, 1H); 7,45 (d, 1H); 7,35 (t, 2H).

[Ru(tpy)(*dc*b)CN]PF₆ ([Ru-CN]PF₆): 60 mg de [Ru-Cl]PF₆ (0,08 mmol, 1 eq, PM = 758,96 g/mol) y 52 mg de KCN (0,80 mmol, 10 eq, PM = 65,12 g/mol) disueltos en 5 mL de K₂CO₃ 0,1 M se calentaron a reflujo por 3 horas. Una vez enfriada la mezcla a temperatura ambiente, se agregaron 5 mL de solución saturada de KPF₆ y 1 mL de HCl concentrado bajo corriente de argón para eliminar el exceso de cianuro. Luego de 1 hora, el sólido rojo brillante precipitado se filtró y lavó con agua (3 x 5 mL), etanol (5 mL) y dietiléter (10 mL). Rendimiento: 46 mg (77 %, PM =

749,52 g/mol). Análisis elemental calculado para $[\text{Ru-CN}]\text{PF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C, 41,9; H, 3,1; N, 10,5. Encontrado: C, 41,7; H, 2,9; N, 10,3. $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ ppm 10,11 (d, 1H); 9,24 ppm (s, 1H); 9,05 (s, 1H); 8,86 (d, 2H); 8,72 (d, 2H); 8,38 (d, 1H); 8,38 (t, 1H); 8,05 (t, 2H); 7,70 (d, 2H); 7,61 (d, 1H); 7,51 (d, 1H); 7,38 (t, 2H). FT-IR (KBr): $\nu(\text{CN}^-) = 2079 \text{ cm}^{-1}$.

$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{NCCH}_3](\text{PF}_6)_2$ ($[\text{Ru-ACN}](\text{PF}_6)_2$): 60 mg de $[\text{Ru-Cl}]\text{PF}_6$ (0,08 mmol, PM = 758,96 g/mol) en 20 mL de acetonitrilo-agua (1:1) se calentaron a reflujo por 3 horas. Una vez enfriada la mezcla a temperatura ambiente, se agregaron 5 mL de solución saturada de KPF_6 para luego reducir su volumen a 10 mL en evaporador rotatorio, obteniendo un precipitado naranja-rojizo. La mezcla se dejó luego en la heladera durante 24 horas para obtener la mayor cantidad de complejo posible. El sólido obtenido se filtró y lavó con agua (5 mL), etanol (5 mL) y dietiléter (10 mL). Rendimiento: 49 mg (67 %, PM = 909,53). Análisis elemental calculado para $[\text{Ru-ACN}](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 36,8; H, 2,8; N, 8,9. Encontrado: C, 37,2; H, 3,0; N, 8,9. $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ 0,1 M): δ ppm 9,73 (d, 1H); 9,00 (s, 1H); 8,71 (s, 1H); 8,60 (d, 2H); 8,44 (d, 2H); 8,33 (t, 1H); 8,27 (d, 1H); 7,98 (t, 2H); 7,73 (d, 2H); 7,41 (d, 1H); 7,31 (d, 1H); 7,31 (t, 2H); 2,14 (s, 3H).

$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$ ($[\text{Ru-H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$): 53 mg de $[\text{Ru-Cl}]\text{PF}_6$ (0,07 mmol, 1 eq, PM = 758,96 g/mol) y 48 mg de NaNO_2 (0,7 mmol, 10 eq, PM = 69,00 g/mol) se calentaron a reflujo por 3 horas en 12 mL de etanol-agua (75:25). Con la mezcla todavía caliente, se agregó 1 mL de HPF_6 (55 % p/p en agua) y se dejó en el freezer durante toda la noche. El sólido amarillo obtenido de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{NO}](\text{PF}_6)_3$ se filtró y lavó con etanol (10 mL) y dietiléter (10 mL). Rendimiento: 61 mg (84 %, PM = 1043,44 g/mol). $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CO}_3$ 0,1 M): δ ppm 9,61 (d, 1H); 9,00 (s, 1H); 8,74 (s, 1H); 8,47 (d, 2H); 8,33 (d, 2H); 8,26 (d, 1H); 8,20 (t, 1H); 7,92 (t, 2H); 7,73 (d, 2H); 7,43 (d, 1H); 7,33 (d, 1H); 7,28 (t, 2H). FT-IR (KBr): $\nu(\text{NO}^+) = 1940 \text{ cm}^{-1}$.

A 40 mg de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{NO}](\text{PF}_6)_3$ (0,04 mmol, 1 eq, PM = 1043,44 g/mol) en 25 mL de acetona desgasada se agregaron 3,1 mg de NaN_3 (0,05 mmol, 1,25 eq, PM = 65,01 g/mol) agitando en atmósfera de argón. Luego de 40 minutos se observó un viraje de color del amarillo al rojo, indicativo de la formación del solvato complejo, y se agregaron 2 mL de agua desgasada. La mezcla se dejó con agitación bajo argón toda la noche, observándose un nuevo viraje de color hacia el violeta. Tras agregar 2 mL de solución saturada de KPF_6 y 50 mg de ácido ascórbico, se evaporó la acetona en evaporador rotatorio, observándose la formación de un sólido negro de $[\text{Ru-H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$. El producto se filtró y lavó con agua fría (2 x 1 mL) y dietiléter (10 mL). Rendimiento: 20 mg (85 %, PM = 886,49 g/mol). $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, D_2O): δ ppm 9,63 (d, 1H); 9,03 (s, 1H); 8,68 (s, 1H); 8,61 (d, 2H); 8,46 (d, 2H); 8,34 (d, 1H); 8,26 (t, 1H); 7,98 (t, 2H); 7,77 (d, 2H); 7,47 (d, 1H); 7,32 (t, 2H); 7,25 (d, 1H).

Las películas delgadas de TiO_2 cristalino mesoporoso fueron previamente depositadas sobre sustratos transparentes y conductores de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), lo que permite medir tanto espectroscopía como electroquímica. La adsorción de los complejos se realizó sumergiendo el sustrato en soluciones metanólicas $5 \cdot 10^{-4}$ M durante toda la noche. Posteriormente, los films se removieron de la solución y se sumergieron en metanol durante una noche más, para luego lavar con acetona antes de dejar secar al aire. La Figura 3a muestra uno de los films funcionalizados con Ru-CN. Para las medidas de absorción UV-vis, se utilizó una pieza de teflón (ver Figura 3b) diseñada para sostener el film a 30° respecto al haz del espectrofotómetro dentro de una cubeta de cuarzo con solvente. De este modo, se reduce la dispersión y se eliminan los efectos de interferencia que producen las imperfecciones en los bordes de la película. La Figura 3c muestra el sistema con el film en el soporte de teflón dentro de la cubeta utilizada para las medidas.

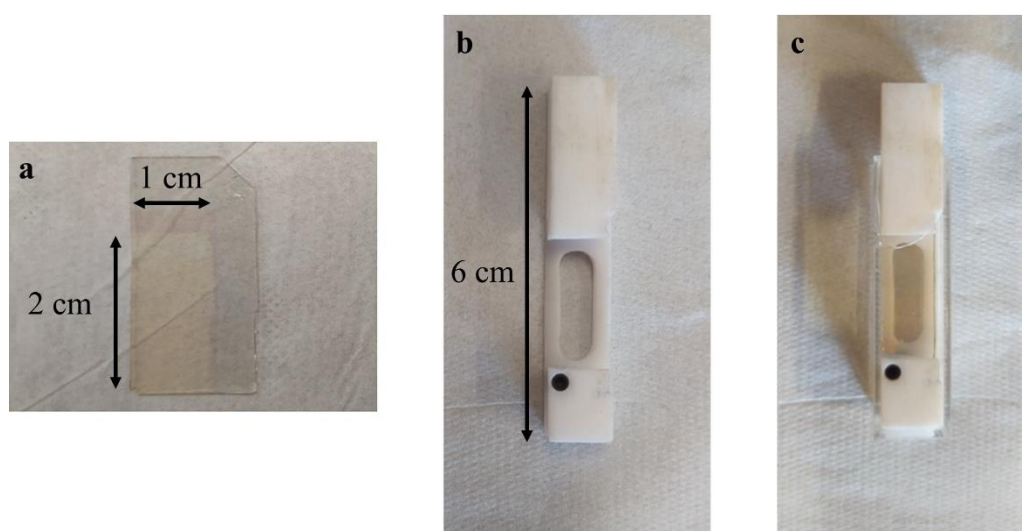


Figura 3. a) film de TiO_2 mesoporoso sobre FTO/vidrio funcionalizado con Ru-CN. b) soporte de teflón utilizado para sostener el film dentro de la cubeta del espectrofotómetro. c) sistema completo con el film en el soporte de teflón dentro de la cubeta de cuarzo.

La adsorción de los complejos de rutenio(II) sobre la superficie de TiO_2 (110) se llevó a cabo en la celda líquida acoplada a la cámara de UHV descrita anteriormente, en atmósfera de argón (ver Figura 2, Capítulo 2). Allí, el cristal de TiO_2 (110) limpio se sumergió en una solución metanólica 10^{-4} M de complejo a temperatura ambiente durante 1 hora sin exponerlo a la atmósfera del laboratorio. Después, el cristal se retiró de la solución, se enjuagó con metanol (3×10 mL) y se secó con Ar. A continuación, la muestra se transfirió desde la atmósfera de argón de la celda hacia la cámara de UHV para realizar las mediciones.

Resultados y discusión

Espectroscopía ^1H -RMN, difracción de rayos X y espectroscopía FT-IR

Gracias a la configuración electrónica de capa cerrada de los complejos de rutenio(II), es posible confirmar su estructura molecular mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear, lo que la hace una técnica rutinaria para caracterizar este tipo de compuestos. Además, permite determinar la pureza de las muestras, siendo complementaria a las medidas de análisis elemental. Los espectros obtenidos para los cuatro complejos estudiados en este capítulo se presentan en la Figura 4. En conjunto con los espectros ^1H -RMN bidimensionales (COSY) medidos experimentalmente (Figura A1-A4 del apéndice) y gracias a su similitud estructural respecto a la familia de complejos tipo $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{L}]^{n+}$ es posible asignar las señales de los espectros (Tabla A1 del apéndice).³⁹ En particular, estos sistemas presentan invariablemente un doblete a campos bajos, alejado del resto de las señales aromáticas, correspondiente a uno de los protones de la bipyridina y que típicamente se utiliza como referencia para la síntesis de estos complejos y su pureza. Debido a la fuerte desprotección que sufren los protones de los ácidos carboxílicos, la integración de las señales muestra en todos los casos dos protones menos de lo esperado según la estructura molecular, independientemente del solvente usado para la medida. En el caso del acuo complejo, tampoco se observan las señales de los protones del agua coordinada.

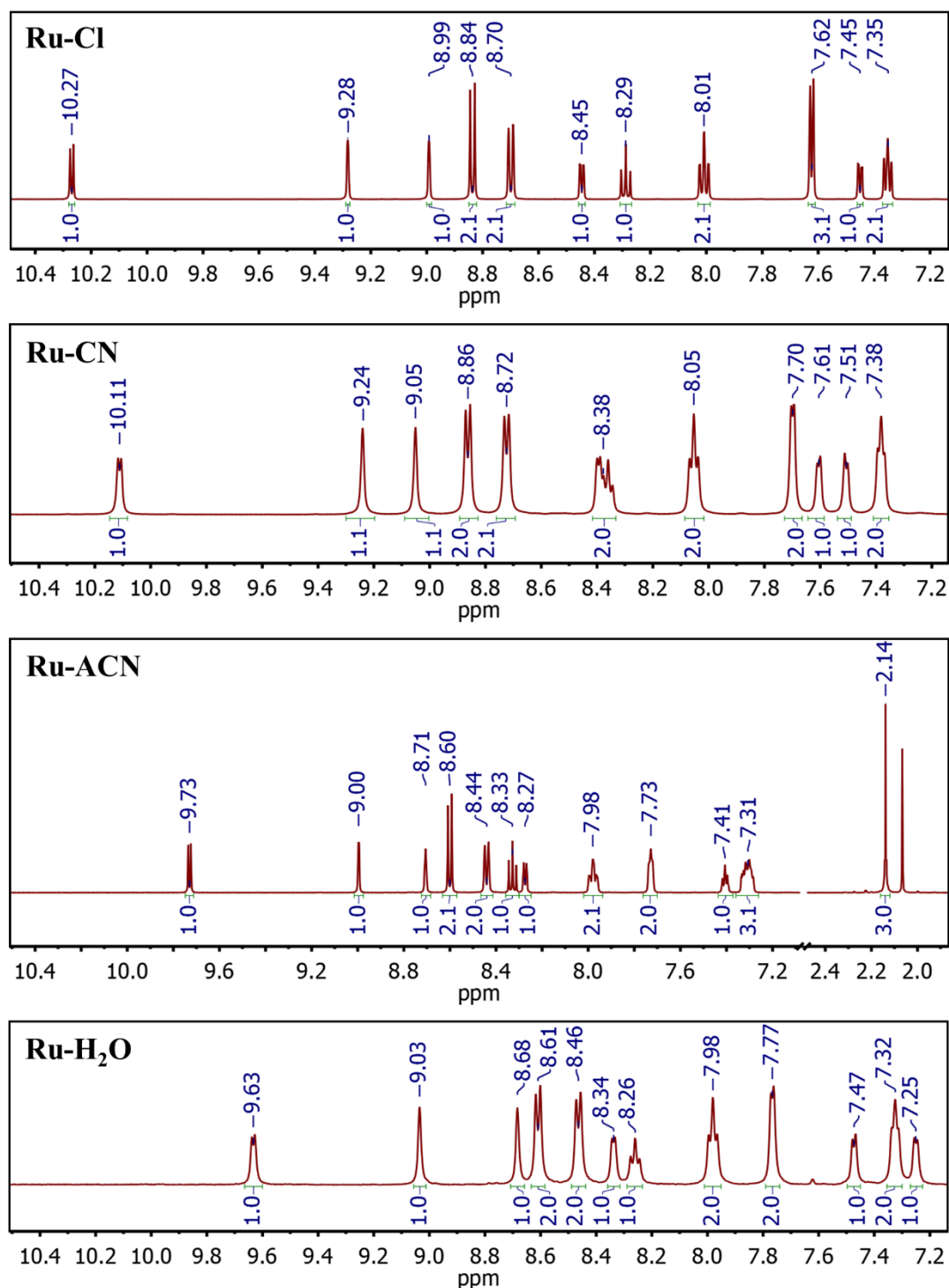


Figura 4. De arriba hacia abajo: espectros ^1H -RMN 500 MHz de Ru-Cl (DMSO- d_6), Ru-CN (DMSO- d_6), Ru-ACN (D_2O – K_2CO_3 0,1 M) y Ru-H $_2$ O (D_2O).

La evaporación lenta de la sal de hexafluorofosfato de Ru-CN en una mezcla de metanol y solución saturada de KPF_6 (1:1) permitió obtener monocristales del complejo. El análisis de los resultados de difracción de rayos X obtenidos para este complejo se realizó en colaboración con el grupo del Dr. Pablo Alborés. La estructura cristalográfica se presenta en la Figura 5, mientras que en la Tabla 1 se listan ángulos y distancias de enlace de interés. El resto de los parámetros

cristalográficos se detallan en la tabla A2 del apéndice. Este complejo presenta las características usuales de los compuestos tipo $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{L}]^{n+}$: el centro metálico se encuentra hexacoordinado, con tres posiciones ocupadas por los nitrógenos de la terpiridina, dos posiciones ocupadas por los nitrógenos de la dicarboxi-bipiridina y la última posición correspondiente al cianuro, en un entorno octaédrico ligeramente distorsionado.^{39,166,167} A su vez, se observa el contraión de hexafluorofosfato, junto con 4 aguas de solvatación. La estructura plana y rígida de la terpiridina restringe la geometría del centro metálico, con una distancia de enlace Ru-N aproximadamente 0,1 Å más corta para el anillo central y ángulos de mordedura menores a los 80°. Si bien la dicarboxi-bipiridina no genera demasiada asimetría en cuanto a sus distancias de enlace Ru-N, sí contribuye a la distorsión de la geometría, con ángulos de mordedura muy similares a los de la terpiridina. Notablemente, las distancias de enlace C-O de los ácidos carboxílicos muestran que no son químicamente equivalentes, dado que uno de ellos se encuentra desprotonado y con un ion K^+ compensando su carga negativa. De acuerdo a lo observado para la estructura cristalina del complejo de Ru-Cl reportado previamente,¹⁶⁸ la distancia Ru-N del anillo de la bipiridina ubicado en posición *trans* al ligando monodentado debiera ser 0,05 Å más corta que la distancia Ru-N del segundo anillo cuando ambos carboxilatos se encuentran protonados. De este modo, se observa un alargamiento del enlace Ru-N ubicado en la posición *para* respecto al carboxilato, debido a su carácter donador de densidad electrónica sobre el anillo aromático, obteniéndose distancias de enlace Ru-N similares para ambos anillos de la bipiridina. Finalmente, las distancias Ru-C y C-N obtenidas para el cianuro concuerdan con lo reportado para complejos similares como $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{CN}]^+$ y $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$.^{39,169} Por otro lado, en comparación con el complejo de Ru-Cl reportado, la distancia Ru-L es 0,4 Å más corta debido a que el cianuro es una base más fuerte y posee orbitales π^* vacíos, que actúan como aceptores de densidad electrónica desde los orbitales π del rutenio(II). Esto permite la formación de un enlace más fuerte con el centro metálico, mientras que el triple enlace C-N se debilita ligeramente. Como se discutirá más adelante en este capítulo, la naturaleza del ligando monodentado determina de manera directa las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de estos complejos debido a la influencia que poseen sobre la estructura electrónica del centro de rutenio(II).

La optimización de la geometría por DFT para Ru-CN reproduce correctamente la estructura obtenida experimentalmente (Tabla 1 y Figura A5 del apéndice). Típicamente, las diferencias observadas responden a que los cálculos de DFT no consideran los efectos de empaquetamiento dentro del cristal dado que se realizaron en vacío.

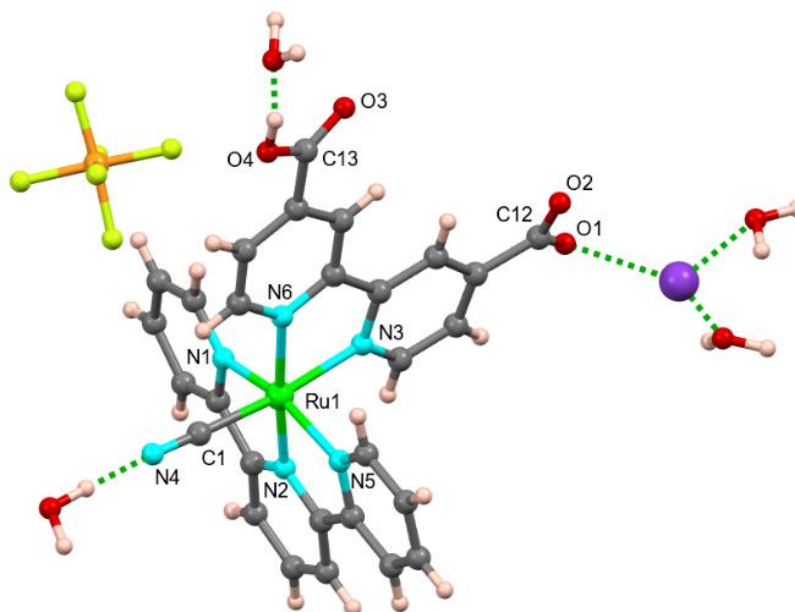


Figura 5. Estructura cristalina de $[\text{Ru-CN}]\text{PF}_6$ obtenida por difracción de rayos X. El esquema de colores del sistema es el siguiente: Ru = verde, O = rojo, N = celeste, C = gris, H = rosa, K = violeta y P = naranja.

Ligando	Enlace	Distancia (Å)		Ángulo	Amplitud (°)	
		exp	DFT		exp	DFT
CN ⁻	Ru ₁ -C ₁	2,01	2,03	Ru ₁ -C ₁ -N ₄	178,4	176,9
	C ₁ -N ₄	1,14	1,19			
tpy	Ru ₁ -N ₁	2,07	2,09	N ₁ -Ru ₁ -N ₂	79,3	79,4
	Ru ₁ -N ₂	1,97	1,98	N ₂ -Ru ₁ -N ₅	79,1	79,4
	Ru ₁ -N ₅	2,09	2,09			
dcb	Ru ₁ -N ₃	2,10	2,13	N ₃ -Ru ₁ -N ₆	78,1	77,8
	Ru ₁ -N ₆	2,08	2,10			
	C ₁₂ -O ₁	1,25	1,28			
	C ₁₂ -O ₂	1,25	1,29			
	C ₁₃ -O ₃	1,21	1,24			
	C ₁₃ -O ₄	1,30	1,39			

Tabla 1. Distancias y ángulos de enlace de interés de $[\text{Ru-CN}]\text{PF}_6$.

Para completar la descripción de la estructura cristalina de Ru-CN, la Figura 6 ilustra el empaquetamiento del complejo, formando una red de dímeros unidos por puentes de hidrógeno a través de sus ácidos carboxílicos a una distancia de 1,7 Å, con los espacios vacíos ocupados por iones PF_6^- y K^+ . En la Figura 7 se presenta otra perspectiva del cristal, donde se observa que las moléculas también se encuentran intercaladas mediante interacciones de tipo π -stacking entre los anillos de las terpiridinas, ubicadas a una distancia de 3,5 Å. Además, se advierten interacciones de puente de hidrógeno entre el nitrógeno terminal del cianuro y dos de los hidrógenos de la terpiridina de la molécula adyacente, a una distancia de 2,6 Å.

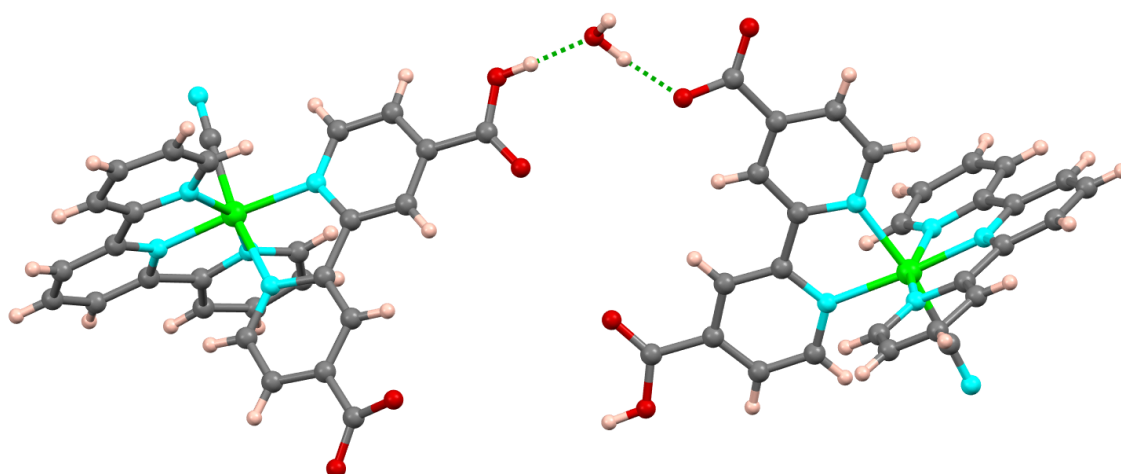


Figura 6. Estructura cristalina de Ru-CN. Desde esta perspectiva se observan las interacciones de puente de hidrógeno entre sus ácidos carboxílicos marcadas con una línea punteada verde.

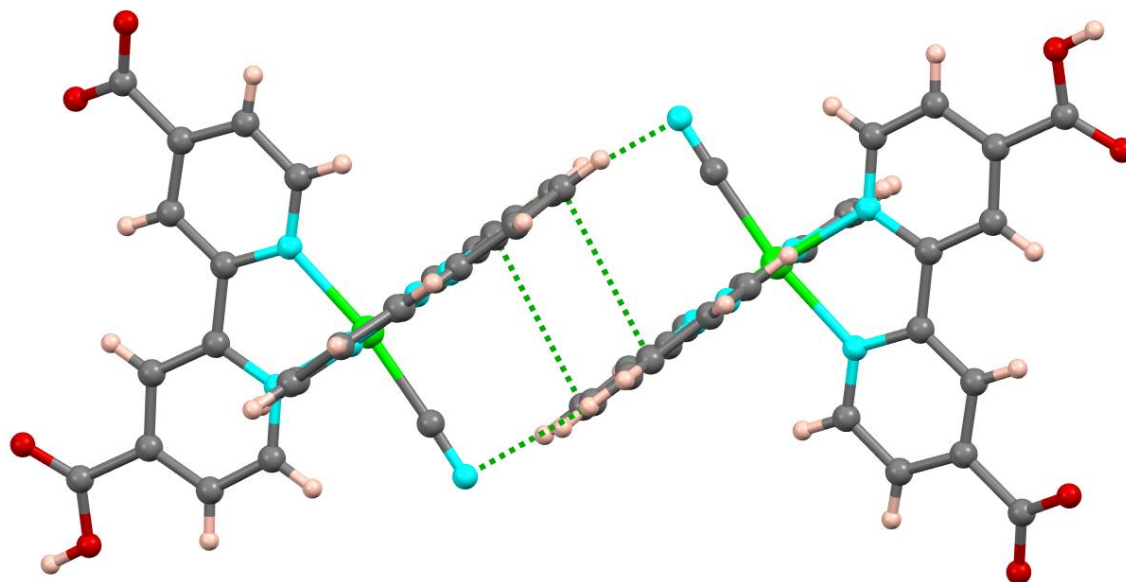


Figura 7. Estructura cristalina de Ru-CN. Desde esta perspectiva se observan las interacciones de tipo π -stacking y de puente de hidrógeno entre el nitrógeno terminal del cianuro y los hidrógenos de la terpiridina de la molécula adyacente marcadas con una línea punteada verde.

La Figura 8 muestra el espectro IR de Ru-CN. Este complejo pertenece al grupo de simetría Cs. Su único elemento de simetría es un plano de reflexión que contiene a la dicarboxi-bipiridina y al cianuro, dividiendo a la terpiridina por la mitad. De esta manera, el único modo vibracional del CN⁻ (estiramiento simétrico) pertenece a la representación totalmente simétrica (A'). Dado que x e y transforman como A', esta vibración es activa en IR y se observa en 2079 cm⁻¹, posición donde típicamente se observan los compuestos de este tipo debido al triple enlace C-N.^{64,170,171} Por otra parte, alrededor de los 3300 cm⁻¹ se ubica la señal típicamente ancha de los estiramientos O-H de los ácidos carboxílicos y del agua de hidratación, mientras que en 1700 cm⁻¹ se encuentra la señal de los carbonilos. Por debajo de 1500 cm⁻¹ la asignación ya no resulta simple, debido a la superposición de las señales del resto de la molécula provenientes de los estiramientos Ru-N y de los anillos aromáticos.¹⁷²

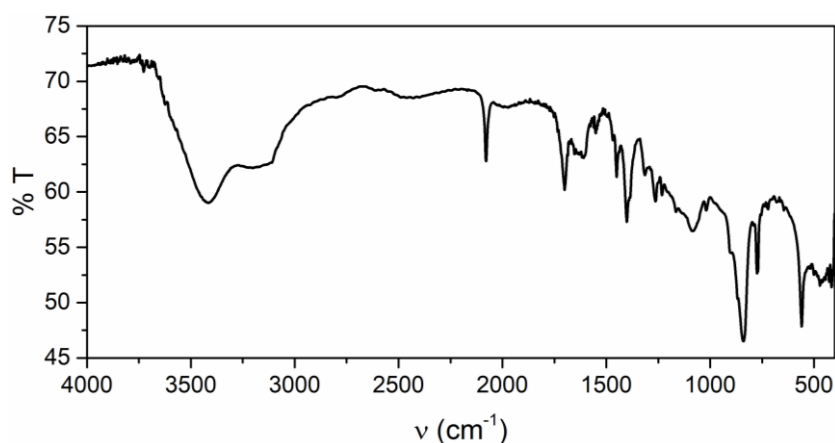


Figura 8. Espectro IR de Ru-CN en pastilla de KBr.

XPS y NEXAFS

La Figura 9 muestra los espectros XPS de las regiones de Ru 3d, N 1s, O 1s y Cl 2p obtenidos para los sólidos de los complejos de hexafluorofosfato sobre superficies de dióxido de silicio, depositados mediante la evaporación de soluciones diluidas en metanol de los compuestos, realizado en el sincrotrón SIRIUS de Campinas. En todos los casos, se observa el pico esperado de Ru 3d_{5/2} correspondiente al estado de oxidación +2 a ~280,5 eV.¹⁷³ La región de N 1s muestra la contribución del nitrógeno de las polipiridinas, del cianuro y del acetonitrilo a ~400 eV. Para Ru-CN, la señal del cianuro se presenta como un hombro ligeramente desplazado hacia energías de enlace más bajas.¹⁷⁴ En la región de O 1s, las señales de los grupos C=O y O-H de los ácidos carboxílicos se ubican a 531 eV y 533 eV, respectivamente. Notar que en un experimento típico de XPS con una fuente de Al-Kα no es posible resolver estas señales. Sin embargo, la radiación altamente colimada y el alto flujo de fotones obtenido en el haz de un sincrotrón permite distinguirlas. Dado que la señal de O-H se solapa con el pico de SiO₂ del soporte,¹⁷⁵ se realizó una sustracción de la señal del sustrato para visualizarla correctamente. Por último, la región de

Cl 2p muestra el doblete $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ esperado del complejo de cloruro a 196,8 eV y 198,2 eV, respectivamente. Desafortunadamente, los espectros presentan señales algo ruidosas y relativamente anchas, típicas de experimentos de XPS de sólidos no conductores. Esto indica que, aunque la muestra se encuentre en contacto con el espectrómetro conectado a tierra, se produce una acumulación de carga positiva en la superficie de las muestras a medida que los fotoelectrones son emitidos durante el experimento, desplazando ligeramente las señales observadas hacia menores energías de enlace. A su vez, esto puede conducir a una posible degradación de las moléculas, dificultando el análisis de los espectros. Finalmente, las relaciones Ru:N:O:Cl obtenidas a partir de las señales XPS integradas y los factores de sensibilidad atómica correspondientes permiten comprobar la estequiometría y la estabilidad frente a la irradiación con rayos X. De este modo se obtiene: 1:19,4:4,7:1 (Ru-Cl), 1:6,2:0,13:0 (Ru-CN), 1:17,7:4,6:0 (Ru-ACN) y 1:17,8:5:0 (Ru-H₂O). A pesar de que todas las muestras poseen una elevada cantidad de carbono y nitrógeno (excepto Ru-CN) debido a la codeposición de especies no deseadas presentes en las soluciones de deposición, las relaciones Ru:N:O:Cl se encuentran dentro del orden esperado.

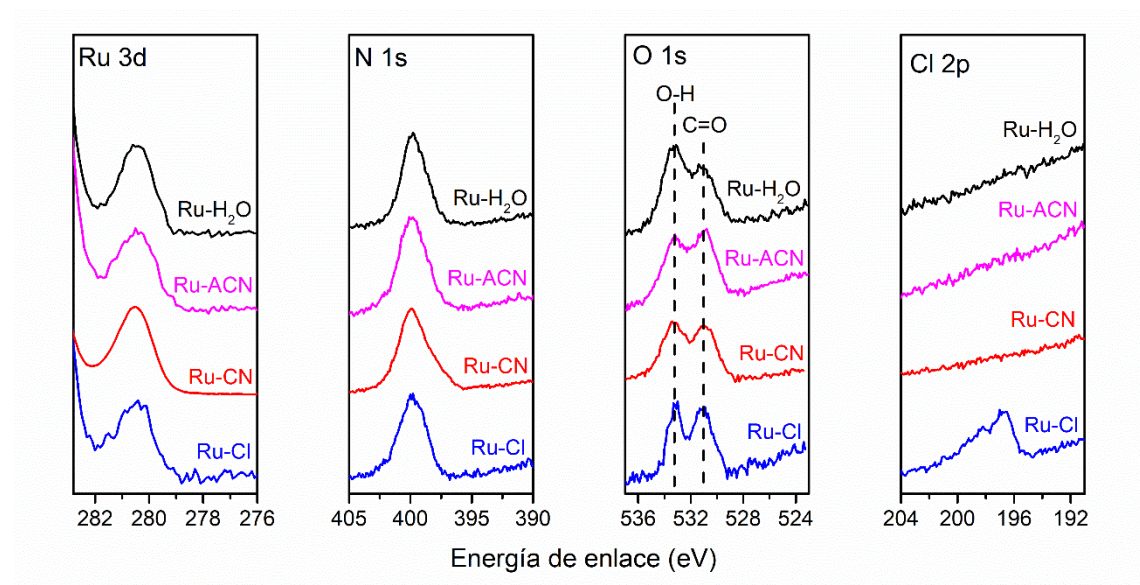


Figura 9. Espectros XPS de las regiones de Ru 3d, N 1s, O 1s y Cl 2p de los sólidos de Ru-Cl (líneas azules), Ru-CN (líneas rojas), Ru-ACN (líneas rosas) y Ru-H₂O (líneas negras) sobre soportes de SiO₂.

El panel izquierdo de la Figura 10 muestra los espectros NEXAFS en el borde K del nitrógeno de los complejos sólidos, mientras que el panel derecho muestra los espectros NEXAFS en el borde $M_{2,3}$ del rutenio. Las asignaciones de las señales se realizaron considerando trabajos previamente publicados sobre complejos de rutenio(II) similares.^{176,177} En el borde del nitrógeno se observa un pico principal y dos hombros ubicados a 400,6 eV, 403,2 eV y 405,4 eV, respectivamente, correspondientes a las transiciones N 1s $\rightarrow \pi^*$ localizadas en las polipiridinas de los complejos,

tanto del estado de partida como del de llegada. Por otro lado, la señal ancha de la resonancia $N\ 1s \rightarrow \sigma^*$ se localiza en 409,1 eV. Como será discutido a lo largo de este capítulo, la capacidad donora o aceptora de electrones del ligando L afecta principalmente la estructura electrónica del centro metálico. En este caso, dado que los estados implicados en estas transiciones solo presentan contribuciones de las polipiridinas, todas las señales aparecen a la misma energía para todas las muestras estudiadas, independientemente de la identidad del ligando L. Para el borde del rutenio, esta región permite estudiar las transiciones $Ru\ 3p_{1/2} \rightarrow Ru\ 4d\ (M_2)$ y $Ru\ 3p_{3/2} \rightarrow Ru\ 4d\ (M_3)$ que ocurren entre orbitales del centro metálico. Las resonancias M_3 y M_2 se sitúan en 464,7 eV y 486,8 eV, respectivamente. Una vez más, se observa que la energía de las transiciones permanece constante para todos los complejos, dado que el ligando L ejerce influencia tanto sobre la energía de los orbitales $Ru\ 3p$ como sobre los $Ru\ 4d$. Por lo tanto, los espectros se mantienen inalterados para todas las moléculas estudiadas.

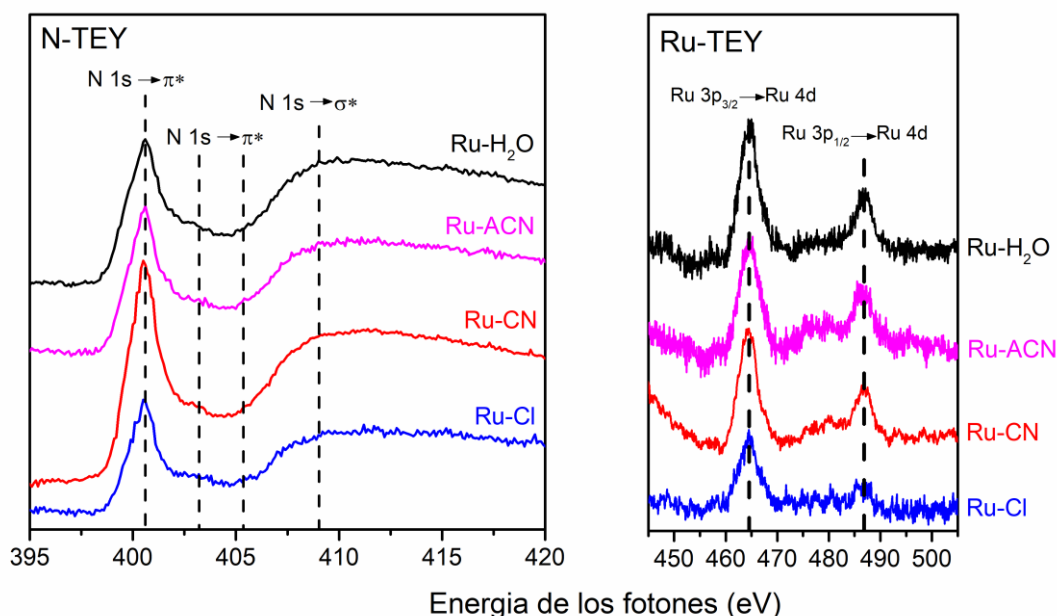


Figura 10. Espectros NEXAFS de los sólidos de Ru-Cl (líneas azules), Ru-CN (líneas rojas), Ru-ACN (líneas rosas) y Ru-H₂O (líneas negras) sobre soportes de SiO₂. Panel izquierdo: NEXAFS en el borde del nitrógeno. Panel derecho: NEXAFS en el borde del rutenio.

Espectroscopía de absorción UV-vis y electroquímica en solución

La Figura 11 exhibe los espectros de absorción UV-vis de los complejos Ru-Cl, Ru-CN y Ru-ACN en metanol, junto con las transiciones electrónicas predichas por los cálculos de DFT (barras grises). Esta serie de compuestos presenta bandas de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) en la región visible, correspondientes al solapamiento de transiciones electrónicas de orbitales tipo $d\pi(Ru)$ a orbitales π^* ubicados en la terpiridina y en la dicarboxi-bipiridina.^{178,179} Por otro lado, las bandas intensas de las transiciones centradas en los ligandos (LC), de orbitales

tipo π a orbitales π^* de las polipiridinas se ubican en el ultravioleta. Los cálculos obtenidos permiten la asignación de las transiciones a través de los mapas diferenciales de densidad electrónica, que muestra los orbitales donde se incrementa y se reduce la densidad electrónica luego de la transición (ver Figuras A6 – A8 del apéndice). A su vez, los resultados reproducen correctamente la energía de las bandas LC, aunque sobreestiman ligeramente la energía de las bandas MLCT, efecto que se origina por los defectos intrínsecos del método de DFT, propenso a deslocalizar la carga del electrón.¹⁸⁰

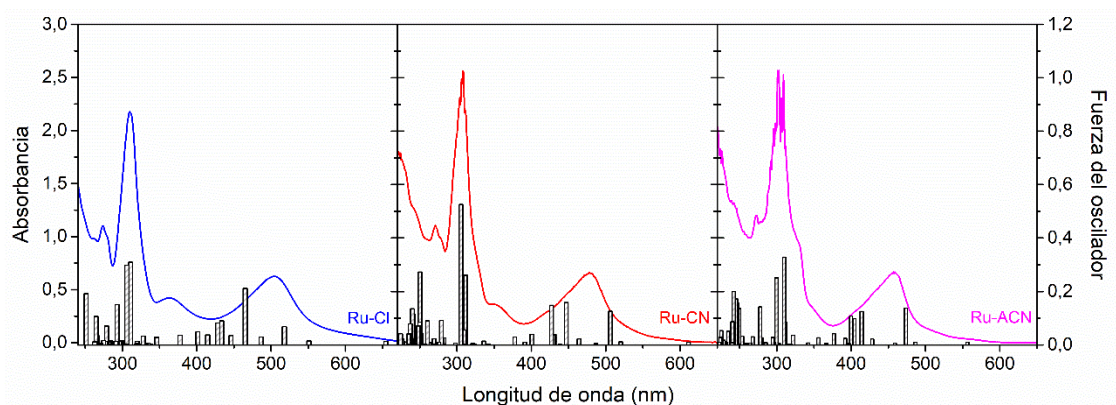


Figura 11. Espectros UV-vis de soluciones metanólicas 10^{-5} M de Ru-Cl (izquierda), Ru-CN (centro) y Ru-ACN (derecha), junto con las transiciones predichas por DFT (barras grises).

A modo comparativo, el panel izquierdo de la Figura 12 muestra los espectros de absorción de los tres complejos superpuestos. El máximo de las bandas MLCT, localizadas a 2,46 eV (504 nm), 2,59 eV (478 nm) y 2,71 eV (457 nm) para Ru-Cl, Ru-CN y Ru-ACN, respectivamente, son indicativas de la influencia que posee cada ligando sobre la estructura electrónica del complejo. Esto se debe a que la energía de estas transiciones electrónicas surge de la diferencia de energía entre los orbitales donores 4d del Ru y los orbitales aceptores de las polipiridinas. En cuanto a los ligandos, el cloruro es una base débil que estabiliza de forma limitada los orbitales 4d del Ru al enlazarse al centro metálico.^{37,181} Por otro lado, el ligando cianuro es una base fuerte que contiene orbitales π^* vacíos, actuando como un aceptor por retrodonación π . Finalmente, el carácter de base débil del ligando acetonitrilo se ve compensado por su mayor capacidad como aceptor π , estabilizando los orbitales Ru 4d aún más que el cianuro. Puesto que la naturaleza del ligando monodentado tiene un impacto mínimo en la energía de los orbitales de las polipiridinas, la estabilización de los orbitales Ru 4d, atribuible al aumento de la capacidad aceptora de electrones del ligando, resulta en un desplazamiento hacia el azul de las bandas MLCT en la secuencia Ru-Cl, Ru-CN, Ru-ACN.

Las propiedades electroquímicas observadas en esta serie también reflejan el impacto del carácter aceptor de densidad de carga del ligando en la estabilización de los orbitales Ru 4d.¹⁸² El panel derecho de la Figura 12 presenta los voltamperogramas cíclicos de los complejos en solución. En

todos los casos, se observa una única onda cuasi reversible asociada a la oxidación del ion metálico, coherente con el comportamiento de otros compuestos de polipiridinas de rutenio(II).^{178,183} La capacidad π aceptora del ligando sustituido se incrementa en la serie Ru-Cl, Ru-CN, Ru-ACN; provocando un desplazamiento hacia potenciales más altos. Específicamente, se registra un potencial de 0,99 V, 1,24 V y 1,52 V (vs. Ag/AgCl), respectivamente.

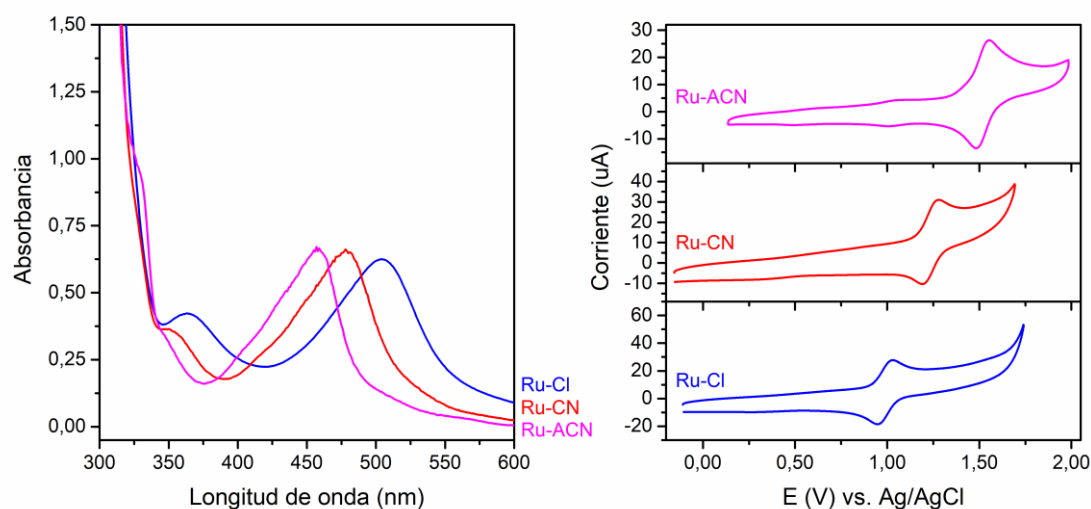


Figura 12. Panel izquierdo: Espectros UV-vis de soluciones metanólicas 10^{-5} M de Ru-Cl (línea azul), Ru-CN (línea roja) y Ru-ACN (línea rosa). Panel derecho: voltamperogramas cíclicos de Ru-Cl (línea azul) y Ru-CN (línea roja) en dimetilformamida y de Ru-ACN (línea rosa) en acetonitrilo.

Espectroscopía de absorción UV-vis y electroquímica en films cristalinos mesoporosos de TiO_2

En principio, la espectroscopia visible ofrece una herramienta valiosa para monitorear los cambios en las propiedades de las polipiridinas de rutenio(II) unidas a la superficie de semiconductores transparentes. Sin embargo, la absortividad molar de estos complejos, aunque relativamente elevada, no resulta suficiente para la detección de una monocapa de complejos sobre sustratos planos. En su lugar, se requieren películas de mayor grosor y superficie. La Figura 13 muestra los espectros de absorción UV-vis y los voltamperogramas cíclicos de los complejos de rutenio(II) adsorbidos sobre películas delgadas cristalinas de TiO_2 mesoporoso depositadas sobre sustratos transparentes y conductores de FTO sobre vidrio. En general, se registran las mismas tendencias que las observadas para los complejos de rutenio(II) en solución (véase Figura 12), donde las transiciones MLCT presentan un corrimiento hacia el azul y los picos de oxidación se desplazan a potenciales más altos a medida que aumenta la capacidad aceptora de electrones en la secuencia Ru-Cl, Ru-CN, Ru-ACN. Además, se aprecia un ensanchamiento significativo y un cambio en la forma de las señales UV-vis, indicando la presencia de moléculas en diferentes entornos locales dentro de estas películas.

Notar que en el caso de Ru-ACN el pico alrededor de 400 nm corresponde a la segunda banda MLCT del complejo (también visible en el espectro en solución) acentuada por la dispersión de la luz del propio film. Es importante tener en cuenta que los espectros de la Fig. 11 se adquirieron utilizando diferentes películas y que sus propiedades de dispersión de la luz pueden variar impidiendo eliminar su contribución de los espectros e introduciendo diferencias entre cada medida debido a cambios en la línea de base de los espectros. Por ejemplo, esta misma banda MLCT también aparece, aunque menos intensa, como un hombro en los espectros de los complejos Ru-Cl y Ru-CN debido a que estas películas presentan una menor dispersión de la luz.

De este modo, estos resultados confirman la adsorción de los complejos sobre la superficie de TiO₂ mesoporoso. Sin embargo, los espectros obtenidos muestran señales de baja intensidad, con una relación señal/ruido desfavorable debido a que la cantidad de complejo que puede adsorberse sobre estos films es relativamente baja, además de la baja reproducibilidad que poseen debido a la dispersión de la luz. Reportes previos de polipiridinas de Ru sobre films de TiO₂ similares muestran absorbancias 100 mayores,¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ lo que indica que, si bien este tipo de sustrato es útil para depositar el sensibilizador, el control de la estructura cristalina y el tamaño de los poros es sumamente importante para obtener films que puedan incorporar una mayor cantidad de complejo. En contraste, las técnicas de espectroscopía fotoelectrónica que se presentan en la próxima sección proveen una alternativa más viable, en términos de la calidad y cantidad de información que proporcionan sobre estos sistemas.

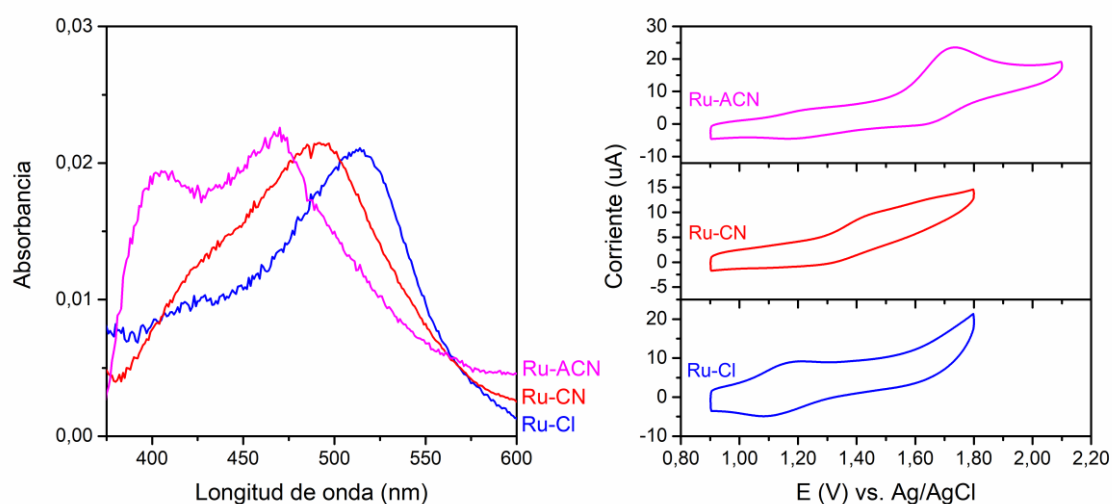


Figura 13. Espectros UV-vis (panel izquierdo) y voltamperogramas cíclicos (panel derecho) de Ru-Cl (línea azul), Ru-CN (línea roja) y Ru-ACN (línea rosa) adsorbidos sobre películas mesoporosas de TiO₂ depositadas sobre sustratos transparentes y conductores de FTO sobre vidrio. Todos los espectros UV-vis se obtuvieron en acetonitrilo. Los voltamperogramas cíclicos de Ru-Cl y Ru-CN se midieron en dimetilformamida y el de Ru-ACN se recogió en acetonitrilo.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y UV en superficies de rutilo TiO₂ (110)

La Figura 14 muestra las regiones XPS de Ti 2p_{3/2} y O 1s de los tres complejos depositados sobre superficies de TiO₂ (110): la superficie de TiO₂ (110) inicialmente limpia (líneas negras) y aquellas obtenidas tras la funcionalización con Ru-Cl, Ru-CN y Ru-ACN (líneas azules, rojas y rosas, respectivamente). Para una mayor claridad, la intensidad del espectro correspondiente a la superficie inicial de TiO₂ (110) se multiplicó por un factor de 0,2. Como es de esperar, la adsorción de moléculas de complejo sobre la superficie produce una atenuación de las señales de Ti 2p_{3/2} y O 1s del sustrato debido a la pérdida de energía de una parte de los fotoelectrones provenientes del sustrato al atravesar las capas moleculares superiores de complejo. De hecho, el cubrimiento del complejo de rutenio(II) puede luego estimarse a partir de la atenuación del pico de Ti 2p_{3/2}. Utilizando el camino libre medio inelástico medido para una monocapa de moléculas de porfirina funcionalizadas con ácido carboxílico depositadas sobre TiO₂ (110) ($\lambda = 1,28$ ML, ML = *monolayer*),⁸¹ se estimó un cubrimiento superficial cercano a una monocapa para Ru-Cl (1.1 ML) y Ru-CN (1.0 ML). Sin embargo, en el caso de Ru-ACN se estimó un cubrimiento de 0,6 ML. Estos resultados muestran que, en las mismas condiciones de deposición, el complejo de acetonitrilo da lugar a la mitad del cubrimiento en comparación con los otros sistemas. La razón de esto puede encontrarse en la carga de cada complejo, ya que una mayor carga implica mayores interacciones de repulsión lateral y, por lo tanto, una menor densidad de moléculas adsorbidas en la superficie (Ru-Cl y Ru-CN son cationes 1+ mientras que Ru-ACN es un catión 2+). Dado que las medidas de XPS indican en todos los casos que no hay adsorción del contraión de hexafluorofosfato, la neutralidad global de la carga de la superficie podría obtenerse por la desprotonación de los grupos funcionales del ácido carboxílico y por el rápido intercambio de protones que tiene lugar en la interfase líquido/TiO₂ durante el proceso de funcionalización de los complejos, dando lugar a la formación de grupos Ti-OH en la superficie.¹⁸⁷

El espectro XPS de O 1s está dominado por la señal de TiO₂ en torno a 530,5 eV.⁸¹ La adsorción de los complejos de rutenio(II) da lugar a la aparición de un hombro centrado en aproximadamente 532,4 eV con contribuciones de los grupos -C=O, -C-O-Ti y Ti-OH.¹⁸⁸ Además, el espectro de la región de O 1s no muestra evidencia de un pico en 534 eV, correspondiente a grupos -C-OH.⁸¹ Esto sugiere que todos los complejos de rutenio(II) se unen al sustrato a través de los ácidos carboxílicos desprotonados. Este hallazgo concuerda con los cálculos experimentales y teóricos que muestran que la molécula de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina se adsorbe en las superficies de TiO₂ (110) de modo bidentado, tras la desprotonación de sus dos ácidos carboxílicos.^{60,189} Además, también es coherente con los cálculos de DFT que se discuten más adelante.

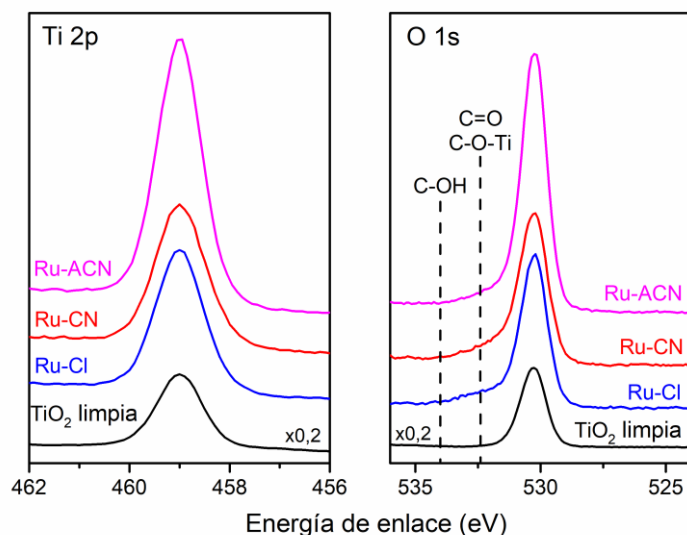


Figura 14. Espectros XPS de las regiones de Ti 2p y O 1s del sustrato limpio (líneas negras) y de las superficies funcionalizadas con Ru-Cl (líneas azules), Ru-CN (líneas rojas) y Ru-ACN (líneas rosas).

En la Figura 15 se muestran los espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s y Cl 2p medidos para las superficies limpias y funcionalizadas con los complejos de rutenio(II). Notar que la superficie inicial del sustrato de TiO₂ (110) no muestra ningún rastro de C, Ru, N o Cl detectable por XPS, lo que confirma que se encontraba atómicamente limpia antes de la deposición de los complejos de rutenio(II). La formación de las capas de complejo da lugar a la aparición de las señales de carbono, rutenio, nitrógeno y cloro (cloro sólo en el caso de Ru-Cl), según lo esperado. Para todos los complejos estudiados, la región de C 1s muestra una señal ancha centrada en 285 eV debida a los carbonos aromáticos de las polipiridinas que se solapa con la señal de Ru 3d_{3/2}.¹⁸⁹ El hombro presente en 286,2 eV se debe a los grupos C-N de las polipiridinas,¹⁸⁹ mientras que el hombro en 288,2 eV corresponde a los grupos O-C-O de los carboxilatos que se solapa con el satélite tipo *shake-up*, presente típicamente en los sistemas π conjugados extendidos.¹²⁸ El pico XPS de Ru 3d_{5/2} se observa en ~ 281 eV, confirmando un estado de oxidación de +2.¹⁷³ Además, la señal de Ru 3d_{3/2} se encuentra oculta bajo la señal de C 1s en 285 eV, desplazada 4,2 eV con respecto al pico de Ru 3d_{5/2} debido a la diferencia de energía asociada al acoplamiento espín-órbita de ambos estados electrónicos. Por otra parte, el ligero desplazamiento hacia mayores energías de enlace observado para la señal de Ru 3d_{5/2} al ir de Ru-Cl a Ru-ACN es coherente con la estabilización de los orbitales de Ru 3d a medida que la capacidad donora de electrones del ligando disminuye en la serie Cl⁻, CN⁻ y CH₃CN, de acuerdo con los desplazamientos observados en los espectros UV-vis y los voltamperogramas cíclicos discutidos anteriormente.

Para todos los complejos, el espectro de N 1s se encuentra dominado por un pico centrado en $\sim 400,2$ eV proveniente de los nitrógenos polipiridínicos. En el caso de Ru-CN, se observa un nuevo pico en ~ 398 eV debido al cianuro, el cual posee una relación de intensidades de 1:5 respecto al pico principal.¹⁷⁴ De forma similar, para Ru-ACN se observa un hombro hacia menores energías de enlace debido al acetonitrilo, alrededor de ~ 399 eV, que puede ajustarse con una relación 1:5 en relación a la señal de los nitrógenos de las polipiridinas. Finalmente, la región de Cl 2p muestra el doblete de acoplamiento espín-órbita $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ esperado para el caso de Ru-Cl, y cuyo ajuste muestra un único doblete de relación 1:2, indicando la presencia de un único tipo de cloruro en la superficie.

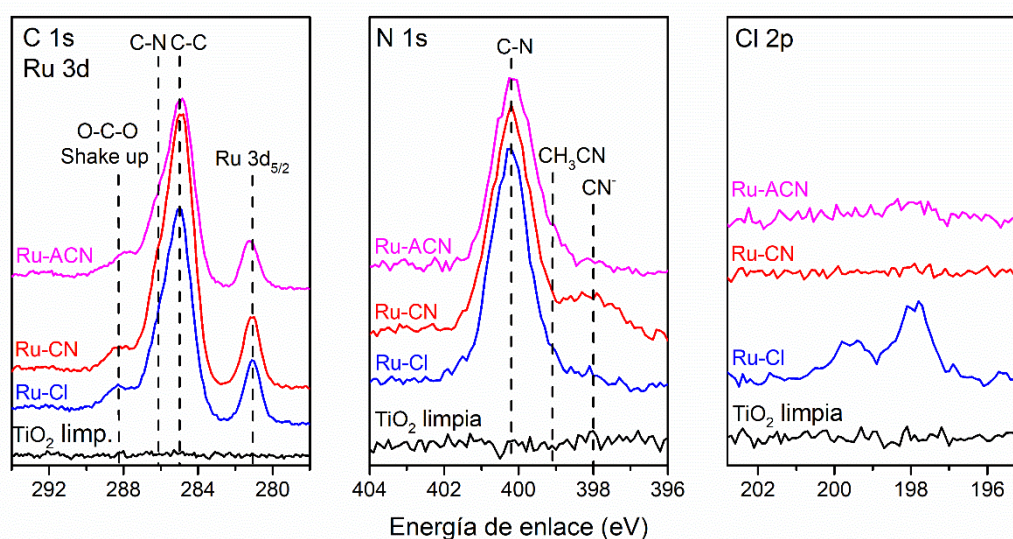


Figura 15. Espectros XPS de las regiones de C 1s y Ru 3d, N 1s y Cl 2p del sustrato limpio (líneas negras) y de las superficies funcionalizadas con Ru-Cl (líneas azules), Ru-CN (líneas rojas) y Ru-ACN (líneas rosas).

Las relaciones Ru:N:Cl calculadas a partir de las señales integradas de XPS y los correspondientes factores de sensibilidad atómica arrojan 1:5,1:1,1 (Ru-Cl), 1:6,0 (Ru-CN) y 1:6,2 (Ru-ACN), en concordancia con los valores nominales. Esto indica que las estructuras moleculares de los complejos de rutenio(II) se mantienen intactas luego de la adsorción en las superficies de TiO₂ (110), incluso luego de varias horas de irradiación con rayos X. En todos los casos se observa que todas las superficies presentan una cantidad de carbono superior a la esperada debido a la co-deposición de especies no deseadas presentes en trazas en las soluciones utilizadas para la funcionalización de los complejos. Sin embargo, se trata de especies minoritarias que se tratan como espectadoras o inocentes. A modo de comparación, la Tabla 2 muestra los principales parámetros obtenidos a partir de las mediciones XPS y UPS, junto con la energía de las bandas MLCT de los espectros UV-Vis y los potenciales redox obtenidos de los voltamperogramas cíclicos.

	Cubrimiento (ML)	Ru:N:Cl	$\Delta\Phi$ (eV)	HOMO (eV)	E (V)	MLCT (eV)
Ru-Cl	1,1	1:5,1:1.1	-1,18	2,15	0,99	2,46
Ru-CN	1,0	1:6:0	-1,17	2,30	1,24	2,59
Ru-ACN	0,6	1:6,2:0	-1,18	2,50	1,52	2,71

Tabla 2. Cubrimiento superficial (ML), estequiometría del complejo, diferencia en la función trabajo respecto a la superficie limpia (eV) y energía del estado HOMO respecto al nivel de Fermi (eV), calculado de los datos de XPS y UPS. E (V): potencial estándar de la cupla Ru(III)/Ru(II) (V) vs. Ag/AgCl. MLCT (eV): energía del máximo de la banda MLCT para cada complejo.

La Figura 16 muestra los espectros UPS de la superficie de TiO₂ (110) inicialmente limpia (líneas negras) y aquellas obtenidas tras la funcionalización con Ru-Cl, Ru-CN y Ru-ACN (líneas azules, rojas y rosas, respectivamente). El panel izquierdo muestra la región de alta energía de enlace con foco en el corte de electrones secundarios (*secondary electron cut-off*), mientras que el panel central destaca la región de baja energía de enlace centrándose en los cambios en los estados electrónicos presentes justo por debajo del nivel de Fermi. En el panel de la derecha se muestra un diagrama de niveles de energía simplificado que ilustra la posición de los estados HOMO de cada sistema. La superficie limpia (línea negra) no muestra ninguna señal significativa en el *band gap* por debajo del nivel de Fermi, excepto por el estado electrónico apenas visible en 0,9 eV debido a los defectos de oxígeno y Ti³⁺ intersticial.^{173,190} Este espectro también indica que la banda de valencia de O 2p del TiO₂ comienza aproximadamente en 2,8 eV por debajo del nivel de Fermi. Luego, tras la deposición de los complejos de rutenio(II), emerge un nuevo estado electrónico en el *band gap*. La posición de este estado electrónico es 2,15 eV para Ru-Cl, 2,30 eV para Ru-CN y 2,50 eV para Ru-ACN y se asignan a los orbitales HOMO Ru 4d (ver los cálculos de DFT más adelante). De acuerdo con estos resultados, la energía del estado HOMO se desplaza hacia energías de enlace más altas a medida que la capacidad aceptora de electrones del ligando aumenta de Ru-Cl a Ru-CN a Ru-ACN. Notar que en el caso del complejo de acetonitrilo el estado HOMO comienza a solaparse con la banda de valencia del semiconductor. Como detalle adicional, las variaciones observadas en las intensidades obtenidas del estado electrónico HOMO pueden atribuirse a diferencias en la intensidad de la fuente de fotones UV, así como a cambios en el cubrimiento de la superficie (relevante en el caso de Ru-ACN).¹⁹¹

La deposición de los complejos de rutenio(II) también afecta a la función trabajo del sistema, que puede calcularse a partir del ancho de los espectros UPS. En todos los casos, el corte de electrones secundarios se desplaza aproximadamente 1,18 eV hacia energías de enlace más altas, lo que indica una disminución de la función trabajo. Este cambio es consistente con la formación de un

dipolo superficial que presenta cargas negativas en la interfase TiO_2 /complejo y cargas positivas en la interfase complejo/vacío.¹⁴⁶ Dado que la disminución de la función trabajo observada es similar para todos los complejos de rutenio(II) y, considerando que el cubrimiento de Ru-ACN es aproximadamente la mitad que para Ru-Cl y Ru-CN según los resultados de XPS anteriores, puede deducirse que la magnitud del dipolo es mayor para Ru-ACN, en concordancia con su mayor carga nominal. Una vez más, estas observaciones concuerdan con los cálculos de DFT que se discuten a continuación.

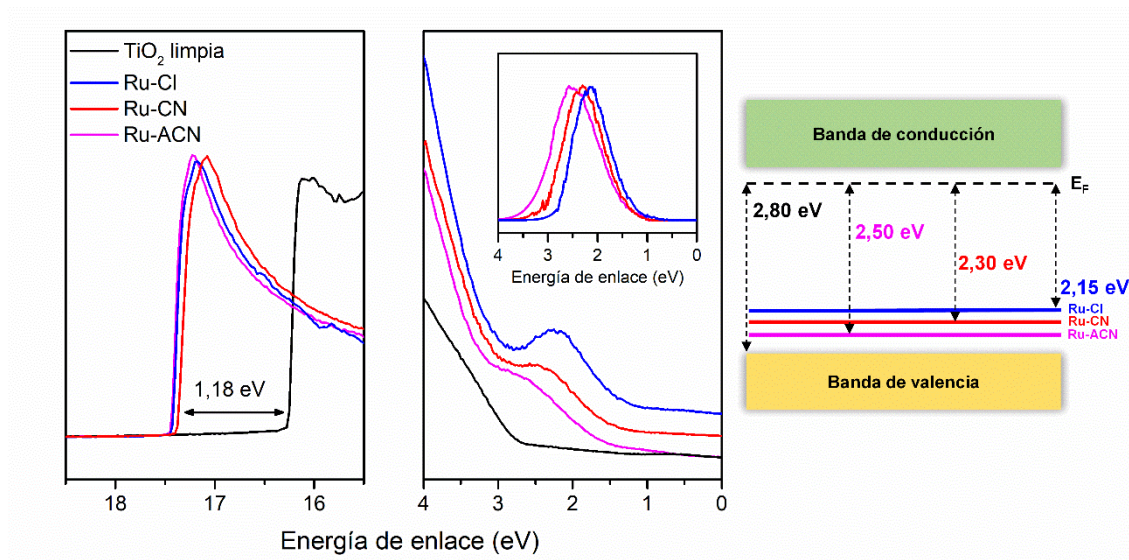


Figura 16. Regiones de UPS de corte de electrones secundarios (*cut-off*, izquierda) y *band gap* (centro) del sustrato limpio (líneas negras) y de las superficies funcionalizadas con Ru-Cl (líneas azules), Ru-CN (líneas rojas) y Ru-ACN (líneas rosas). En el recuadro del panel del centro se muestran las señales normalizadas de la región del *band gap* luego de sustraer el espectro de la superficie limpia. En el panel derecho se muestra el diagrama de niveles de energía simplificado que surge de las medidas realizadas, combinando la banda de valencia, la banda de conducción, el nivel de Fermi (E_F) y los estados HOMO de los sistemas estudiados.

Cálculos de DFT en superficies

Los cálculos de DFT han demostrado ser extremadamente útiles para comprender la estructura electrónica de las polipiridinas de rutenio(II). En esta sección, se presentan los cálculos de DFT de los complejos adsorbidos, realizados en colaboración con las Dras. María Estela Pronsato y Carolina Pistonesi, de la Universidad Nacional del Sur.

Con el objetivo de determinar la estructura geométrica y electrónica y contrastarlos con los resultados experimentales, se modelaron varias configuraciones geométricas del complejo de Ru-Cl (ver Figura A9 y Tabla A4 del apéndice) para determinar los sitios de adsorción energéticamente más favorables sobre TiO_2 (110) y se llevaron a cabo optimizaciones

geométricas en la celda de TiO_2 (110) descrita previamente empleando diferentes modos de enlace. En los tres casos, los resultados muestran una densidad superficial molecular de $2,93 \text{ nm}^{-2}$. La Figura 17 muestra las estructuras optimizadas obtenidas. En general, la configuración bidentada desprotonada resulta ser la más estable, con el plano de la bipyridina ubicado de manera perpendicular a la superficie de TiO_2 y el plano de la terpiridina inclinado 45° aproximadamente. Este hallazgo es consistente con cálculos de DFT previos de complejos similares con ácidos carboxílicos adsorbidos sobre TiO_2 (110) que muestran geometrías de enlace similares con los átomos de oxígeno desprotonados y unidos directamente a los átomos de titanio.^{137,140}

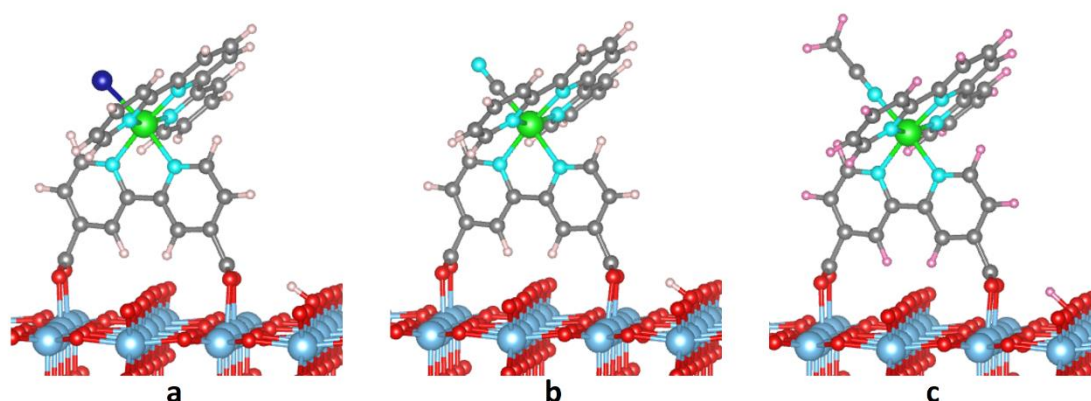


Figura 17. Geometría optimizada por DFT para Ru-Cl (a), Ru-CN (b) y Ru-ACN (c) adsorbidos sobre superficies de TiO_2 (110). El esquema de colores del sistema es el siguiente: Ti = azul, O = rojo, Cl = azul oscuro, Ru = verde, N = celeste, C = gris y H = rosa.

Las curvas de densidad de estados permiten estudiar la estructura electrónica de los complejos de rutenio(II) adsorbidos sobre TiO_2 (110). En la Figura 18 se muestran las curvas de densidad total de estados (TDOS) y de densidad parcial de estados (PDOS) calculadas para los orbitales atómicos Ru 4d y C 2p. También se incluye como referencia la TDOS para la superficie de TiO_2 limpia.

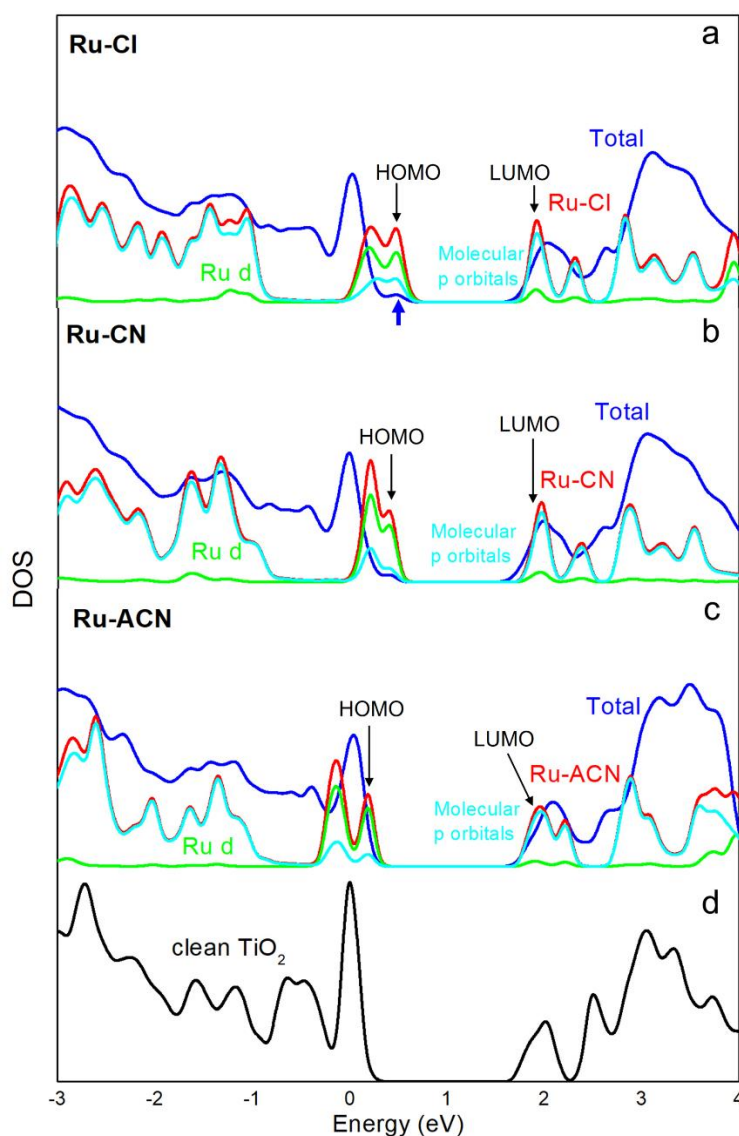


Figura 18. Curvas de densidad de estados para Ru-Cl (a), Ru-CN (b) y Ru-ACN (c) adsorbidos sobre superficies de TiO_2 (110). Para cada sistema se incluye la densidad total de estados (TDOS, líneas azules), la densidad parcial de estados para el complejo adsorbido (PDOS, líneas rojas), para los orbitales atómicos Ru 4d (líneas verdes) y para los orbitales atómicos C 2p (líneas celestes). Las PDOS fueron multiplicadas por un factor de 10 para mayor claridad. (d) muestra la TDOS para la superficie de TiO_2 (110) limpia (línea negra).

La Figura 18a corresponde a Ru-Cl adsorbido sobre la superficie de TiO_2 (110). La DOS total (línea azul) muestra un hombro pequeño, indicado por una flecha azul, por encima de la banda de valencia. La comparación con la TDOS de la superficie limpia (Figura 18d) indica que este hombro se encuentra dentro de la región del *band gap* del TiO_2 y que corresponde a un estado molecular. Las PDOS del complejo adsorbido (línea roja) y de los estados Ru 4d (línea verde) indican que estos estados están compuestos principalmente por orbitales atómicos Ru 4d y forman parte del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) del sistema.

Una situación similar ocurre para Ru-CN (Figura 18b). En este caso, estos estados moleculares compuestos principalmente por orbitales Ru 4d también se encuentran en el *band gap* del semiconductor, pero desplazados hacia valores de energía más bajos. Finalmente, Ru-ACN (Figura 18c) también muestra el estado HOMO en el *band gap*, pero desplazado hacia energías aún más bajas. Estos resultados concuerdan a la perfección con los estados electrónicos observados asignados a los orbitales Ru 4d en los espectros UPS medidos experimentalmente. Además, se observa el mismo desplazamiento hacia mayores energías de enlace en la serie Ru-Cl, Ru-CN, Ru-ACN. Por otra parte, la Figura 18 muestra que el estado correspondiente al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO), compuesto principalmente por los orbitales C 2p de las polipiridinas, se solapa con la banda de conducción del semiconductor y su posición permanece inalterada al sustituir el ligando monodentado. Finalmente, en la Figura 19 se muestra la distribución espacial de los orbitales HOMO y LUMO. En todos los casos, el orbital HOMO presenta una contribución mayoritaria de los orbitales Ru 4d, mientras que el LUMO se encuentra deslocalizado sobre los orbitales π^* de la terpiridina.

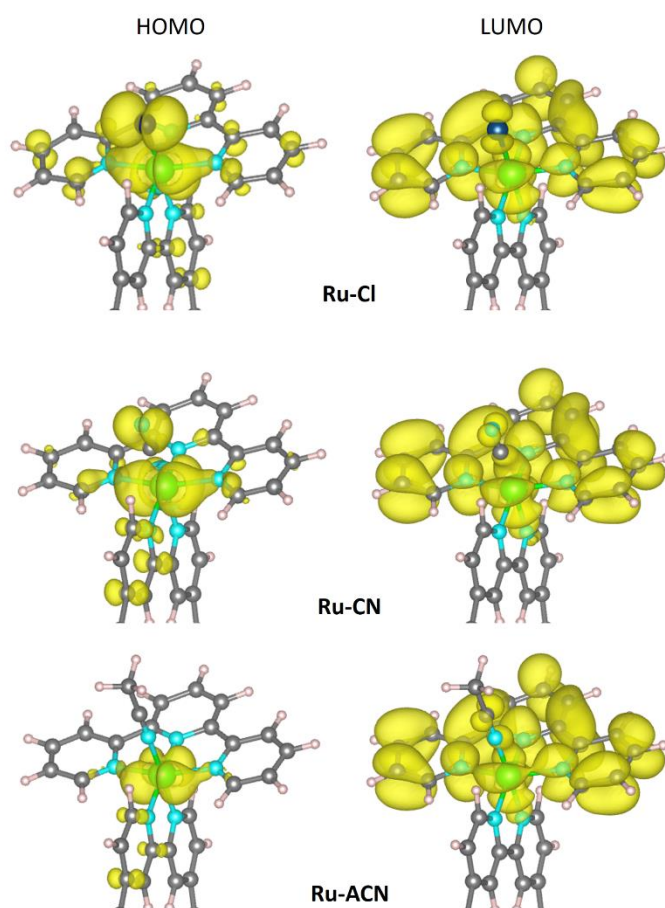


Figura 19. Distribución espacial de los estados HOMO y LUMO para Ru-Cl (arriba), Ru-CN (centro) y Ru-ACN (abajo) adsorbidos sobre superficies de TiO_2 (110).

Los cálculos de DFT también muestran que la función trabajo del sistema disminuye luego de la adsorción de los complejos de rutenio(II) estudiados. De hecho, la diferencia entre la función trabajo de las superficies funcionalizadas y limpias arroja $\Delta\Phi \sim -0,90$ eV para Ru-Cl y Ru-CN y $\Delta\Phi \sim -1,95$ eV para Ru-ACN. Notar que una mayor disminución de la función trabajo obtenida en los cálculos para el complejo de acetonitrilo puede explicarse por la mayor carga del complejo, observaciones que son coherentes con los resultados de UPS discutidos anteriormente. Considerando que en las medidas de UPS de Ru-ACN se observa un menor cubrimiento en comparación con los otros complejos, se puede concluir que efectivamente debe presentar un dipolo superficial más intenso dado que la función trabajo medida experimentalmente no muestra diferencias significativas entre los tres sistemas estudiados.

Estabilidad de Ru-Cl sobre TiO₂ (110): medidas de XPS en función de la temperatura

En esta sección se presentan los experimentos de estabilidad de Ru-Cl en función de la temperatura. Para ello, se realizaron medidas de XPS del complejo adsorbido sobre la superficie de TiO₂ (110) luego de calentar el sistema a distintas temperaturas, gracias al arreglo experimental de la cámara de UHV del INQUIMAE, que permite calentar las muestras antes y después de cada medida de XPS. En la Figura 20 se presentan los espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s y Ti 2p, obtenidos luego de calentar la superficie funcionalizada en un rango de temperaturas que comienza desde los 25 °C hasta los 300 °C. Las relaciones Ru:C:N:Cl obtenidas a cada temperatura se muestran en la Tabla A3 del apéndice. Todas las señales provenientes de las moléculas de complejo se ensanchan a medida que la superficie se expone a mayores temperaturas. Por arriba de los 100 °C, las señales de Ru 3d_{5/2} y N 1s se desplazan hacia menores energías de enlace y la intensidad de las señales de C 1s y N 1s disminuye considerablemente. Típicamente, el desplazamiento y ensanchamiento de las señales responde a cambios en el entorno químico de los átomos, mientras que una disminución en la intensidad está asociada a la pérdida de átomos del sistema, lo que confirma que las moléculas de complejo comienzan a descomponerse y a desorber parcialmente a partir de esta temperatura. Más aún, la disminución en la intensidad de la señal correspondiente a los carboxílatos de la molécula a partir de los 150 °C muestra que las dos uniones bidentadas por las que el complejo se enlaza a la superficie se rompen gradualmente con el aumento de la temperatura, dejando fragmentos parcialmente degradados sobre ella. Por otro lado, la región de Ti 2p presenta la señal intensa proveniente de las capas atómicas inferiores del sustrato de TiO₂. La desorción y remoción de las moléculas ubicadas sobre la capa más superficial debiera evidenciarse por un aumento en la intensidad de la señal del Ti. Sin embargo, resulta interesante notar que la intensidad de esta señal no se modifica de manera considerable con el calentamiento, lo que muestra que el cubrimiento de la superficie no se ve significativamente alterado. Esto confirma que, aunque efectivamente se observa una

pérdida parcial de átomos del sistema, el complejo permanece en la superficie aún después de descomponerse.

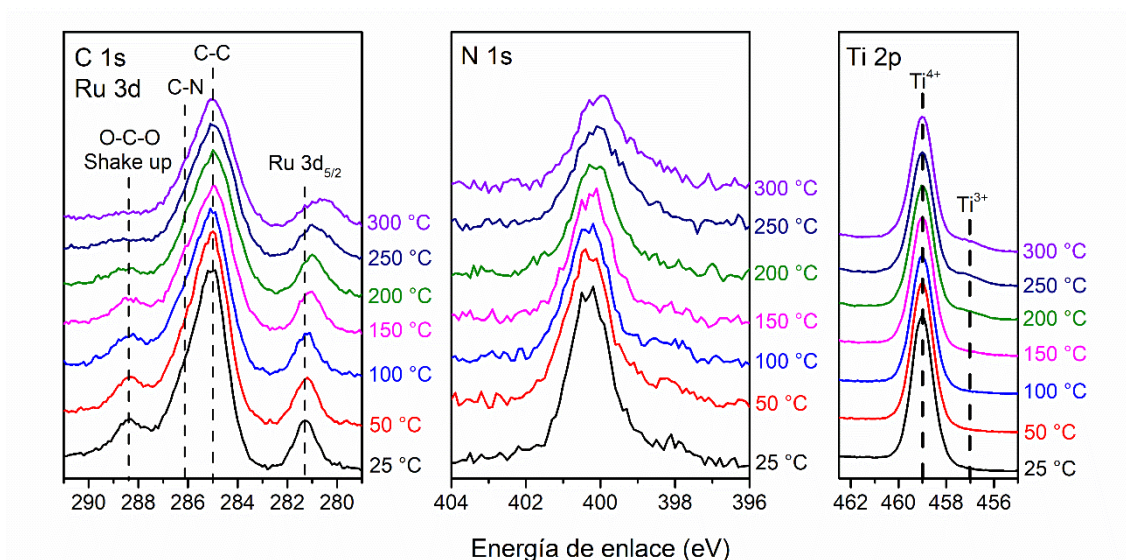


Figura 20. Espectros XPS de las regiones de C 1s – Ru 3d, N 1s y Ti 2p de Ru-Cl adsorbido sobre TiO_2 (110) medidos luego de calentar secuencialmente dentro de un intervalo de temperaturas de 25 °C – 300 °C.

Conclusiones

Los complejos de polipiridina de rutenio(II) modificados con ácidos carboxílicos pueden unirse a superficies de rutilo TiO_2 (110) formando una monocapa mediante enlaces covalentes en una configuración bidentada con los grupos de unión desprotonados. Estas moléculas mantienen su estructura electrónica con la esfera de coordinación intacta luego de la adsorción, soportando varias horas de irradiación con rayos X y temperaturas de hasta 100 °C, lo que los convierte en sistemas robustos para su uso como fotosensibilizadores. La capa dipolar superficial formada se encuentra caracterizada por cargas negativas en la interfase TiO_2 /complejo y cargas positivas en la interfase complejo/vacío que conducen a una disminución de la función trabajo del sistema. El estado electrónico HOMO Ru 4d se encuentra dentro del *band gap* del semiconductor. Notablemente, estos resultados confirman que la modificación del carácter donador o aceptor de electrones del ligando monodentado en el complejo de rutenio(II) modula la posición del estado HOMO Ru 4d dentro del *band gap*. En particular, la naturaleza química del ligando monodentado de estos complejos no influye en la energía del estado LUMO localizado en la terpiridina, que se solapa con la banda de conducción del semiconductor. Los resultados de este capítulo proporcionan una valiosa información sobre la influencia de los ligandos en la modulación de la estructura electrónica de los complejos de polipiridinas de rutenio(II) adsorbidos sobre superficies de TiO_2 , de gran utilidad para aplicaciones en celdas solares sensibilizadas por colorantes.

Apéndice

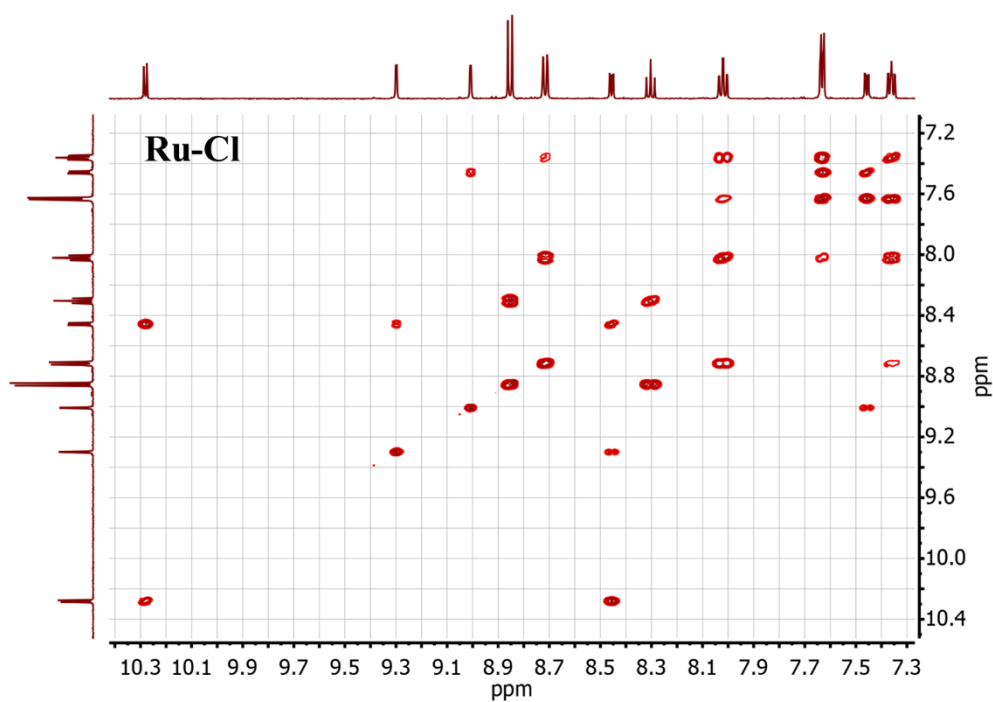


Figura A1. Espectro ¹H-RMN bidimensional (COSY) de Ru-Cl (DMSO-d₆).

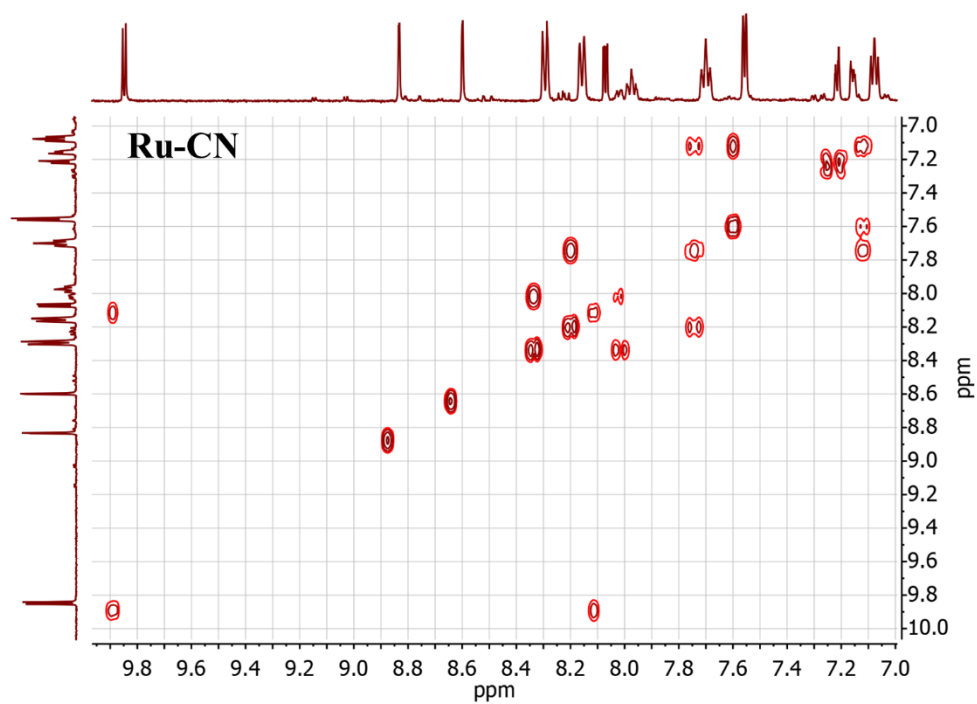


Figura A2. Espectro ¹H-RMN bidimensional (COSY) de Ru-CN (DMSO-d₆).

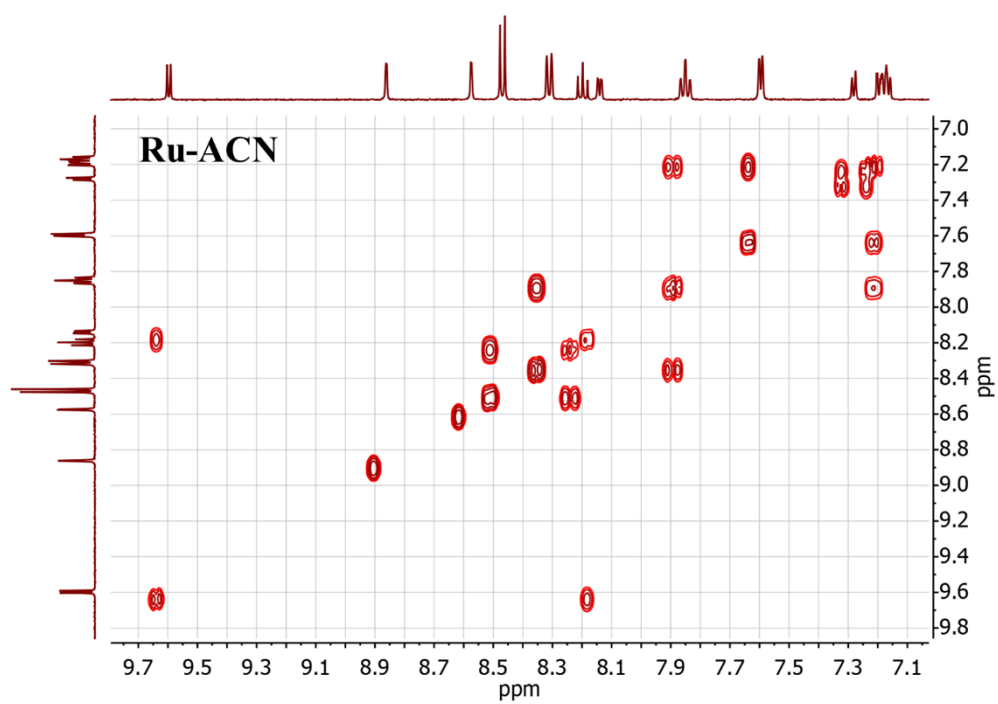


Figura A3. Espectro ^1H -RMN bidimensional (COSY) Ru-ACN (D_2O – K_2CO_3 0,1 M)

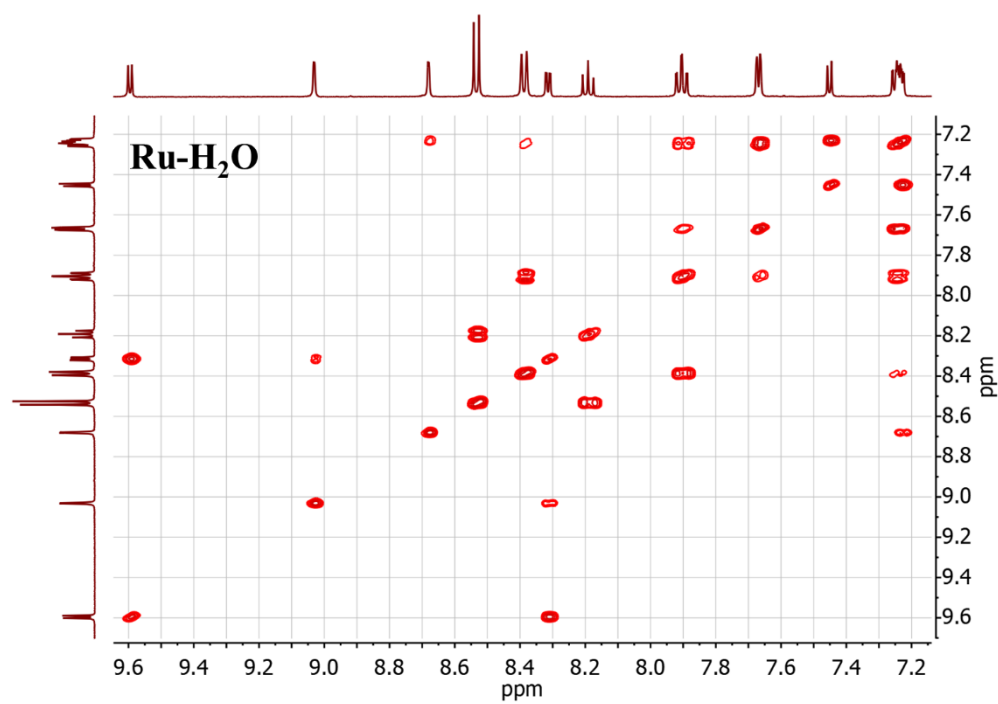


Figura A4. Espectro ^1H -RMN bidimensional (COSY) de Ru- H_2O (D_2O).

δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
Ru-Cl			
10,27	d	1	H ₁
9,28	s	1	H ₃
8,99	s	1	H ₄
8,84	d	2	H ₁₁
8,70	d	2	H ₁₀
8,45	d	1	H ₂
8,29	t	1	H ₁₂
8,01	t	2	H ₉
7,62	d	2	H ₇
7,62	d	1	H ₆
7,45	d	1	H ₅
7,35	t	2	H ₈
Ru-CN			
10,11	d	1	H ₁
9,24	s	1	H ₃
9,05	s	1	H ₄
8,86	d	2	H ₁₁
8,72	d	2	H ₁₀
8,38	d	1	H ₂
8,38	t	1	H ₁₂
8,05	t	2	H ₉
7,70	d	2	H ₇
7,61	d	1	H ₆
7,51	d	1	H ₅
7,38	t	2	H ₈
Ru-ACN			
9,73	d	1	H ₁
9,00	s	1	H ₃
8,71	s	1	H ₄
8,60	d	2	H ₁₁
8,44	d	2	H ₁₀
8,33	t	1	H ₁₂
8,27	d	1	H ₂
7,98	t	2	H ₉
7,73	d	2	H ₇
7,41	d	1	H ₆
7,31	d	1	H ₅
7,31	t	2	H ₈
2,14	s	3	H ₁₃
Ru-H₂O			
9,63	d	1	H ₁
9,03	s	1	H ₃
8,68	s	1	H ₄
8,61	d	2	H ₁₁
8,46	d	2	H ₁₀
8,34	d	1	H ₂
8,26	t	1	H ₁₂
7,98	t	2	H ₉
7,77	d	2	H ₇
7,47	d	1	H ₆
7,32	t	2	H ₈
7,25	d	1	H ₅

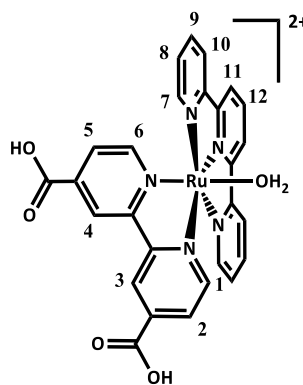
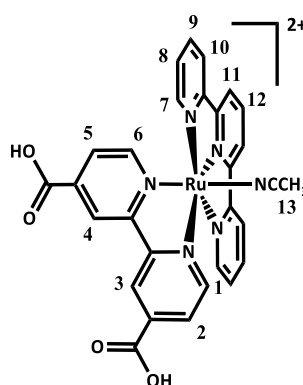
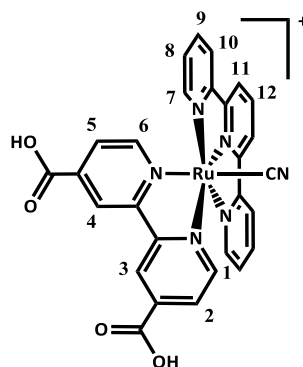
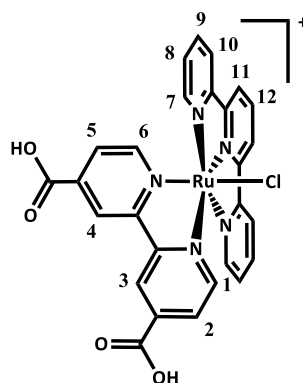


Tabla A1. Asignación de las señales de ^1H -RMN para los complejos Ru-Cl (DMSO- d_6), Ru-CN (DMSO- d_6), Ru-ACN (D_2O – K_2CO_3 0,1 M) y Ru- H_2O (D_2O). s = singlete, d = doblete, t = triplete.

Ru-CN	
Fórmula empírica	$\text{RuC}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_8\text{KPF}_6$
Peso molecular (g.mol^{-1})	859,68
T (K)	293
λ (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
a (Å)	19,45 (4)
b (Å)	8,81 (2)
c (Å)	19,34 (4)
α (°)	90
β (°)	92,69 (2)
γ (°)	90
Volumen de celda (Å ³)	3308,05 (12)
Z	4
δ_{calc} (mg/m ³)	1,726
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	0,741

Tabla A2. Datos cristalográficos adicionales de [Ru-CN]PF₆.

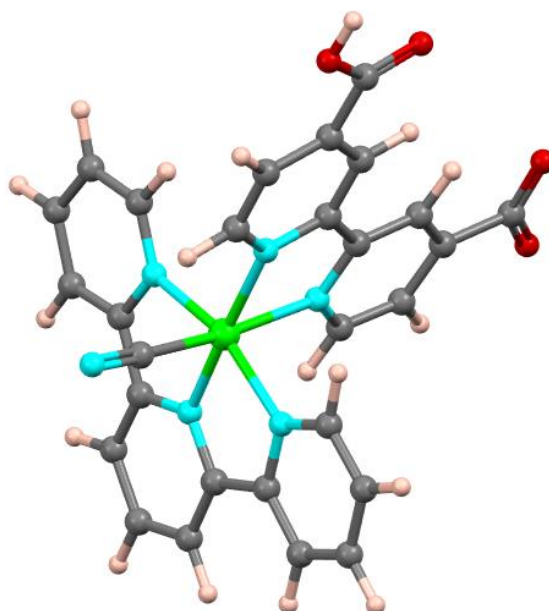
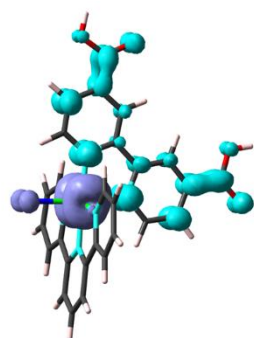
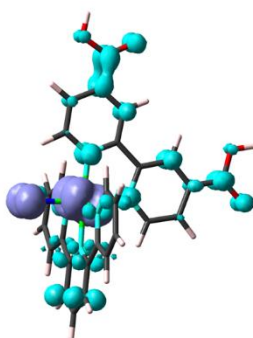


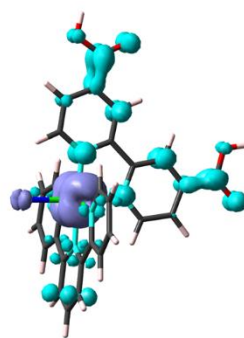
Figura A5. Estructura molecular de Ru-CN optimizada por DFT en vacío. Código de colores: Ru = verde, O = rojo, N = celeste, C = gris y H = rosa.



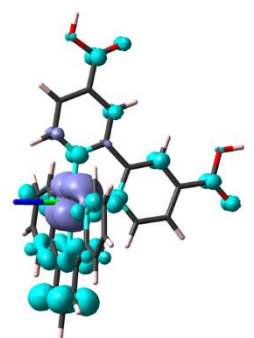
Transición #4
 $\lambda = 517,8 \text{ nm}$; $f = 0,07$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$



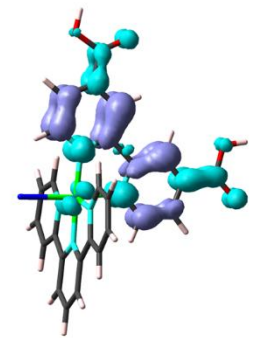
Transición #7
 $\lambda = 465,2 \text{ nm}$; $f = 0,21$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy/dcb})$



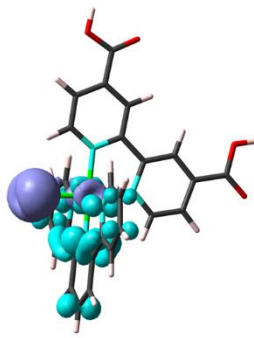
Transición #10
 $\lambda = 433,5 \text{ nm}$; $f = 0,09$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy/dcb})$



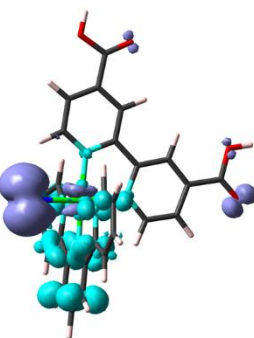
Transición #11
 $\lambda = 428,2 \text{ nm}$; $f = 0,08$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy/dcb})$



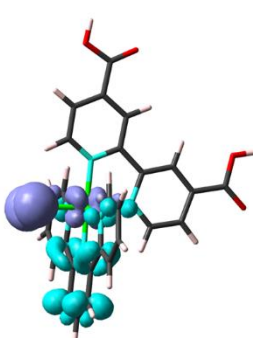
Transición #29
 $\lambda = 310,9 \text{ nm}$; $f = 0,31$
 $\pi(\text{dcb}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$



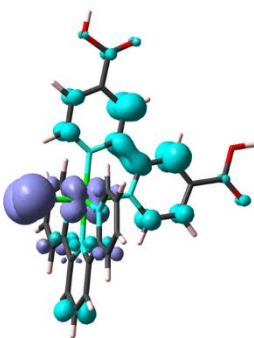
Transición #31
 $\lambda = 306,1 \text{ nm}$; $f = 0,30$
 $\pi(\text{Cl}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$



Transición #38
 $\lambda = 292,8 \text{ nm}$; $f = 0,15$
 $\pi(\text{Cl}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$

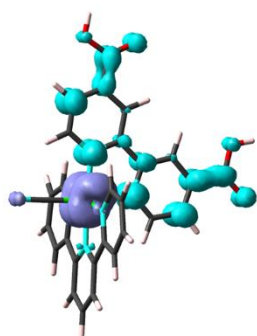


Transición #46
 $\lambda = 278,8 \text{ nm}$; $f = 0,07$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$
 $\pi(\text{Cl}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$

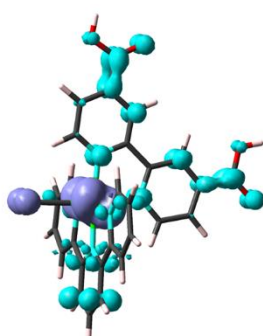


Transición #55
 $\lambda = 264,8 \text{ nm}$; $f = 0,11$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$
 $\pi(\text{Cl}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$

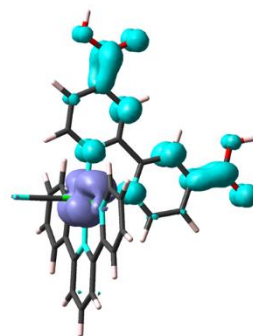
Figura A6. Mapas diferenciales de densidad electrónica (EDDMs) para una selección de transiciones de Ru-Cl en metanol calculadas por TD-DFT. Los orbitales donde se incrementa y se reduce la densidad electrónica luego de la transición se muestran en celeste y violeta, respectivamente.



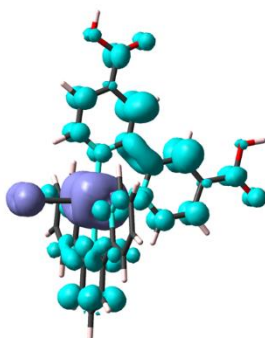
Transición #4
 $\lambda = 506,2 \text{ nm}$; $f = 0,13$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$



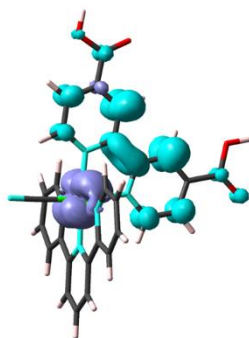
Transición #7
 $\lambda = 446,9 \text{ nm}$; $f = 0,16$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy/dcb})$



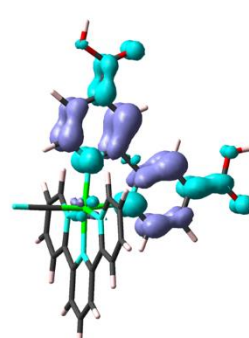
Transición #11
 $\lambda = 427,0 \text{ nm}$; $f = 0,15$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$



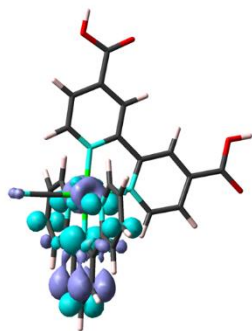
Transición #12
 $\lambda = 400,6 \text{ nm}$; $f = 0,04$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy/dcb})$



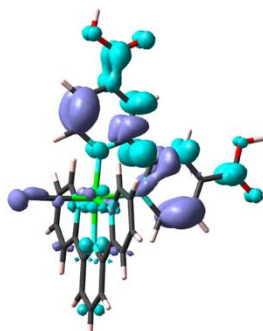
Transición #14
 $\lambda = 377,7 \text{ nm}$; $f = 0,03$
 $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$



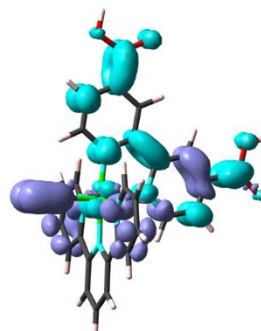
Transición #23
 $\lambda = 311,4 \text{ nm}$; $f = 0,26$
 $\pi(\text{dcb}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$



Transición #26
 $\lambda = 305,4 \text{ nm}$; $f = 0,53$
 $\pi(\text{tpy}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$



Transición #52
 $\lambda = 250,2 \text{ nm}$; $f = 0,27$
 $\pi(\text{dcb}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$



Transición #62
 $\lambda = 240,0 \text{ nm}$; $f = 0,14$
 $\pi(\text{tpy}) \rightarrow \pi^*(\text{dcb})$

Figura A7. Mapas diferenciales de densidad electrónica (EDDMs) para una selección de transiciones de Ru-CN en metanol calculadas por TD-DFT. Los orbitales donde se incrementa y se reduce la densidad electrónica luego de la transición se muestran en celeste y violeta, respectivamente.

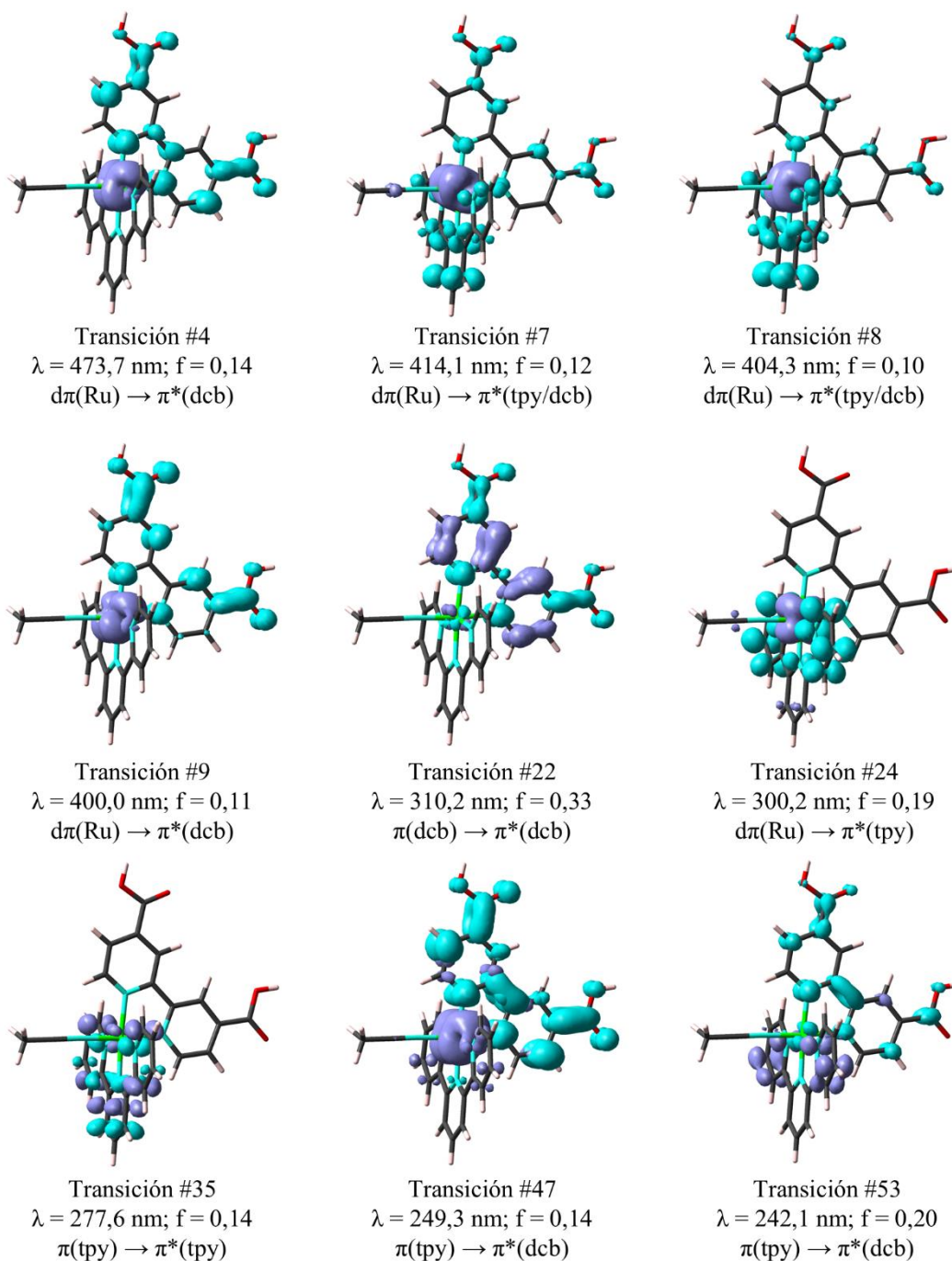


Figura A8. Mapas diferenciales de densidad electrónica (EDDMs) para una selección de transiciones de Ru-ACN en metanol calculadas por TD-DFT. Los orbitales donde se incrementa y se reduce la densidad electrónica luego de la transición se muestran en celeste y violeta, respectivamente.

Temperatura (°C)	Ru	C	N	Cl
25	1	58	5,9	1,3
50	1	56	5,8	1,1
100	1	56	5,4	1,5
150	1	47	4,7	1,1
200	1	47	4,6	1,4
250	1	41	4,5	0,9
300	1	40	4,5	0,7
Valor nominal	1	27	5	1

Tabla A3. Relación Ru:C:N:Cl obtenida en las medidas de XPS de Ru-Cl sobre TiO₂ (110) en función de la temperatura.

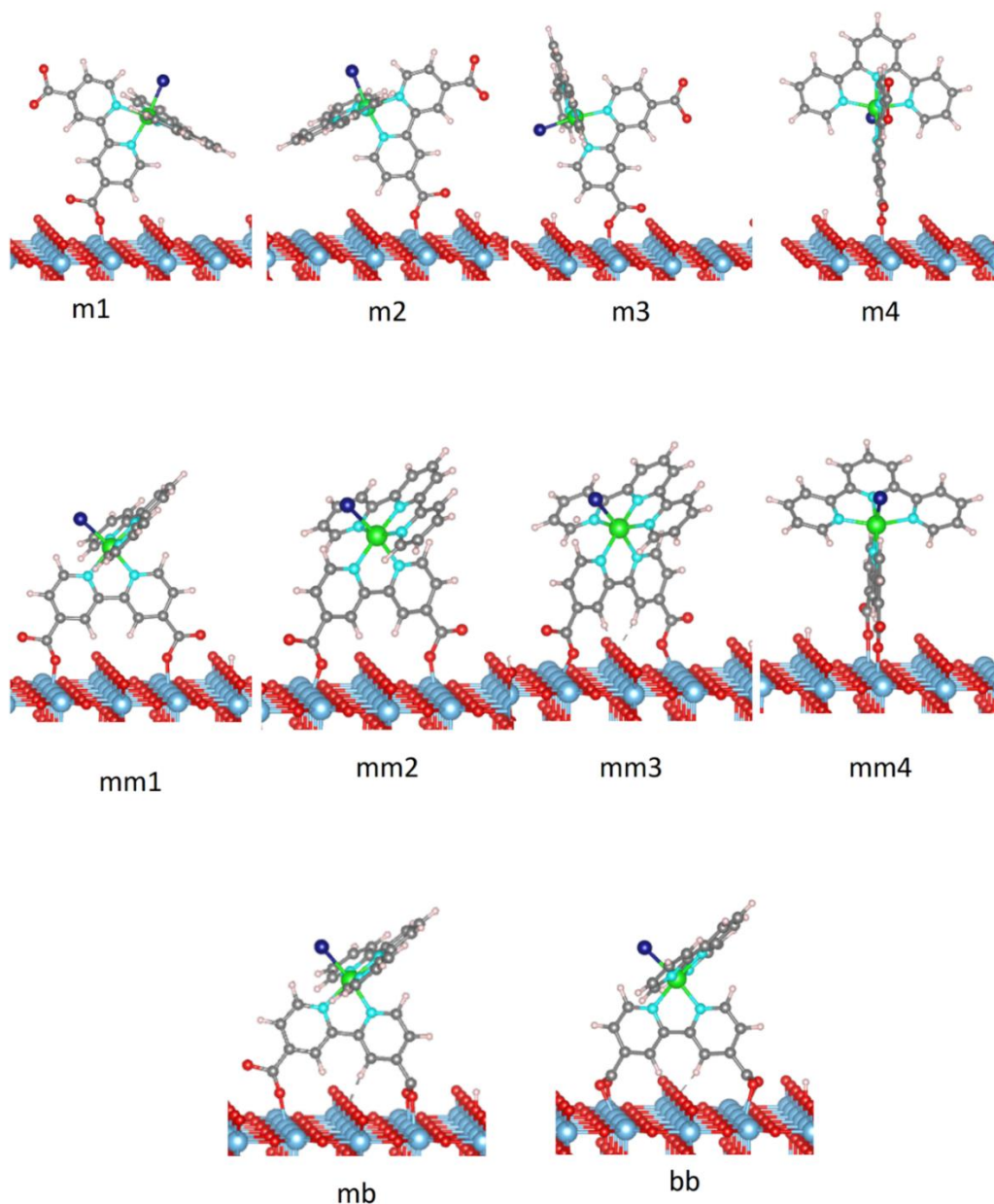


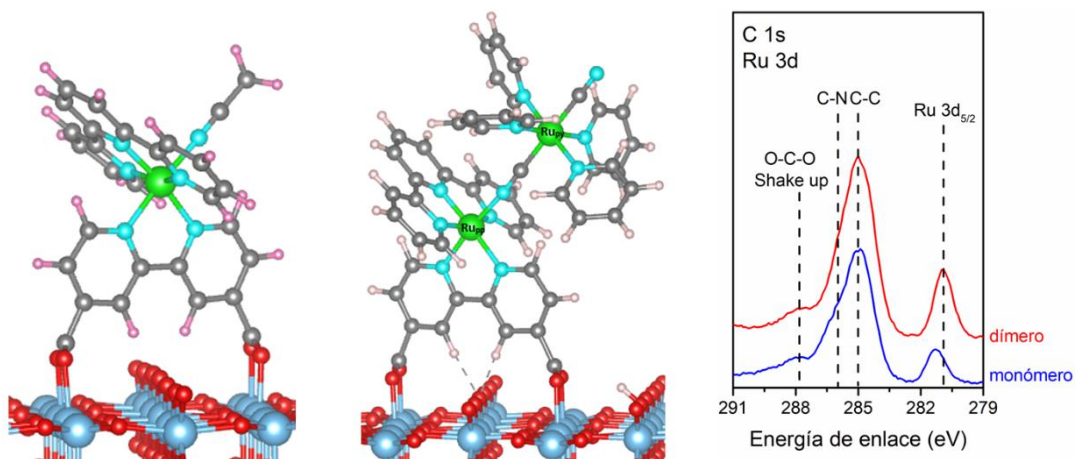
Figura A9. Modos de unión de Ru-Cl adsorbido sobre TiO₂ (110). Código de letras: m = unión monodentada, b = unión bidentada. Cada letra refiere a cada uno de los ácidos carboxílicos de la molécula. Código de colores: Ti = azul, O = rojo, Cl = azul oscuro, Ru = verde, N = celeste, C = gris y H = rosa.

Ru-Cl	
Sitio de adsorción	E_{ads} (eV)
m1	0,72
m2	8,84
m3	-0,13
m4	-0,57
mm1	-2,36
mm2	-2,47
mm3	-1,69
mm4	-2,80
mb	-2,97
bb	-3,82

Tabla A4. Energía de adsorción de las diferentes configuraciones geométricas estudiadas en las simulaciones de DFT que se muestran en la Figura A9.

Capítulo 4

Espectroscopía y estructura electrónica de dímeros de rutenio(II) puenteados por cianuro: separación de carga en superficies de TiO₂ (110)



Introducción

Como se ha mencionado en la introducción de esta tesis, la eficiencia del proceso que tiene lugar en las celdas sensibilizadas por colorantes puede ser mejorada incorporando múltiples centros redox en el cromóforo, aumentando la cantidad de luz absorbida y permitiendo estados de separación de cargas de mayor tiempo de vida. Esto dificulta la recombinación del electrón inyectado con la molécula oxidada previo a ser regenerada (*back electron transfer*), un paso clave para la eficiencia del proceso global de fotoconversión.¹⁹²

Los complejos de polipiridinas de rutenio(II) con más de un centro metálico puentado por cianuro son especialmente útiles para esta aplicación debido a que pueden presentar un fuerte acoplamiento electrónico y bajas energías de reorganización, permitiendo la deslocalización electrónica a temperatura ambiente.^{36,41} Su estructura permite la formación de estados de valencia mixta, tanto localizados en los centros metálicos como deslocalizados a lo largo del eje intermetálico, en donde la velocidad de transferencia electrónica hacia el semiconductor es de gran importancia para superar las reacciones de recombinación perjudiciales para este proceso. Las propiedades fotofísicas de este tipo de complejos ha sido ampliamente estudiada, con un enfoque en su capacidad para absorber luz a lo largo del espectro visible, lo que involucra transiciones de transferencia de carga entre sus fragmentos.^{27,36,41,193} Además, inspirado en los

sistemas fotosintéticos, estos complejos se han explorado como potenciales catalizadores para acumular equivalentes redox en centros de reacción capaces de catalizar reacciones químicas de gran relevancia, como la oxidación de agua.^{181,194,195}

Como se ha visto en el capítulo 3, los cálculos de DFT ofrecen una descripción sobre la estructura electrónica y la espectroscopía de estos sistemas, incluso en sus distintos estados redox. Sin embargo, el cálculo de sistemas de valencia mixta puede presentar dificultades ya que la energía de las configuraciones electrónicas deslocalizadas suele subestimarse debido al error de auto-interacción inherente a la mayoría de los funcionales de DFT.¹⁸⁰ A pesar de estas limitaciones, este método sigue siendo una potente herramienta para estudiar la estructura, las propiedades electrónicas y los mecanismos de transferencia de electrones de los complejos de rutenio(II). Además, los cálculos en sistemas extendidos permiten predecir la geometría de enlace en superficies de dióxido de titanio, así como las energías relativas de los orbitales HOMO y LUMO, proporcionando información sobre la viabilidad de la transferencia electrónica interfacial.^{130,136,137,140,186,196,197}

La interacción entre los complejos de rutenio(II) y las superficies de dióxido de titanio ha sido objeto de numerosas investigaciones, especialmente a través de las espectroscopías de fotoemisión, debido a su importancia en las reacciones de transferencia de carga fotoinducidas y en aplicaciones como las celdas sensibilizadas por colorantes. Sin embargo, hasta el momento no ha habido reportes de medidas de XPS sobre complejos de rutenio de mayor nuclearidad (dímeros, trímeros, etc.) en superficies de TiO₂. Al día de hoy, solo existe un reporte del estudio de dímeros de rutenio adsorbidos sobre monocapas autoensambladas de alcanotioles en superficies de oro por esta técnica.¹⁹⁸ En este trabajo, la especie de valencia mixta $[(\text{acac})_2\text{Ru})_2\text{bptz}]^+$ presenta un único set de energías de enlace para los orbitales de Ru 3d y 3p, lo que sugiere que ambos centros metálicos comparten el mismo estado de oxidación, indicativo de una significativa deslocalización de la carga.

En este capítulo, se estudian los dímeros puenteados por cianuro de fórmula $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{X})\text{-NC-Ru}(\text{py})_4\text{CN}]^{2+}$, donde tpy = 2,2',2''-terpiridina, py = piridina y X = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dim-dcb) o 4,4'-dietilester-2,2'-bipiridina (dim-deeb) (ver Figura 1). Para una descripción más sencilla, el centro metálico con terpiridina y bipiridina será denominado Ru_{pp}, mientras que el centro unido a las piridinas será llamado Ru_{py}. Se investigaron las propiedades redox y espectroscópicas en solución del complejo esterificado de forma experimental y mediante cálculos de TD-DFT, con el foco puesto en las especies [II,II], de valencia mixta y [III,III]. Posteriormente, el análogo con ácidos carboxílicos se depositó sobre TiO₂ (110) para caracterizar su adsorción en la superficie mediante XPS y cálculos de DFT en superficies. Los resultados muestran que este dímero forma una monocapa sobre la superficie de TiO₂ (110) y que, luego de

la oxidación por un electrón, el hueco resultante se ubica en el centro metálico Ru_{py}, alejado del semiconductor.

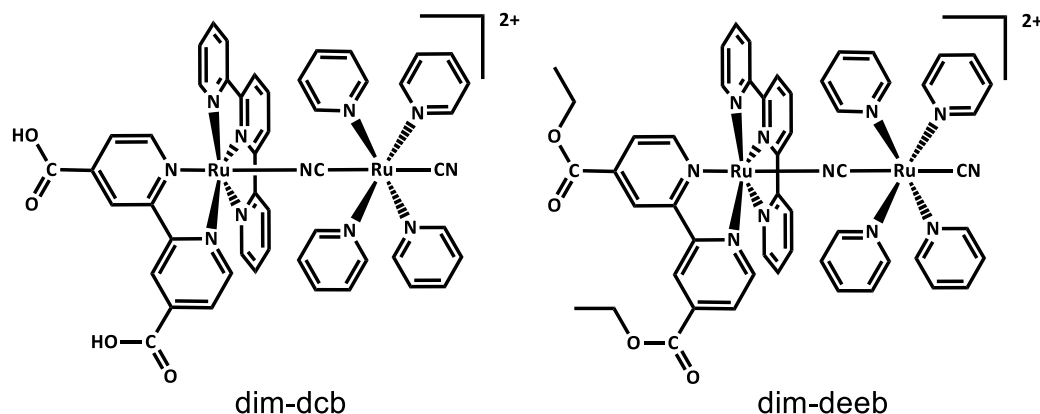


Figura 1. Estructura molecular de los dímeros $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{X})\text{-NC-Ru}(\text{py})_4\text{CN}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{dcb}$ o deeb) estudiados en este capítulo. El centro metálico con tpy es denominado Ru_{pp} y el centro con py es llamado Ru_{py}.

Materiales y métodos

Los monocristales de rutilo TiO₂ (110) (1 cm² de área y 1 mm de espesor) fueron obtenidos de CrysTec GmbH. Los solventes utilizados para las medidas espectrales, electroquímicas y fotoelectrónicas fueron purificados siguiendo procedimientos preestablecidos.^{142,143} Todos los demás materiales de síntesis utilizados fueron de grado reactivo y obtenidos comercialmente sin purificación adicional. Previo a la caracterización, todos los complejos fueron secados sobre sílica gel en vacío por un mínimo de 24 hs.

Las medidas espectroelectroquímicas en la región UV-Vis se realizaron con un arreglo de electrodos tipo *Honeycomb* de PINE Research Instrumentation, equipado con un electrodo de trabajo de Pt, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de pseudo referencia de Ag. Se acopló un potenciostato WaveNowXV de PINE Res. junto con una fuente de luz Avantes AvaLight DHc y un espectrómetro Avantes AvaSpec-2048 para registrar cada espectro para cada potencial aplicado. La espectroelectroquímica NIR se llevó a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC en una celda OTTE.¹⁹⁹ Todas las medidas electroquímicas y espectroelectroquímicas se realizaron utilizando soluciones milimolares de complejo en acetonitrilo con (TBA)PF₆ 0,1 M como electrolito soporte. El espectro IR de la muestra en pastilla de KBr se obtuvo con un espectrómetro Nicolet iS10 FT-IR (rango 11000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹). Los datos espectrales de RMN fueron obtenidos con un espectrómetro Bruker ARX500 (500 MHz), utilizando solventes deuterados de Aldrich. La voltametría cíclica se realizó utilizando un potenciostato TEQ 04 con una disposición estándar de tres electrodos consistente en un disco de carbono vítreo (área = 9,4 mm²) como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un alambre de

plata como electrodo de referencia más un patrón interno de ferroceno (Fc), con una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹. Todos los potenciales aquí reportados están referenciados respecto al electrodo estándar de Ag/AgCl KCl saturado (0.197 V vs. NHE), con las conversiones realizadas según los valores de la literatura para la cupla Fc⁺/Fc. (ref) ¹⁴⁴

Los cálculos de DFT se emplearon para optimizar completamente las geometrías del complejo esterificado en acetonitrilo, sin restricciones de simetría. La geometría en el estado fundamental singlete se utilizó como punto de partida para la optimización de las especies oxidadas. Los cálculos se realizaron con el paquete Gaussian09 al nivel B3LYP de teoría usando aproximaciones restringidas de las ecuaciones de Kohn-Sham, dependiendo del número total de electrones.¹⁴⁷ En todos los casos, se empleó el conjunto de base de potencial de núcleo efectivo LanL2DZ, que demostraron ser adecuados para predicciones geométricas en compuestos de coordinación que contienen metales de la segunda serie de transición. Los efectos de solvatación se consideraron mediante el modelo implícito de solvatación IEF-PCM.^{148–150} Se utilizaron criterios de convergencia estrictos en las optimizaciones de geometría y valores predeterminados para cálculos de IR. Todas las estructuras optimizadas se confirmaron como mínimos analizando las frecuencias de vibración armónicas.¹⁵¹ Las energías e intensidades de excitación electrónica vertical se evaluaron utilizando el método DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) con el paquete Gaussian09, sin restricciones de simetría.^{152,153} Se utilizó el software GaussSum 3.0 para realizar la simulación espectral, extraer datos espectrales e información sobre los orbitales moleculares y obtener los mapas diferenciales de densidad electrónica (EDDMs) y densidades de spin de las especies oxidadas. Las visualizaciones gráficas fueron generadas por GaussView 6.0.16.

Todas las medidas de XPS se realizaron en la cámara de ultra alto vacío (UHV) del INQUIMAE, con una presión de base inferior a 5.10⁻¹⁰ mbar utilizando un espectrómetro SPECS equipado con un analizador de energía de electrones hemiesférico de radio medio de 150 mm y un detector tipo *channeltron* de nueve canales. Los espectros XPS fueron obtenidos en sustratos conductores conectados a tierra a una energía de paso constante de 20 eV utilizando una fuente de rayos X de Al K α (1486,6 eV) monocromática operada a 15 kV y 20 mA con un ángulo de detección de 20° con respecto a la normal de la muestra. El procesamiento de los espectros fue realizado con el *software* CasaXPS. Las energías de enlace de las regiones de Ti 2p y O 1s fueron alineadas con la señal de Ti 2p_{3/2} del sustrato a 459 eV,¹⁴⁵ mientras que las regiones de C 1s – Ru 3d, y N 1s se referenciaron con respecto a la señal de C 1s alifática a 285 eV.¹⁴⁶ Todos los espectros fueron normalizados a la intensidad de la señal de Ti 2p_{3/2} de la superficie de TiO₂ limpia utilizada para la medida del complejo de Ru-ACN del Capítulo 3. Para los experimentos sobre superficies, el monocristal de rutilo TiO₂ (110) se limpió mediante varios ciclos de *sputtering* de Ar⁺ y *annealing* a 600 °C hasta que no se detectaron impurezas por XPS.

Los cálculos de DFT de superficies se realizaron en colaboración con las Dra. María Estela Pronsato y la Dra. Carolina Pistonesi, de la Universidad Nacional del Sur, utilizando el *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP), que emplea un conjunto de bases de onda plana y un método de superceldas periódicas.^{154–156} Se utilizaron potenciales en el contexto del método de onda aumentada por proyector (PAW)¹⁵⁷ y funcionales corregidos por gradiente según la aproximación de gradiente generalizada (GGA) con el funcional Perdew Burke Ernzerhof (PBE).¹⁵⁸ Las interacciones de Van der Waals entre pares se incluyeron mediante el método DFT-D2 de Grimme.¹⁵⁹ En todos los cálculos se empleó una energía cinética de corte de 400 eV. Los efectos de correlación electrónica de los electrones Ti 3d se describieron mediante repulsiones de Coulomb *in situ* de tipo Hubbard utilizando el enfoque de Dudarev DFT+U con un valor de U efectivo de 10 eV.^{160,161} La superficie rutilo TiO₂ (110) - (1x1) se modeló con un *slab* conteniendo tres capas de Ti y celdas unitarias de 3 x 6, dando lugar a una supercelda de 1,97 x 1,79 x 0,93 nm (ver Figura 2), lo suficientemente grande como para evitar la interacción entre las moléculas adsorbidas. Para construir el *slab* se utilizaron los parámetros de red obtenidos a partir de la optimización del *bulk*. Se dejó que la primera capa de Ti, incluidos todos sus iones de O vecinos, se relajaran por completo, mientras que las capas inferiores del *slab* se fijaron a sus posiciones del *bulk*. Se empleó un espacio de vacío de aproximadamente 3,0 nm para evitar interacciones con los *slabs* vecinos. Para determinar los sitios de adsorción más estables, en todos los casos se relajó completamente el complejo adsorbido, así como la primera capa de Ti, incluyendo todos sus O vecinos. Para todos los cálculos, se consideró una condición de corte de 10⁻³ eV para la energía total entre dos pasos de relajación. El criterio de convergencia de la relajación electrónica se fijó en 10⁻⁴ eV y se utilizó un conjunto de 3 x 3 x 1 puntos k de Monkhorst-Pack.¹⁶² Se utilizaron curvas de densidad total de estados (TDOS) y de densidad de estados proyectada (PDOS) para analizar la estructura electrónica. En este caso se empleó una grilla de 7 x 7 x 1 puntos k.

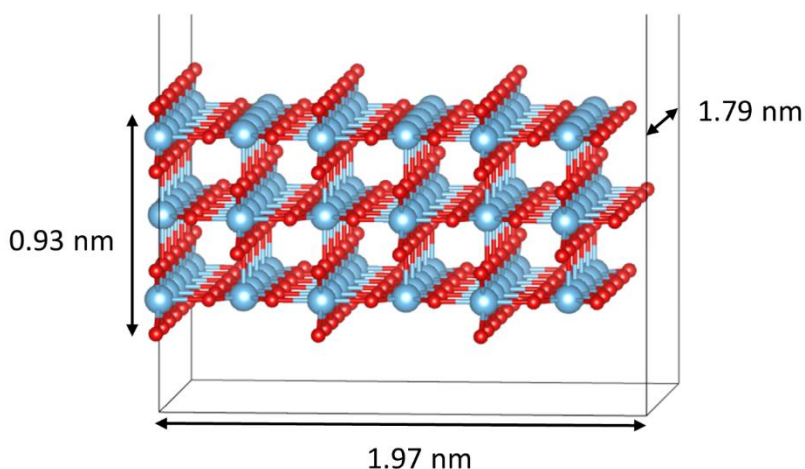


Figura 2. Geometría optimizada por DFT de la celda empleada en los cálculos. Los *slabs* contienen tres capas de titanio y celdas unitarias de 3 x 6. Las esferas rojas representan átomos de oxígeno y las esferas azules átomos de titanio.

Síntesis y preparación de las superficies

Los compuestos $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{Cl}]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{NCCH}_3](\text{PF}_6)_2$ fueron sintetizados del mismo modo que en el capítulo 3, mientras que los complejos $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{NCS}]\text{PF}_6$ y $\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})_2$ fueron preparados según reportes previos.^{39,200}

$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{-NC-Ru}(\text{py})_4\text{CN}](\text{PF}_6)_2$ (dim-dcb): 100 mg de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (0,13 mmol, 1 eq, PM = 758,96 g/mol) y 124 mg de $\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})_2$ (0,26 mmol, 2 eq, PM = 469,51 g/mol) se calentaron a reflujo por 2 horas en 50 mL de K_2CO_3 0,1 M. La mezcla se filtró a temperatura ambiente para remover el exceso de $\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})_2$ y su volumen se redujo posteriormente a 20 mL en evaporador rotatorio. Luego, se agregaron 100 mg de KPF_6 junto con HCl concentrado hasta pH = 2, dando lugar a un precipitado marrón que se filtró y lavó con agua (3 x 1 mL). El sólido se secó en desecador bajo sílica gel en vacío por 24 hs y se purificó por cromatografía de exclusión en columna de Sephadex LH-20 utilizando metanol ácido (pH = 3) como eluyente. Rendimiento: 12,3 mg (7 %, PM = 1337,97 g/mol). ^1H -RMN (500 MHz, K_2CO_3 0,1 M – D_2O): δ ppm 9.62 (d, 1H); 8.99 (s, 1H); 8.69 (s, 1H); 8.54 (d, 2H); 8.39 (d, 2H); 8.19 (t, 1H); 8.10 (d, 1H); 7.91 (t, 2H); 7.87 (d, 8H); 7.70 (m, 6H); 7.56 (d, 1H); 7.27 (m, 3H); 6.99 (t, 8H).

$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{deeb})\text{-NC-Ru}(\text{py})_4\text{CN}](\text{PF}_6)_2$ (dim-deeb): 24 mg de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{-NC-Ru}(\text{py})_4\text{CN}](\text{PF}_6)_2$ (0,018 mmol, PM = 1337,97 g/mol) se calentaron a reflujo en 10 mL de etanol seco y 0,6 mL de H_2SO_4 concentrado bajo Ar por una noche. La mezcla se filtró a temperatura ambiente y su volumen se redujo a la mitad. Se agregaron 10 mL de agua con 100 mg de KPF_6 , obteniéndose un precipitado marrón que se filtró, se lavó con agua y se secó en desecador. Rendimiento: 23 mg (92 %, PM = 1394,10 g/mol). ^1H -RMN (500 MHz, CD_3CN): δ ppm 9.83 (d, 1H); 9.16 (s, 1H); 8.89 (s, 1H); 8.54 (d, 2H); 8.40 (d, 2H); 8.23 (m, 2H); 7.99 (d, 8H); 7.96 (t, 2H); 7.71 (t, 4H); 7.67 (d, 2H); 7.62 (s, 1H); 7.49 (d, 1H); 7.30 (t, 2H); 7.00 (t, 8H); 4.61 (dd, 2H); 4.37 (dd, 2H); 1.55 (t, 3H); 1.35 (t, 3H). FT-IR (KBr): $\nu(\text{CN}^-) = 2067 \text{ cm}^{-1}$.

La deposición del dímero sobre la superficie de TiO_2 (110) se llevó a cabo según el procedimiento descrito previamente en esta tesis, utilizando una solución metanólica 10^{-4} M del complejo con ácidos carboxílicos.

Resultados y discusión

Espectroscopía ^1H -RMN y FT-IR

Los espectros ^1H -RMN obtenidos para los dos dímeros estudiados en este capítulo se presentan en la Figura 3. En conjunto con el espectro ^1H -RMN bidimensional (COSY) medido experimentalmente (Figura A1 del apéndice) y gracias a su similitud estructural respecto a la familia de monómeros del capítulo 3 y a los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{-(NC)-Ru}(\text{py})_4\text{CN}]^{2+}$ es posible asignar las señales de los espectros (Tabla A1 del apéndice).³⁶

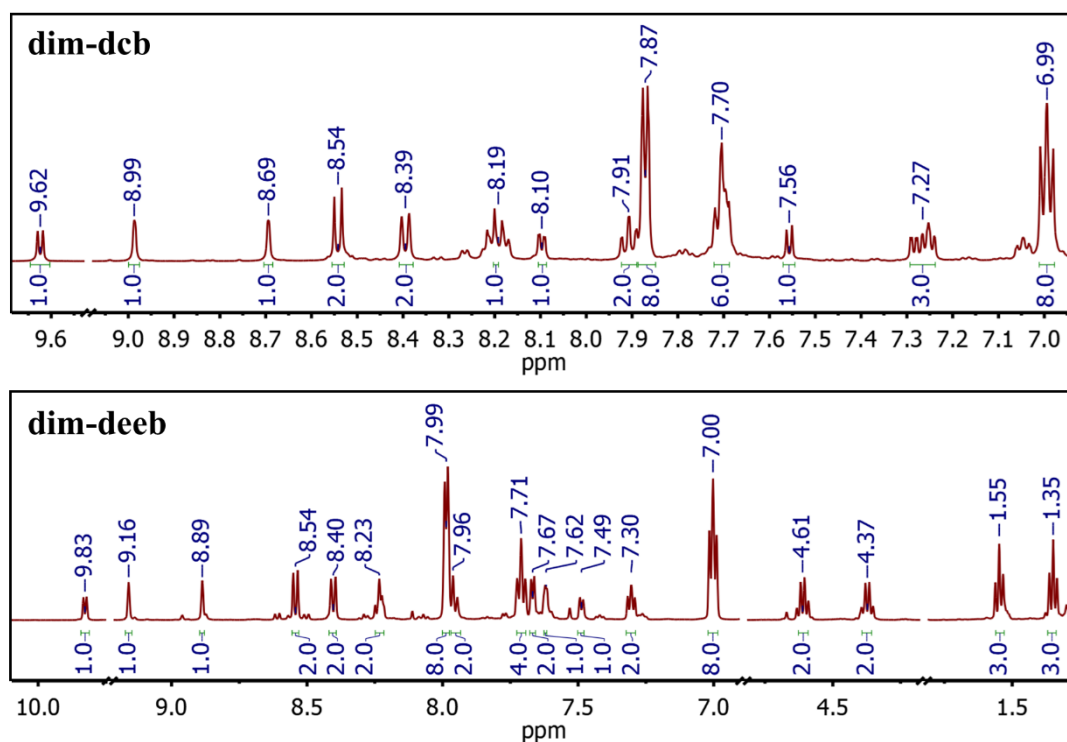


Figura 3. Espectros ¹H-RMN 500 MHz de dim-dcb (K₂CO₃ 0.1 M – D₂O) y dí-m-deeb (CD₃CN).

La Figura 4 muestra el espectro IR de dim-deeb. En este tipo de dímeros, la simetría local en torno a los cianuros puede ser analizada dentro del grupo de simetría $C_{\infty v}$. Como los cianuros están contenidos en el eje de rotación del complejo, su representación corresponde a la clase A_1 . Dado que la coordenada z transforma como A_1 , debería observarse una señal para cada uno de ellos debido a que no son equivalentes. Sin embargo, el espectro presenta una señal intensa en 2067 cm^{-1} correspondiente al cianuro terminal con la señal del puente, típicamente débil, superpuesta. En complejos similares previamente reportados se ha podido diferenciar entre ambas señales. En algunos casos, el entorno químico del puente puede determinar un corrimiento de la señal debido a la limitación espacial que restringe el movimiento del cianuro, impuesto por los metales coordinados, generando un aumento de la frecuencia de vibración.²⁰¹ No obstante, este efecto se puede ver contrarrestado debido a la capacidad de retrodonación π del centro metálico unido por el átomo de N, aumentando la densidad electrónica en los orbitales π^* del puente y, por ende, debilitando el enlace C-N y reduciendo la frecuencia de la vibración. A modo de referencia, la señal del cianuro correspondiente al monómero de $\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})_2$ aparece en 2062 cm^{-1} .²⁰⁰

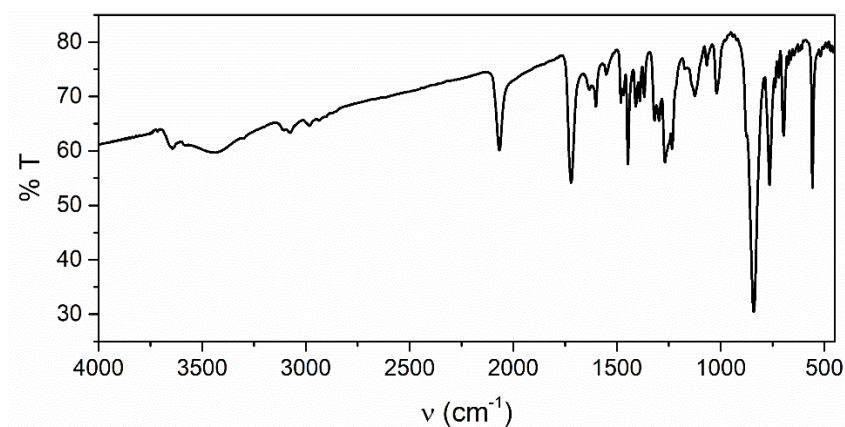


Figura 4. Espectro IR de dim-deeb en pastilla de KBr.

Electroquímica

En la Figura 5 se presenta el voltamperograma cíclico del dímero de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{deeb})\text{-NC-Ru}(\text{py})_4\text{CN}]^{2+}$, en donde se observan las dos ondas cuasi reversibles esperadas para la oxidación de un complejo bimetalico, obtenidas al aplicar un barrido anódico de potenciales. De forma similar a los monómeros estudiados en el capítulo 3 y a otras polipiridinas de rutenio(II) puenteadas por cianuro, la posición de estas señales es un reflejo del entorno químico de cada centro metálico, de modo que es posible modularlas a través de sus ligandos.^{36,39,41,66} En este caso, la oxidación del fragmento Ru_{py} ocurre a 0,95 V, mientras que el fragmento Ru_{pp} se oxida a 1,54 V (vs. Ag/AgCl), atribuible al fuerte carácter aceptor de las polipiridinas promovido por la presencia de los grupos éster y por su mayor grado de conjugación, en comparación a las piridinas. La oxidación por un electrón da lugar a la formación del complejo de valencia mixta (VM). Sin embargo, la asignación de la configuración electrónica de esta especie no resulta sencilla y se requiere de la espectroscopía para evaluar el grado de acoplamiento y deslocalización electrónica de estos sistemas.^{42,44} De esta manera, la espectroelectroquímica y los cálculos de DFT ofrecen una herramienta valiosa para determinar la estructura electrónica de estos complejos para luego extrapolarla a los estudios en superficies. La configuración electrónica del complejo de VM en su estado fundamental resulta de gran relevancia en el contexto de las celdas sensibilizadas por colorantes, especialmente para estudiar la transferencia electrónica fotoinducida desde el complejo unido a la superficie hacia la banda de conducción del semiconductor, dado que esta especie es la que se obtiene como producto en la superficie luego de la inyección electrónica. De esta manera, la posición (distancia a la superficie del semiconductor)²⁰² y la orientación (solapamiento de la función de onda electrónica)¹⁸⁶ del hueco generado en el complejo de VM resultan de gran relevancia ya que influyen sobre la velocidad de recombinación del electrón desde el semiconductor hacia el complejo (*back electron transfer*), por ende, afectando la eficiencia global de la transferencia electrónica.

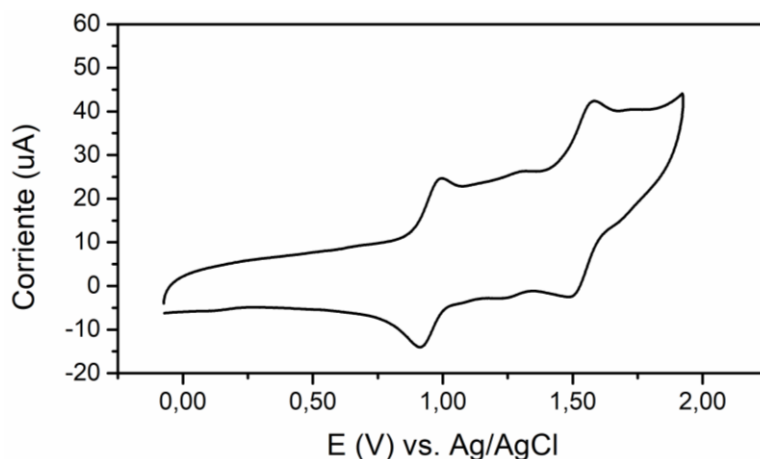


Figura 5. Voltamperograma cíclico de dim-deeb en acetonitrilo.

Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR y cálculos de DFT en solución

En la Figura 6a se presenta la espectroelectroquímica oxidativa UV-Vis del dímero esterificado en acetonitrilo, mientras que en la Figura 6b se muestran los espectros UV-Vis de las especies [II,II] y de VM en acetonitrilo, superpuestos con las transiciones calculadas por TD-DFT (barras grises, ver Figura A2 del apéndice para el complejo [III,III]). Todas las transiciones calculadas reproducen el espectro experimental, permitiendo la asignación de las contribuciones para cada banda, incluyendo las transiciones MLCT, LC y LMCT en todos los casos (Figuras A2-A10 y Tablas A2-A9 del apéndice). La especie [II,II] muestra las dos bandas de transferencia de carga metal – ligando (MLCT) distintivas, atribuidas mayoritariamente a transiciones $d\pi(\text{Ru}_{\text{pp}}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy/deeb})$ y $d\pi(\text{Ru}_{\text{py}}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$, ubicadas en 19800 cm^{-1} y 27200 cm^{-1} , respectivamente. Adicionalmente, transiciones tipo LC $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en las polipiridinas, con contribuciones MLCT $d\pi(\text{Ru}_{\text{pp}}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$ se observan en la banda intensa en 32100 cm^{-1} . Luego de la oxidación por un electrón, las transiciones originadas en los orbitales $d\pi(\text{Ru}_{\text{py}})$ se blanquean, indicativo de que la oxidación tiene lugar en el centro metálico Ru_{py} , según se confirma por los cálculos de TD-DFT. Las transiciones asociadas a los orbitales $d\pi(\text{Ru}_{\text{pp}})$ muestran un leve corrimiento hacia el azul ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ para la MLCT de menor energía) debido a la estabilización de estos orbitales como resultado de su interacción con el centro de Ru_{py} oxidado. La oxidación por un segundo electrón da lugar a la formación del complejo [III,III], evidenciado por la desaparición de la banda MLCT remanente asociada a los orbitales $d\pi(\text{Ru}_{\text{pp}})$ y la aparición de una nueva banda ubicada en 14900 cm^{-1} , asignada a una transición de transferencia de carga ligando – metal (LMCT) por TD-DFT, con contribuciones $\pi(\text{tpy/py}) \rightarrow d\pi(\text{Ru}_{\text{pp/py}})$.

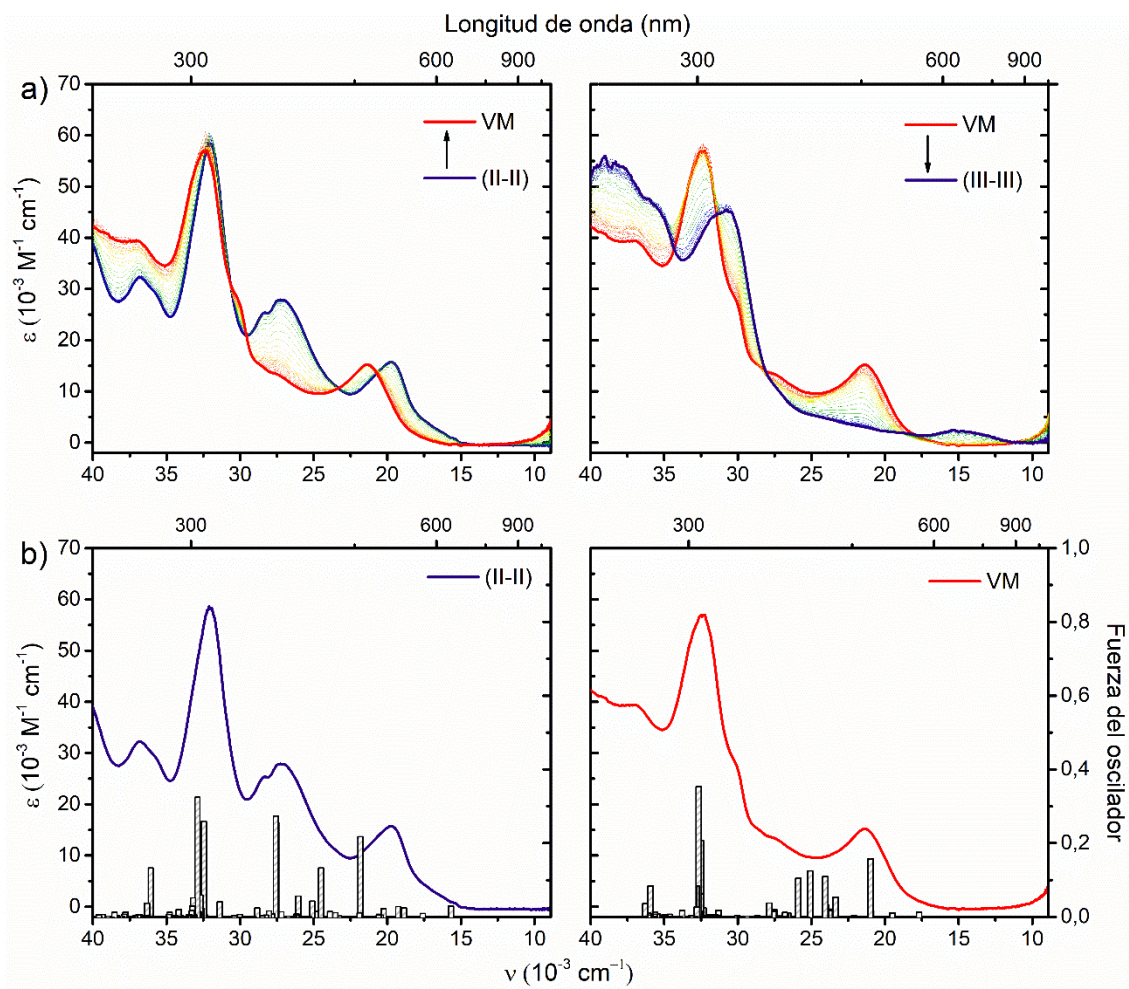


Figura 6. (a) Espectroelectroquímica UV-Vis de dim-deeb en acetonitrilo durante el primer (izq.) y segundo (der.) proceso de oxidación. Los espectros de las especies [II,II] y [III,III] se muestran en violeta, mientras que la especie de VM se presenta en rojo. (b) Espectros UV-Vis experimentales de las especies [II,II] (izq.) y de VM (der.) de dim-deeb en acetonitrilo junto con las transiciones electrónicas obtenidas mediante cálculos de TD-DFT (barras grises).

La Figura 7a muestra la espectroelectroquímica oxidativa del dímero en la región del infrarrojo cercano (NIR). En la especie de valencia mixta, el espectro se encuentra dominado por una banda de transferencia de carga de intervalencia (IVCT) ubicada en 6700 cm^{-1} , ausente en las formas reducida y oxidada del complejo. Esta banda es promovida por las transiciones electrónicas en donde el orbital donde se genera el hueco luego de la oxidación por un electrón actúa como aceptor, localizado predominantemente en el centro de $\text{Ru}_{\text{py}}(\text{III})$, más específicamente en el orbital d_{xy} , perpendicular al puente cianuro. Por otro lado, los orbitales ocupados del centro Ru_{pp} , compuestos mayoritariamente por los orbitales atómicos $d\pi_{xy}$, $d\pi_{yz}$ y $d\pi_{xz}$, toman el papel de donores de la IVCT. La banda presenta una forma asimétrica, con una cola hacia el azul y un hombro en 5200 cm^{-1} . Estas características pueden variar según el grado de acoplamiento (H_{ab}) entre los orbitales donores y el aceptor, el desdoblamiento de los orbitales t_{2g} de los centros metálicos en dobletes de Kramer debido al acoplamiento spin – órbita y la baja simetría del

fragmento Ru_{pp} .^{44,203} En última instancia, la banda IVCT observada resulta del solapamiento de múltiples bandas de intervalencia originadas en los tres donores de distinta energía, según se ha reportado previamente para varios ejemplos de oligómeros de polipiridinas de rutenio(II) puenteadas por cianuro.^{36,37,41,66} En la Figura 7b se presenta el espectro NIR de la especie de VM superpuesto con las transiciones predichas por los cálculos de TD-DFT (barras grises), las cuales reproducen correctamente los resultados experimentales, con las tres posibles transiciones calculadas en 6060 cm^{-1} (IVCT₁), 6982 cm^{-1} (IVCT₂) y 7504 cm^{-1} (IVCT₃). El hecho de que la fuerza del oscilador para la IVCT₂ sea nula muestra que la probabilidad de esta transición es sumamente baja. Analizando en mayor detalle los orbitales moleculares que contribuyen a las transiciones IVCT₁ e IVCT₃ y los mapas diferenciales de densidad electrónica (Figuras 8, A6, A7 y Tablas A4-A6 del apéndice), se puede comprobar que el orbital aceptor posee una contribución mayoritaria del orbital molecular localizado en el centro Ru_{py} y en las piridinas, ubicado en el plano perpendicular al puente cianuro (orbital molecular LUMO β , ver Tabla A4 del apéndice), mientras que los donores corresponden a orbitales $d\pi$ ubicados a lo largo del puente y extendidos sobre ambos centros metálicos, con densidad electrónica incluso en el cianuro terminal (orbitales moleculares H-5 β , H-4 β , H-2 β , H-1 β y HOMO β , ver Tabla A4 del apéndice), por ende solapando con el aceptor. Para el caso de la IVCT₂, el orbital donador posee una contribución mayoritaria de orbitales que se encuentran de forma perpendicular al puente, con densidad electrónica en el centro de Ru_{pp} y en la terpiridina y bipyridina, de modo que el solapamiento con el orbital aceptor es deficiente y, por ende, se espera que su señal sea de muy baja intensidad.

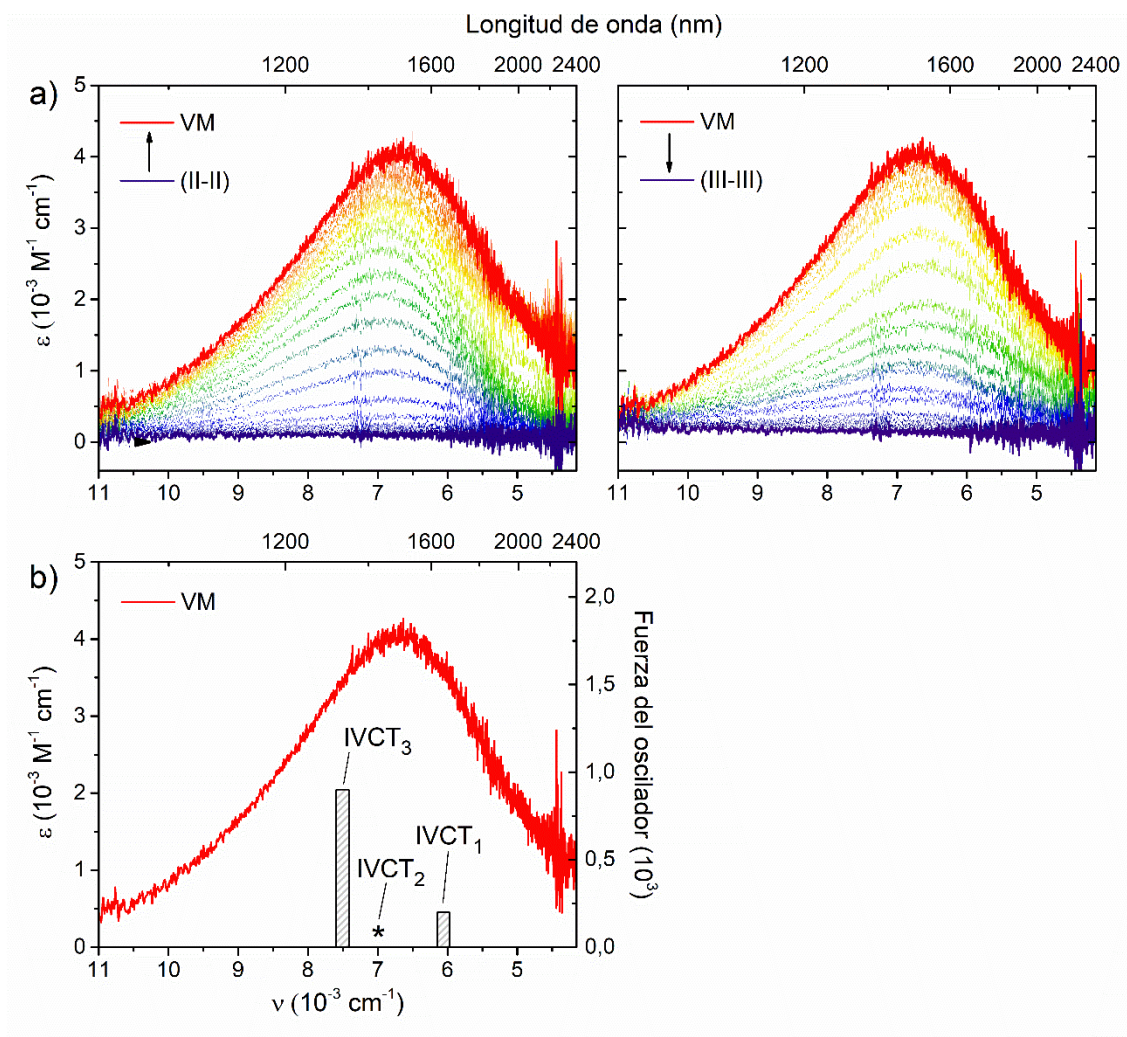


Figura 7. (a) Espectroelectroquímica NIR de dim-deeb en acetonitrilo durante el primer (izq.) y segundo (der.) proceso de oxidación. Los espectros de las especies [II,II] y [III,III] se muestran en violeta, mientras que la especie de VM se presenta en rojo. (b) Espectro UV-Vis experimental de la especie de VM en acetonitrilo junto con las transiciones IVCT esperadas según los cálculos de TD-DFT (barras grises). Una transición IVCT predicha con fuerza de oscilador nula se encuentra señalada con un asterisco (*).

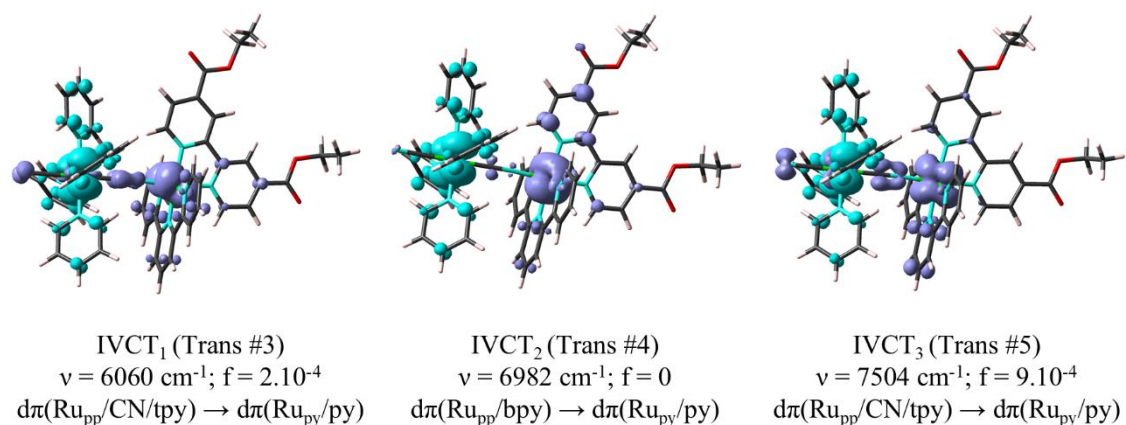


Figura 8. Mapas diferenciales de densidad electrónica (EDDMs) calculados por TD-DFT para las transiciones IVCT en la región NIR de la especie de VM de dim-deeb en acetonitrilo, incluyendo su energía (ν) y la fuerza del oscilador (f). Los orbitales donde se incrementa y se reduce la densidad electrónica luego de la transición se muestran en celeste y violeta, respectivamente.

La Figura 9 muestra la densidad de spin (arriba) y las densidades de spin de Mulliken (abajo) calculadas por DFT para la especie de valencia mixta (izquierda) y [III,III] (derecha) en acetonitrilo. La densidad de spin permite determinar los orbitales que poseen electrones no apareados, es decir, con spin no nulo, identificando la ubicación del hueco. A su vez, la densidad de spin de Mulliken es un parámetro que cuantifica la densidad de spin sobre los átomos, siendo su máximo valor 1. El hueco se encuentra entonces en el fragmento Ru_{py} para la especie de VM, con el orbital molecular que lo contiene (LUMO β) con una contribución mayoritaria del orbital atómico $d\pi_{xy}(\text{Ru}_{\text{py}})$ (ver Figura A7 y Tabla A6 del apéndice), ubicado en el plano perpendicular al puente cianuro. De esta manera, la unión del dímero sobre el semiconductor a través de los ácidos carboxílicos permite alejar al hueco de la superficie, lo que podría resultar en una menor velocidad de la reacción de *back electron transfer*, dado que la energía de reorganización para la transferencia electrónica interfacial y, por ende, la barrera de activación, aumenta cuando el aceptor se ubica a mayores distancias de la superficie, independientemente del entorno químico.²⁰⁴ Para el caso de la especie [III,III], la densidad de spin se encuentra deslocalizada a lo largo del puente y sobre ambos centros metálicos, con una distribución homogénea debido a la presencia del hueco adicional, ubicado en el centro de Ru_{pp} .

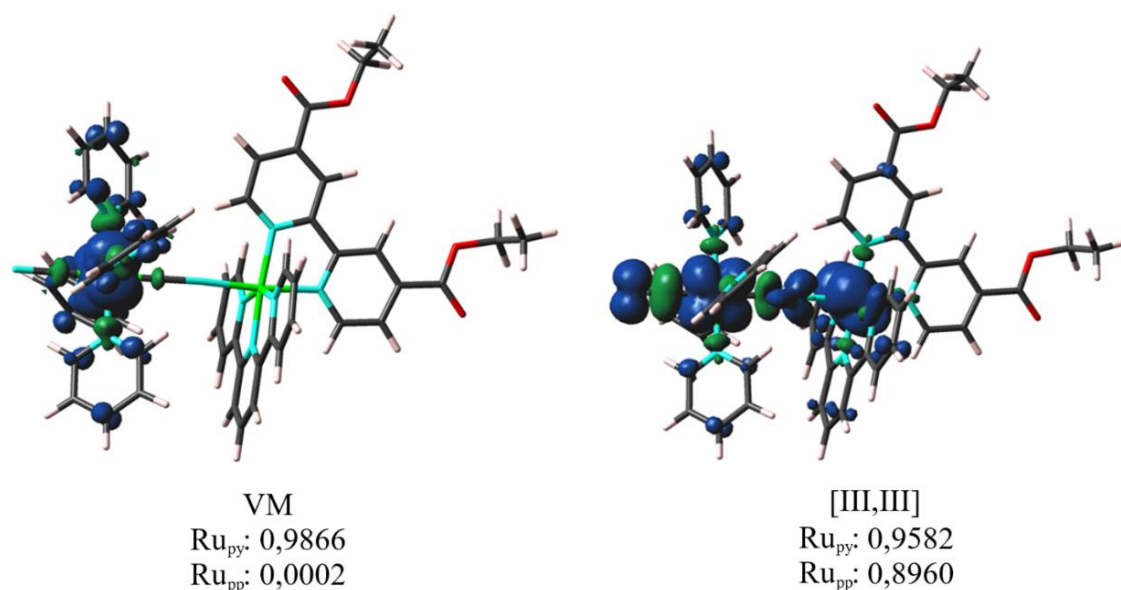


Figura 9. Densidad de spin (arriba) y densidades de spin de Mulliken (abajo) calculados por DFT para las especies de valencia mixta (izq.) y [III,III] (der.) en acetonitrilo.

Por otra parte, resulta útil considerar la espectroscopía y los cálculos de DFT de los dímeros puenteados por cianuro análogos que han sido estudiados con anterioridad, los complejos $[Ru(tpy)(bpy)-NC-Ru(L)_4CN]^{2+}$, donde L = piridina (py) o metoxipiridina (MeOpy).³⁶ El complejo con L = py presenta una banda IVCT con características muy similares a dim-deeb: el máximo de la banda se ubica a energías bajas (6000 cm^{-1} en acetonitrilo), es intensa ($8000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) y posee un perfil muy similar, con una cola hacia mayores energías y un hombro en 4500 cm^{-1} (ver Figura A11 del apéndice), sin una resolución clara de cada banda IVCT. A su vez, la especie de VM presenta la densidad de spin deslocalizada a lo largo del eje intermetálico con el hueco ubicado en ambos centros, según se observa en los cálculos de DFT (ver Figura A12 del apéndice), junto con una ligera dependencia de la posición de la banda respecto al solvente utilizado. Estas propiedades ubican a este dímero en la Clase II/III, muy cerca de un régimen de Clase III debido a su alto acoplamiento electrónico. La única evidencia que presenta de una distribución de carga asimétrica se observa en su espectroscopía IR. En el otro extremo, el complejo con L = MeOpy se sitúa en un régimen cercano a la Clase II, con la banda IVCT ubicada a mayores energías (7000 cm^{-1}), de baja intensidad ($1000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) y ancha (Figura A11). El carácter tanto π - como σ -donor de la metoxipiridina desestabiliza el orbital $d\pi_{xy}(Ru_{py})$, perpendicular al puente, lo suficiente como para que el hueco se aloje allí en vez de los orbitales $d\pi_{Ru_{py/pp}}$ deslocalizados a lo largo del eje intermetálico, tal como se muestra en la comparación de sus densidades de spin de la Figura A12 del apéndice. A priori, es por esta razón que la banda IVCT de este complejo es considerablemente más débil. Sin embargo, el análisis del complejo dim-deeb muestra que el tratamiento comparativo entre estos dímeros solo es útil a nivel cualitativo debido a que cada uno de ellos presenta un comportamiento particular dado por la

combinación de potenciales redox, configuración electrónica y acoplamiento específicos de cada uno de ellos. De este modo, este complejo se presenta como un caso intermedio entre los dos anteriores, con un hecho que resulta llamativo: los ésteres de la bipyridina en el fragmento Ru_{pp} parecen tener un efecto similar a los grupos metoxi de las piridinas en el fragmento Ru_{py}, dado que en ambos casos el hueco se aloja de forma localizada en los orbitales $d\pi_{xy}(\text{Ru}_{py})$. Sin embargo, la IVCT resulta significativamente más intensa para dim-deeb ($4200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y desplazada a menores energías, lo que sugiere un mayor acoplamiento electrónico entre sus fragmentos. Esto se explica por una mayor deslocalización del orbital donador y una localización del orbital aceptor.

Una característica interesante del complejo dim-deeb es el hecho de que los orbitales que se pueblan producto de la absorción de luz en la especie [II,II] y el hueco en la especie de VM están ubicados a una distancia que podría resultar conveniente, en el primer caso, para la inyección rápida desde el estado excitado hacia el semiconductor y, en el segundo, para una recombinación lenta de la carga en el proceso de *back electron transfer*. Especialmente, los estados excitados fotoinducidos de configuración $\{(\text{deeb}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}\}$ podrían resultar especialmente ventajosos para ello, dado que estos complejos se unen a la superficie a través de la bipyridina.²⁰⁵ De esta manera, considerando las ventajas estructurales que este dímero presenta, la siguiente parte de este capítulo se encuentra dedicada a los estudios del complejo adsorbido sobre superficies de TiO₂ (110), para lo cual se utilizó el sistema análogo dim-dcb conteniendo ácidos carboxílicos como grupos de anclaje al semiconductor.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en superficies de rutilo TiO₂ (110)

En la Figura 10 se presentan los espectros XPS de las regiones de Ti 2p_{3/2}, O 1s, C 1s – Ru 3d y N 1s para la superficie de TiO₂ (110) limpia (líneas negras) y para el dímero adsorbido (líneas rojas), con la señal de Ti 2p_{3/2} usada como referencia en 459 eV.¹⁴⁵ Para una mayor claridad, la intensidad del espectro de la superficie inicial de TiO₂ (110) se multiplicó por un factor de 0,5. Al igual que en el capítulo 3, la estimación del cubrimiento superficial se realizó tomando el camino libre medio inelástico de estudios previos de sistemas similares, como el de porfirinas en cristales de TiO₂.⁸¹ Usando la monocapa de porfirinas como referencia, los resultados muestran que el dímero se deposita con un cubrimiento de 0,49 ML, de acuerdo con la tendencia observada para los monómeros del capítulo 3. Como se ha mencionado anteriormente, los resultados sugieren que la carga del adsorbato influye sobre la distribución del complejo en la superficie, posiblemente debido a que una menor carga permitiría reducir las repulsiones intermoleculares, promoviendo un mayor cubrimiento. De esta forma, los complejos de carga 1+ estudiados, Ru-Cl y Ru-CN, depositados en las mismas condiciones sobre la superficie, muestran un cubrimiento equivalente a aproximadamente una monocapa de porfirinas (~1 ML), mientras que los complejos de carga 2+, Ru-ACN y dim-dcb, forman media monocapa (~0,5 ML). Para el caso del dímero,

se comprobó nuevamente que la electroneutralidad de la superficie funcionalizada con el complejo se obtiene por la unión de la molécula completamente desprotonada,¹⁸⁷ compensando así la carga del centro metálico (carga neta nula). Esto último, evidenciado por la ausencia de señales en las regiones XPS de P 2s y F 1s que indica que los contraiones de hexafluorofosfato no se adsorben sobre la superficie. Como ya fue discutido anteriormente, la señal de O 1s del sustrato se ubica en 530,2 eV, con un hombro que en 532 eV que aparece luego de la adsorción del complejo, atribuido a los grupos Ti-OH, -C-O-Ti y C=O.¹⁸⁸ No se observan contribuciones de grupos -C-OH provenientes de los ácidos carboxílicos en 534 eV, confirmando su deprotonación y anclaje a través de los mismos de forma bidentada, consistente con lo observado para el fragmento Ru_{pp} en los monómeros del capítulo 3 y otros adsorbatos similares.^{60,206}

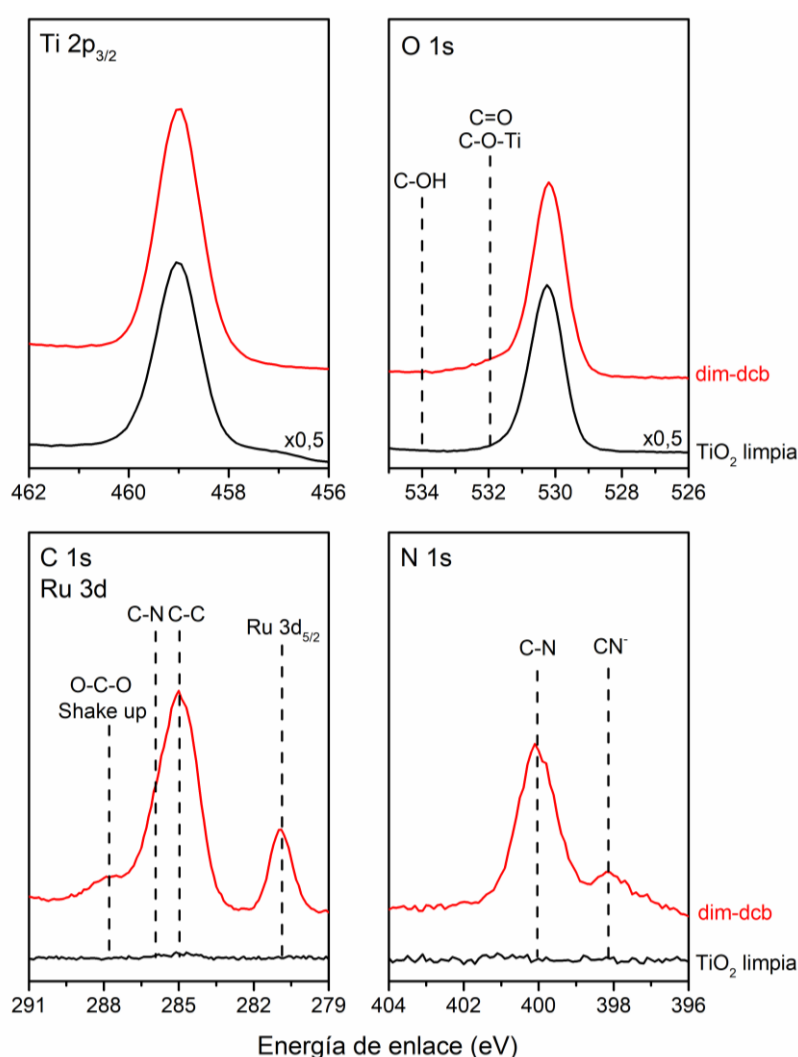


Figura 10. Espectros XPS de las regiones de Ti 2p_{3/2}, O 1s, C 1s – Ru 3d y N 1s de la superficie de TiO₂ limpia (líneas negras) y del complejo de dim-dcb adsorbido (líneas rojas).

La ausencia de señales de carbono y nitrógeno en la superficie inicial confirma la ausencia de impurezas previo a la deposición del complejo. Los espectros obtenidos luego de la funcionalización de la superficie muestran todas las características esperadas para este tipo de

sistemas,^{128,129,173} con la señal ancha de C 1s en 285 eV y la señal de Ru 3d_{5/2} ubicada en 280,9 eV, con el pico de Ru 3d_{3/2} solapado bajo la señal de C 1s. Las señales del grupo O–C–O y el satélite tipo *shake-up* se ubican en el hombro a 287,8 eV. En la región de N 1s, la señal del nitrógeno de las polipiridinas aparece en 400 eV, mientras que los cianuros se observan en 398,1 eV.¹⁷⁴ Su relación de intensidades es 2:7,3, de acuerdo con lo esperado según la estructura molecular del complejo (2:9). Notar que la señal de los cianuros es asimétrica, con una cola hacia menores energías de enlace que podría estar originada por el distinto entorno químico que presentan en el puente y en la posición terminal de la molécula (*trans* al puente). Por otro lado, la relación Ru:N obtenida experimentalmente de las señales y sus factores de sensibilidad atómicos es de 2:10, de acuerdo a la estequiometría del complejo (2:11), indicativo de que la molécula ha sido correctamente depositada sobre la superficie de TiO₂ sin sufrir alteraciones en su estructura química. Finalmente, la cantidad de carbono depositada en la superficie excede en un 30 % el valor esperado según la estequiometría del complejo. Esto es esperable ya que, por el tamaño de la molécula, debieran quedar sitios disponibles en la superficie del sustrato para la adsorción de moléculas más pequeñas. En este caso, el metanol usado como solvente para la deposición podría unirse formando grupos Ti–OCH₃ en la superficie, así como ácidos carboxílicos de bajo peso molecular presentes como impurezas al nivel de trazas.¹⁸⁷

Llegado a este punto, resulta interesante comparar la estructura de la superficie funcionalizada con el dímero y el monómero correspondiente al fragmento Ru_{pp}, Ru-ACN, estudiado en el Capítulo 3, dada su similitud estructural. La Figura 11 muestra la región XPS de C 1s – Ru 3d de ambos complejos adsorbidos sobre la superficie de TiO₂ (110) y medidos en idénticas condiciones. Una de las diferencias más importantes se presenta en la intensidad de las señales, dado que el dímero posee más cantidad de carbono y rutenio. Como se puede anticipar, se observa una mayor intensidad en la señal ancha de C 1s para el dímero adsorbido, sin considerar la contribución de los carboxilatos cuya intensidad es similar en ambos casos. Además, la señal de Ru 3d_{5/2} del dímero duplica en intensidad al pico del monómero, según lo esperado de la estequiometría y el cubrimiento de ambos complejos. Sin embargo, lo más interesante se encuentra en las diferencias observadas en la posición y en el ancho de estas señales. En este caso, la señal del dímero se encuentra desplazada 0,4 eV hacia menores energías de enlace respecto al monómero (280,9 eV vs. 281,3 eV), ambas con el ancho típico observado para este pico (FWHM ~ 1), lo que significa que en el dímero ambos centros metálicos contribuyen a una única señal de Ru 3d_{3/2}. Esto resulta intrigante, dado que sus fragmentos por separado muestran distintas energías de enlace para la señal de Ru 3d_{5/2}, como puede observarse para las medidas de los complejos sólidos de la Figura A13 del apéndice. Allí, los monómeros correspondientes a cada uno de los fragmentos del dímero, Ru(py)₄(CN)₂ y [Ru(tpy)(dcb)NCS]PF₆, muestran una diferencia de 0,2 eV (281,0 eV vs. 281,2 eV, respectivamente) para el pico de Ru 3d_{5/2} debido a su distinto entorno

químico. Aunque esta diferencia resulta pequeña, la superposición de ambas debiera dar lugar a una señal más ancha en el dímero. De esta manera, el acoplamiento electrónico, evidenciado por la deslocalización electrónica de los orbitales moleculares HOMO, H-1, H-3 y H-5 a lo largo del puente cianuro y los dos centros metálicos en la especie [II,II] (ver Figura A4 del apéndice), pareciera ser determinante incluso para la energía de los orbitales 3d de ambos metales, de forma similar a lo observado para el complejo de VM $[(\text{acac})_2\text{Ru}]_2\text{bptz}]^+$ reportado previamente.¹⁹⁸

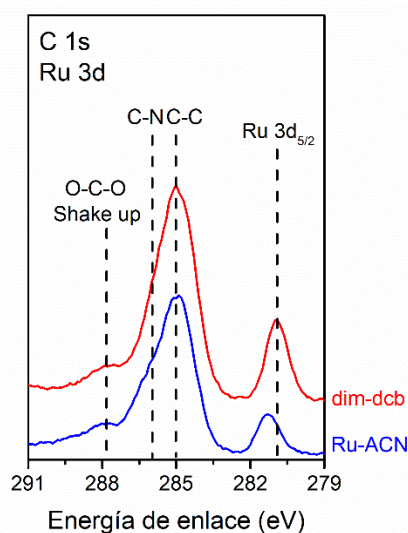


Figura 11. Región XPS de C 1s – Ru 3d del dímero adsorbido (línea roja) y del monómero correspondiente al fragmento Ru_{pp} (línea azul, Ru-ACN).

Cálculos de DFT en superficies

La geometría de adsorción y la estructura electrónica de la especie [II,II] del dímero adsorbido sobre la superficie de TiO_2 (110) fue estudiada posteriormente mediante cálculos de DFT. Las optimizaciones de geometría permitieron explorar distintas formas de unión. En la Figura 12 se presenta la configuración más estable, en donde el complejo se encuentra unido a través de los carboxilatos desprotonados de forma bidentada, con los protones resultantes unidos a la superficie según se observa en el modelo y de acuerdo a los cálculos realizados para los monómeros del capítulo 3 y reportes de trabajos similares.^{137,140} De esta forma, el fragmento Ru_{py} se ubica más alejado de la superficie en comparación con el centro de Ru_{pp} , con una separación de 0,52 nm entre ambos y a una distancia de 1,18 nm y 0,79 nm respecto al plano de la superficie, respectivamente.

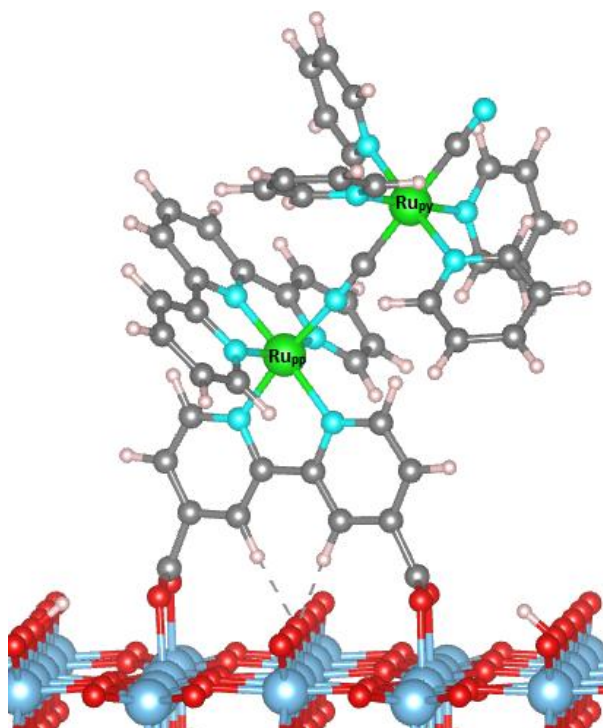


Figura 12. Geometría optimizada por DFT para el complejo adsorbido sobre la superficie de TiO_2 (110). Esquema de colores: Ti = azul, O = rojo, Ru = verde, N = celeste, C = gris y H = rosa.

Para estudiar la estructura electrónica se calculó la densidad de estados (DOS) del sistema. La Figura 13a presenta la densidad de estados total del complejo sobre la superficie de TiO_2 (110), junto con la densidad de estados proyectada (PDOS) sobre la molécula y sobre los orbitales atómicos de Ru 4d. Como se ha discutido anteriormente, los estados cercanos al nivel de Fermi resultan de relevancia para estudiar los procesos que ocurren en la formación del estado excitado fotoinducido y la posterior inyección electrónica hacia el semiconductor. Dos señales distintivas asociadas a los estados de Ru 4d (líneas verdes) se observan apenas por debajo del *band gap*. El pico de menor energía se asigna a estados del centro metálico Ru_{pp} , más cercano a la superficie, mientras que la segunda señal corresponde a estados electrónicos del centro de Ru_{py} . Esto muestra que el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) posee una contribución mayoritaria de los orbitales de Ru 4d que, como se observa en la Figura 13b, se encuentra deslocalizado a lo largo del puente cianuro y en ambos centros metálicos, de acuerdo a los cálculos de DFT en solución de la especie [II,II]. Por otro lado, el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) se encuentra deslocalizado en los orbitales π^* de la terpiridina, solapado en energía respecto a la banda de conducción del semiconductor (Figura 13a). Esto muestra que, al poblarse el LUMO en el estado excitado fotoinducido del complejo adsorbido, éste se encuentra próximo a la superficie del semiconductor, lo que permitiría maximizar el acoplamiento electrónico y el solapamiento con los orbitales de la superficie, disminuyendo la barrera de activación para la inyección electrónica hacia la banda de conducción.

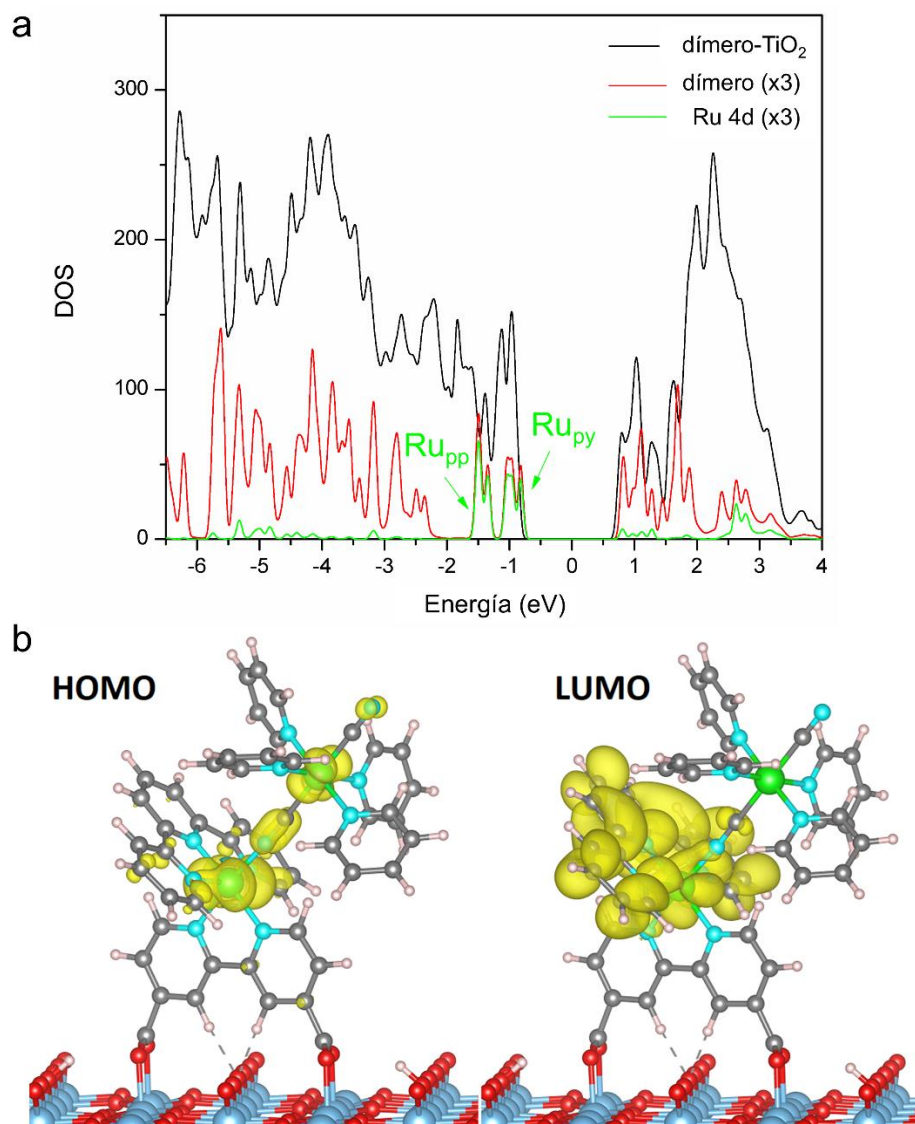


Figura 13. a) Curvas de densidad de estados para el dímero adsorbido sobre la superficie de TiO_2 (110), incluyendo la densidad de estados total (línea negra), la densidad de estados proyectada (PDOS) sobre el complejo (línea roja) y sobre los orbitales atómicos Ru 4d (línea verde). En ambos casos la PDOS fue multiplicada por un factor de 3 para mayor claridad. b) Distribución espacial de los orbitales HOMO y LUMO para la especie [II,II] del dímero adsorbido sobre la superficie de TiO_2 (110).

Conclusiones

Los estudios del dímero de rutenio(II) puentado por cianuro de este capítulo fueron de utilidad para completar la caracterización de estos complejos como sensibilizadores sobre dióxido de titanio. Los resultados muestran que este complejo se une a la superficie de TiO_2 (110) del mismo modo que los monómeros estudiados en el capítulo 3, formando una monocapa estable que cubre aproximadamente un 50 % del área superficial respecto al cubrimiento observado para una monocapa de porfirinas de referencia, lo cual es atribuible a la carga del complejo. Además, la

especie [II,II] muestra un alto grado de acoplamiento electrónico, evidenciado experimentalmente por la señal de XPS de Ru 3d. Los cálculos de DFT de esta especie, tanto en solución como en superficies, muestran que el orbital molecular LUMO se encuentra deslocalizado sobre las polipiridinas que se ubican próximas a la superficie del semiconductor, solapando en energía con la parte inferior de la banda de conducción. De esta manera, sería factible la inyección de electrones desde el estado excitado fotoinducido del complejo hacia el semiconductor, un requerimiento importante para mejorar la eficiencia en procesos de transferencia de carga en aplicaciones fotovoltaicas. Para la especie de valencia mixta, los cálculos de DFT muestran que el hueco se encuentra localizado en el centro de Ru_{py}, alejado de la interfase TiO₂/complejo. Esta ubicación debiera reducir la velocidad de la reacción de *back electron transfer* desde la superficie hacia el complejo, aumentando así la estabilidad del estado de cargas separadas y mejorando potencialmente la eficiencia del proceso de inyección de carga hacia el semiconductor. Por otro lado, la espectroscopía NIR evidencia el acoplamiento electrónico para esta especie, ubicándola dentro del régimen de Clase II-III. Estos hallazgos aportan información valiosa respecto al modo de adsorción y la estructura electrónica de dímeros en superficies de TiO₂, de importancia para el desarrollo de sistemas moleculares en el contexto de las celdas sensibilizadas por colorantes.

Apéndice

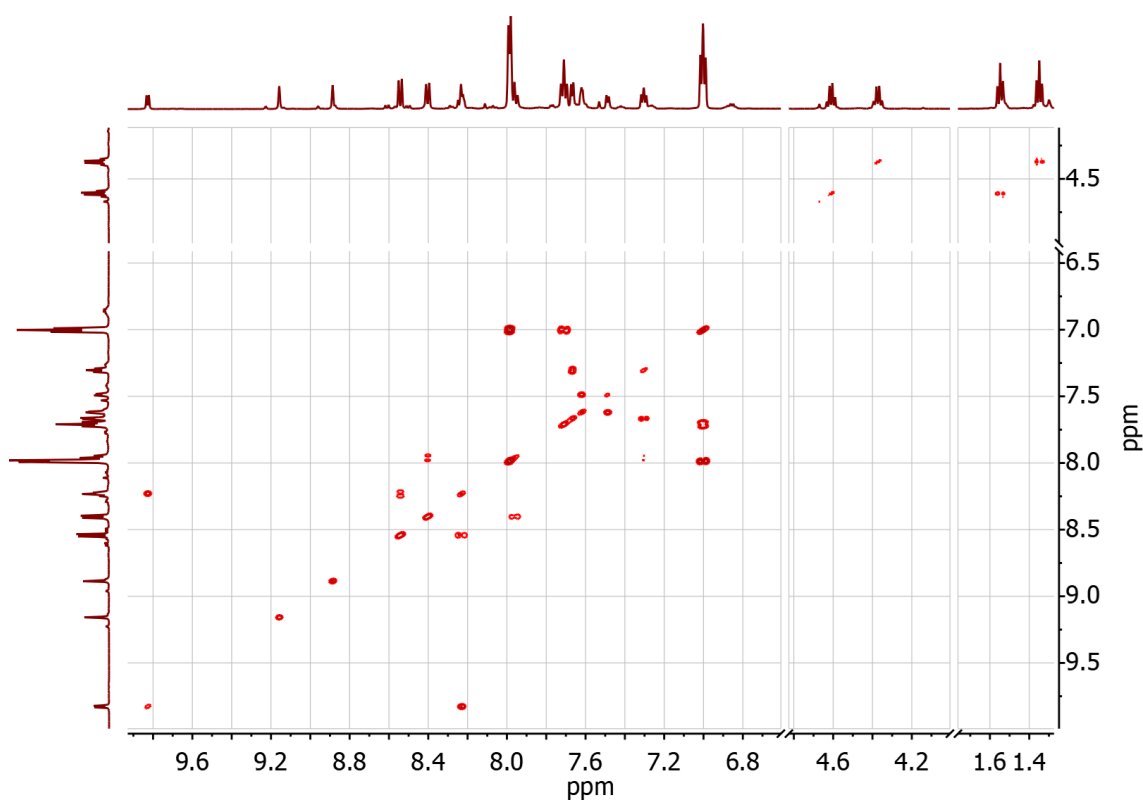


Figura A1. Espectro ¹H-RMN bidimensional (COSY) de dim-deeb (CD₃CN).

δ (ppm)	Mult.	Int.	Asign.
dim-dcb			
9,62	d	1	H ₁
8,99	s	1	H ₃
8,69	s	1	H ₄
8,54	d	2	H ₁₁
8,39	d	2	H ₁₀
8,19	t	1	H ₁₂
8,10	d	1	H ₂
7,91	t	2	H ₉
7,87	d	8	H ₁₃
7,70	m	6	H ₇ , H ₁₅
7,56	d	1	H ₆
7,27	m	3	H ₅ , H ₈
6,99	t	8	H ₁₄
dim-deeb			
9,83	d	1	H ₁
9,16	s	1	H ₃
8,89	s	1	H ₄
8,54	d	2	H ₁₁
8,40	d	2	H ₁₀
8,23	m	2	H ₁₂ , H ₂
7,99	d	8	H ₁₃
7,96	t	2	H ₉
7,71	t	4	H ₁₅
7,67	d	2	H ₇
7,62	s	1	H ₆
7,49	d	1	H ₅
7,30	t	2	H ₈
7,00	t	8	H ₁₄
4,61	dd	2	H ₁₆
4,37	dd	2	H ₁₇
1,55	t	3	H ₁₈
1,35	t	3	H ₁₉

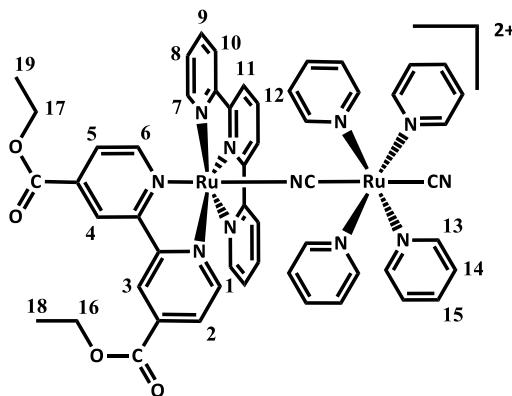
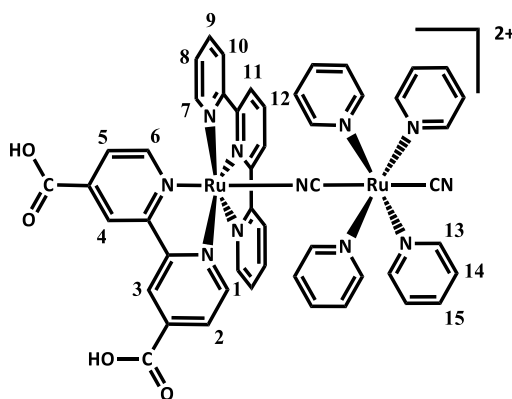


Tabla A1. Asignación de las señales de ^1H -RMN para los complejos dim-dcb (K_2CO_3 0,1 M – D_2O) y dim-deeb (CD_3CN). s = singlete, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

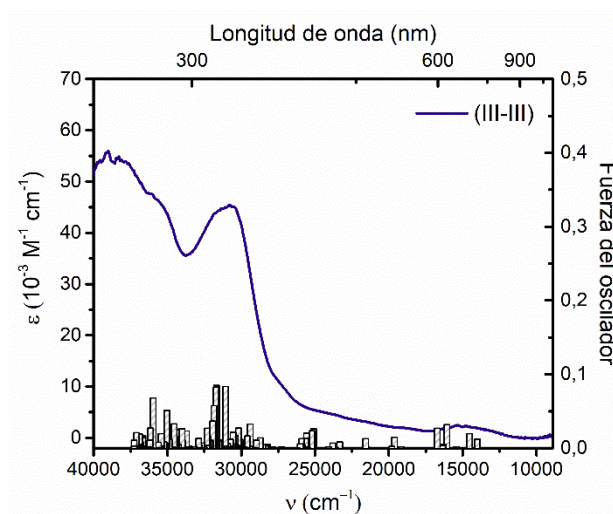


Figura A2. Espectro UV-Vis experimental de la especie [III,III] de dim-deeb en acetonitrilo junto con las transiciones electrónicas obtenidas mediante cálculos de TD-DFT (barras grises).

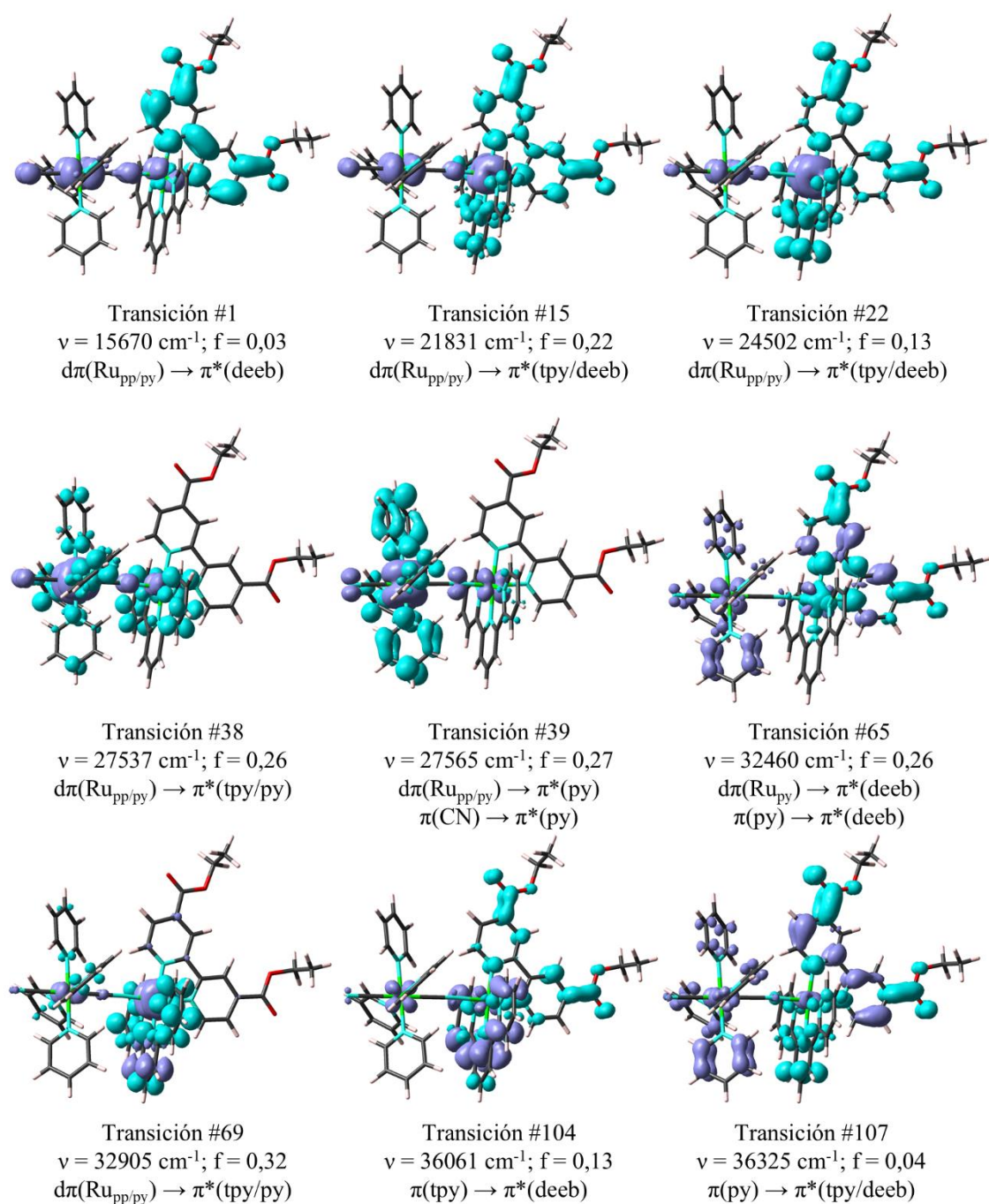


Figura A3. Mapas diferenciales de densidad electrónica (EDDMs) calculados por TD-DFT para las transiciones más relevantes en la región UV-Vis de la especie [II,II] de dim-deeb en acetonitrilo, incluyendo su energía (ν) y la fuerza del oscilador (f). Los orbitales donde se incrementa y se reduce la densidad electrónica luego de la transición se muestran en celeste y violeta, respectivamente.

Transición #	Energía (cm ⁻¹)	Contribuciones mayoritarias	Asignación
1	15670	H-3->LUMO (20%), HOMO->LUMO (79%)	MLCT
15	21831	H-4->LUMO (34%), HOMO->L+2 (26%), HOMO->L+3 (21%)	MLCT
22	24502	H-4->L+3 (34%), H-3->L+2 (53%)	MLCT
38	27537	H-2->L+6 (15%), H-2->L+9 (19%), HOMO->L+5 (18%), HOMO->L+7 (11%), HOMO->L+10 (23%)	MLCT
39	27565	H-2->L+8 (36%), H-1->L+7 (25%), H-1->L+10 (26%)	MLCT
65	32460	H-8->LUMO (46%), H-7->LUMO (17%)	MLCT/LC
69	32905	H-6->L+1 (40%), H-4->L+5 (18%), H-3->L+5 (24%)	MLCT
104	36061	H-6->L+2 (20%), H-6->L+3 (60%)	LC
107	36325	H-8->L+2 (48%), H-8->L+3 (11%), H-7->L+2 (16%)	LC

Tabla A2. Composición de las transiciones más relevantes calculadas por TD-DFT para la especie [II,II] de dim-deeb en acetonitrilo.

OM	Energía (eV)	Ru _{pp}	Ru _{py}	deeb	tpy	CN _{punte}	CN _{terminal}	py
L+10	-1.57	0	6	0	2	0	0	91
L+9	-1.66	1	2	1	34	0	0	61
L+8	-1.68	0	3	0	1	0	0	94
L+7	-1.68	0	1	0	4	0	0	95
L+6	-1.7	2	1	2	61	0	0	33
L+5	-1.74	1	0	0	89	0	0	10
L+3	-2.67	3	0	26	71	0	0	0
L+2	-2.69	1	0	74	26	0	0	0
L+1	-2.87	6	0	1	93	1	0	0
LUMO	-3.21	7	0	90	2	0	0	0
HOMO	-5.72	16	60	2	3	7	6	6
H-1	-5.75	12	66	0	2	7	7	6
H-2	-5.78	0	83	0	0	0	0	17
H-3	-6.30	61	15	6	11	3	2	2
H-4	-6.39	69	3	16	11	1	0	1
H-6	-7.45	1	0	1	96	0	0	1
H-7	-7.72	0	0	20	0	0	0	80
H-8	-7.74	0	0	74	0	0	0	25

Tabla A3. Composición de los orbitales moleculares más relevantes calculados por TD-DFT para la especie [II,II] de dim-deeb en acetonitrilo.

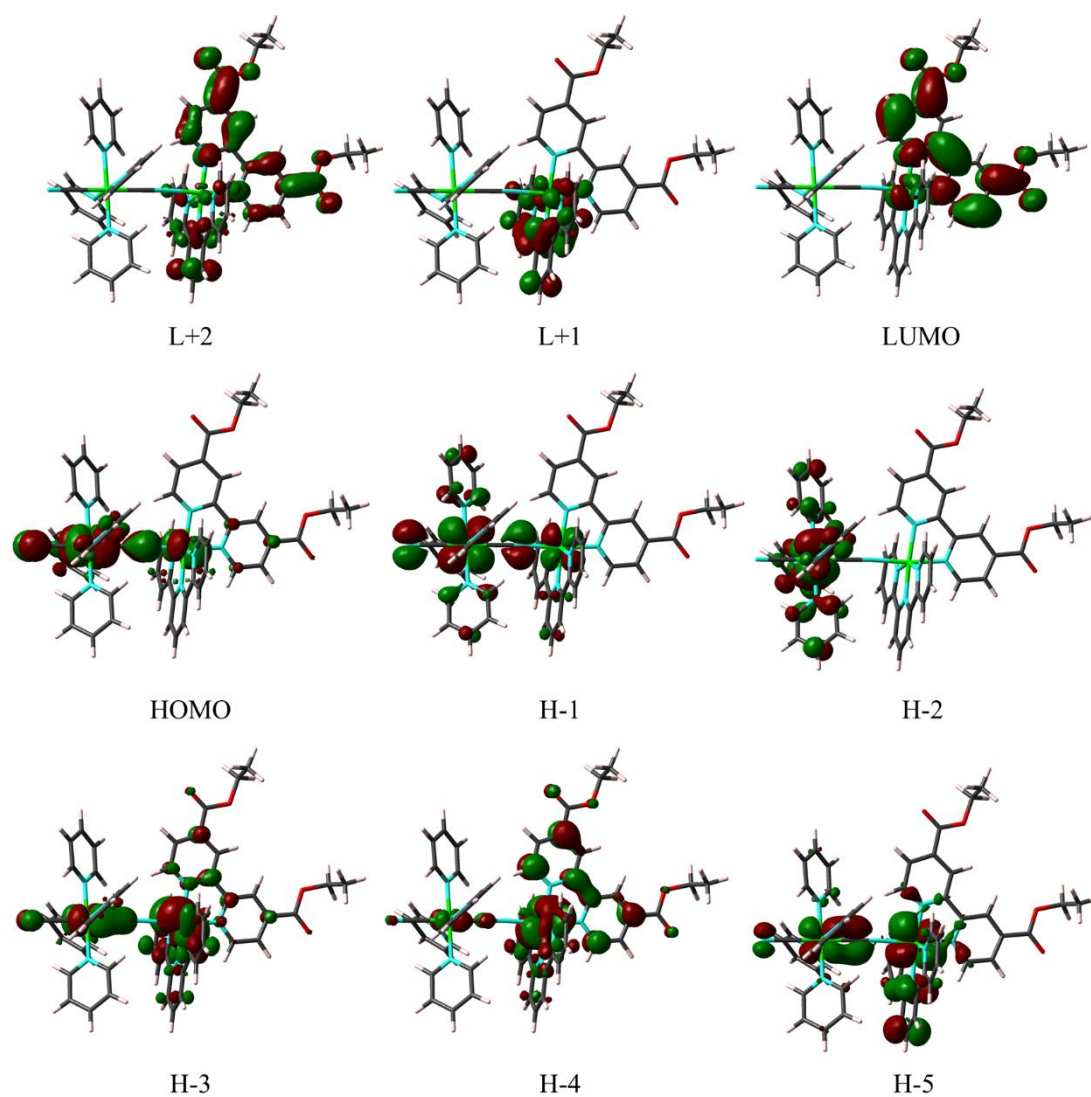


Figura A4. Orbitales moleculares calculados por DFT para la especie [II,II] de dim-deeb en acetonitrilo.

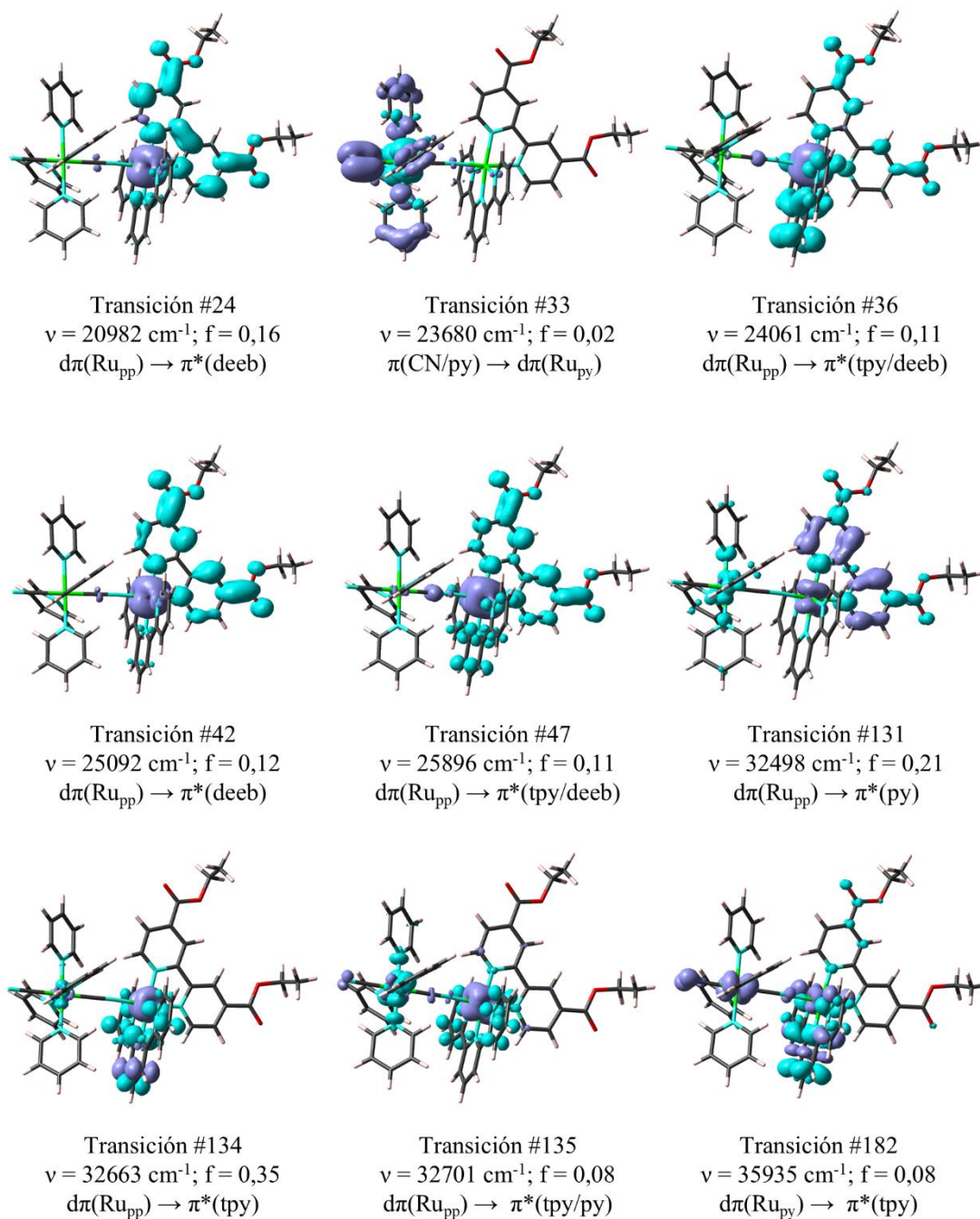


Figura A5. Mapas diferenciales de densidad electrónica (EDDMs) calculados por TD-DFT para las transiciones más relevantes en la región UV-Vis de la especie de VM de dim-deeb en acetonitrilo, incluyendo su energía (ν) y la fuerza del oscilador (f). Los orbitales donde se incrementa y se reduce la densidad electrónica luego de la transición se muestran en celeste y violeta, respectivamente.

Transición #	Energía (cm ⁻¹)	Contribuciones mayoritarias	Asignación
3	6060	H-5(β)->LUMO(β) (16%), HOMO(β)->LUMO(β) (69%)	IVCT
4	6982	H-2(β)->LUMO(β) (15%), H-1(β)->LUMO(β) (75%)	IVCT
5	7504	H-4(β)->LUMO(β) (20%), H-2(β)->LUMO(β) (62%), H-1(β)->LUMO(β) (13%)	IVCT
24	20982	H-1(α)->LUMO(α) (35%), H-1(β)->L+1(β) (30%)	MLCT
33	23680	H-19(β)->LUMO(β) (85%)	LMCT
36	24061	H-1(α)->L+2(α) (25%), HOMO(α)->L+3(α) (12%), H-1(β)->L+3(β) (19%), HOMO(β)->L+4(β) (11%)	MLCT
42	25092	H-1(α)->L+3(α) (37%), H-1(β)->L+4(β) (28%)	MLCT
47	25896	HOMO(α)->L+3(α) (14%), HOMO(β)->L+4(β) (13%)	MLCT
131	32498	H-4(α)->LUMO(α) (27%), H-6(β)->L+1(β) (28%), H-1(β)->L+9(β) (11%)	MLCT
134	32663	H-3(α)->L+1(α) (25%), H-3(β)->L+2(β) (26%)	MLCT
135	32701	H-6(α)->L+9(α) (7%), H-4(α)->LUMO(α) (4%), HOMO(α)->L+12(α) (7%), H-2(β)->L+10(β) (7%), HOMO(β)->L+12(β) (7%)	MLCT
182	35935	H-3(α)->L+2(α) (34%), H-5(β)->L+3(β) (21%), H-3(β)->L+3(β) (20%)	MLCT

Tabla A4. Composición de las transiciones más relevantes calculadas por TD-DFT para la especie de VM de dim-deeb en acetonitrilo.

OM α	Energía (eV)	Ru _{pp}	Ru _{py}	deeb	tpy	CN _{punte}	CN _{terminal}	py
L+12	-1.78	3	3	2	68	1	1	22
L+9	-2.19	0	58	0	0	0	0	42
L+3	-2.76	2	0	93	5	0	0	0
L+2	-2.78	1	0	6	92	0	0	0
L+1	-2.99	5	0	1	93	1	0	0
LUMO	-3.3	7	0	91	2	0	0	0
HOMO	-6.35	73	1	7	14	5	0	0
H-1	-6.52	74	0	16	10	0	0	0
H-3	-7.55	1	1	1	97	0	0	0
H-4	-7.83	0	0	98	1	0	0	0
H-6	-7.97	1	58	0	3	4	22	11

Tabla A5. Composición de los orbitales moleculares tipo α más relevantes calculados por TD-DFT para la especie de VM de dim-deeb en acetonitrilo.

OM β	Energía (eV)	Ru _{pp}	Ru _{py}	deeb	tpy	CN _{punte}	CN _{terminal}	py
L+12	-1.78	3	0	3	92	0	0	2
L+10	-1.95	0	60	0	0	0	0	39
L+9	-2.06	0	10	0	1	0	0	89
L+4	-2.76	2	0	93	5	0	0	0
L+3	-2.78	1	0	6	92	0	0	0
L+2	-2.99	5	0	1	93	1	0	0
L+1	-3.3	7	0	91	2	0	0	0
LUMO	-5.18	0	80	0	0	0	0	20
HOMO	-6.34	72	2	7	14	5	0	0
H-1	-6.52	74	1	14	11	1	0	0
H-2	-6.53	73	3	5	14	5	0	0
H-3	-7.54	0	7	1	89	1	1	1
H-4	-7.67	3	64	0	3	4	15	10
H-5	-7.67	3	60	2	9	4	15	9
H-6	-7.83	1	0	97	1	0	0	0
H-19	-9.03	0	0	2	3	1	30	64

Tabla A6. Composición de los orbitales moleculares tipo β más relevantes calculados por TD-DFT para la especie de VM de dim-deeb en acetonitrilo.

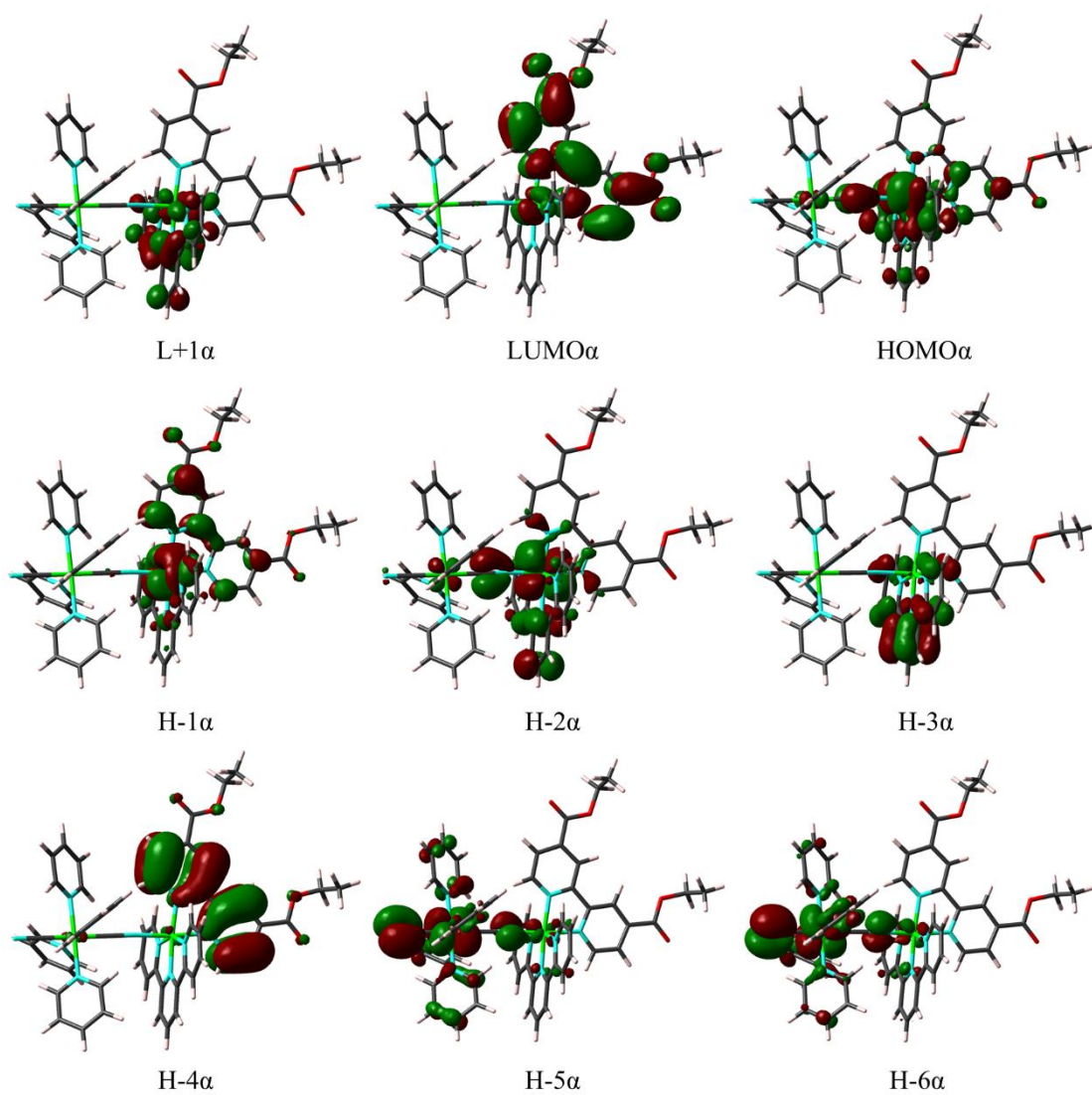


Figura A6. Orbitales moleculares tipo α calculados por DFT para la especie de VM de dim-deeb en acetonitrilo.

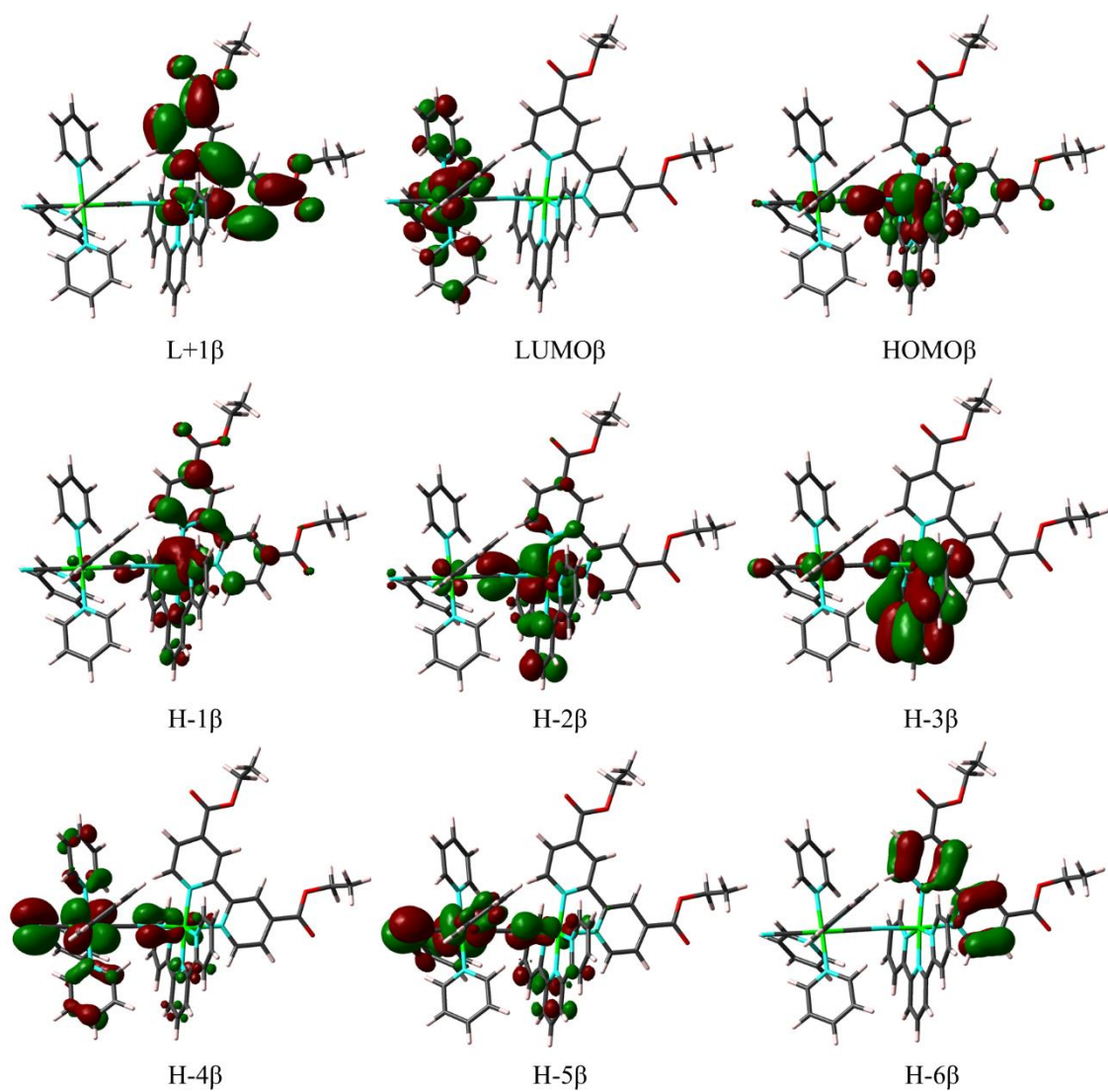


Figura A7. Orbitales moleculares tipo β calculados por DFT para la especie de VM de dim-deeb en acetonitrilo.

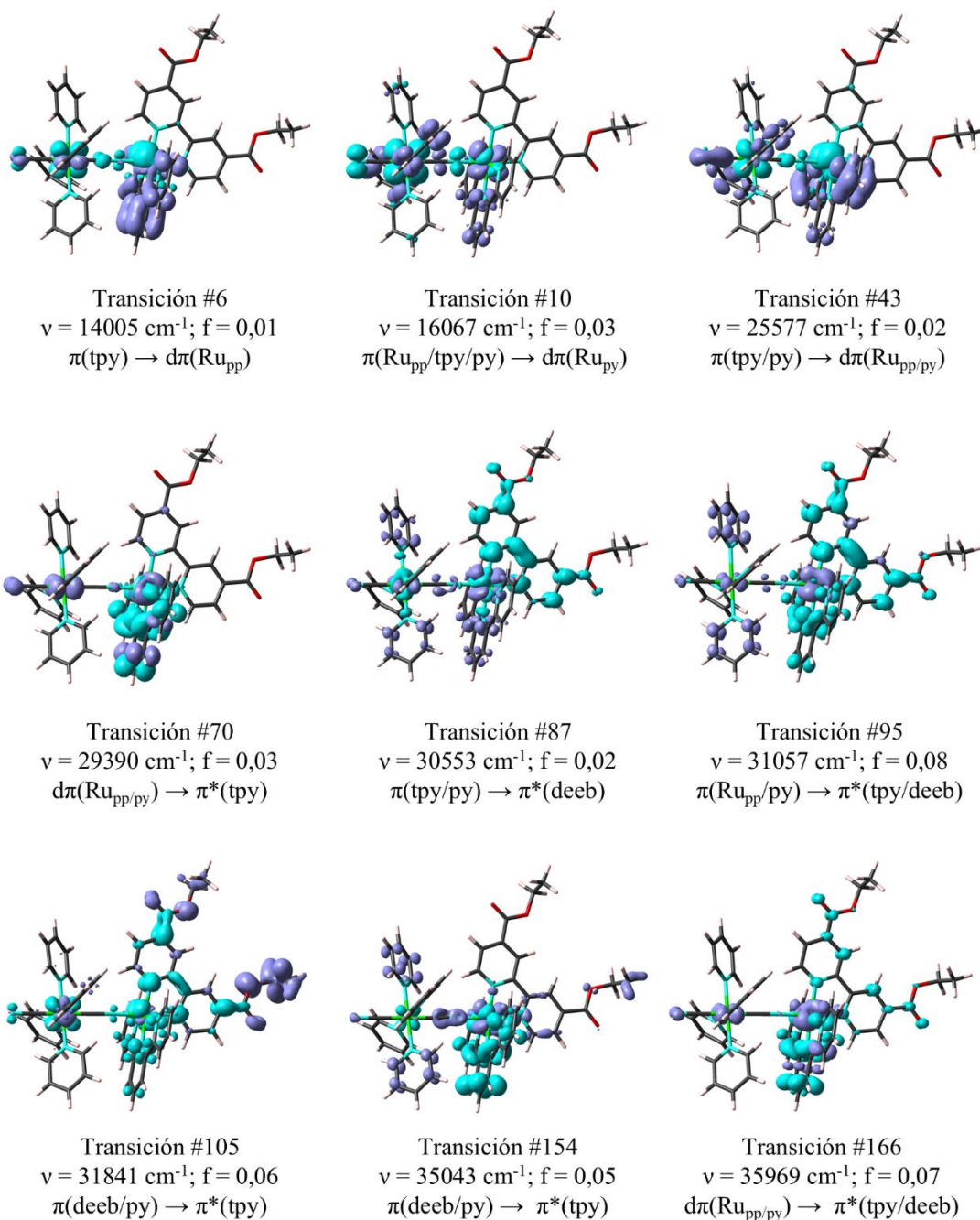


Figura A8. Mapas diferenciales de densidad electrónica (EDDMs) calculados por TD-DFT para las transiciones más relevantes en la región UV-Vis de la especie [III,III] de dim-deeb en acetonitrilo, incluyendo su energía (ν) y la fuerza del oscilador (f). Los orbitales donde se incrementa y se reduce la densidad electrónica luego de la transición se muestran en celeste y violeta, respectivamente.

Transición #	Energía (cm ⁻¹)	Contribuciones mayoritarias	Asignación
6	14005	H-2(β)->LUMO(β) (16%), H-2(β)->L+1(β) (56%), H-1(β)->L+1(β) (22%)	LMCT
10	16067	H-7(β)->LUMO(β) (30%), H-3(β)->LUMO(β) (46%)	IVCT/LMCT
43	25577	H-19(β)->LUMO(β) (11%), H-19(β)->L+1(β) (50%), H-16(β)->L+1(β) (10%)	LMCT
70	29390	HOMO(α)->L+1(α) (18%), H-2(β)->L+3(β) (21%)	MLCT
87	30553	H-3(β)->L+15(β) (10%)	LC
95	31057	H-8(α)->LUMO(α) (13%), H-6(α)->L+1(α) (13%), H-4(β)->L+2(β) (12%)	MLCT/LC
105	31841	H-1(α)->L+1(α) (11%)	LC
154	35043	H-7(α)->L+2(α) (10%), H-6(α)->L+2(α) (18%)	LC
166	35969	HOMO(α)->L+2(α) (13%), H-4(β)->L+4(β) (19%)	MLCT

Tabla A7. Composición de las transiciones más relevantes calculadas por TD-DFT para la especie [III,III] de dim-deeb en acetonitrilo.

OM α	Energía (eV)	Ru _{pp}	Ru _{py}	deeb	tpy	CN _{punte}	CN _{terminal}	py
L+2	-3.36	1	0	3	96	0	0	0
L+1	-3.7	3	0	1	96	0	0	0
LUMO	-3.91	3	0	96	1	0	0	0
HOMO	-8.01	6	6	1	82	1	1	2
H-1	-8.1	0	67	0	0	0	0	33
H-6	-8.44	31	4	2	16	5	0	43
H-7	-8.47	26	4	4	15	3	4	44
H-8	-8.55	47	3	21	15	0	1	12

Tabla A8. Composición de los orbitales moleculares tipo α más relevantes calculados por TD-DFT para la especie [III,III] de dim-deeb en acetonitrilo.

OM β	Energía (eV)	Ru _{pp}	Ru _{py}	deeb	tpy	CN _{punte}	CN _{terminal}	py
L+15	-1.82	39	1	11	11	3	0	34
L+4	-3.29	2	0	1	96	0	0	0
L+3	-3.67	3	0	0	96	0	0	0
L+2	-3.88	3	0	96	1	0	0	0
L+1	-5.54	64	10	5	15	4	1	1
LUMO	-5.63	10	68	1	2	5	7	8
H-1	-7.82	9	61	2	1	4	12	11
H-2	-8.02	9	2	2	86	0	0	1
H-3	-8.22	61	1	3	24	6	0	5
H-4	-8.26	47	4	14	22	2	2	9
H-7	-8.39	3	1	1	2	0	1	93
H-16	-9.17	0	1	0	1	1	22	75
H-19	-9.54	0	2	2	79	1	5	11

Tabla A9. Composición de los orbitales moleculares tipo β más relevantes calculados por TD-DFT para la especie [III,III] de dim-deeb en acetonitrilo.

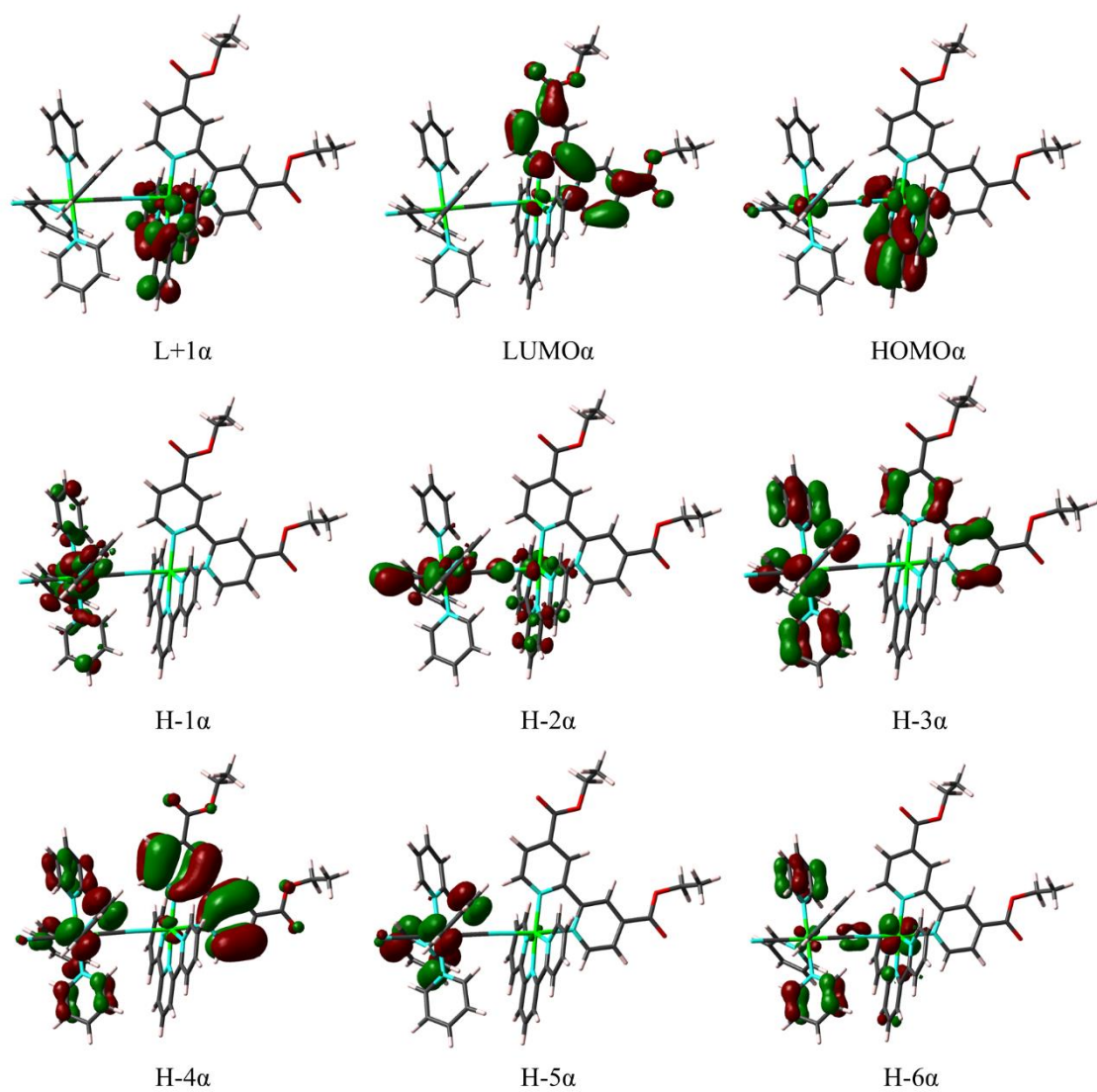


Figura A9. Orbitales moleculares tipo α calculados por DFT para la especie [III,III] de dim-deeb en acetonitrilo.

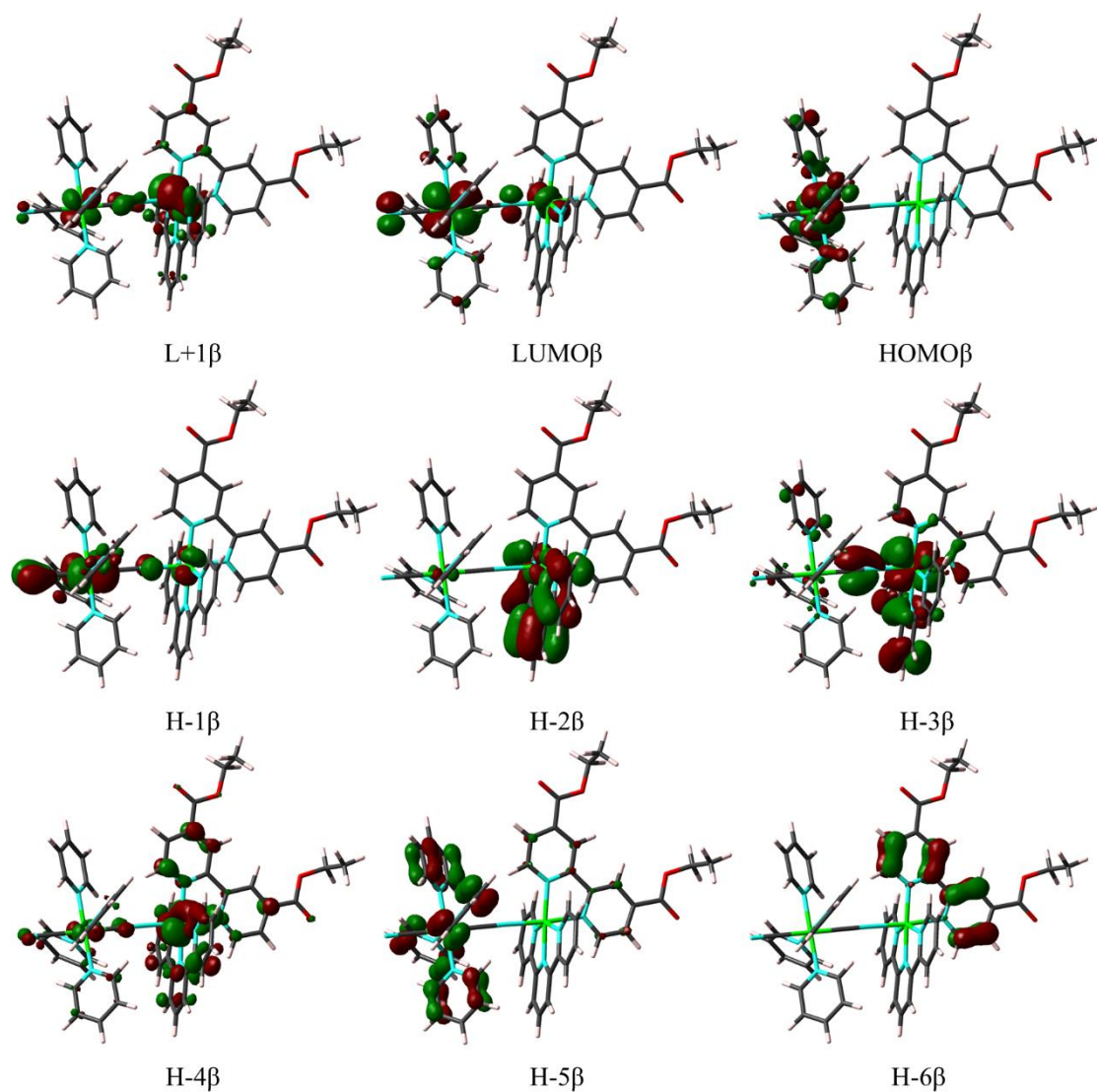


Figura A10. Orbitales moleculares tipo β calculados por DFT para la especie [III,III] de dim-deeb en acetonitrilo.

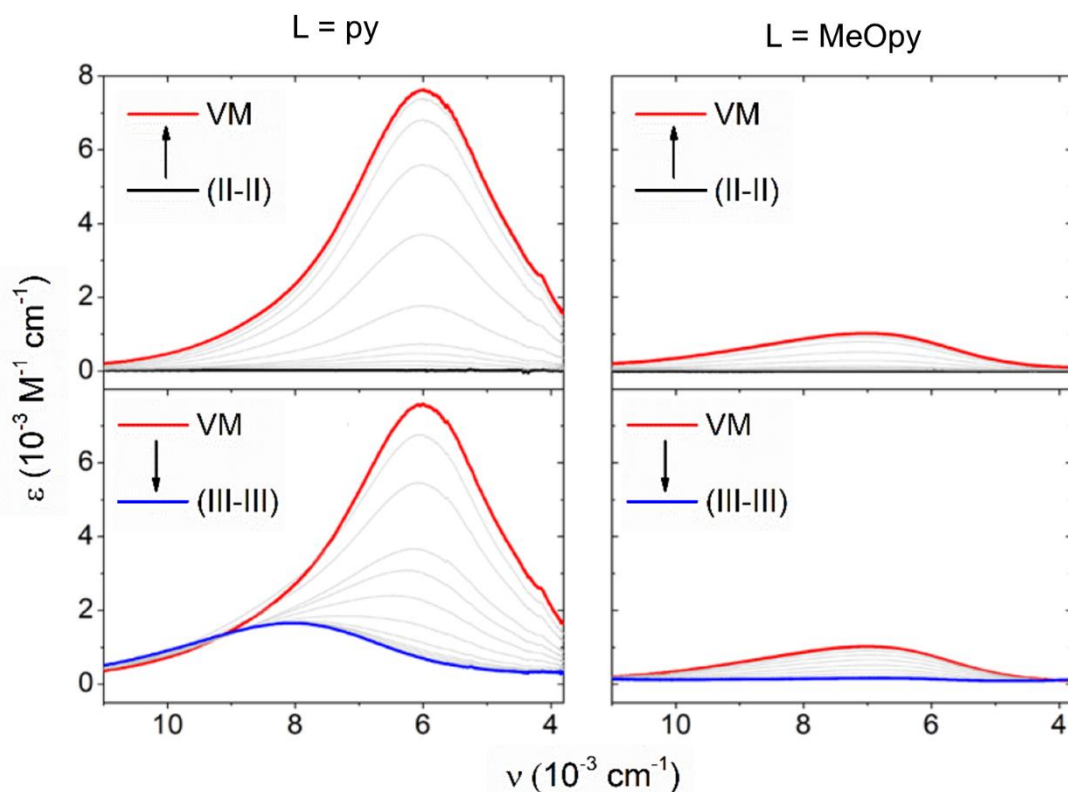


Figura A11. Espectroelectroquímica NIR de los complejos $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{-NC-Ru}(\text{L})_4\text{CN}]^{2+}$ (L = piridina (py, izquierda) o metoxipiridina (MeOpy, derecha)) en acetonitrilo durante el primer (arriba) y segundo (abajo) proceso de oxidación. Los espectros de las especies $[\text{II,II}]$, de VM y $[\text{III,III}]$ se muestran en negro, rojo y azul, respectivamente.³⁶

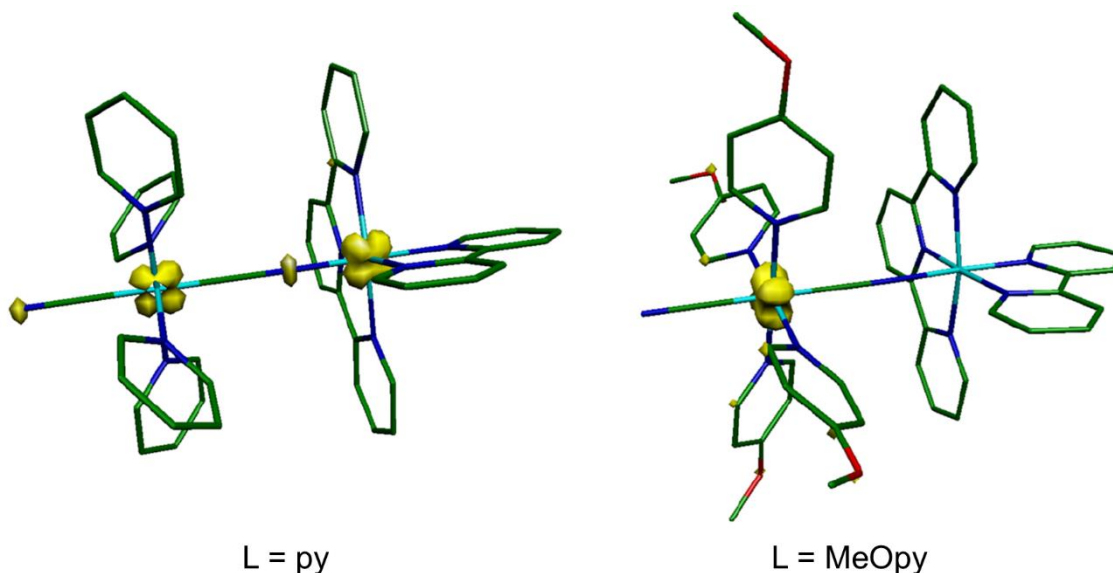


Figura A12. Densidad de spin calculada por DFT para la especie de valencia mixta de los complejos $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{-NC-Ru}(\text{L})_4\text{CN}]^{2+}$ (L = piridina (py, izquierda) o metoxipiridina (MeOpy, derecha)) en acetonitrilo.³⁶

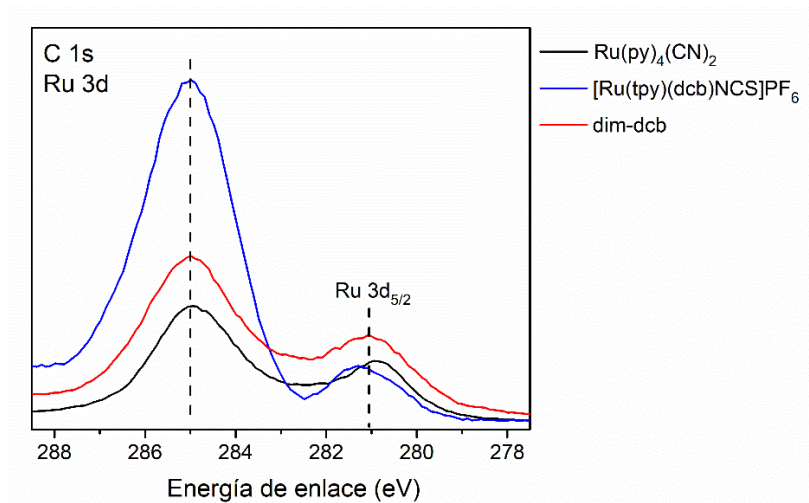
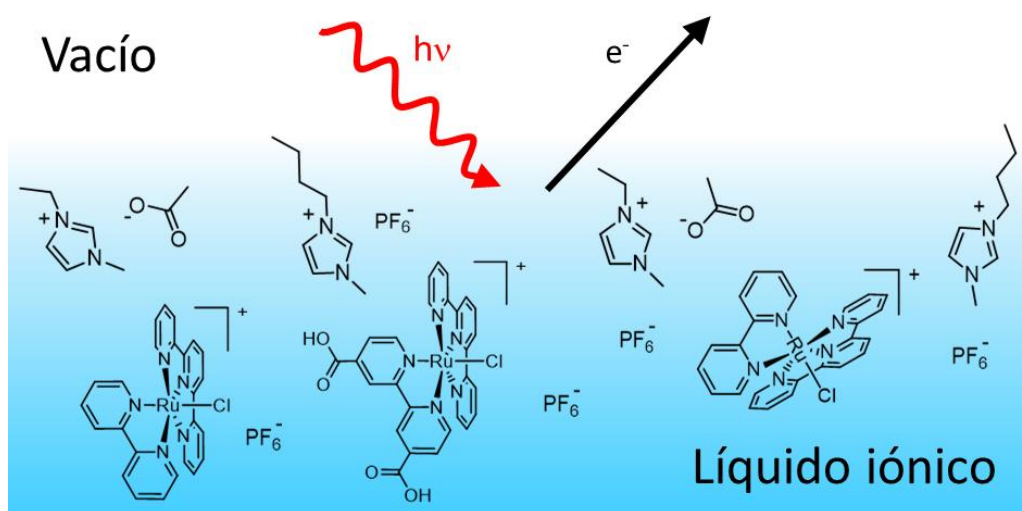


Figura A13. Espectros XPS de la región de C 1s – Ru 3d para los sólidos de Ru(py)₄(CN)₂ (línea negra), [Ru(tpy)(dcb)NCS]PF₆ (línea azul) y dim-dcb (línea roja).

Segunda parte

Capítulo 5

La interfase líquido/vacío: explorando el comportamiento de monómeros de rutenio(II) en la superficie de líquidos iónicos



Introducción

Además de su uso como fotosensibilizadores en superficies de óxidos semiconductores, las polipiridinas de rutenio(II) se pueden utilizar en otras aplicaciones, incluyendo fotoquimioterapia,²⁰⁷ dispositivos moleculares²⁰⁸ y catalizadores para la reacción de oxidación de agua.²⁰⁹ Por otro lado, los líquidos iónicos han encontrado recientemente aplicaciones como solventes alternativos en numerosas reacciones catalizadas por metales de transición, incluyendo varios ejemplos conteniendo complejos de rutenio(II), debido a su volatilidad extremadamente baja, su incombustibilidad, su estabilidad térmica y su amplia gama de propiedades, modificables según su estructura química.^{210–216} En este contexto, los catalizadores tipo SILP (*Supported Ionic Liquid Phase*) se presentan como una nueva e interesante alternativa a la catálisis heterogénea tradicional, en donde una película delgada de líquido iónico conteniendo un complejo catalíticamente activo disuelto es dispersada sobre la superficie de un soporte sólido poroso.^{217,218} De esta manera, la catálisis homogénea se produce en un entorno líquido a nivel microscópico, mientras que el soporte permanece sólido a escala macroscópica. Estos sistemas combinan de manera conveniente las ventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos, ofreciendo

sitios activos uniformes, una utilización eficiente del metal, alta selectividad y una fácil separación de reactivos y productos.²¹⁹ Por ejemplo, numerosos catalizadores conteniendo complejos de rutenio se muestran como una opción prometedora para llevar a cabo reacciones en fase gaseosa de relevancia industrial de forma más eficiente, tales como el reformado de metanol,²²⁰ la reacción de intercambio agua-gas,²²¹ la reducción de CO₂ por hidrogenación,^{222,223} y la alcoxycarbonilación de olefinas con CO₂.²²⁴ Además, en muchos casos funcionan en condiciones más suaves y muestran una mayor selectividad que sus homólogos heterogéneos.^{225–}
227

Las elevadas áreas superficiales y los pequeños espesores de la película de líquido iónico vuelven a la estructura de la interfase líquido/gas el foco de los estudios sobre el rendimiento global en estos catalizadores.²¹ Estudios previos indican que la naturaleza de los ligandos influye en el perfil de concentración del complejo en solución, que puede variar desde una distribución homogénea hasta un enriquecimiento o agotamiento superficial en la interfase.^{228–236} Estas reacciones requieren que los reactivos entren en la película de IL desde la fase gaseosa, difundan hacia las especies catalíticamente activas y reaccionen para formar productos, los cuales difundirán luego fuera del líquido iónico.⁶² De esta forma, los procesos de disolución y difusión en la fase líquida pueden plantear limitaciones significativas al rendimiento de estos catalizadores. En general, se espera que una ubicación preferencial del complejo catalíticamente activo en la interfase líquido/gas minimice las barreras de transporte mejorando la eficiencia catalítica global. Así, un catalizador SILP ideal debería promover el enriquecimiento superficial del complejo metálico disuelto en la interfase líquido/gas. Por lo tanto, determinar los factores que influyen en la afinidad por la superficie de estos catalizadores en líquidos iónicos resulta de gran importancia.

Otro factor importante es la estabilidad del complejo metálico disuelto, ya que los cambios en el entorno químico del sitio activo pueden también impactar en el rendimiento catalítico. De hecho, se ha comprobado que los líquidos iónicos poseen cierta reactividad en algunos casos, por ejemplo, participando en reacciones de sustitución de ligandos y coordinándose al centro metálico^{63,233,236,237} o facilitando la formación de nanopartículas.⁶³ De esta forma, resulta importante investigar el comportamiento de los complejos de metales de transición en líquidos iónicos, con especial atención en la estabilidad, orientación y enriquecimiento o agotamiento superficial del centro metálico, ya que estos aspectos desempeñan un papel fundamental en este tipo de aplicaciones.

En este capítulo, se estudian los monómeros [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ y [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ (tpy = 2,2',2''-terpiridina, bpy = 2,2'-bipiridina y dcb = 4,4'-dicarboxi-bpy) en los líquidos iónicos de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ([C₂C₁Im]OAc) y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([C₄C₁Im]PF₆) (ver Figura 1). Los ILs poseen un catión imidazolio similar,

diferenciándose únicamente en la longitud de una de las cadenas laterales. Para $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{OAc}$, el carácter básico del anión acetato podría resultar en la posible desprotonación del carbono C_2 del anillo de imidazolio, produciendo carbenos de nitrógeno heterocíclicos (NHCs) y ácido acético, lo cual es evidenciado más adelante en este capítulo.^{238–241} El hecho de que los NHCs puedan actuar como nucleófilos sustituyendo los ligandos de complejos de metales de transición y modificando su estructura química le agrega a estos sistemas un atractivo adicional para su estudio.^{63,242,243} De esta manera, se realizó una caracterización de la interfase líquido/vacío mediante XPS resuelto en el ángulo para los dos líquidos iónicos puros y para tres soluciones de los complejos en los ILs, permitiendo un análisis cuantitativo de la composición química en la región más superficial de cada uno de ellos. Además, se estudiaron los efectos de enriquecimiento y orientación superficial, junto con una evaluación de la reactividad de los complejos en solución.

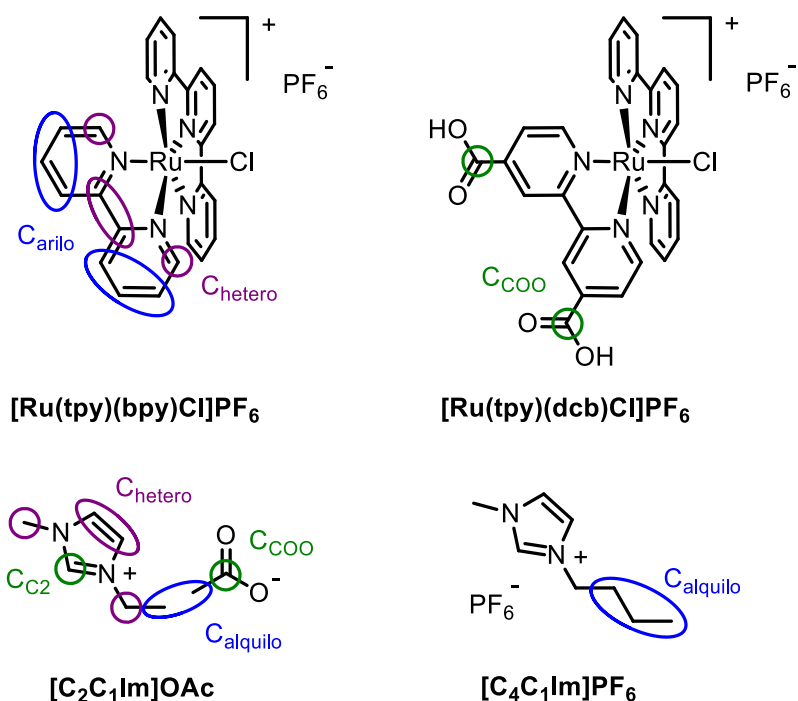


Figura 1. Estructura molecular de los complejos $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{Cl}]\text{PF}_6$ y de los líquidos iónicos $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{OAc}$ y $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{PF}_6$ estudiados en este capítulo, incluyendo la asignación de las señales de carbono observadas en los espectros XPS.

Materiales y métodos

Los líquidos iónicos de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{OAc}$, pureza: 98%) y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{PF}_6$, pureza: 99 %) fueron obtenidos de Iolitec. Todos los demás materiales de síntesis utilizados fueron de grado reactivo y obtenidos comercialmente sin purificación adicional.

Las medidas de ARXPS se realizaron mediante el Sistema Analizador Dual para el Análisis de Superficies (DASSA) de la Universidad de Erlangen-Nürnberg, que consta de dos analizadores

de energía de electrones montados para medir simultáneamente a 0° y 80° con respecto a la normal de muestras macroscópicamente gruesas de líquidos no volátiles.¹⁰¹ La detección simultánea en dos ángulos permite realizar mediciones sin rotar la muestra, minimizando el daño producido por el haz de la fuente sobre la muestra y asegurando que los espectros de XPS sean medidos al mismo tiempo bajo las mismas condiciones. La medida a $\theta = 0^\circ$ (emisión normal) arroja información sobre la región más cercana al seno del líquido, a profundidades de típicamente 6 – 9 nm para compuestos orgánicos, mientras que la medida a $\theta = 80^\circ$ provee información sobre las primeras capas atómicas de la muestra, a profundidades de 1 – 1,5 nm.¹⁰¹ Los espectros fueron obtenidos utilizando una fuente de rayos X de Al K α (1486,6 eV) monocromática operada a 238 W de potencia, con una energía de paso constante de 35 eV. El procesamiento de los espectros fue realizado con el *software* CasaXPS según procedimientos de deconvolución preestablecidos.^{101,244} Las energías de enlace fueron alineadas con la señal de C 1s alifática a 285 eV.¹²⁹ Los espectros a 80° fueron referenciados a partir de la energía de enlace de la señal de N 1s originada por los átomos de nitrógeno del anillo de imidazolio a 0° . El análisis cuantitativo de las señales obtenidas se realizó considerando los factores de sensibilidad atómico (ASFs) de cada elemento.^{101,245} Todos los espectros XPS fueron normalizados a la intensidad total (suma de todas las intensidades corregidas según los ASFs) de la solución de 2,5 %_{mol} nominal de [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc obtenida a 0° . Todos los espectros a 80° fueron corregidos por un factor de geometría individual para compensar su menor intensidad respecto de las señales a 0° .¹⁰¹ Luego de esta normalización, las diferencias en intensidad entre los espectros medidos a 80° y 0° se traducen en efectos de enriquecimiento, depleción y orientación preferencial de las moléculas ubicadas en la superficie. En todos los casos se midió la región de Si 2p como procedimiento de rutina para confirmar la ausencia de impurezas afines a la superficie, según fue observado previamente.²⁴⁶ Además, todas las muestras fueron medidas por duplicado luego de 90 minutos de obtenido el primer espectro para corroborar la estabilidad de las soluciones y descartar posibles daños por la irradiación con rayos X.

Síntesis y preparación de las muestras

El compuesto [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ fue preparado según reportes previos,^{247–249} mientras que el complejo [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ se sintetizó del mismo modo que en el capítulo 3 de esta tesis.

Se prepararon soluciones de los complejos en los líquidos iónicos con una concentración nominal de 2,5%_{mol}. De [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc se obtuvo una solución sin sólido residual. Sin embargo, de [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₄C₁Im]PF₆ y [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc se obtuvieron soluciones saturadas con una pequeña cantidad de sólido en suspensión, mientras que [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ es insoluble en [C₄C₁Im]PF₆.

La preparación de las muestras se realizó colocando una gota de solución sobre el porta muestras de tantalio.¹⁰¹ Para el caso de las soluciones saturadas, un centrifugado corto permitió decantar el sólido residual para tomar únicamente el sobrenadante. Finalmente, las muestras se desgasaron con N₂ en la precámara de ingreso del sistema de ultra alto vacío durante una noche y luego se transfirieron hacia la cámara de análisis para las medidas de ARXPS.

Resultados y discusión

Líquidos iónicos puros: [C₂C₁Im]OAc y [C₄C₁Im]PF₆

La Figura 2a muestra los espectros XPS de las regiones de C 1s, N 1s, O 1s y Si 2p de [C₂C₁Im]OAc medido a 0° (detección normal, líneas negras) y 80° (detección rasante, líneas rojas). En la región de C 1s se distinguen tres especies según el procedimiento de deconvolución establecido para este tipo de líquidos iónicos.¹⁰¹ El ajuste correspondiente junto con la asignación de señales según la estructura molecular se muestra en la Figura 2b. Los átomos de carbono unidos a dos heteroátomos, es decir, el átomo de carbono en la posición C₂ del anillo de imidazolio y el átomo de carbono del carboxilato, se ubican en 287,4 eV para dar una señal conjunta C_{C2/COO} (verde). Los átomos de carbono unidos a un heteroátomo del anillo de imidazolio C_{hetero} (violeta) y los átomos de carbono alquílico en el catión y el anión C_{alquilo} (azul) se presentan en 286,4 y 285,0 eV, respectivamente. La región de N 1s muestra un único pico a 401,8 eV correspondiente a los átomos de nitrógeno equivalentes del anillo de imidazolio.

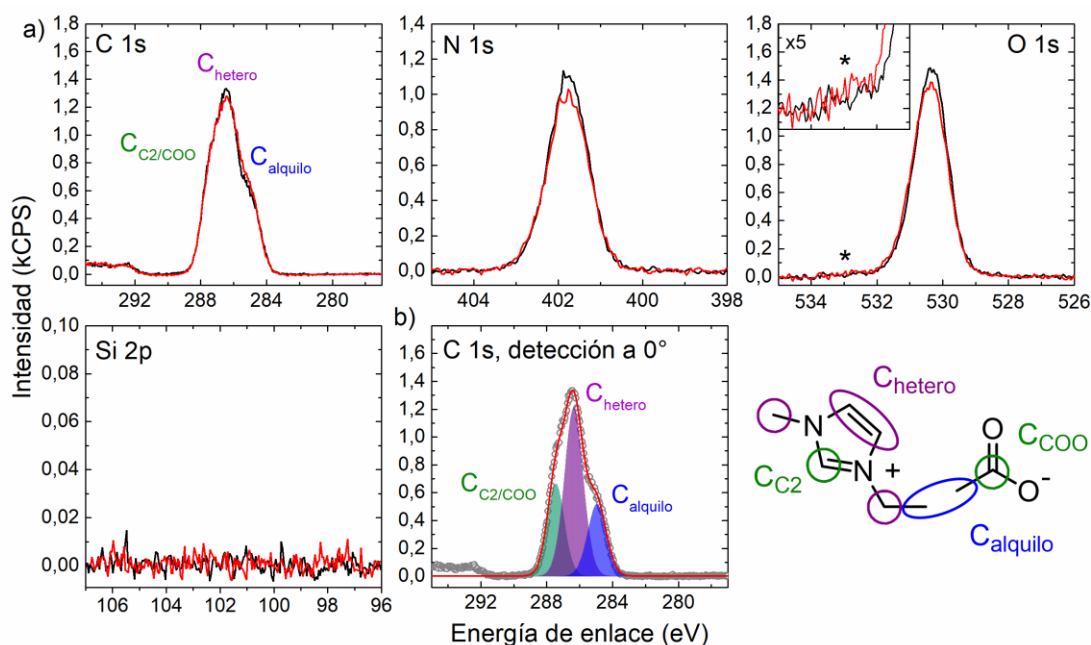


Figura 2. a) Espectros XPS de las regiones de C 1s, N 1s, O 1s y Si 2p de [C₂C₁Im]OAc detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas), incluyendo la asignación de señales según la estructura molecular presentada. b) Región de C 1s detectado a 0° con la deconvolución de señales correspondiente.

La región de O 1s muestra la señal característica del acetato en 530,4 eV. A energías de enlace más altas, el espectro muestra una señal ancha y de muy baja intensidad entre 532 y 534 eV, marcada con un asterisco en el espectro (ver el recuadro con la señal aumentada x5). Esta señal se encuentra presente en todos los espectros de las soluciones de este líquido iónico medidas en este trabajo y es coherente con la presencia del carboxilato protonado. Un pico similar es también visible en los espectros XPS reportados previamente para este IL.²⁵⁰ Estos resultados indican la presencia de ácido acético en condiciones de ultra alto vacío, formado por la desprotonación de los cationes $[C_2C_1Im]^+$ para producir carbenos de nitrógeno heterocíclicos.²³⁸⁻²⁴¹ Aunque la presencia de NHCs en líquidos iónicos de acetato sigue todavía en debate en la bibliografía, el ácido acético se ha detectado como producto de evaporación de $[C_2C_1Im]OAc$ mediante UPS en fase gaseosa y espectrometría de masas.^{238,240} La Figura 3 muestra el espectro de masas medido a temperatura ambiente y a 50 °C para el líquido iónico, confirmando este hallazgo. Allí se observan las señales específicas de ácido acético a 12-18 amu, 24-31 amu, 40-45 amu y 60 amu con una intensidad que aumenta significativamente con el aumento de la temperatura. A 2 amu aparece la típica señal proveniente del H_2 , mientras las señales a 19 y 20 amu corresponden a HF, presente como gas residual en este tipo de ILs.

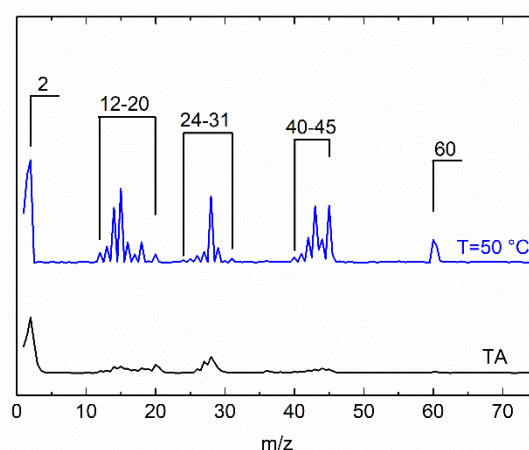


Figura 3. Espectro de masas de $[C_2C_1Im]OAc$ a temperatura ambiente (línea negra) y a 50 °C (línea azul).

Finalmente, se observa que la región de Si 2p se encuentra completamente limpia, siendo de especial importancia para corroborar que la superficie no presenta trazas de vidrio o grasa siliconada, los cuales suelen segregar preferencialmente sobre la capa más superficial de la muestra modificando la estructura de la misma. En esos casos, el análisis por XPS se vuelve inviable ya que todas las moléculas quedan por debajo de la capa del contaminante.²⁴⁶

La Tabla 1b muestra el análisis cuantitativo obtenido de los espectros XPS de la Figura 2a. A partir de las señales detectadas a 0° se corrobora la estequiometría del IL, de acuerdo a los resultados previamente reportados.²⁵⁰ Además, la comparación de los espectros a 0° y 80° revela

un ligero aumento de la intensidad de la señal de C 1s alquílico, mientras que las señales de C_{hetero} y de N 1s disminuyen ligeramente. Esto es indicativo de una orientación preferencial del catión [C₂C₁Im]⁺, con los grupos alifáticos apuntando hacia el vacío. Asimismo, la señal de O 1s muestra una ligera disminución a 80°, lo que indica una orientación preferencial del acetato con el metilo ocupando la zona más superficial, mientras que el carboxilato apunta hacia el seno del líquido iónico. Este ordenamiento concuerda con los resultados respecto a la organización de los iones en la interfase líquido iónico/vacío para ILs reportados previamente.²⁵¹

En la Figura 4 se muestran los espectros XPS de las regiones de C 1s, N 1s, F 1s, P 2p y Si 2p obtenidos para el líquido iónico de [C₄C₁Im]PF₆, medido a 0° (líneas negras, emisión normal) y 80° (líneas rojas, emisión rasante).²⁴⁴ Al igual que en el caso anterior, las señales de C_{alquilo}, C_{hetero} y C_{C2} provenientes del catión se ubican en 285,0 eV, 286,5 eV y 287,4 eV, respectivamente, mientras que la señal de N 1s aparece en 401,9 eV. Luego, la señal de F 1s originada por el anión de hexafluorofosfato se ubica en 686,5 eV, mientras que la región de P 2p muestra la típica señal asimétrica ancha debido al doblete de acoplamiento spin-órbita 2p_{3/2} y 2p_{1/2} en 136,6 eV y 137,5 eV, respectivamente, con una relación de intensidades de 2:1.

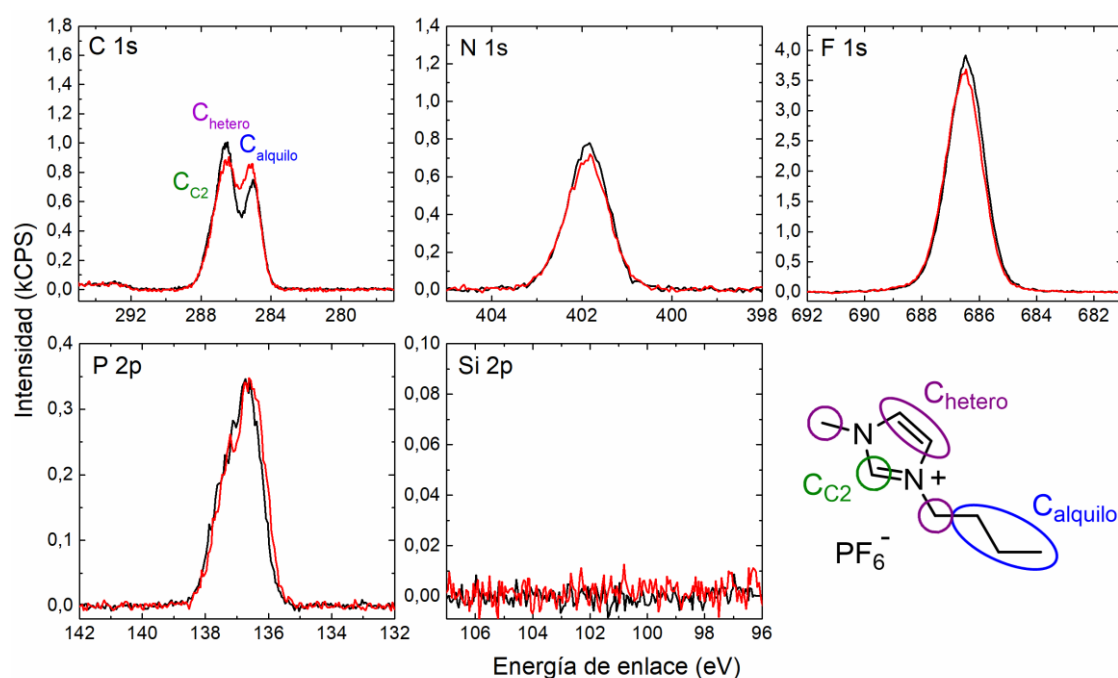


Figura 4. Espectros XPS de las regiones de C 1s, N 1s, F 1s, P 2p y Si 2p de [C₂C₁Im]OAc detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas), incluyendo la asignación de señales según la estructura molecular presentada.

De manera similar al comportamiento interfacial observado para el catión [C₂C₁Im]⁺, la mayor intensidad de la señal de C 1s alquílico a 80° respecto de la señal a 0° en los espectros XPS confirma que el catión [C₄C₁Im]⁺ posee una orientación preferencial en la cercanía a la interfase IL/vacío, con las cadenas alquílicas apuntando hacia el vacío. Consecuentemente, los anillos de

imidazolio y los iones de PF_6^- se sitúan a una distancia ligeramente mayor respecto a la superficie, dado que las señales detectadas a 80° muestran una menor intensidad tanto para las señales de C 1s unido a uno o dos de los átomos de nitrógeno del anillo, como para los picos de N 1s y F 1s. En líneas generales, este es el comportamiento típico observado para los líquidos iónicos de 1,3-dialquilimidazolio, donde el catión muestra una orientación preferencial en la superficie, con las cadenas laterales alifáticas dirigidas hacia el vacío.^{21,22,228,244} Notar que en este caso el efecto de segregación y orientación de las moléculas es ligeramente más pronunciado, en comparación con el IL de acetato, debido a la mayor longitud de su cadena alquílica lateral. Por último, los átomos de fósforo no muestran un efecto de orientación o segregación significativo. Como detalle adicional, se corrobora que la región de Si 2p se encuentra completamente limpia.

Solución nominal 2,5%_{mol} de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ en $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{PF}_6$

La Figura 5a muestra los espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s y F 1s correspondientes a la solución nominal 2,5%_{mol} de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ en $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{PF}_6$. Además de las señales correspondientes al líquido iónico, se observa el pico de Ru 3d_{5/2} de muy baja intensidad a 280,8 eV, confirmando la presencia del complejo disuelto. Como ya se ha mencionado en los capítulos anteriores, la posición de esta señal es característica del rutenio(II).²⁵² Sin embargo, se debe considerar que las interacciones del soluto con el líquido iónico podrían dar lugar a un desplazamiento significativo de la señal del metal al modificar su entorno químico (hasta ~1,1 eV para la señal de Pd 3d_{5/2} en una solución de un complejo de (imidazolililiden)fosfina de Pd formado in situ en $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}]\text{Tf}_2\text{N}$, frente a una solución del mismo complejo en $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}]\text{OAc}$, aunque usualmente menos pronunciado).^{237,253,254} Por otro lado, la señal de Ru 3d_{3/2} se encuentra oculta bajo la señal de C 1s alquílico y arílico con una diferencia de energía de enlace de 4,2 eV respecto al pico de Ru 3d_{5/2}, asociada al acoplamiento spín-órbita de ambos estados electrónicos, con la relación de intensidades de 2:3 esperada para los orbitales d_{3/2} y d_{5/2} (ver deconvolución en la Figura 5c). En la región de N 1s, además de la señal N_{Im} de los nitrógenos del imidazolio a 401,9 eV, se observa un pico de baja intensidad N_{tpy/bpy} a 399,9 eV que se asigna a los átomos de nitrógeno de las polipiridinas.

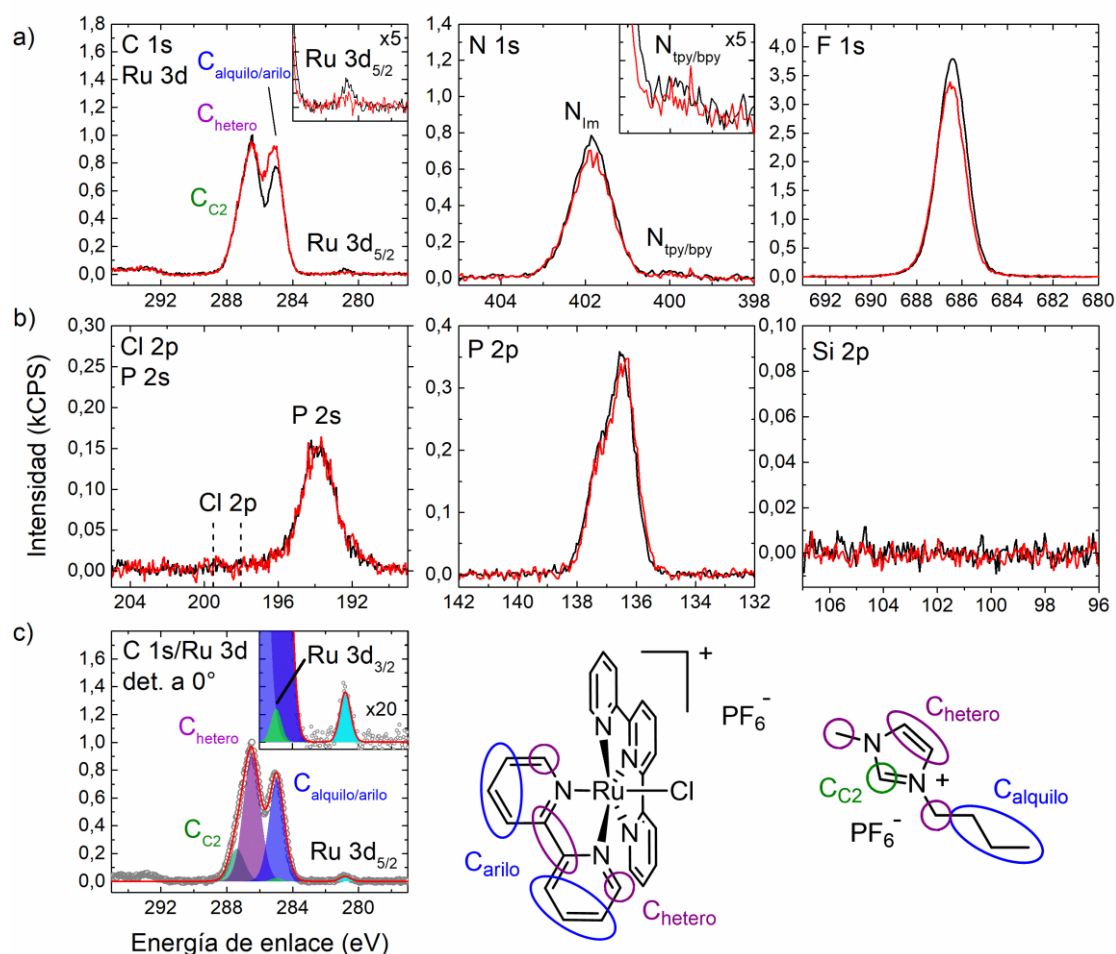


Figura 5. Espectros XPS de las regiones de a) C 1s y Ru 3d, N 1s y F 1s y b) Cl 2p y P 2s, P 2p y Si 2p de la solución nominal 2.5%_{mol} de $[Ru(tpy)(bpy)Cl]PF_6$ en $[C_4C_1Im]PF_6$ detectados a 0° (líneas negras) y a 80° (líneas rojas), incluyendo la asignación de señales según la estructura molecular. c) Región de C 1s y Ru 3d detectado a 0° con la deconvolución de señales correspondiente.

La Tabla 1c muestra la composición nominal y la obtenida experimentalmente de la solución estudiada. En particular, para este tipo de muestras líquidas, la señal a 0° procede en un $\sim 90\%$ del seno de la solución y sólo en un $\sim 10\%$ de la capa más superficial. Por lo tanto, la emisión a 0° permite obtener una estimación de la concentración de la muestra, incluso en los casos en que la capa superior presenta una depleción de alguna especie en particular. De este modo, el análisis cuantitativo de la señal a 0° arroja una concentración de rutenio en solución de aproximadamente 1,3%_{mol}.

Cabe destacar que la relación $Ru:N_{tpy/bpy}$ obtenida es de 1:4,9, de acuerdo a la estequiometría esperada del complejo. Esta observación sugiere que el centro metálico de rutenio(II) se mantiene unido a las polipiridinas en solución. Sin embargo, no fue posible resolver unívocamente ninguna señal de Cl 2p (esperada a ~ 198 eV y ~ 200 eV para $Cl\ 2p_{3/2}$ y $Cl\ 2p_{1/2}$, respectivamente, ver Figura

5b) debido a la baja concentración del complejo y a la pequeña sección eficaz de los estados electrónicos de Cl 2p. Por lo tanto, no hay manera de determinar si el Cl⁻ se mantiene unido al centro metálico en la solución o si es sustituido por otra especie presente en la misma.

En cuanto al análisis sobre la segregación de especies en la muestra, la comparación de los espectros de emisión normal y rasante de la Figura 5a revela una disminución del 50 % en la señal de Ru 3d_{5/2} a 80° respecto a la señal de 0°, lo que indica una reducción de su concentración en la zona más próxima a la interfase líquido/vacío. Llegado a este punto, resulta interesante realizar una estimación de la intensidad relativa de las señales a 0° y 80° para los posibles escenarios en donde los complejos pudieran segregar preferencialmente hacia el seno del líquido. De este modo, cada capa de líquido iónico subyacente contribuye a la intensidad total medida para una señal en particular según

$$I_d = \int_{d_0}^{d_1} e^{-z/\lambda \cos \theta} dz$$

En esta ecuación, I_d es la contribución a la intensidad de una capa de líquido iónico ubicada a una profundidad entre d_0 y d_1 , λ es el camino libre medio inelástico del fotoelectrón que da origen a la señal al moverse a través del líquido y θ el ángulo de detección respecto a la normal de la superficie. Del camino libre medio inelástico de 2,8 nm para los fotoelectrones de Ru 3d y del espesor de la capa molecular superior del líquido iónico de ~0,4 nm (altura de una capa neutra de aniones y cationes del IL, con $d_1 = 0,4$ nm y $d_0 = 0$),¹⁷ se estima en efecto una reducción del 50 % de la señal a 80° respecto de la señal a 0° para la depleción del complejo en la primera capa molecular. Resulta válido aclarar que el valor de $\lambda = 2,8$ nm utilizado corresponde a los electrones fotoemitidos desde los orbitales de C 1s para el líquido iónico puro. Sin embargo, dado que la energía cinética de los fotoelectrones de Ru 3d apenas difiere de la de C 1s y que la estructura de la muestra medida no difiere significativamente del IL puro (dado que se observa una depleción del complejo en la superficie), también es posible utilizar este valor de forma estimada para las señales de Ru 3d.

Respecto a la señal de N 1s $N_{\text{tpy/bpy}}$ a 399,9 eV, originada en las polipiridinas del complejo, se observa una ligera disminución en la intensidad a 80° respecto al pico a 0°. Cabe destacar que estas señales poseen una incertidumbre relativamente elevada debido a la baja concentración del complejo y a la baja sección eficaz de los fotoelectrones de N 1s. Como se mencionó en la sección anterior, las señales de N_{im} y F 1s responden al comportamiento del líquido iónico, con una débil disminución a 80°, mientras que para el pico de C 1s alquílico/arílico se observa un claro aumento de la intensidad, acorde a la orientación preferencial en la superficie con las cadenas laterales alifáticas dirigidas hacia el vacío.^{21,22,228,244} Por último, las regiones de P 2p y Si 2p se muestran en la Figura 5b. Al igual que para el líquido iónico puro, los átomos de fósforo no muestran un

efecto de orientación o segregación significativo. La ausencia de señales de Si 2p confirma que la muestra se encontraba atómicamente limpia.

Solución nominal 2,5%_{mol} de [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ en [C₄C₁Im]PF₆

Como se mencionó en la sección anterior, la solubilidad de [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₄C₁Im]PF₆ es relativamente baja. Esto se acentúa cuando se añaden los ácidos carboxílicos en la bipyridina, volviendo al complejo insoluble en este líquido iónico. De esta forma, los espectros XPS de la solución nominal 2,5%_{mol} de [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ en [C₄C₁Im]PF₆ no presentan ninguna señal proveniente del complejo. Como se ha comprobado en las medidas de DRX de monocristal de los complejos de Ru-Cl y Ru-CN en el capítulo 3, los ácidos carboxílicos del complejo presentan interacciones intermoleculares de puente de H en el sólido,²⁵⁵ estabilizando la estructura cristalina y disminuyendo su solubilidad. De hecho, estos complejos son típicamente insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos y solamente se observa que son solubles en metanol y en medio acuoso básico.

Solución nominal 2,5%_{mol} de [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc

La Figura 6a muestra los espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s y F 1s de la solución nominal 2,5%_{mol} de [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc en emisión normal (líneas negras) y rasante (líneas rojas). Las señales más intensas provienen del líquido iónico, mientras que los picos de Ru 3d_{5/2}, N_{tpy/bpy} y F 1s confirman la presencia del complejo disuelto. Adicionalmente, se detectaron las señales de Cl 2p y P 2p con una intensidad muy baja (Figura 6b). La Figura 6c muestra una vista ampliada de la señal de Ru 3d_{5/2}, que presenta una señal principal a 280,9 eV y un hombro hacia menores energías de enlace ubicado en 280,0 eV, con una relación de intensidades de 1:4 a 0°. Esto indica la presencia de dos centros metálicos de rutenio con distinto entorno químico, sugiriendo la descomposición del complejo. En particular, la señal a 280,9 eV se encuentra en la misma posición que en la solución de [C₄C₁Im]PF₆, lo que muestra que la descomposición es solo parcial. El análisis cuantitativo de la Tabla 1d muestra que el área total de Ru 3d_{5/2} a 0° concuerda con el contenido nominal del complejo, de modo que a esta concentración es completamente soluble, en contraste con la solución en [C₄C₁Im]PF₆. La ausencia de señales de Si 2p en la Figura 6d confirma que la muestra medida se encontraba atómicamente limpia.

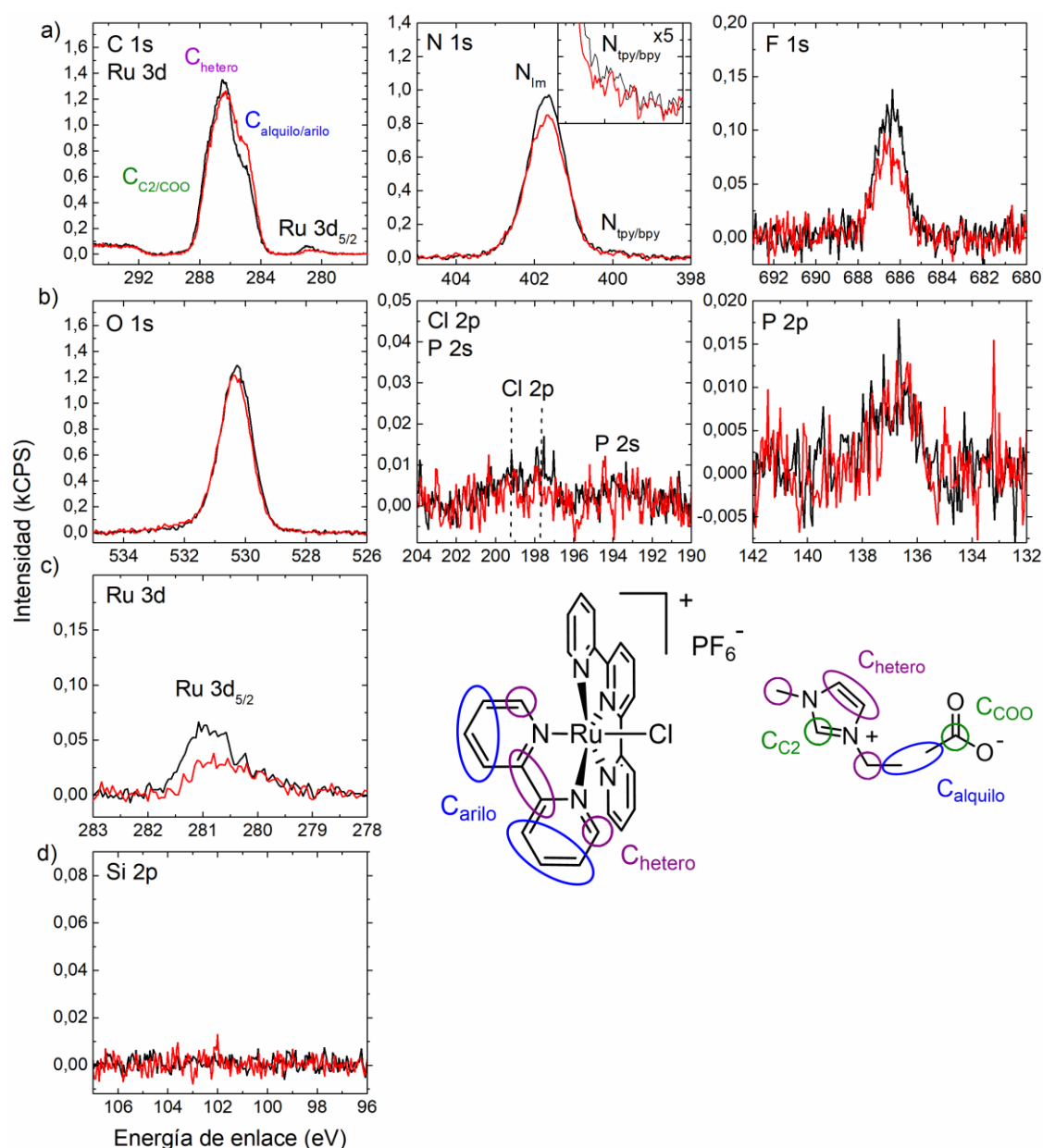


Figura 6. Espectros XPS de las regiones de a) C 1s y Ru 3d, N 1s y F 1s, b) O 1s, Cl 2p y P 2s y P 2p y d) Si 2p de la solución nominal 2.5%_{mol} de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ en $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{OAc}$ detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas), incluyendo la asignación de señales según la estructura molecular. c) Espectro XPS de la región de Ru 3d_{5/2} ampliada.

Las señales de N 1s de la Figura 6a son similares a los espectros descritos anteriormente. Sin embargo, el análisis cuantitativo de la señal de las polipiridinas ($\text{N}_{\text{tpy/bpy}}$) a 0° revela una deficiencia estequiométrica significativa de estos ligandos, de aproximadamente la mitad del valor esperado. Esto podría deberse a la sustitución de las polipiridinas, que luego se evaporan en condiciones de ultra alto vacío o quedan en solución sin ser detectadas por XPS. De forma similar a lo observado para el líquido iónico de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{OAc}$ puro, también se detectó vapor de ácido acético en la solución del complejo mediante espectrometría de masas, como se muestra en la

Figura 7, lo que indica la presencia de carbenos de nitrógeno heterocíclicos en la solución. De esta forma, tanto los iones de acetato como los NHCs podrían actuar como nucleófilos sustituyendo los ligandos del complejo. Sin embargo, no es posible extraer ninguna evidencia directa de los espectros XPS que confirme la coordinación de estas especies al centro metálico. Para ello, sería esperable una señal adicional desplazada en ~ 1 eV hacia menores energías de enlace respecto a la señal de N_{Im} que debiera superponerse tanto a esta señal como a la de $N_{tpy/bpy}$.²⁴³ Para la coordinación del anión acetato con el centro metálico, debería ser visible una nueva señal desplazada hacia energías de enlace más altas respecto a la señal de O 1s. Además, la presencia del hombro a bajas energías de enlace en la señal de Ru 3d_{5/2} es compatible con la sustitución del ligando Cl⁻ por otro con mayor capacidad donora de densidad de carga. Por último, cabe destacar que no se observaron cambios en los espectros a lo largo de la medida, según se muestra en la Figura 8, lo que descarta que sea un efecto de daño del haz de la fuente de rayos X el responsable por la descomposición y formación de otras especies de rutenio.

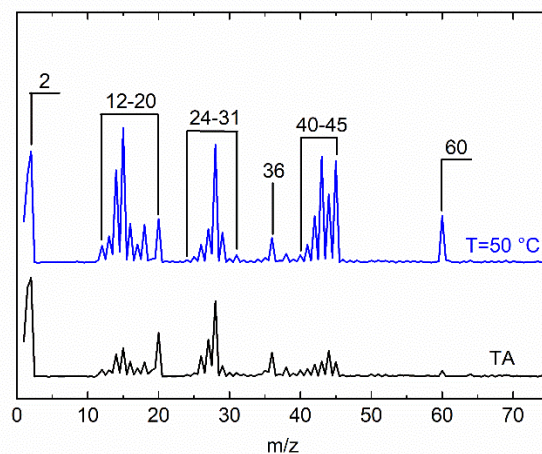


Figura 7. Espectro de masas de la solución nominal 2.5%_{mol} de [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc a temperatura ambiente (línea negra) y a 50 °C (línea azul). La señal a 36 amu corresponde a HCl residual de experimentos previos.

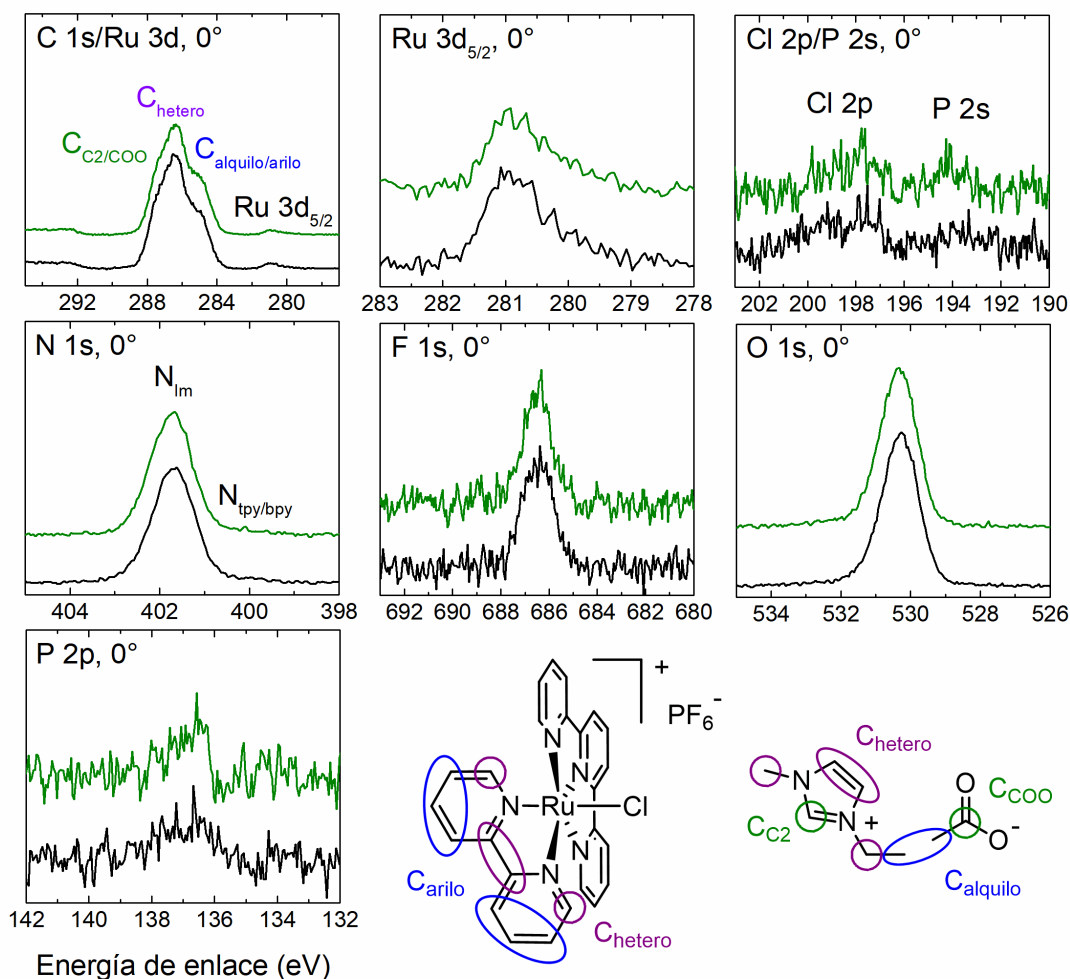


Figura 8. Espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, Cl 2p, P 2s, N 1s, F 1s, O 1s y P 2p de la solución nominal 2.5%_{mol} de [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc detectado a 0°, medidos inmediatamente después de introducir la muestra en la cámara de UHV (líneas negras) y luego de 90 minutos de exposición a los rayos X (líneas verdes). Se incluye la asignación de señales según la estructura molecular.

Los espectros de emisión a 80° revelan una disminución pronunciada de la señal de Ru 3d_{5/2} en 280,9 eV hasta aproximadamente la mitad de la intensidad detectada a 0°, de forma similar a lo discutido para la solución del complejo en [C₄C₁Im]PF₆ (Figura 6c y Tabla 1d); este comportamiento indica, nuevamente, una disminución de la concentración del complejo en las capas atómicas más superficiales. En contraste, el pico de Ru 3d_{5/2} a bajas energías de enlace muestra una intensidad similar a 0° y 80°, lo que indica que esta especie se encuentra distribuida de manera homogénea en la superficie y en el seno de la solución, lo cual es atribuible a una mayor afinidad superficial de esta especie. Por otro lado, la señal de F 1s del anión de hexafluorofosfato a 80° disminuye en menor medida que la señal de Ru 3d, lo que indica una menor depleción del contraión en la superficie respecto al complejo. Finalmente, la señal de C 1s

alquílico/arílico muestra un aumento significativo a 80°, atribuible a la orientación preferencial de los iones $[C_2C_1Im]^+$ y acetato del líquido iónico con los grupos alquílicos orientados hacia el vacío.

Solución nominal 2,5%_{mol} de $[Ru(tpy)(dcb)Cl]PF_6$ en $[C_2C_1Im]OAc$

En la Figura 9a se presentan los espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d y O 1s de la solución 2,5%_{mol} de $[Ru(tpy)(dcb)Cl]PF_6$ en $[C_2C_1Im]OAc$. Allí se observa la presencia de una impureza que se encuentra enriquecida en la superficie de la muestra, evidenciada por la señal particularmente intensa de C 1s alquílico/arílico a 285,0 eV y el pico de O 1s a 531,9 eV, de mayor intensidad a 80° que a 0°, probablemente debida a una especie orgánica de carbono y oxígeno. Con el objetivo de remover dichas impurezas, se realizó un *sputtering* suave de la muestra con Ar^+ a baja energía durante 30 segundos, según se encuentra reportado para la remoción de contaminantes superficiales similares.²⁵⁶ La Figura 9b muestra los espectros de C 1s, Ru 3d y O 1s obtenidos después del *sputtering*. Se puede comprobar que el complejo sigue intacto, dado que la señal de Ru 3d_{5/2} a 280,9 eV no muestra cambios significativos en la energía de enlace luego del procedimiento de limpieza superficial. Por otro lado, la intensidad de las señales obtenidas a 0° y 80° en los nuevos espectros es coherente con las medidas realizadas para el resto de las muestras.

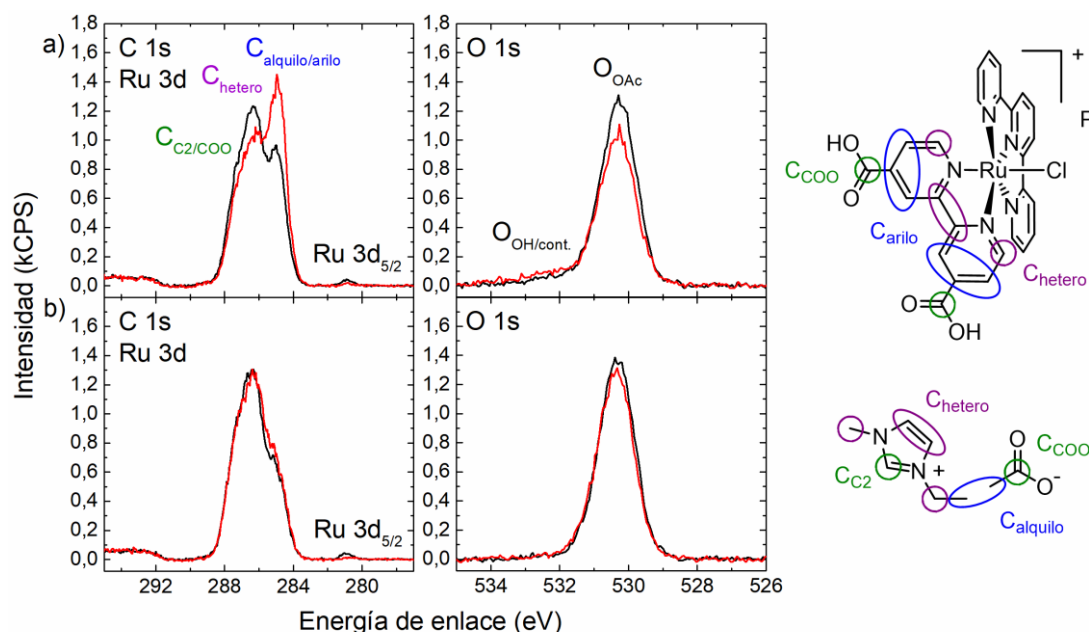


Figura 9. Espectros XPS de las regiones de C 1s y Ru 3d y O 1s de la solución nominal 2.5%_{mol} de $[Ru(tpy)(dcb)Cl]PF_6$ en $[C_2C_1Im]OAc$ detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas) a) antes y b) después de un *sputtering* suave con Ar^+ . Incluye la asignación de señales según la estructura molecular.

Los espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s, F 1s, O 1s, Cl 2p, P 2s y P 2s de la solución luego del *sputtering* se muestran en la Figura 10a, mientras que la Tabla 1e muestra el análisis cuantitativo de los espectros. Al igual que en resto de las muestras estudiadas, las señales principales provienen del líquido iónico, mientras que la presencia del complejo de rutenio(II) disuelto se confirma por la señal de Ru 3d_{5/2} a 280,9 eV y la señal N_{tpy/dcb} a 399,9 eV. A su vez, se observa la señal de muy baja intensidad del estado electrónico de Cl 2p_{3/2} del ligando de Cl⁻ en 197,7 eV, mientras que las señales del contraión de PF₆⁻ se ubican en 686,5 eV y 136,7 eV para F 1s y P 2p_{3/2}, respectivamente. Tal como se deduce de los espectros a 0°, el contenido de complejo en solución es de 1,15%_{mol}. De esta forma, se observa nuevamente una disminución de la solubilidad respecto al complejo sin ácidos carboxílicos.

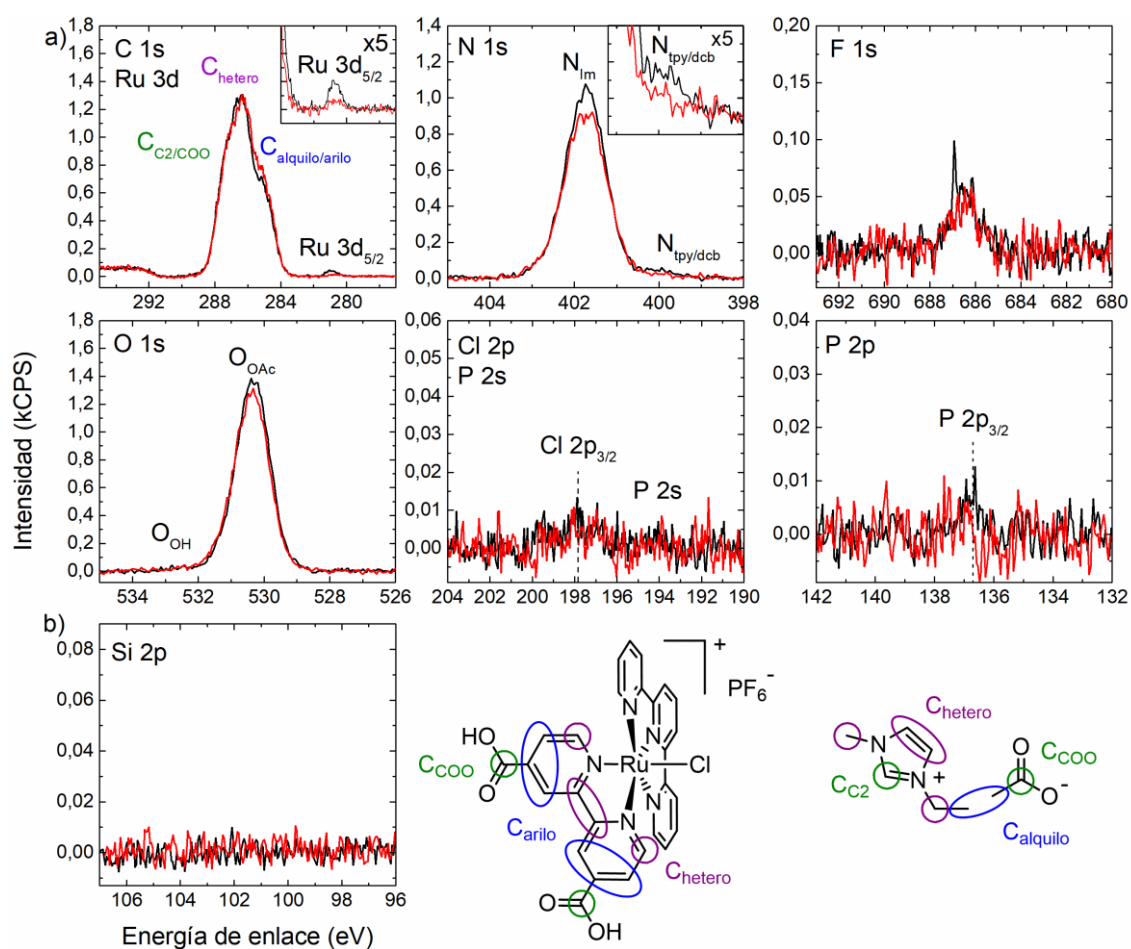


Figura 10. Espectros XPS de las regiones de a) C 1s y Ru 3d, N 1s, F 1s, O 1s, Cl 2p y P 2s y b) Si 2p de la solución nominal 2.5%_{mol} de [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc limpiada por *sputtering*. Se muestra la detección a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas), incluyendo la asignación de señales según la estructura molecular.

La intensidad de las señales de N_{tpy/dcb}, Cl 2p_{3/2} y F 1s a 0° muestra una relación Ru:N:Cl:F de 1:6,1:1,2:6,1, consistente con los valores esperados según la estequiometría del complejo. Este

resultado muestra que en esta solución la estructura del complejo se preserva, lo que podría deberse a la presencia de los ácidos carboxílicos en la bipyridina. Esto daría lugar a un complejo más inerte frente a la sustitución de ligandos debido al carácter aceptor de densidad de carga de este grupo funcional. Al comparar los espectros de emisión normal y rasante, la intensidad de la señal de Ru 3d_{5/2} muestra una disminución del 66 % a 80°, lo cual se acerca al 75 % esperado para la depleción de las dos primeras capas moleculares superficiales (d = 0,8 nm). Esto indica que, al igual que el resto de los sistemas discutidos anteriormente, el complejo no posee afinidad por la capa más superficial de la solución en este líquido iónico. De forma complementaria, la Figura 10b muestra la región de Si 2p. La ausencia de señales en esta región confirma que la solución se encontraba libre de impurezas.

	Ru 3d _{5/2}	Ru 3d _{5/2} '	Cl 2p _{3/2}	C 1s C ₂ /COO	C 1s hetero	C 1s alquilo	N 1s Im	N 1s ligando	O 1s OH	O 1s OAc	F 1s	P 2p _{3/2}
a) [C₄C₁Im]PF₆												
Energía de enlace (eV)	-	-	-	287,4	286,5	285,0	401,9	-	-	-	686,5	136,6
Nominal (mol)	-	-	-	1	4	3	2	-	-	-	6	1
Experimental, 0° (mol)	-	-	-	1,0	4,0	2,8	1,9	-	-	-	6,1	1,1
Experimental, 80° (mol)	-	-	-	1,0	3,8	3,4	1,8	-	-	-	5,9	1,1
b) [C₂C₁Im]OAc												
Energía de enlace (eV)	-	-	-	287,4	286,4	285,0	401,8	-	-	530,4	-	-
Nominal (mol)	-	-	-	2	4	2	2	-	-	2	-	-
Experimental, 0° (mol)	-	-	-	2,1	4,1	1,8	2,0	-	-	2,0	-	-
Experimental, 80° (mol)	-	-	-	2,0	4,1	2,0	1,9	-	-	2,0	-	-
c) 2.5%_{mol} [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₄C₁Im]PF₆												
Energía de enlace (eV)	280,8	-	-	287,4	286,5	285,0	401,9	399,9	-	-	686,4	136,4
Nominal (mol)	0,025	-	0,025	1,0	4,3	3,4	2,0	0,13	-	-	6,2	1,0
Experimental, 0° (mol)	0,013	-	-	1,0	4,2	3,1	2,0	0,064	-	-	6,4	1,2
Experimental, 80° (mol)	0,007	-	-	1,0	4,2	3,9	1,9	0,051	-	-	5,8	1,1
d) 2.5%_{mol} [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc												
Energía de enlace (eV)	280,9	280,0	198,0	287,5	286,4	285,0	401,7	399,9	-	530,3	686,5	136,7
Nominal (mol)	0,025	0	0,025	2,0	4,3	2,4	2,0	0,13	-	2,0	0,15	0,025
Experimental, 0° (mol)	0,020	0,004	0,026	2,1	4,5	2,2	1,9	0,064	-	2,0	0,15	0,032
Experimental, 80° (mol)	0,009	0,005	-	2,0	4,3	2,8	1,8	0,040	-	1,9	0,11	0,025
e) 2.5%_{mol} [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc												
Energía de enlace (eV)	280,9	-	197,7	287,5	286,4	285,0	401,7	399,9	531,4	530,3	686,5	136,7
Nominal (mol)	0,026	-	0,026	2,1	4,3	2,4	2,0	0,130	0,100	2,0	0,15	0,026
Experimental, 0° (mol)	0,012	-	0,015	2,1	4,4	2,0	2,1	0,074	0,089	2,0	0,073	0,004
Experimental, 80° (mol)	0,004	-	-	2,1	4,5	2,3	2,0	0,043	0,170	1,9	0,061	-

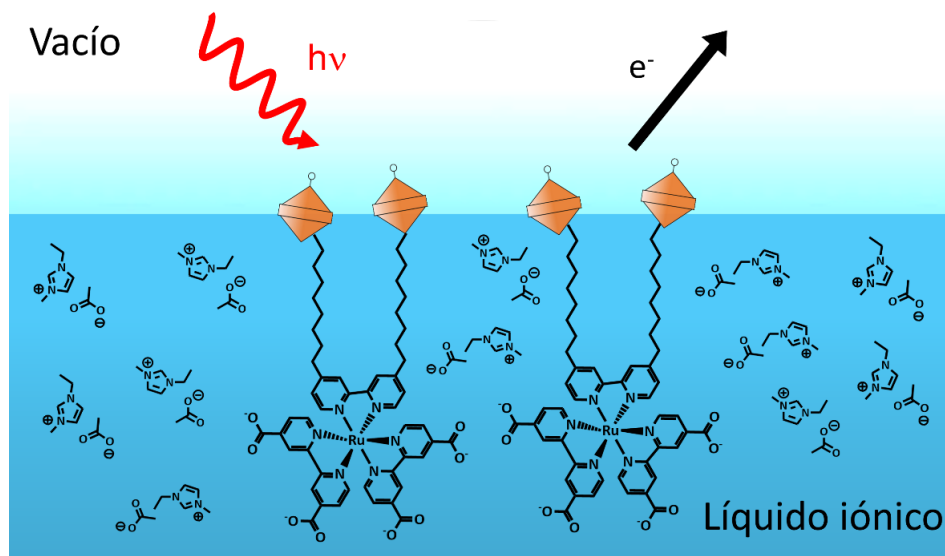
Tabla 1. Análisis cuantitativo de los espectros XPS de a) [C₄C₁Im]PF₆, b) [C₂C₁Im]OAc y de las soluciones nominales 2.5%_{mol} de c) [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₄C₁Im]PF₆, d) [Ru(tpy)(bpy)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc y e) [Ru(tpy)(dcb)Cl]PF₆ en [C₂C₁Im]OAc (limpiada por *sputtering*). Los valores se muestran normalizados para un mol de líquido iónico.

Conclusiones

En este capítulo se presentaron las medidas de XPS resuelto en el ángulo de soluciones de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{Cl}]\text{PF}_6$ en $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{PF}_6$ y $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{OAc}$, de concentración nominal 2,5%_{mol}. En $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{PF}_6$ la estructura de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ se preserva, mientras que en $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{OAc}$ el complejo muestra una pérdida parcial de las polipiridinas, tal vez por el desplazamiento dado por alguna base presente en el líquido iónico. Notablemente, la funcionalización de la bipyridina con ácidos carboxílicos parece inhibir la descomposición del complejo. Para todas las soluciones excepto $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ en $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{OAc}$, se observó una cantidad de rutenio inferior a la concentración nominal, lo que muestra en términos generales una baja solubilidad de estos complejos en los líquidos iónicos estudiados. En general, no se observa un enriquecimiento de los complejos en la interfase líquido/vacío. De hecho, la intensidad de las señales de XPS provenientes de los complejos muestran una disminución en la emisión a 80° , lo que permite concluir que tienden a segregarse hacia el seno de la solución. Los resultados de este capítulo proporcionan un punto de partida para entender el comportamiento y reactividad de polipiridinas de rutenio(II) en líquidos iónicos. En el siguiente capítulo, la continuación de estos estudios con soluciones de complejos con grupos funcionales hidrofóbicos permitirá conocer el comportamiento de moléculas que muestran un enriquecimiento superficial en líquidos iónicos.

Capítulo 6

Enriquecimiento superficial y propiedades de monómeros de rutenio(II) anfifílicos en líquidos iónicos



Introducción

Como se ha visto en el capítulo 5, la técnica de XPS resuelto en el ángulo permite caracterizar en detalle la región cercana a la superficie de líquidos iónicos, proporcionando información sobre el estado químico y la composición tanto en la zona más superficial como en la región más cercana al seno del líquido.¹⁵ Estudios recientes sobre la estructura de superficies de líquidos iónicos puros o de mezclas de ellos han demostrado que la longitud de las cadenas alquílicas del anillo de imidazolio en líquidos iónicos con cationes $[C_nC_1\text{Im}]^+$, con $n = 1 - 16$, influye sobre la composición de la superficie y determina el enriquecimiento superficial de los mismos.^{228,257,258} Los reportes muestran que el enriquecimiento de las cadenas alquílicas en la capa más externa del líquido ocurre junto a una depleción del anillo de imidazolio y de los aniones del líquido iónico, efecto que se vuelve más pronunciado a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada. Además, esto es consistente con una orientación angular de las cadenas respecto a la superficie, similar a lo que ocurre para monocapas auto ensambladas (SAMs).²⁵⁹ En todos los casos se observa una distribución homogénea de los cationes de imidazolio en la región más cercana al seno del líquido. Sin embargo, experimentos utilizando mezclas de líquidos iónicos de $[C_2C_1\text{Im}]^+$ y $[C_{12}C_1\text{Im}]^+$ muestran que no hay un enriquecimiento preferencial del segundo a expensas del primero, lo cual pareciera contradictorio con la observación anterior. Otros estudios han

demostrado que la adición de tensioactivos con cadenas hidrofóbicas en líquidos iónicos puede conducir a la formación de una monocapa de los mismos en la interfase líquido/gas, con sus colas no polares dirigidas hacia la fase gaseosa, junto con la formación de micelas en el seno del líquido y una disminución de la tensión superficial.^{14,246,260,261}

El número de trabajos sobre superficies de líquidos iónicos conteniendo complejos de metales de transición disueltos es aún escaso. Algunos estudios indican que la naturaleza química de los ligandos influye en la concentración local del complejo metálico en la interfase líquido/vacío. Por ejemplo, la funcionalización de un complejo de Rh con un ligando de trifenilfosfina produce un enriquecimiento en la superficie de un líquido iónico de alquilsulfonato de imidazolio,²²⁹ mientras que complejos de Pt(II) y Pd(II) con sistemas de ligandos derivados de líquidos iónicos funcionalizados con nitrilos muestran una distribución homogénea de los complejos en un IL de (trifluorometilsulfonil)imida de imidazolio sin enriquecimiento en las capas superficiales más externas.²³⁶ Por otro lado, la adición de sustituyentes perfluorados a complejos de Pt(II) produce un enriquecimiento superficial.^{233,234} Sin embargo, los compuestos per- y poli- fluorados (PFAS) se encuentran en desuso debido a sus efectos nocivos sobre el medioambiente.²⁶² En este contexto, uno de los desafíos de hoy es identificar sistemas que promuevan el enriquecimiento superficial y sean amigables con el medioambiente.

Además, se ha investigado una serie de complejos de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con propiedades surfactantes en medios acuosos, los cuales podrían ser útiles como sistemas modelo en líquidos iónicos.²⁶³ Éstos poseen cadenas laterales alquílicas de entre 12 y 19 átomos de carbono unidas a uno de los ligandos bidentados, los cuales han demostrado actuar como tensioactivos, determinando diferentes formas de micela, velocidades de adsorción y estructuras en la interfase agua/aire en función de la longitud, la posición y la cantidad de cadenas laterales de la molécula.^{264–267}

Recientemente, el único ejemplo de enriquecimiento superficial de un complejo de rutenio(II) con un ligando de trioctilfosfina disuelto en un líquido iónico de (trifluorometilsulfonil)imida de imidazolio fue estudiado mediante espectroscopía de dispersión de iones (RIS) y XPS.²³⁰ Sin embargo, en este estudio no se realizaron modificaciones en la estructura molecular ni tampoco se midieron soluciones de distintas concentraciones. Además, la solución se encontraba contaminada con un polisiloxano afín a la superficie, modificando posiblemente la estructura de la interfase.

En este capítulo, se estudia la serie de complejos $\text{Na}_4[\text{Ru}(4,4'\text{-dicarboxilato-bpy})_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{L} = 4,4'\text{-dimetil-bpy}$ (Ru-C_1), $4,4'\text{-dinonil-bpy}$ (Ru-C_9), $4,4'\text{-dietoxy-bpy}$ (Ru-OC_2) y $4,4'\text{-diterbutil-bpy}$ (Ru-tC_4)) y $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{-dinonil-bpy})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{Ru-C}_9'$) (ver Figura 1) conteniendo cadenas alquílicas de distintas longitudes y formas para investigar el enriquecimiento superficial en la interfase líquido/vacío del líquido iónico de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio mediante XPS

resuelto en el ángulo. Por otro lado, la introducción de carboxilatos en las bipyridinas genera una región altamente polar en los complejos, de modo de mejorar su solubilidad en el líquido iónico, dando lugar a estructuras marcadamente anfifílicas que podrían actuar como surfactantes. Como se ha hecho en los capítulos anteriores, se reporta también la síntesis junto con una breve caracterización de estos complejos, incluyendo las medidas de resonancia magnética nuclear y XPS de los compuestos sólidos.

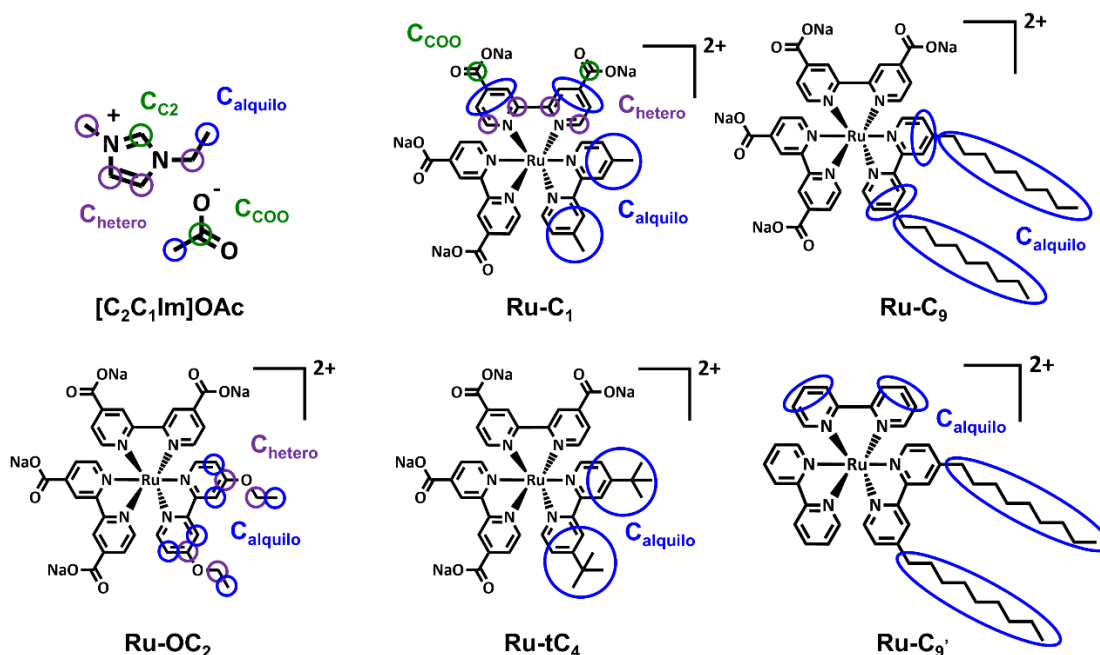


Figura 1. Estructura molecular de los complejos y el líquido iónico estudiados en este capítulo, incluyendo la asignación de las señales de carbono observadas en los espectros XPS. En todos los casos, los complejos fueron sintetizados como sales de Na^+ y PF_6^- .

Materiales y métodos

El líquido iónico de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ($[C_2C_1Im]OAc$, pureza: 98%) fue obtenido de Iolitec. Todos los demás materiales de síntesis utilizados fueron de grado reactivo y obtenidos comercialmente sin purificación adicional.

Las medidas de XPS de los complejos sólidos y ARXPS de las soluciones se realizaron mediante el Sistema Analizador Dual para el Análisis de Superficies (DASSA) de la Universidad de Erlangen-Nürnberg.¹⁰¹ Los espectros fueron obtenidos utilizando una fuente de rayos X de $Al K\alpha$ (1486,6 eV) monocromática operada a 238 W de potencia, con una energía de paso constante de 35 eV. El procesamiento de los espectros fue realizado con el *software* CasaXPS según procedimientos de deconvolución preestablecidos.^{101,244} Las energías de enlace fueron alineadas con la señal de C 1s alifática a 285 eV.¹²⁹ Los espectros a 80° fueron referenciados a partir de la energía de enlace de la señal de N 1s originada por los átomos de nitrógeno del anillo de imidazolio a 0° . El análisis cuantitativo de las señales obtenidas se realizó considerando los

factores de sensibilidad atómico (ASFs) de cada elemento.²⁴⁵ Todos los espectros XPS fueron normalizados a la intensidad total (suma de todas las intensidades corregidas según los ASFs) de la solución 0,1%_{mol} de Ru-C₉ a 0°. Todos los espectros a 80° fueron corregidos por un factor de geometría individual para compensar su menor intensidad respecto de las señales a 0°. ¹⁰¹ En todos los casos se midió la región de Si 2p como procedimiento de rutina para confirmar la ausencia de impurezas afines a la superficie.²⁴⁶ Además, todas las muestras fueron medidas por duplicado luego de 90 minutos de obtenido el primer espectro para corroborar la estabilidad de las soluciones y descartar posibles daños por la irradiación con rayos X.

Síntesis y preparación de las muestras

Los compuestos Ru(dcb)₂Cl₂, Ru(bpy)₂Cl₂ y 4,4'-dietoxi-2,2'-bipiridina fueron preparados según reportes previos.²⁶⁸⁻²⁷⁰

Ru-C₁, Ru-OC₂ y Ru-tC₄: 50 mg de Ru(dcb)₂Cl₂ (0,076 mmol, 1,0 eq, PM = 660,39 g/mol), 43 mg de triflato de plata (0,17 mmol, 2,2 eq, PM = 256,93 g/mol) y el ligando correspondiente (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 4,4'-dietoxi-2,2'-bipiridina y 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina, respectivamente; 0,11 mmol, 1,5 eq; PM = 184,24 g/mol, 244,29 g/mol y 268,40 g/mol, respectivamente) se calentaron a reflujo por 3 horas en 20 mL de etanol al resguardo de la luz. La mezcla se filtró en caliente y su volumen se redujo luego a 5 mL. Posteriormente, se agregaron 30 mL de agua para precipitar el exceso de ligando. Luego de filtrar el sólido, se redujo el volumen de las aguas hasta 10 mL y se agregó 1 mL de HPF₆ (55 %p/p en agua), dando lugar a la formación de un sólido rojizo en suspensión, correspondiente a la sal de hexafluorofosfato del complejo protonado. El sólido se filtró y lavo con agua, para luego dejarlo secar al vacío sobre sílica gel durante 24 horas. Finalmente, el producto se disolvió en 5 mL de agua con 4 equivalentes de NaOH y se llevó a seco. Rendimiento: Ru-C₁, 45 mg (52 %, PM = 1151,58 g/mol); Ru-OC₂, 14 mg (15 %, PM = 1211,63 g/mol); Ru-tC₄, 12 mg (13 %, PM = 1235,74 g/mol). ¹H-RMN (500 MHz, D₂O – K₂CO₃ 0,1 M): Ru-C₁, δ ppm 8,86 (s, 4H); 8,35 (s, 2H); 7,89 (dd, 4H); 7,66 (t, 4H); 7,55 (d, 2H); 7,21 (d, 2H); 2,51 (s, 6H). Ru-OC₂, δ ppm 8,86 (d, 4H); 7,99 (d, 2H); 7,88 (d, 4H); 7,72 (dd, 2H); 7,64 (dd, 2H); 7,48 (d, 2H); 6,92 (dd, 2H); 4,23 (q, 4H); 1,39 (t, 6H).

Ru-C₉: 50 mg de Ru(dcb)₂Cl₂ (0,076 mmol, 1,0 eq, PM = 660,39 g/mol), 43 mg de triflato de plata (0,17 mmol, 2,2 eq, PM = 256,93 g/mol) y 46 mg de 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina (0,11 mmol, 1,5 eq, PM = 408,67 g/mol) se calentaron a reflujo por 3 horas en 20 mL de etanol al resguardo de la luz. La mezcla se filtró en caliente y su volumen se redujo luego a 5 mL. Posteriormente, se agregaron 3 mL de solución saturada de KPF₆ y luego 10 mL de agua para precipitar la sal de hexafluorofosfato del complejo protonado junto con el exceso de ligando. Luego de filtrar el sólido y lavarlo con agua, se disolvió en 5 mL de solución de NaOH 0,1 M para nuevamente filtrarlo y neutralizar las aguas con 2 mL de HCl 0,5 M, dando lugar a la formación de un sólido

rojo oscuro en suspensión. El complejo se filtró y lavó con agua para luego dejarlo secar al vacío sobre sílica gel durante 24 horas. Finalmente, el producto se disolvió en 5 mL de agua con 4 equivalentes de NaOH y se llevó a seco. Rendimiento: 66 mg (63 %, PM = 1376,01 g/mol). ^1H -RMN (500 MHz, D_2O – K_2CO_3 0,1 M): δ ppm 8,90 (sa, 2H); 8,83 (sa, 2H); 8,26 (sa, 2H); 7,80 (sa, 2H); 7,72 (sa, 4H); 7,66 (sa, 4H); 7,28 (sa, 2H); 2,64 (sa, 4H); 1,43 (sa, 4H); 0,92 (m, 24H); 0,58 (sa, 6H).

Ru-C₉': 50 mg de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (0,1 mmol, 1,0 eq, PM = 484,35 g/mol) y 48 mg de 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina (0,12 mmol, 1,1 eq, PM = 408,67 g/mol) se calentaron a reflujo por 3 horas en 20 mL de etanol. Luego, la mezcla se filtró para eliminar impurezas sólidas, obteniéndose una solución naranja/rojiza del complejo. Se agregaron 5 mL de solución saturada de KPF_6 para inducir la precipitación de la sal de hexafluorofosfato del complejo y se reservó en la heladera durante una noche, obteniéndose una suspensión de cristales de color naranja. El sólido se filtró y lavó con agua y éter para luego dejarlo secar al vacío sobre sílica gel durante 24 horas. Rendimiento: 89 mg (78 %, PM = 1112,04 g/mol). Análisis elemental calculado para $[\text{Ru-C}_9'](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 51,0; H, 5,5; N, 7,4. Encontrado: C, 51,0; H, 5,6; N, 7,1. ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3): δ ppm 8,41 (dd, 4H); 8,15 (s, 2H); 7,95 (q, 4H); 7,70 (dd, 4H); 7,53 (d, 2H); 7,42 (q, 4H); 7,26 (d, 2H); 2,80 (t, 4H); 1,68 (q, 4H); 1,27 (m, 24H); 0,85 (t, 6H).

Se prepararon soluciones de Ru-C₁, Ru-OC₂ y Ru-tC₄ en el líquido iónico con una concentración de 1%_{mol}. Para Ru-C₉ se prepararon soluciones en un rango de entre 1%_{mol} y 0,05%_{mol} y para Ru-C₉' se preparó una solución nominal 0,05%_{mol}. En todos los casos se obtuvieron soluciones sin sólido residual con excepción de Ru-C₉', en donde se obtuvo una solución saturada con una cantidad significativa de sólido en suspensión.

La preparación de las muestras se realizó colocando una gota de solución sobre el porta muestras de tantalio. Para el caso de la solución de Ru-C₉', un centrifugado corto permitió decantar el sólido residual para tomar únicamente el sobrenadante. Finalmente, las muestras se desgasaron con N_2 en la precámara de ingreso del sistema de ultra alto vacío durante una noche y luego se transfirieron hacia la cámara de análisis para las medidas de ARXPS.

Resultados y discusión

Espectroscopía ^1H -RMN y XPS

En la figura 2 se muestran los espectros ^1H -RMN obtenidos para Ru-C₁, Ru-C₉ y Ru-OC₂ en D_2O – K_2CO_3 0,1 M y Ru-C₉' en CDCl_3 . Conjuntamente con los espectros 2D (COSY) medidos experimentalmente (Figuras A1-A3 del apéndice) y gracias a su similitud estructural respecto a la familia de complejos tipo $[\text{Ru}(\text{bpy-X})_2(\text{bpy-Y})]^{2+}$ es posible realizar la asignación de las señales (Tabla A1 del apéndice).^{269,271} A diferencia de los complejos tipo $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{L}]^{n+}$, esta familia

presenta dos planos de simetría que permiten simplificar el análisis espectral. En particular, Ru-C₉ presenta señales anchas cuya multiplicidad no es posible de determinar y se observan como singletes.

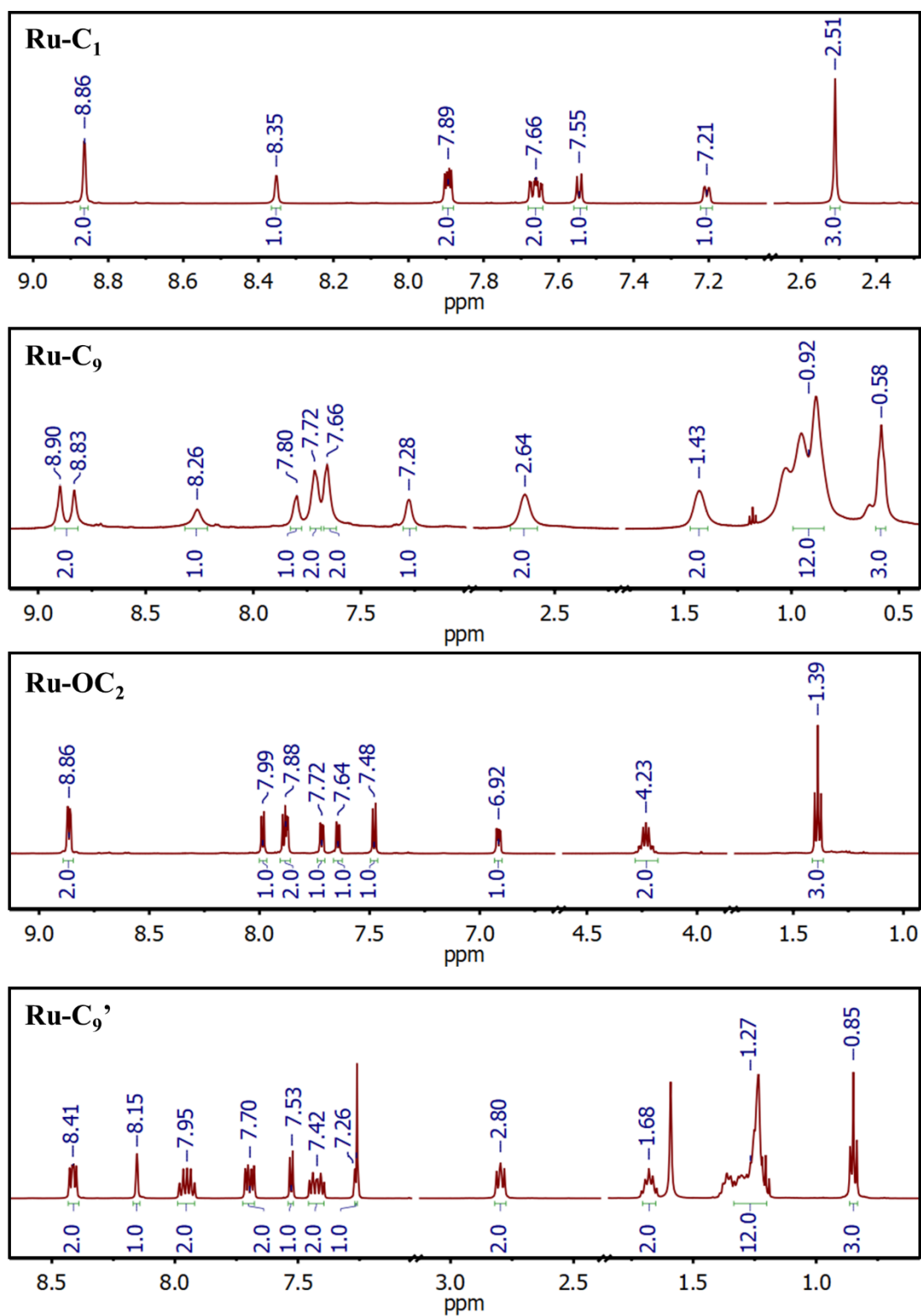


Figura 2. Espectros ¹H-RMN de Ru-C₁, Ru-C₉ y Ru-OC₂ medidos en D₂O – K₂CO₃ 0,1 M y Ru-C₉' medido en CDCl₃.

La Figura 3 muestra los espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s, O 1s, F 1s, P 2p, Na 1s, Cl 2p y Si 2p obtenidos para los sólidos de Ru-C₁, Ru-C₉ y Ru-C₉', depositados mediante la evaporación de soluciones diluidas en acetona de los compuestos y medidos en el sistema DASSA a 0°. En los tres casos, se observa la señal esperada de Ru 3d_{5/2} correspondiente al estado de oxidación +2 a 281,2 eV.²⁵² La región de N 1s muestra la contribución del nitrógeno de las bipyridinas en 400,3 eV, junto con una señal ubicada hacia mayores energías de enlace, asociado a una contaminación presente en los sólidos de Ru-C₁ y Ru-C₉. En la región de O 1s, las señales de los grupos C=O de los complejos con carboxilatos se ubican a 531,1 eV, con una impureza en Ru-C₁ que se observa como un hombro hacia mayores energías de enlace. Por último, las señales de F 1s, P 2p_{3/2} y Na 1s, provenientes de los contraiones de Na⁺ y PF₆⁻, se presentan a 686,3 eV, 136,4 eV y 1071,3 eV, respectivamente. De esta forma, la relación Ru:C:N:O:P:F:Na obtenida es 1:58:7:23:1,4:7:4,5 (Ru-C₁, esperada: 1:36:6:8:2:12:4), 1:53:5,3:13,6:0,7:4,6:3,5 (Ru-C₉, esperada: 1:52:6:8:2:12:4) y 1:53:6,1:0:2,5:13,6:0 (Ru-C₉', esperada: 1:48:6:0:2:12:0), lo que confirma la estructura química de los complejos. Vale aclarar que, aunque los complejos se muestran puros por RMN, la elevada sensibilidad de las medidas de XPS permite ver aún el típico exceso de carbono y oxígeno debido a impurezas provenientes del ambiente del laboratorio y/o del solvente de deposición, muy probablemente adsorbidas en los sólidos. Por otro lado, la deficiencia observada en la cantidad de fósforo y flúor para Ru-C₁ y Ru-C₉ sugieren que estos complejos precipitaron como sales mixtas de otro anión, posiblemente cloruro debido al remanente proveniente de las síntesis, cuya presencia se observa en los espectros de la región de Cl 2p. Finalmente, la ausencia de señales en la región de Si 2p corrobora que la muestra se encontraba libre de impurezas de grasas y siliconas, comúnmente utilizadas en el ámbito del laboratorio, lo cual es un requisito importante para las medidas de ARXPS en superficies de líquidos iónicos.

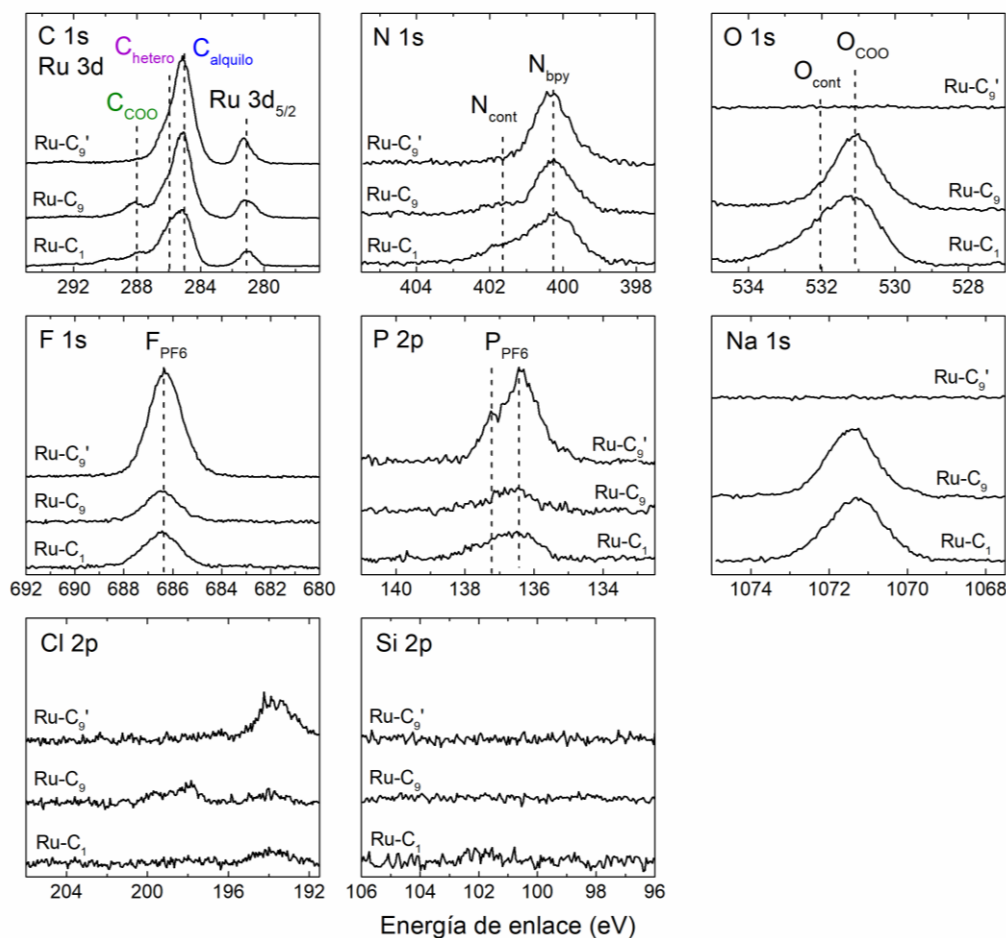


Figura 3. Espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s, O 1s, F 1s, P 2p, Na 1s, Cl 2p y Si 2p de los sólidos de Ru-C₁, Ru-C₉ y Ru-C₉'.

ARXPS de los complejos en 1-etil-3-metilimidazolio

La Figura 4a muestra las regiones XPS de C 1s, Ru 3d, N 1s y O 1s medidas para la solución 1%_{mol} de Ru-C₉ en [C₂C₁Im]OAc, detectadas a 0° (negro) y 80° (rojo). De forma complementaria, los espectros de F 1s, Cl 2p, P 2p, Si 2p y Na 1s se muestran en la Figura A4 del apéndice, mientras que el análisis cuantitativo de las señales se presenta en la Tabla 1a. Como ya se ha visto a lo largo de esta tesis, la región de C 1s y Ru 3d muestra la típica señal ancha centrada en 286 eV, correspondiente a los átomos de carbono del complejo y del líquido iónico. La Figura 4c describe la deconvolución de las señales de C 1s del espectro a 0° que, al igual que en el capítulo 5, se realiza utilizando tres contribuciones: por un lado, los carboxilatos y el carbono de imidazolio C₂ se ajustan como una señal conjunta C_{C2/COO} a 287,4 eV. Luego, el ajuste de la señal proveniente de los átomos de carbono unidos a un heteroátomo C_{hetero} se ubica a 286,3 eV, mientras que los átomos de carbono alquílicos y arílicos se presentan finalmente como un único pico C_{alquilo} a 285,0 eV. Por otro lado, la deconvolución de las señales de Ru 3d, al igual que para el resto de los complejos estudiados en superficies en esta tesis, muestra el pico de Ru 3d_{5/2} a 280,9 eV,

consistente con el estado de oxidación +2, con la señal de Ru 3d_{3/2} solapada bajo la señal de carbono alquílico en 285,1 eV.

Volviendo a la Figura 4a, el pico a 401,7 eV en la región de N 1s se asigna a los átomos de nitrógeno de imidazolio del líquido iónico, mientras que la señal a 400,0 eV corresponde a las bipyridinas del complejo. Como ya se ha discutido en el capítulo 5, la señal de O 1s a 530,4 eV proviene del ion acetato del líquido iónico y de los carboxilatos del complejo, mientras que la señal de Na 1s a 1070,8 eV resulta de los iones sodio disueltos (Figura A4 del apéndice). Cabe destacar que no se detectan señales de F 1s y P 2p de los iones de hexafluorofosfato del complejo en solución, lo que indica un fuerte agotamiento superficial de estos aniones en la solución, a pesar de que los espectros XPS de Ru-C₉ sólido confirman la presencia de hexafluorofosfato en el mismo. Por otro lado, se descarta la posibilidad de que el hexafluorofosfato precipite como NaPF₆, ya que tanto los iones Na⁺ como PF₆⁻ se observan disueltos en la solución de Ru-C₁, donde el complejo no está enriquecido en superficie, como se verá más adelante. Dado que la carga total del complejo disuelto sin sus contraiones es 2- (considerando el centro de rutenio(II) y los cuatro carboxilatos), es probable que la repulsión electrostática reduzca la concentración de los iones PF₆⁻ en la interfase líquido/vacío, mientras que se espera que los aniones presentes en las capas más superficiales sean mayormente acetato debido a su elevada concentración. Como ya se ha visto anteriormente, la orientación de las cadenas alquílicas hacia el vacío implica una atenuación de las señales de XPS de las capas atómicas más superficiales al desplazar las moléculas hacia el seno del líquido. De este modo, si hubiese iones de PF₆⁻ presentes, apenas serían detectables en esta región.

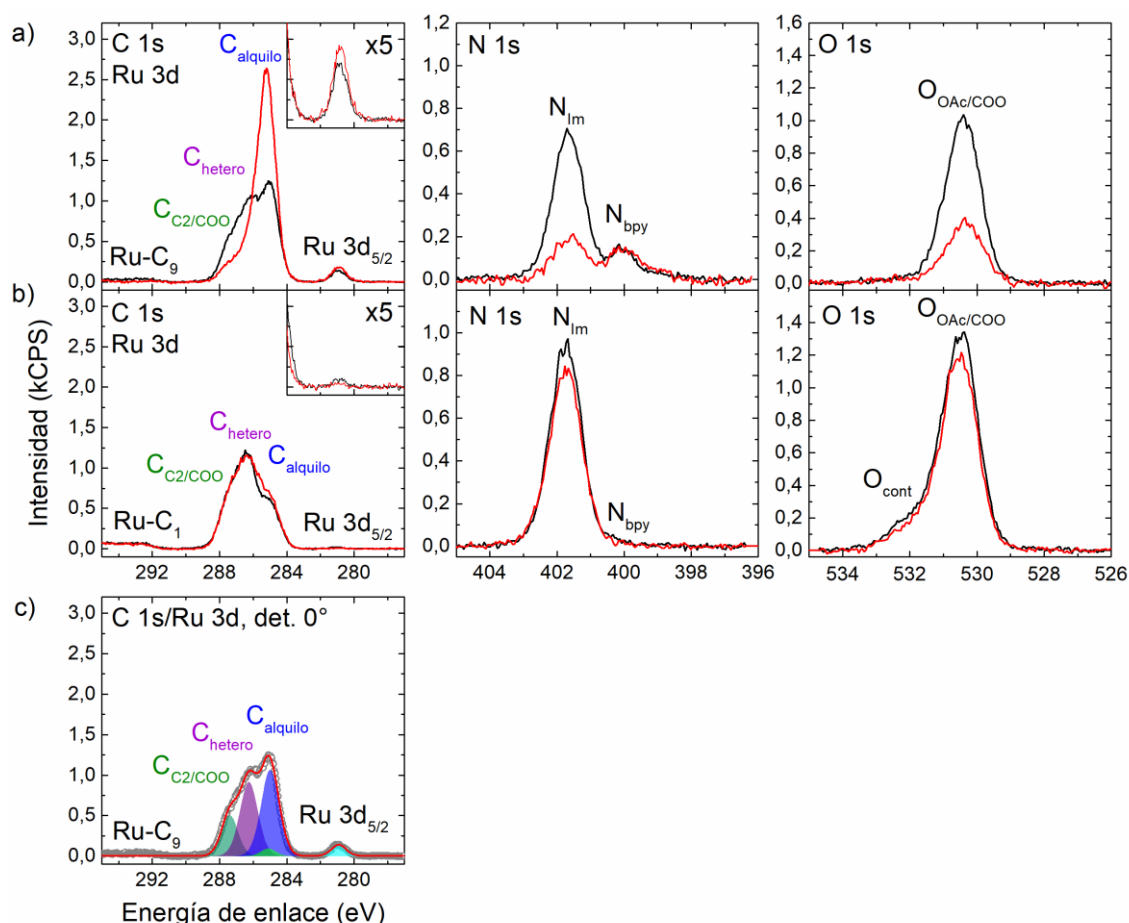


Figura 4. Espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s y O 1s de soluciones 1%_{mol} de a) Ru-C₉ y b) Ru-C₁ en [C₂C₁Im]OAc detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas), incluyendo la asignación de señales según la estructura molecular. Para la región de C 1s y Ru 3d se incluye un recuadro con la señal de Ru 3d_{5/2} aumentada x5. c) Región de C 1s y Ru 3d de la solución 1%_{mol} de Ru-C₉ a 0° con la deconvolución de señales correspondiente. En la región de O 1s de la solución de Ru-C₁ se observa un hombro de baja intensidad señalado como O_{cont} debido a una contaminación que no posee afinidad por la superficie y que no se espera que afecte la estructura de la misma.

La relación Ru:N obtenida a partir de los espectros a 0° es 1:5,1 (Tabla 1a), de acuerdo a la relación 1:6 esperada, lo que indica que las bipyridinas se mantienen coordinadas al centro de rutenio(II) en solución. Notablemente, las señales de Ru 3d_{5/2} y N_{bpy} específicas del complejo muestran una mayor intensidad que la esperada para una solución 1%_{mol} con el complejo homogéneamente distribuido, incluso para los espectros a 0°, más sensibles a la composición del seno del líquido, con señales a 80° ligeramente más intensas. Lo mismo ocurre con la señal de carbono alquílico/arílico, aunque con un aumento mucho más significativo de la señal a 80° respecto a 0°. En general, estas observaciones indican un marcado enriquecimiento del complejo en la interfase líquido/vacío. A su vez, el mayor aumento de la señal de C_{alquilo} en comparación con las señales de Ru 3d_{5/2} y N_{bpy} a 80°, respecto de aquellas a 0°, es una evidencia adicional de

que la superficie se encuentra cubierta con las cadenas alquílicas del complejo orientadas hacia la interfase líquido/vacío, mientras que el centro metálico y los nitrógenos de las bipyridinas se encuentran a mayor profundidad, probablemente formando una monocapa. De esta manera, la distancia impuesta entre el centro de rutenio y la interfase debiera estar dada por la longitud de las cadenas de carbono, pudiéndose modificar aumentando o disminuyendo la extensión de las mismas. Acorde con el enriquecimiento superficial del complejo, la intensidad de las señales C_{C2} , C_{hetero} y $O_{OAc/COO}$, con mayor contribución del líquido iónico, son menores de lo esperado, indicativo de una depleción de $[C_2C_1Im]OAc$ de la interfase líquido/vacío. Esto es más evidente en la señal de N 1s de los iones imidazolio N_{Im} , que muestra una intensidad relativamente baja a 0° y que disminuye significativamente a 80° .

A diferencia de lo observado para Ru-C₉, el enriquecimiento superficial no se observa cuando las cadenas alquílicas poseen un solo carbono, como es el caso de Ru-C₁. Esto se vuelve evidente en la Figura 4b, donde las señales de Ru 3d_{5/2}, N_{bpy} y $C_{alquilo}$ de la solución 1%_{mol} de Ru-C₁ muestran una marcada disminución de la intensidad respecto de la solución de Ru-C₉. De hecho, se observa que la intensidad de los picos de Ru 3d y N_{bpy} a 0° es incluso inferior al valor esperado para una distribución homogénea del complejo en solución (Tabla 1b), mostrando una disminución aún más pronunciada a 80° . De forma similar al comportamiento observado para los complejos estudiados en el capítulo 5, estos resultados muestran que Ru-C₁ tiende a segregar preferentemente hacia el seno de la solución y no posee afinidad por la superficie. El ligero aumento de la señal de carbono alquílico y disminución de las señales N_{Im} y $O_{OAc/COO}$ a 80° se originan en la orientación preferencial de los iones del líquido iónico, con los grupos etilo y metilo apuntando hacia la interfase, como ya se ha discutido anteriormente. Complementariamente, en la Figura A5 del apéndice se muestran los espectros XPS de las regiones de F 1s, Cl 2p, P 2p, Si 2p y Na 1s para este sistema.

En la Figura 5a se presentan los espectros XPS de la región de C 1s y Ru 3d medidos a 0° (arriba) y 80° (abajo) para soluciones de Ru-C₉, en un rango de concentraciones desde 1%_{mol} hasta 0,05%_{mol} (los sets de espectros completos y el análisis cuantitativo para cada solución se presenta en las Figuras A6-A8 y en la Tabla A2 del apéndice). Allí se observa que los espectros para las soluciones 1%_{mol} (rojo) y 0,5%_{mol} (azul) no presentan diferencias significativas. Recién a partir de la solución 0,1%_{mol} (verde) la intensidad de las señales de carbono alquílico ($C_{alquilo}$) y Ru 3d_{5/2} provenientes del complejo comienzan a disminuir gradualmente, junto con un aumento de las señales de carbono provenientes del líquido iónico (C_{hetero} y $C_{C2/COO}$), hasta llegar a su mínimo y máximo, respectivamente, en los espectros del líquido iónico puro (negro). Desde otra perspectiva, este mismo comportamiento se ilustra en la Figura 5b para las señales de Ru 3d, en donde se presenta la intensidad total de las señales (3d_{5/2} y 3d_{3/2}) en función de la concentración para cada solución estudiada. Estos resultados muestran que, para concentraciones mayores o

iguales a 0,5%_{mol}, la interfase líquido/vacío se encuentra saturada con las cadenas alquílicas de Ru-C₉. Sin embargo, esta situación no implica una depleción total del resto de las especies en solución ya que la capa superficial debe incluir cationes y aniones del líquido iónico para compensar la carga del complejo, en paralelo a la segregación de iones sodio y hexafluorofosfato hacia el seno del líquido, como se observa en todos los espectros XPS medidos (Figuras A6-A8 del apéndice).

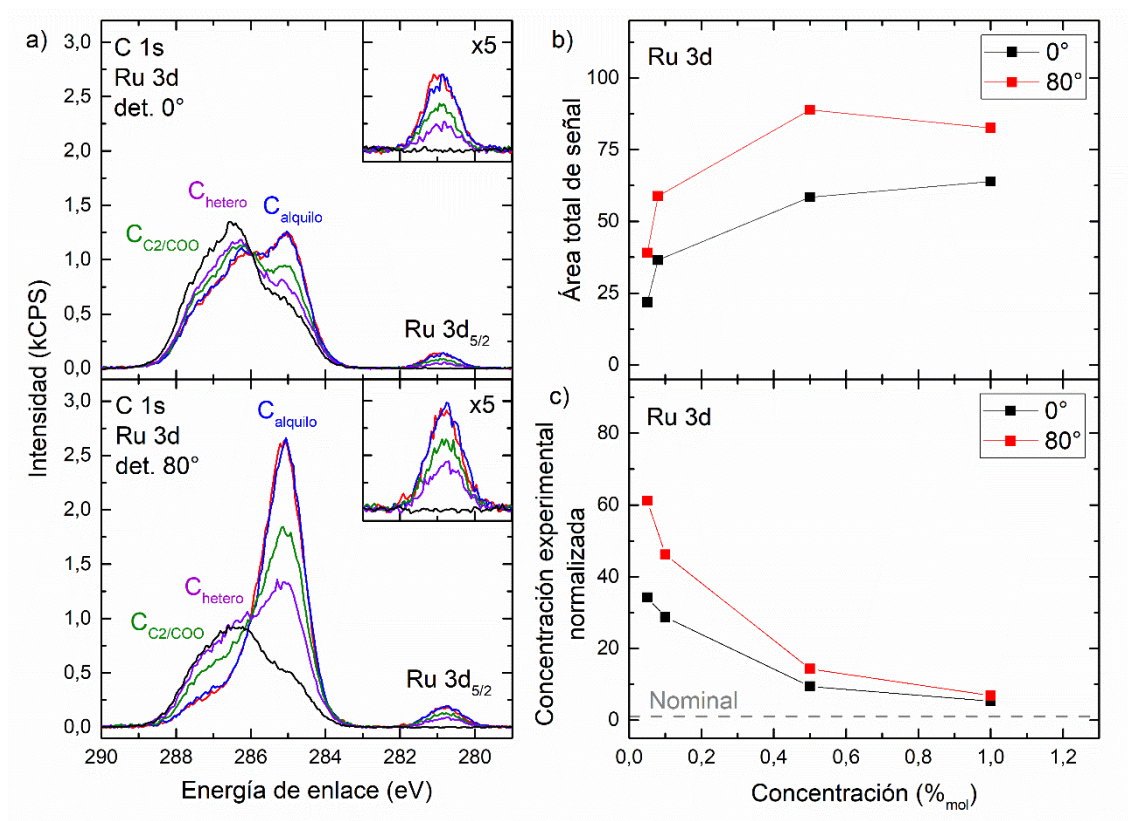


Figura 5. a) Espectros XPS de las regiones de C 1s y Ru 3d de soluciones de Ru-C₉ en [C₂C₁Im]OAc detectados a 0° (arriba) y 80° (abajo) de concentraciones de 1%_{mol} (líneas rojas), 0,5%_{mol} (líneas azules), 0,1%_{mol} (líneas verdes), 0,05%_{mol} (líneas violetas) y 0%_{mol} (líneas negras). Se incluyen los recuadros con las señales de Ru 3d_{5/2} aumentadas x5. b) Intensidades de las señales de Ru 3d en función de la concentración y c) contenido de Ru relativo al valor de concentración nominal, obtenido de las señales de Ru 3d a 0° (puntos negros) y 80° (puntos rojos) para un rango de concentraciones de 1%_{mol} a 0,05%_{mol}. La línea punteada gris representa un contenido de Ru igual al valor nominal de la solución.

Para cuantificar el enriquecimiento superficial, la Figura 5c muestra la concentración de Ru obtenida experimentalmente de las señales de Ru 3d y normalizada a la concentración nominal de cada solución, graficada en función de dicha concentración nominal a 0° (puntos negros) y 80° (puntos rojos). Un valor de 1 (línea discontinua gris) es indicativa de una solución con el complejo homogéneamente distribuido y orientado al azar. El fuerte aumento de la concentración

normalizada de Ru en ambos ángulos de detección a bajas concentraciones de complejo refleja un mayor enriquecimiento superficial en relación con el contenido esperado para una distribución homogénea del mismo (valor nominal). Los resultados muestran que, para la solución 0,05%_{mol} de Ru-C₉, la concentración de complejo es 34 y 61 veces mayor al valor nominal de la solución a 0° y a 80°, respectivamente. Por otro lado, la solución 1%_{mol} muestra un factor de enriquecimiento de 5,4 y 6,9 a 0° y 80°, respectivamente. Este hallazgo es especialmente prometedor para las aplicaciones en catálisis, ya que permite una utilización atómica más eficiente.

A continuación, se modificaron la longitud y la forma de las cadenas laterales sustituyendo los grupos nonilo por grupos etoxi y ter-butilo para determinar si existen otros grupos no polares que puedan producir el mismo efecto de enriquecimiento en esta familia de complejos. Las Figuras 6a y 6b muestran los espectros de C 1s y Ru 3d, N 1s y O 1s para soluciones 1%_{mol} de Ru-OC₂ y Ru-tC₄ en [C₂C₁Im]OAc, mientras que en las Figuras A9-A10 del apéndice y en la Tabla 1c-d se muestran el resto de los espectros y los análisis cuantitativos, respectivamente. En general, los espectros medidos se asemejan a los obtenidos para los complejos del capítulo 5, en donde predominan las señales del líquido iónico con los picos de Ru 3d_{5/2} y N_{bpy} apenas perceptibles, indicativo de una concentración muy baja del complejo en la interfase líquido/vacío. Por lo tanto, no existe una segregación preferencial de estos complejos en la superficie del líquido iónico.

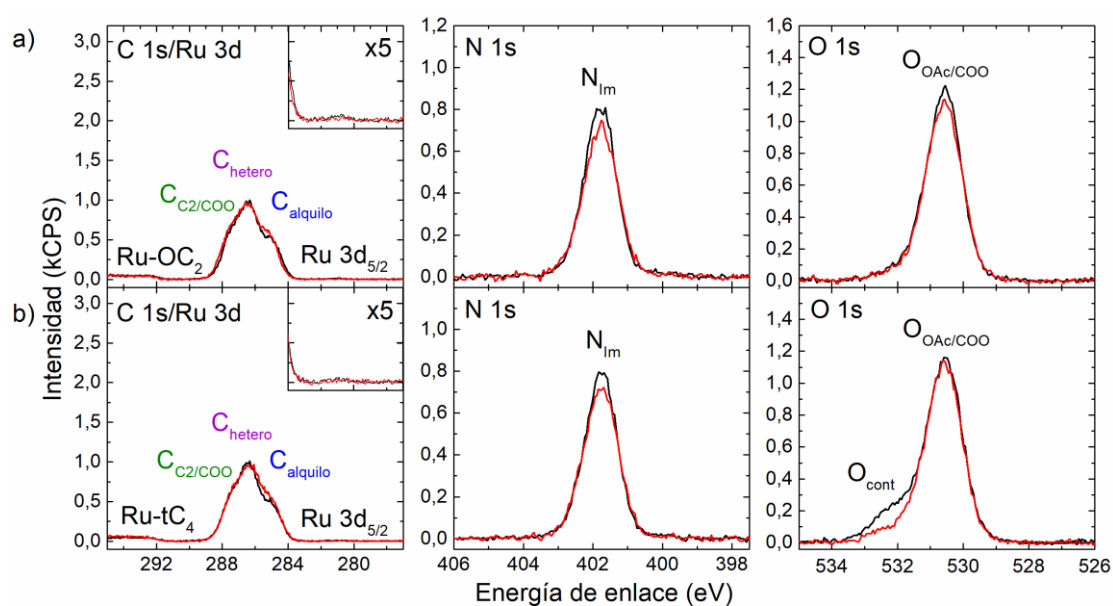


Figura 6. Espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s y O 1s de soluciones 1%_{mol} de a) Ru-OC₂ y b) Ru-tC₄ en [C₂C₁Im]OAc detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas), incluyendo la asignación de señales según la estructura molecular. Para la región de C 1s y Ru 3d se incluye un recuadro con la señal de Ru 3d_{5/2} aumentada x5. En la región de O 1s de la solución de Ru-tC₄ se observa un hombro de baja intensidad señalado como O_{cont} debido a una contaminación que no posee afinidad por la superficie y que no se espera que afecte la estructura de la misma.

Antes de concluir esta serie de experimentos se estudió un último complejo eliminando la región más polar de la estructura molecular de Ru-C₉, es decir, removiéndole los carboxilatos. La Figura 7 muestra los espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s y O 1s de la solución nominal 0,05%_{mol} de Ru-C₉', mientras que el resto de los espectros se presenta en la Figura A11 del apéndice. Vale aclarar que, para este caso en particular, la ausencia de los carboxilatos reduce drásticamente la solubilidad del complejo, volviéndolo hidrofóbico y dejando la mayor parte del sólido en suspensión luego de preparada la solución, requiriendo un paso extra de centrifugado previo a las medidas de XPS. Por lo tanto, se debe considerar que la concentración real de la solución medida es aún menor que 0,05%_{mol}. Volviendo a la Figura 7, los resultados muestran un comportamiento casi idéntico a las soluciones estudiadas de Ru-C₉: las señales de Ru 3d_{5/2}, C 1s alquílico/arílico y N 1s provenientes del complejo muestran un aumento de la intensidad de las señales a 80° respecto de aquellas a 0°, junto con una disminución en la intensidad de los picos de C 1s, N 1s de los iones imidazolio y O 1s de los iones acetato, provenientes del líquido iónico. A partir del análisis cuantitativo de la Tabla 1e, se obtiene una concentración de complejo que es aproximadamente 52 y 99 veces mayor al valor nominal de la solución a 0° y 80°, respectivamente, lo que muestra que el enriquecimiento superficial es aún más pronunciado que para Ru-C₉.

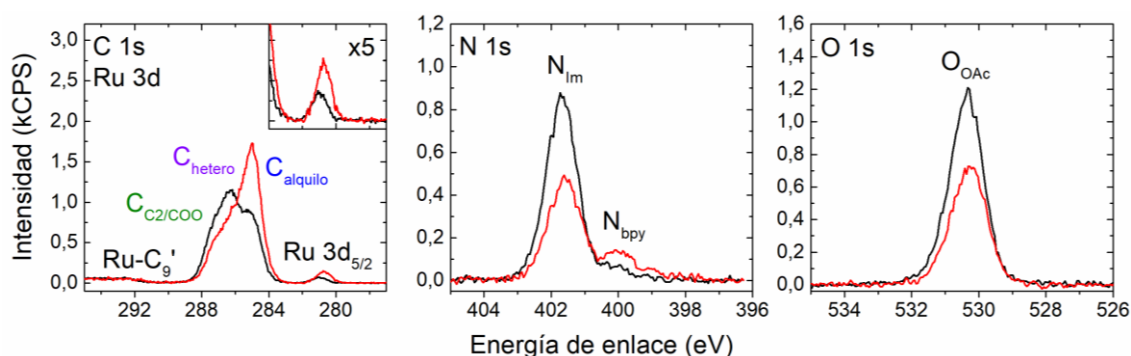


Figura 7. Espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s y O 1s de la solución nominal 0,05%_{mol} de Ru-C₉' en [C₂C₁Im]OAc detectado a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas), incluyendo la asignación de señales según la estructura molecular. Para la región de C 1s y Ru 3d se incluye un recuadro con la señal de Ru 3d_{5/2} aumentada x5.

	Ru 3d _{5/2}	C 1s C ₂ /COO	C 1s hetero	C 1s alquilo	N 1s Im	N 1s ligando	O 1s OAc	F 1s	P 2p _{3/2}	Na 1s
a) Ru-C₉ 1%_{mol}										
Energía de enlace (eV)	280,9	287,4	286,3	285,0	401,7	400,0	530,4	-	-	1070,8
Nominal (mol)	0,010	2,0	4,1	2,4	2,0	0,061	2,1	0,12	0,020	0,040
Experimental, 0° (mol)	0,054	1,8	3,5	4,1	1,5	0,27	1,7	-	-	0,027
Experimental, 80° (mol)	0,069	0,82	1,6	8,8	0,42	0,41	0,67	-	-	-
b) Ru-C₁ 1%_{mol}										
Energía de enlace (eV)	281,1	287,5	286,4	285,0	401,7	400,1	530,5	686,7	-	1071,1
Nominal (mol)	0,010	2,0	4,1	2,2	2,0	0,061	2,1	0,12	0,020	0,040
Experimental, 0° (mol)	0,006	2,2	4,3	2,1	2,0	0,036	1,9	0,046	-	0,12
Experimental, 80° (mol)	0,004	2,2	4,3	2,5	1,9	-	1,8	0,029	-	0,065
c) Ru-OC₂ 1%_{mol}										
Energía de enlace (eV)	281,0	287,5	286,4	285,0	401,8	-	530,6	686,6	-	1071,1
Nominal (mol)	0,010	2,0	4,2	2,2	2,0	0,061	2,1	0,12	0,020	0,040
Experimental, 0° (mol)	0,005	2,0	4,1	2,0	2,0	-	2,2	0,043	-	0,189
Experimental, 80° (mol)		2,0	4,1	2,4	1,8	-	2,2		-	0,11
d) Ru-tC₄ 1%_{mol}										
Energía de enlace (eV)	281,3	287,5	286,4	285,0	401,8	-	530,5	-	-	1071,0
Nominal (mol)	0,010	2,0	4,1	2,3	2,0	0,060	2,1	0,12	0,020	0,040
Experimental, 0° (mol)	0,006	2,2	4,3	2,0	2,0	-	2,2	-	-	0,12
Experimental, 80° (mol)		2,1	4,2	2,3	1,9	-	-	2,2	-	0,077
e) Ru-C₉ 0,05%_{mol} nominal										
Energía de enlace (eV)	281,0	287,4	286,3	285,0	401,7	400,0	530,4	-	-	-
Nominal (mol)	0,0005	2,0	4,01	2,02	2,0	0,003	2,0	0,006	0,001	-
Experimental, 0° (mol)	0,0258	1,9	3,79	2,74	1,72	0,112	1,75	-	-	-
Experimental, 80° (mol)	0,0496	1,30	2,61	5,63	0,99	0,33	1,14	-	-	-

Tabla 1. Análisis cuantitativo de los espectros XPS de las soluciones 1%_{mol} de a) Ru-C₉, b) Ru-C₁, c) Ru-OC₂, d) Ru-tC₄ y 0,05%_{mol} nominal de e) Ru-C₉ en [C₂C₁Im]OAc. Los valores se muestran normalizados para un mol de líquido iónico.

Conclusiones

En este capítulo se evaluó el comportamiento de una nueva familia de monómeros de rutenio(II) con el objetivo de entender cuáles son los factores que permiten la segregación de estos complejos en la superficie del líquido iónico de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, de interés para el desarrollo de catalizadores de metales de transición en el contexto de sistemas tipo SILP. Se ha demostrado que la funcionalización de estos complejos con cadenas alquílicas hidrofóbicas de 9 átomos de carbono conduce a un enriquecimiento superficial en la interfase líquido/vacío, observándose una concentración hasta 100 veces superior respecto al valor esperado para una distribución homogénea del mismo. De esta forma, las cadenas alquílicas se orientan en dirección a la interfase, ubicando a estos complejos en la capa más superficial del líquido y reduciendo la tensión superficial. La funcionalización con grupos no polares más pequeños muestra que poseer una región hidrofóbica no es suficiente para promover la acumulación del complejo en la

superficie del líquido iónico o reducir la tensión superficial del mismo. Por otro lado, estos sistemas constituyen una alternativa más viable respecto a los catalizadores desarrollados hasta el momento, los cuales contienen sustancias de per- y poli- fluoroalquilo (PFAs), en creciente desuso debido a sus efectos adversos sobre el medioambiente. Desde una visión más general, este fenómeno podría ser útil para modificar las propiedades macroscópicas de los líquidos iónicos, aprovechando su viscosidad, densidad, conductividad y baja volatilidad para su uso en aplicaciones en condiciones de altas temperaturas, en donde los solventes moleculares no podrían funcionar.

Apéndice

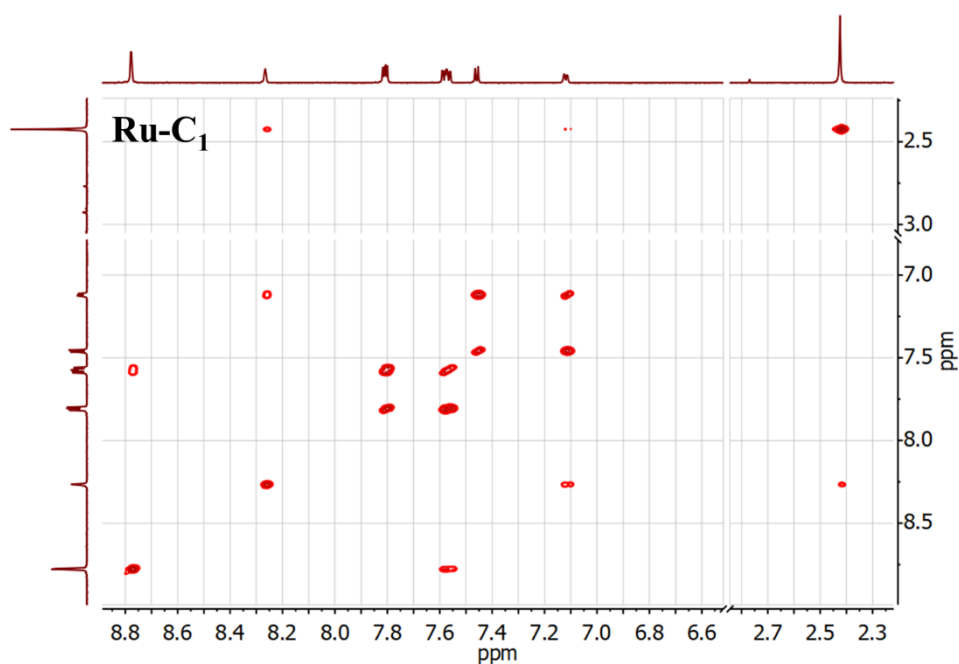


Figura A1. Espectro ^1H -RMN bidimensional (COSY) de Ru-C₁ (D_2O – K_2CO_3 0,1 M).

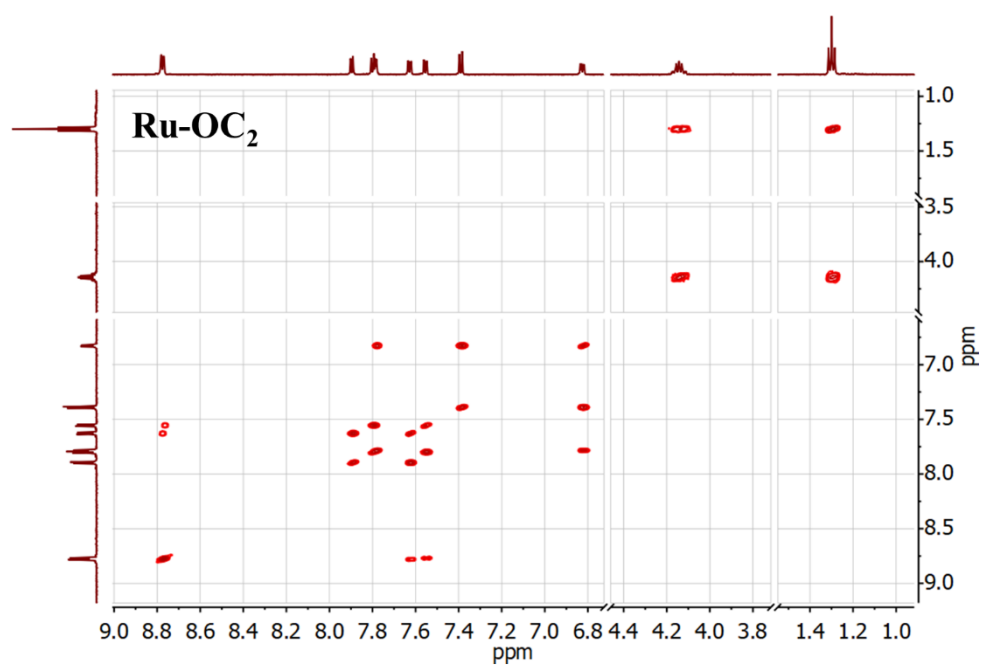


Figura A2. Espectro ¹H-RMN bidimensional (COSY) de Ru-OC₂ (D₂O – K₂CO₃ 0,1 M).

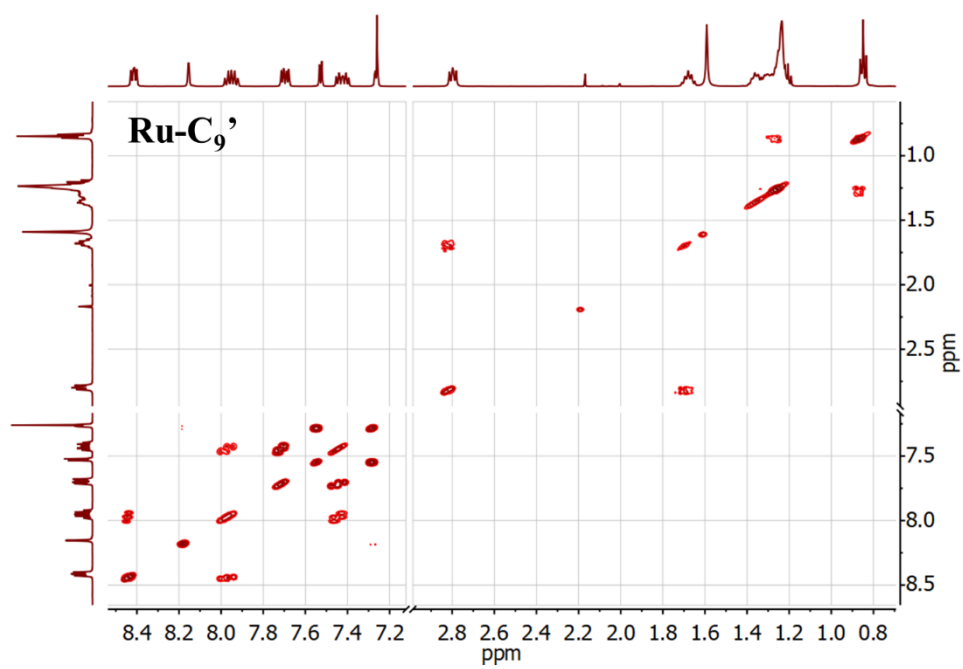


Figura A3. Espectro ¹H-RMN bidimensional (COSY) de Ru-C₉' (CDCl₃).

δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
Ru-C ₁			
8,86	s	4	H ₁
8,35	s	2	H ₆
7,89	dd	4	H ₃
7,66	t	4	H ₂
7,55	d	2	H ₄
7,21	d	2	H ₅
2,51	s	6	H ₇
Ru-C ₉			
8,90	sa	2	H _{1/4}
8,83	sa	2	H _{1/4}
8,26	sa	2	H ₉
7,80	sa	2	H ₇
7,72	sa	2	H _{3/6}
7,72	sa	2	H _{3/6}
7,66	sa	2	H _{2/5}
7,66	sa	2	H _{2/5}
7,28	sa	2	H ₈
2,64	sa	4	H ₁₀
1,43	sa	4	H ₁₁
0,92	m	24	H ₁₂₋₁₇
0,58	sa	6	H ₁₈
Ru-OC ₂			
8,86	d	2	H ₁
8,86	d	2	H ₄
7,99	d	2	H _{3/6}
7,88	d	2	H _{3/6}
7,88	d	2	H ₇
7,72	dd	2	H _{2/5}
7,64	dd	2	H _{2/5}
7,48	d	2	H ₉
6,92	dd	2	H ₈
4,23	q	4	H ₁₀
1,39	t	6	H ₁₁
Ru-C ₉ '			
8,41	dd	4	H ₁
8,15	s	2	H ₇
7,95	q	4	H ₂
7,70	dd	4	H ₄
7,53	d	2	H ₅
7,42	q	4	H ₃
7,26	d	2	H ₆
2,80	t	4	H ₈
1,68	q	4	H ₉
1,27	m	24	H ₁₀₋₁₅
0,85	t	6	H ₁₆

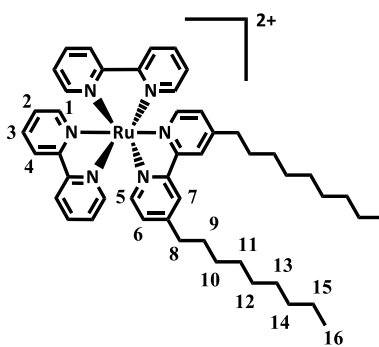
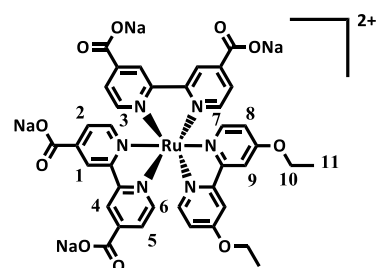
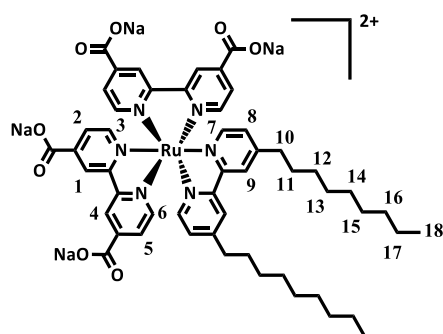
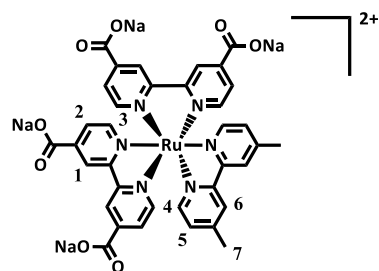


Tabla A1. Asignación de las señales de ¹H-RMN (500 MHz) para los complejos Ru-C₁, Ru-C₉, y Ru-OC₂ (D₂O – K₂CO₃ 0,1 M) y Ru-C₉' (CDCl₃). s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doble doblete, t = triplete, q = quintuplete, m = multiplete.

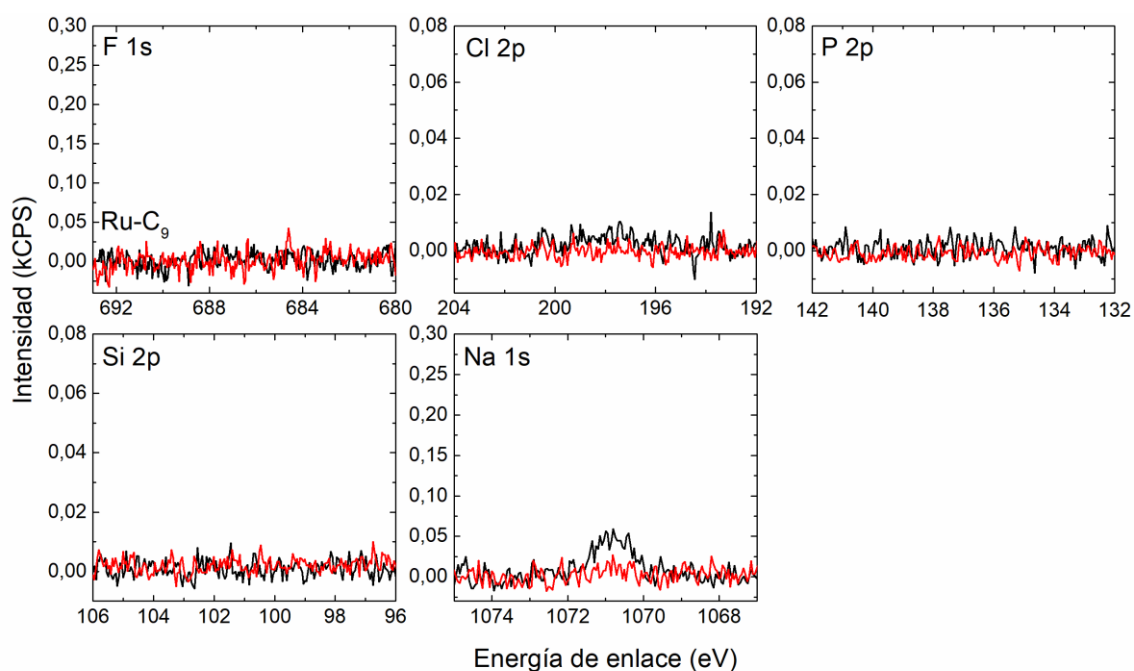


Figura A4. Espectros XPS de las regiones de F 1s, Cl 2p, P 2p, Si 2p y Na 1s de la solución 1%_{mol} de Ru-C₉ en [C₂C₁Im]OAc, detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas).

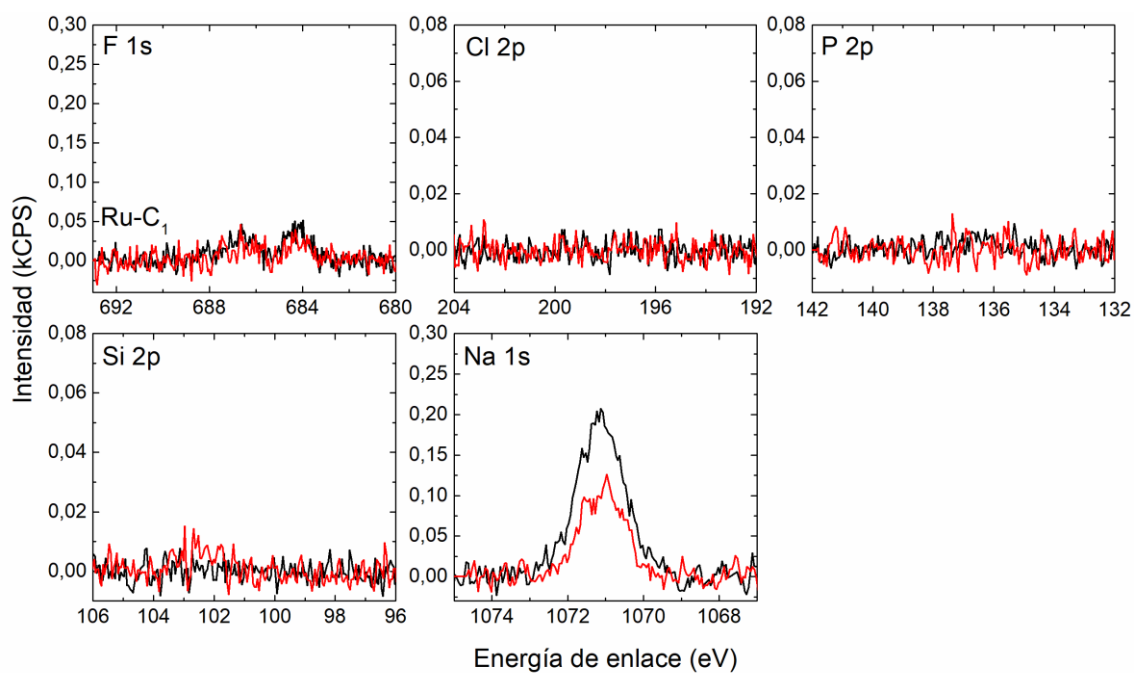


Figura A5. Espectros XPS de las regiones de F 1s, Cl 2p, P 2p, Si 2p y Na 1s de la solución 1%_{mol} de Ru-C₁ en [C₂C₁Im]OAc, detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas).

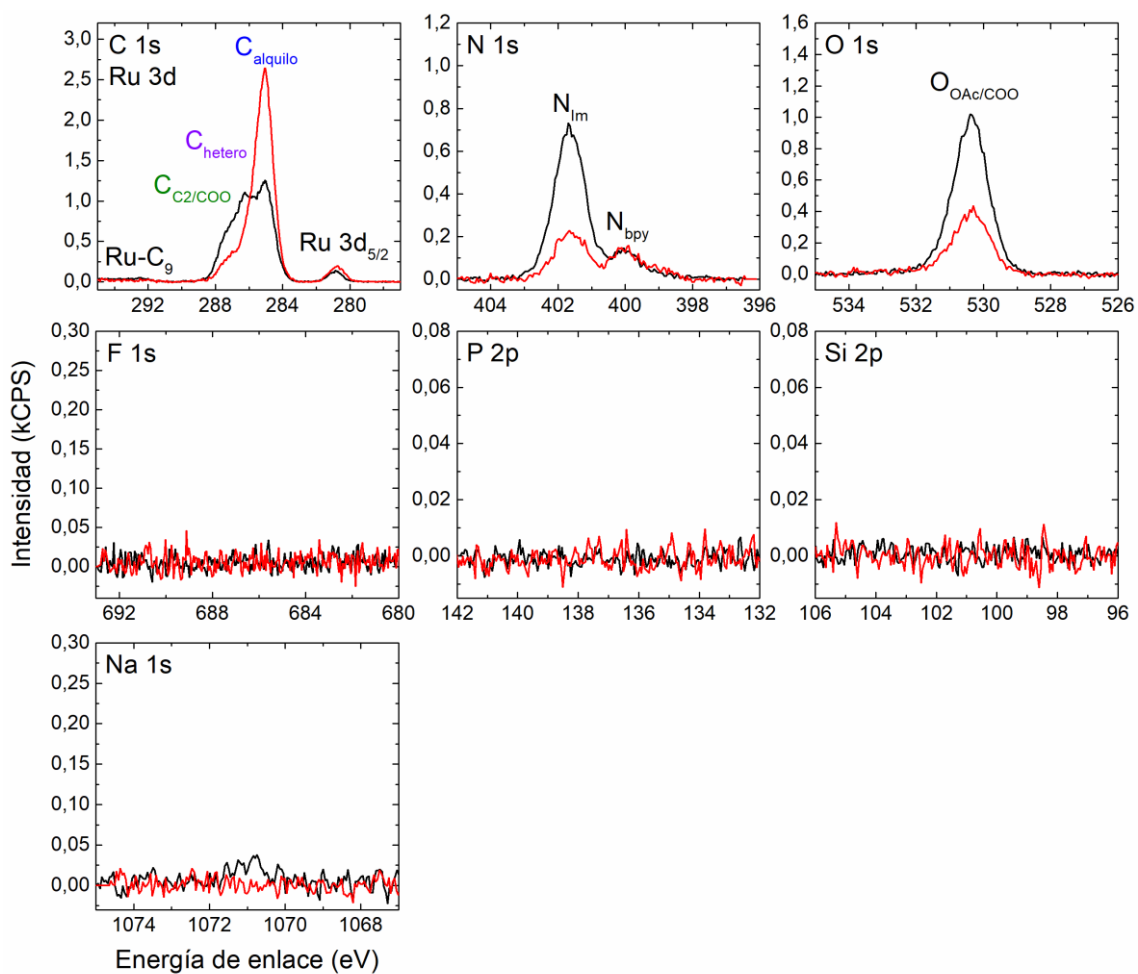


Figura A6. Espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s, O 1s, F 1s, P 2p, Si 2p y Na 1s de la solución 0,5%_{mol} de Ru-C₉ en [C₂C₁Im]OAc, detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas).

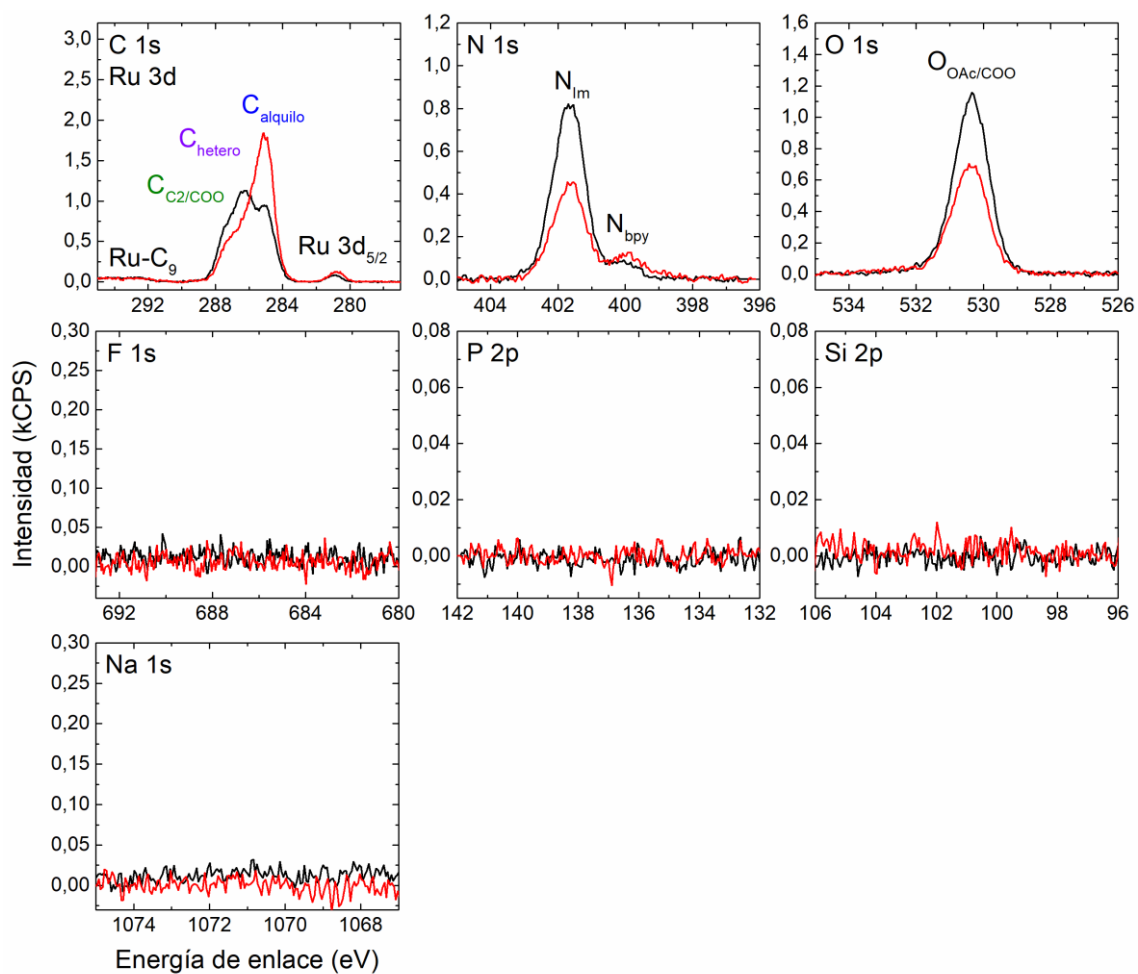


Figura A7. Espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s, O 1s, F 1s, P 2p, Si 2p y Na 1s de la solución 0,1%_{mol} de Ru-C₉ en [C₂C₁Im]OAc, detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas).

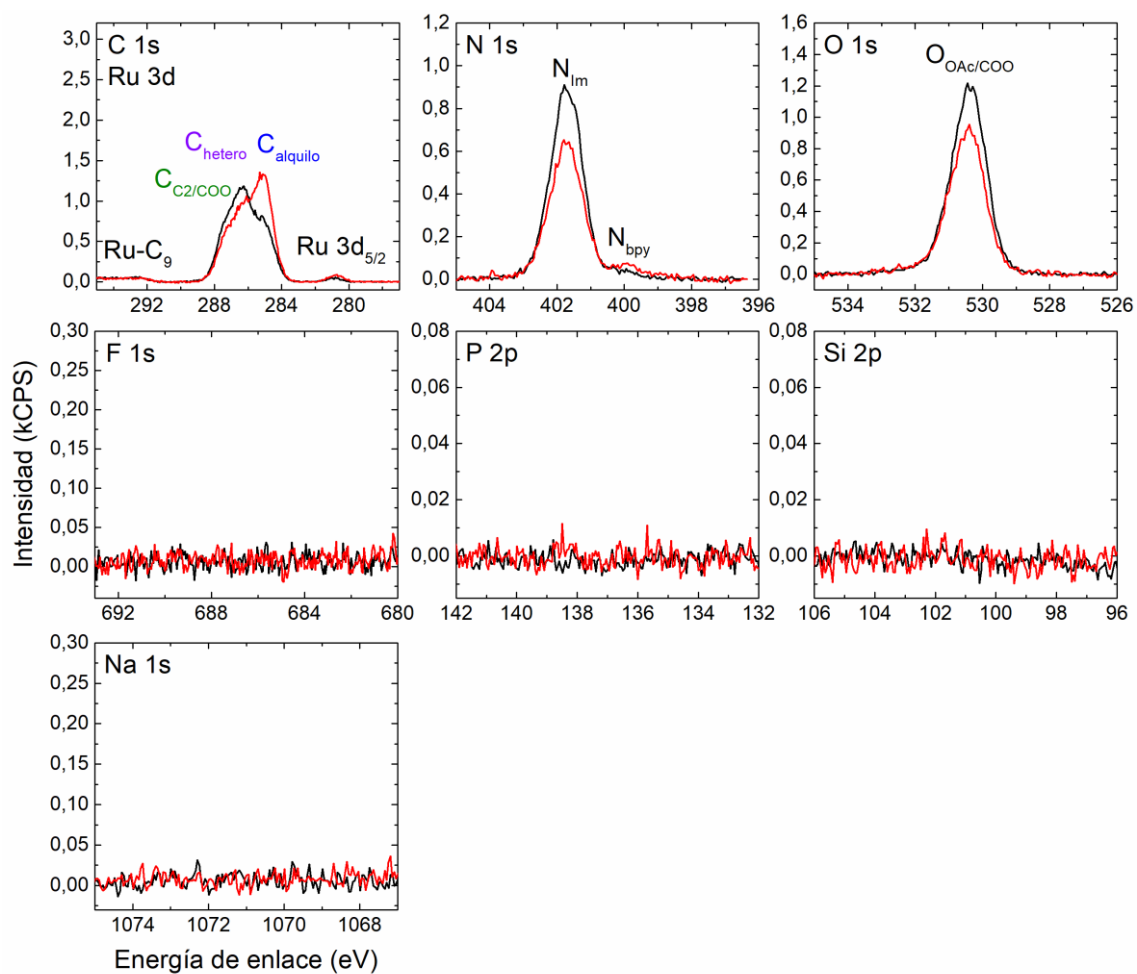


Figura A8. Espectros XPS de las regiones de C 1s, Ru 3d, N 1s, O 1s, F 1s, P 2p, Si 2p y Na 1s de la solución 0,05%_{mol} de Ru-C₉ en [C₂C₁Im]OAc, detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas).

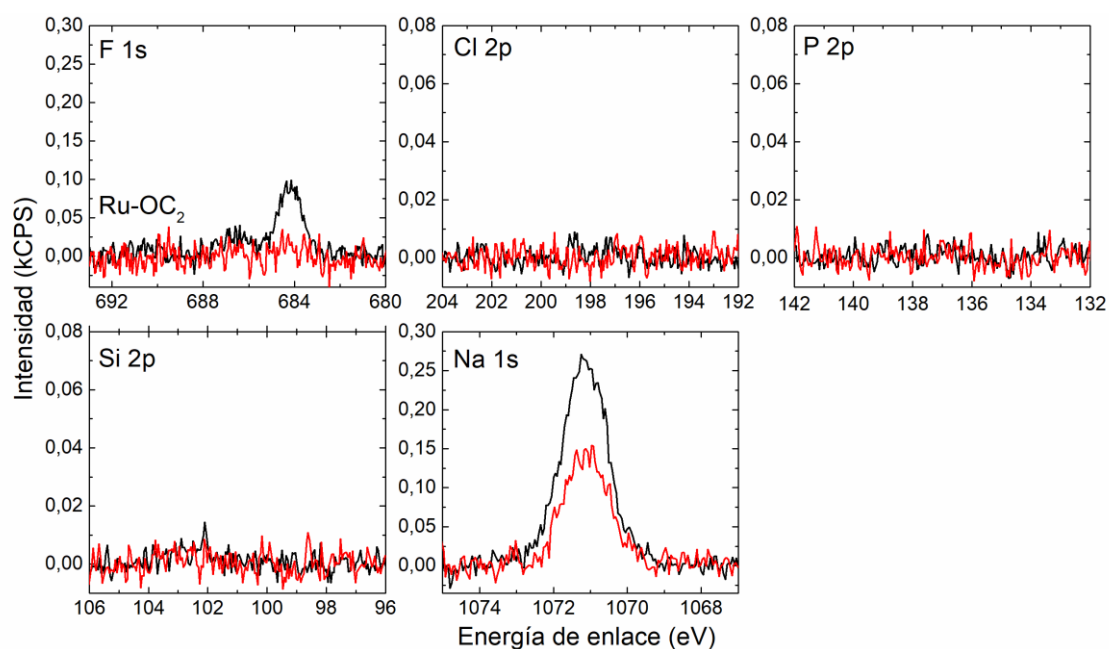


Figura A9. Espectros XPS de las regiones de F 1s, Cl 2p, P 2p, Si 2p y Na 1s de la solución 1%_{mol} de Ru-OC₂ en [C₂C₁Im]OAc, detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas).

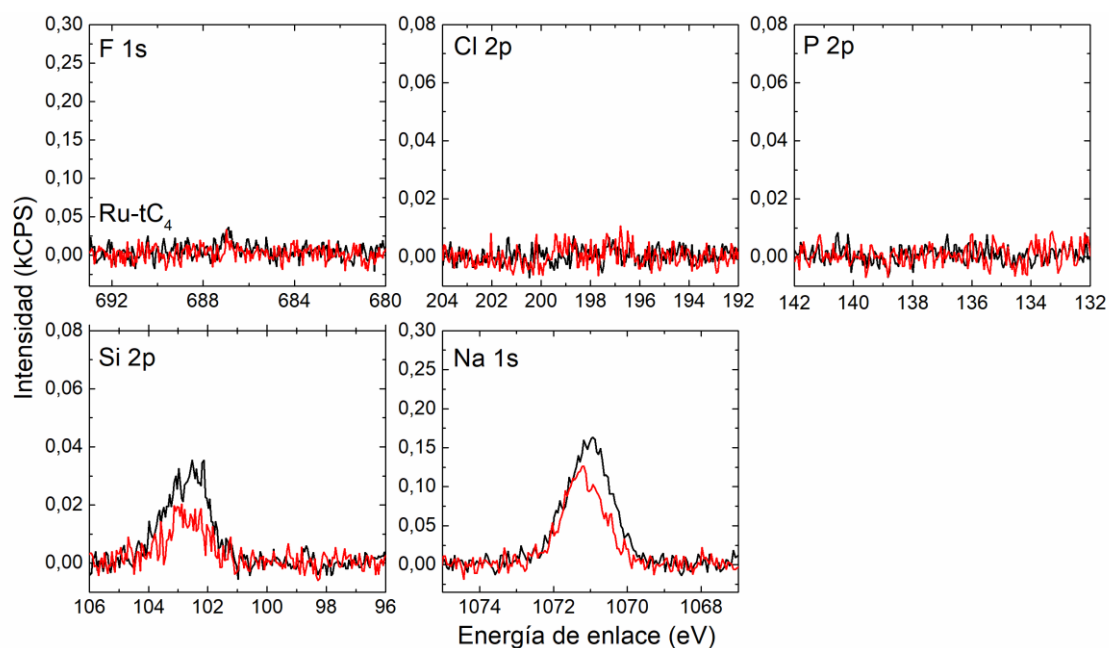


Figura A10. Espectros XPS de las regiones de F 1s, Cl 2p, P 2p, Si 2p y Na 1s de la solución 1%_{mol} de Ru-tC₄ en [C₂C₁Im]OAc, detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas).

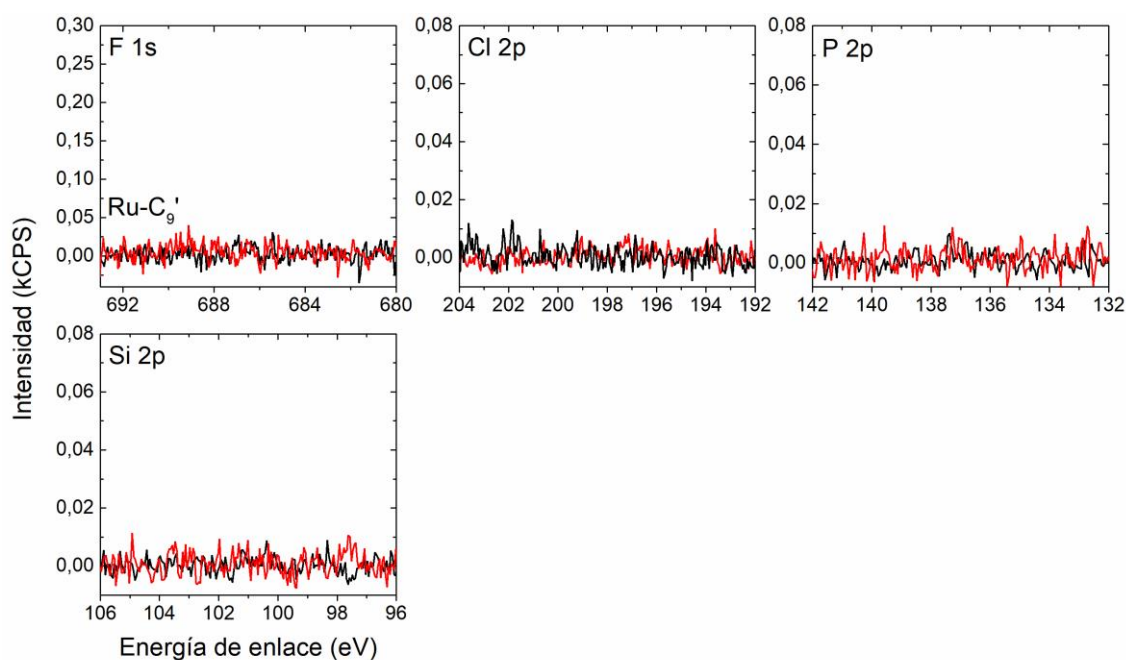


Figura A11. Espectros XPS de las regiones de F 1s, Cl 2p, P 2p, Si 2p y Na 1s de la solución nominal 0,05%_{mol} de Ru-C₉' en [C₂C₁Im]OAc, detectados a 0° (líneas negras) y 80° (líneas rojas).

	Ru 3d _{5/2}	C 1s C ₂ /COO	C 1s hetero	C 1s alquilo	N 1s Im	N 1s ligando	O 1s OAc	F 1s	P 2p _{3/2}	Na 1s
a) Ru-C₉ 1%_{mol}										
Energía de enlace (eV)	280,9	287,4	286,3	285,0	401,7	400,0	530,4	-	-	1070,8
Nominal (mol)	0,010	2,0	4,1	2,4	2,0	0,061	2,1	0,12	0,020	0,040
Experimental, 0° (mol)	0,054	1,8	3,5	4,1	1,5	0,27	1,7	-	-	0,027
Experimental, 80° (mol)	0,069	0,82	1,6	8,8	0,42	0,41	0,67	-	-	-
b) Ru-C₉ 0,5%_{mol}										
Energía de enlace (eV)	280,9	287,4	286,3	285,0	401,7	400,0	530,4	-	-	1070,8
Nominal (mol)	0,005	2,0	4,1	2,2	2,0	0,030	2,0	0,060	0,010	0,020
Experimental, 0° (mol)	0,047	1,7	3,5	3,8	1,4	0,28	1,6	-	-	0,016
Experimental, 80° (mol)	0,072	0,88	1,8	8,2	0,43	0,36	0,68	-	-	-
c) Ru-C₉ 0,1%_{mol}										
Energía de enlace (eV)	280,9	287,4	286,3	285,0	401,7	400,0	530,4	-	-	-
Nominal (mol)	0,001	2,0	4,0	2,0	2,0	0,006	2,0	0,012	0,002	0,004
Experimental, 0° (mol)	0,029	1,9	3,7	2,9	1,7	0,12	1,7	-	-	-
Experimental, 80° (mol)	0,046	1,2	2,5	6,0	0,94	0,25	1,1	-	-	-
d) Ru-C₉ 0,05%_{mol}										
Energía de enlace (eV)	280,9	287,4	286,3	285,0	401,7	400,0	530,4	-	-	-
Nominal (mol)	0,0005	2,0	4,0	2,0	2,0	0,003	2,0	0,006	0,001	0,002
Experimental, 0° (mol)	0,017	2,0	3,9	2,4	1,8	0,060	1,8	-	-	-
Experimental, 80° (mol)	0,031	1,5	3,1	4,5	1,4	0,14	1,5	-	-	-

Tabla A2. Análisis cuantitativo de los espectros XPS de las soluciones a) 1%_{mol}, b) 0,5%_{mol}, c) 0,1%_{mol} y d) 0,05%_{mol} de Ru-C₉ en [C₂C₁Im]OAc. Los valores se muestran normalizados para un mol de líquido iónico.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

Esta tesis presenta una visión amplia desde el punto de vista de las propiedades y características de los sistemas estudiados. Desde la caracterización en detalle de monómeros y dímeros de polipiridinas de rutenio(II) adsorbidos sobre superficies de TiO_2 hasta sus propiedades y comportamiento en interfases de líquidos iónicos, pasando por el estudio de la espectroscopía y la estructura electrónica en solución del estado fundamental de estos complejos. En este camino, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X ha sido fundamental, demostrando ser una técnica sumamente versátil, dada la diversidad de los sistemas estudiados, y extremadamente útil para la caracterización de superficies de forma tanto cualitativa como cuantitativa. De esta manera, se ha podido aumentar gradualmente el nivel de complejidad, tanto de los sistemas como de las técnicas utilizadas, contribuyendo al estado actual del conocimiento sobre las propiedades y el comportamiento de complejos de polipiridinas de rutenio(II) sobre superficies de TiO_2 y líquidos iónicos en el contexto de las celdas solares sensibilizadas por colorantes y los catalizadores en fase homogénea tipo SILP.

En el capítulo 3 se estudiaron en detalle los monómeros $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{L}]^{n+}$, tomando como referencia otras moléculas similares, como los complejos $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{L}]^{n+}$. La funcionalización con ácidos carboxílicos como grupos de anclaje permitió depositar estos complejos sobre superficies de TiO_2 (110), formando una monocapa y preservando su estructura molecular, con un cubrimiento que depende de la carga de la molécula. Notablemente, la modificación del entorno químico del centro metálico mediante la sustitución del ligando monodentado permite modular la estructura electrónica de estos complejos y, de este modo, la posición del estado HOMO Ru 4d ubicado dentro del *band gap* del semiconductor. A partir de los cálculos de DFT, herramienta que ha sido sumamente útil a lo largo de los capítulos 3 y 4, se ha podido determinar que la energía del estado LUMO solapa con la banda de conducción y no se ve alterado por la sustitución del ligando monodentado, dado que se ubica mayoritariamente en la terpiridina.

En el capítulo 4 se introdujo un segundo centro metálico en la estructura molecular de estos complejos. De este modo, se estudiaron los dímeros puenteados por cianuro $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb}/\text{deeb})-\text{NC}-\text{Ru}(\text{py})_4\text{CN}]^{2+}$. En estos sistemas la excitación con luz UV-Vis promueve un electrón hacia una de las polipiridinas dejando a uno de los iones metálicos en su forma oxidada, mientras que

el otro continua en su estado de oxidación original. El estado excitado generado puede entonces ser descrito como un estado de valencia mixta con un radical anión en una de las esferas de coordinación. De esta forma, la espectroelectroquímica y los cálculos de TD-DFT permitieron conocer en detalle la estructura electrónica de las especies [II,II], de valencia mixta y [III,III], tomando como referencia los dímeros $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{-NC-Ru}(\text{py/MeOpy})_4\text{CN}]^{2+}$ previamente estudiados. En particular, la especie oxidada por un electrón muestra una valencia mixta localizada en el centro metálico Ru_{py} , dentro de un régimen de Clase II-III.

Por otro lado, el trabajo del capítulo 4 representa el primer caso de un dímero de rutenio adsorbido sobre una superficie de dióxido de titanio estudiado mediante XPS. Su unión a la superficie y el cubrimiento observado concuerda a la perfección con los monómeros estudiados en el capítulo 3. Nuevamente, los cálculos de DFT, tanto en solución como en superficies, muestran que los orbitales moleculares desocupados de menor energía se encuentran deslocalizados sobre la terpiridina y la bipyridina. Cabe destacar que la estructura electrónica de estos dímeros es muy similar en solución tanto como sobre la superficie del semiconductor. Esto resulta sumamente importante, ya que permite extrapolar y comparar los resultados de las espectroscopías en solución con las propiedades observadas en superficies de forma sencilla.

La eficiencia de las celdas solares sensibilizadas por colorantes depende de tres factores principales: la velocidad de inyección de electrones desde el sensibilizador en su estado excitado hacia la superficie del semiconductor, la capacidad del sensibilizador en su forma oxidada (especie de valencia mixta en su estado fundamental) para oxidar al sustrato y de la velocidad de los procesos de recombinación del electrón con el hueco del sensibilizador oxidado. Este tipo de dímeros son excelentes candidatos para actuar como sensibilizadores unidos a dióxido de titanio a través de la bipyridina o la terpiridina, ya que el estado excitado de separación de cargas fotoinducido ubica la carga negativa en los orbitales π^* de estos ligandos, ubicados a muy corta distancia de la superficie del semiconductor y solapados con la banda de conducción, lo cual es beneficioso para una inyección electrónica eficiente. Al mismo tiempo, la especie de valencia mixta, con el hueco localizado en el centro Ru_{py} , puede impedir los procesos de recombinación de cargas debido a la posición perpendicular del orbital $d\pi$ que aloja al hueco y dado que este fragmento se encuentra alejado de la superficie del semiconductor.

En la segunda parte de la tesis, el capítulo 5 introduce un nuevo grado de complejidad a nivel instrumental con la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X resuelta en el ángulo. Aquí se estudiaron los monómeros $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb/bpy})\text{Cl}]^+$ en los líquidos iónicos de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio como modelo de estudio para el desarrollo de catalizadores en fase homogénea. La caracterización muestra que estos complejos tienden a segregarse hacia el seno del líquido, alejándose de la interfase líquido/vacío. A pesar de

que este no es el comportamiento buscado para este tipo de aplicaciones, estos resultados proporcionan un punto de partida sumamente valioso para comenzar a entender las propiedades de estos sistemas y la interacción entre estos complejos y los líquidos iónicos.

A partir del diseño racional de nuevos monómeros, orientada hacia la segregación y el enriquecimiento superficial de estos complejos en la superficie de líquidos iónicos, el capítulo 6 presenta el primer ejemplo de un complejo de metal de transición con la capacidad de ubicarse preferencialmente en la interfase líquido/vacío sin la necesidad de utilizar cadenas fluoradas para ello. De esta forma, se sintetizaron complejos tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con ácidos carboxílicos y grupos funcionales hidrofóbicos en las bipyridinas para construir moléculas anfifílicas, capaces de disolverse y segregar hacia la superficie del líquido iónico. Las medidas de XPS resuelto en el ángulo muestran que la funcionalización del complejo con cadenas alquílicas de 9 átomos de carbono conduce a un enriquecimiento en la superficie del líquido iónico, observándose una concentración 100 veces superior respecto al valor esperado para una distribución homogénea del mismo.

Esta tesis es un claro ejemplo de la versatilidad que poseen los complejos de polipiridinas de rutenio como modelo de estudio en sistemas sumamente diversos. Desde el punto de vista sintético, estos complejos ofrecen la posibilidad de introducir cambios que se traducen en mejoras de sus propiedades fotofísicas, electroquímicas y de su comportamiento en interfases y superficies. El potencial redox y la carga de estas moléculas puede ser modificada de forma deliberada mediante los ligandos y sustituyentes de las polipiridinas, mientras que el agregado de nuevos centros metálicos permite la formación de oligómeros con un mayor número de cromóforos, aumentando la absorción de luz. Por otro lado, la variación de la magnitud de sus interacciones inter e intra moleculares a través de sus grupos funcionales permite adaptarlos a su uso en líquidos iónicos, modificando su capacidad de segregación y distribución en estos sistemas, así como otras propiedades como la viscosidad y tensión superficial.

Si bien este trabajo ha contribuido al estado actual del conocimiento del comportamiento de complejos de polipiridinas de rutenio(II) en superficies, aún quedan preguntas por responder. Respecto a la adsorción sobre superficies de TiO_2 (110), se encontró una dependencia del cubrimiento con la carga de las moléculas adsorbidas, lo que demuestra que las interacciones intermoleculares en la superficie juegan un papel importante sobre su distribución en la misma. Medidas de monómeros similares con ácidos carboxílicos de carga neta nula, +1 y +2 permitirían ahondar en este aspecto para entender en profundidad los orígenes de este efecto. Por otro lado, también se han sintetizado los complejos $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dfb})\text{CN}]^+$ y $\text{Ru}(\text{dfb})_2(\text{CN})_2$ ($\text{dfb} = 4,4'$ -ácido difosfónico-2,2'-bpy) para estudiar la unión sobre TiO_2 mediante ácidos fosfónicos. Este grupo de anclaje resulta de interés por su mayor estabilidad frente a las condiciones de pH y temperatura,

en comparación con los ácidos carboxílicos. Además, su estructura podría dar lugar a nuevas geometrías de enlace, disposición de las moléculas y distribución en la superficie, así como una estructura electrónica diferente, factores que son determinantes para mejorar la eficiencia de la inyección electrónica en celdas solares. Finalmente, medidas de absorción de rayos X (NEXAFS) de los complejos adsorbidos sobre TiO_2 (110) en el Sincrotrón de Campinas quedan aún pendientes. Si bien la estadía realizada fue fructífera para estudiar los monómeros $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcb})\text{L}]^{n+}$, las condiciones experimentales no permitieron su estudio en superficies. Las medidas de NEXAFS permitirán conocer la orientación de las moléculas en la superficie, así como determinar de forma experimental la energía de los orbitales desocupados de menor energía del sistema, información que ha sido provista solamente de forma teórica por los cálculos de DFT en superficies.

En cuanto al desarrollo realizado en el área de líquidos iónicos, nuevos proyectos con el grupo de Alemania se encuentran en curso en este momento. Los resultados presentados en el capítulo 6 han dejado nuevas preguntas. Estudios recientes muestran que mezclas de líquidos iónicos de imidazolio pueden segregar sobre la interfase de manera preferencial dependiendo de la longitud de las cadenas laterales, observándose una competencia entre ellas por la ubicación en la superficie. De esta manera, estudiar la segregación del complejo de rutenio con grupos de n-nonilo (Ru-C_9) en líquidos iónicos de distinto largo de cadena permitiría conocer en mayor detalle las condiciones en las cuales ocurre la segregación superficial. De forma similar, queda aún pendiente preparar nuevos complejos con grupos de cadena más corta (por ejemplo, n-hexilo) para estudiar cuál es la longitud mínima necesaria para observar este efecto.

Bibliografía

- (1) Kamat, P. V. Photochemistry and Light Energy Conversion. *ACS Energy Lett* **2017**, 2 (9), 2157–2158. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00746>.
- (2) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 6th ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- (3) *Ligand Design in Medicinal Inorganic Chemistry*; Storr, T., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118697191>.
- (4) Wang, D.; Astruc, D. Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts. *Chem Rev* **2014**, 114 (14), 6949–6985. <https://doi.org/10.1021/cr500134h>.
- (5) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem Rev* **2013**, 113 (7), 5322–5363. <https://doi.org/10.1021/cr300503r>.
- (6) Gunanathan, C.; Milstein, D. Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes. *Chem Rev* **2014**, 114 (24), 12024–12087. <https://doi.org/10.1021/cr5002782>.
- (7) Wilson, J. J.; Lippard, S. J. Synthetic Methods for the Preparation of Platinum Anticancer Complexes. *Chem Rev* **2014**, 114 (8), 4470–4495. <https://doi.org/10.1021/cr4004314>.
- (8) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence. *Coord Chem Rev* **1988**, 84 (3), 85–277. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8).
- (9) Meyer, T. J. Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. *Acc Chem Res* **1989**, 22 (5), 163–170. <https://doi.org/10.1021/ar00161a001>.
- (10) Grätzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg Chem* **2005**, 44 (20), 6841–6851. <https://doi.org/10.1021/ic0508371>.
- (11) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, 353, 737–740. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (12) Grätzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, 414 (6861), 338–344. <https://doi.org/10.1038/35104607>.

- (13) Rao, V.; Datta, R. Development of a Supported Molten-Salt Wacker Catalyst for the Oxidation of Ethylene to Acetaldehyde. *J Catal* **1988**, *114* (2), 377–387. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90041-3).
- (14) Zhuang, W.; Zhao, C.; Pan, Y.; Li, Q. Self-Assembly of an Imidazolium Surfactant in Aprotic Ionic Liquids. 2. More than Solvents. *Soft Matter* **2021**, *17* (12), 3494–3502. <https://doi.org/10.1039/d1sm00039j>.
- (15) Lovelock, K. R. J.; Villar-Garcia, I. J.; Maier, F.; Steinrück, H. P.; Licence, P. Photoelectron Spectroscopy of Ionic Liquid-Based Interfaces. *Chem Rev* **2010**, *110* (9), 5158–5190. <https://doi.org/10.1021/cr100114t>.
- (16) Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem Rev* **1999**, *99* (8), 2071–2083. <https://doi.org/10.1021/cr100194q>.
- (17) Lexow, M.; Maier, F.; Steinrück, H. P. Ultrathin Ionic Liquid Films on Metal Surfaces: Adsorption, Growth, Stability and Exchange Phenomena. *Adv Phys X* **2020**, *5* (1). <https://doi.org/10.1080/23746149.2020.1761266>.
- (18) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527621194.ch8>.
- (19) Sheldon, R. Catalytic Reactions in Ionic Liquids. *Chemical Communications* **2001**, *1* (23), 2399–2407. <https://doi.org/10.1039/b107270f>.
- (20) Wasserscheid, P.; Gordon, C. M.; Hilgers, C.; Muldoon, M. J.; Dunkin, I. R. Ionic Liquids: Polar, but Weakly Coordinating Solvents for the First Biphasic Oligomerisation of Ethene to Higher α -Olefins with Cationic Ni Complexes. *Chemical Communications* **2001**, *1* (13), 1186–1187. <https://doi.org/10.1039/b101400p>.
- (21) Steinrück, H. P.; Wasserscheid, P. Ionic Liquids in Catalysis. *Catal Letters* **2015**, *145* (1), 380–397. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1435-x>.
- (22) Steinrück, H. P. Recent Developments in the Study of Ionic Liquid Interfaces Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Potential Future Directions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (15), 5010–5029. <https://doi.org/10.1039/c2cp24087d>.
- (23) Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J. Photochemistry of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(2+) Ion. *J Am Chem Soc* **1982**, *104* (18), 4803–4810. <https://doi.org/10.1021/ja00382a012>.

- (24) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. Photochemistry of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(2+) Ion (Ru(Bpy)₃2+). Solvent Effects. *J Am Chem Soc* **1983**, *105* (17), 5583–5590. <https://doi.org/10.1021/ja00355a009>.
- (25) Laporte, O.; Meggers, W. F. Some Rules of Spectral Structure. *J Opt Soc Am* **1925**, *11* (5), 459–463. <https://doi.org/10.1364/JOSA.11.000459>.
- (26) Vogler, A.; Kunkely, H. Charge Transfer Excitation of Coordination Compounds. Generation of Reactive Intermediates. In *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*; Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., Eds.; Springer, 1993; pp 71–111. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2626-9_4.
- (27) Balzani, V.; Campagna, S. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; Vol. 280. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73347-8>.
- (28) Demas, J. N.; DeGraff, B. A. Design and Applications of Highly Luminescent Transition Metal Complexes. *Anal Chem* **1991**, *63* (17), 829A-837A. <https://doi.org/10.1021/ac00017a719>.
- (29) Marcus, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *J Chem Phys* **1956**, *24* (5), 966–978. <https://doi.org/10.1063/1.1742723>.
- (30) Marcus, R. a. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annu Rev Phys Chem* **1964**, *15* (1), 155–196. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.15.100164.001103>.
- (31) Hush, N. S. Homogeneous and Heterogeneous Optical and Thermal Electron Transfer. *Electrochim Acta* **1968**, *13* (5), 1005–1023. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(68\)80032-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(68)80032-5).
- (32) Hush, N. S. Parameters of Electron-Transfer Kinetics; 1982; pp 301–332. <https://doi.org/10.1021/bk-1982-0198.ch013>.
- (33) D'Alessandro, D. M.; Topley, A. C.; Davies, M. S.; Keene, F. R. Probing the Transition between the Localised (Class II) and Localised-to-Delocalised (Class II–III) Regimes by Using Intervalence Charge-Transfer Solvatochromism in a Series of Mixed-Valence Dinuclear Ruthenium Complexes. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (18), 4873–4884. <https://doi.org/10.1002/chem.200501483>.
- (34) Rocha, R. C.; Rein, F. N.; Jude, H.; Shreve, A. P.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J. Observation of Three Intervalence-Transfer Bands for a Class II–III Mixed-Valence

- Complex of Ruthenium. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (3), 503–506. <https://doi.org/10.1002/anie.200702760>.
- (35) Baraldo, L.; Forlano, P.; Parise, A.; Slep, L.; Olabe, J. Advances in the Coordination Chemistry of $[M(CN)_5L]n^-$; Ions ($M=Fe, Ru, Os$). *Coord Chem Rev* **2001**, 219–221, 881–921. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00383-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00383-6).
- (36) Pieslinger, G. E.; Aramburu-Trošelj, B. M.; Cadranel, A.; Baraldo, L. M. Influence of the Electronic Configuration in the Properties of D6–D5 Mixed-Valence Complexes. *Inorg Chem* **2014**, 53 (16), 8221–8229. <https://doi.org/10.1021/ic5002539>.
- (37) Oviedo, P. S.; Pieslinger, G. E.; Cadranel, A.; Baraldo, L. M. Exploring the Localized to Delocalized Transition in Non-Symmetric Bimetallic Ruthenium Polypyridines. *Dalton Transactions* **2017**, 46 (45), 15757–15768. <https://doi.org/10.1039/C7DT02422C>.
- (38) Cadranel, A.; Tate, J. E.; Oviedo, P. S.; Yamazaki, S.; Hodak, J. H.; Baraldo, L. M.; Kleiman, V. D. Distant Ultrafast Energy Transfer in a Trimetallic $\{Ru-Ru-Cr\}$ Complex Facilitated by Hole Delocalization. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (4), 2882–2893. <https://doi.org/10.1039/c6cp06562g>.
- (39) Cadranel, A.; Alborés, P.; Yamazaki, S.; Kleiman, V. D.; Baraldo, L. M. Efficient Energy Transfer via the Cyanide Bridge in Dinuclear Complexes Containing Ru(Ii) Polypyridine Moieties. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (17), 5343–5350. <https://doi.org/10.1039/c2dt11869f>.
- (40) Cadranel, A.; Aramburu Trošelj, B. M.; Yamazaki, S.; Alborés, P.; Kleiman, V. D.; Baraldo, L. M. Emissive Cyanide-Bridged Bimetallic Compounds as Building Blocks for Polymeric Antennae. *Dalton Transactions* **2013**, 42 (48), 16723. <https://doi.org/10.1039/c3dt51164b>.
- (41) Pieslinger, G. E.; Albores, P.; Slep, L. D.; Coe, B. J.; Timpson, C. J.; Baraldo, L. M. Communication between Remote Moieties in Linear Ru–Ru–Ru Trimetallic Cyanide-Bridged Complexes. *Inorg Chem* **2013**, 52 (6), 2906–2917. <https://doi.org/10.1021/ic302173g>.
- (42) Robin, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*; 1968; Vol. 10, pp 247–422. [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60179-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60179-X).
- (43) Brunschwig, B. S.; Sutin, N. Energy Surfaces, Reorganization Energies, and Coupling Elements in Electron Transfer. *Coord Chem Rev* **1999**, 187 (1), 233–254. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00255-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00255-0).

- (44) Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. The Localized-to-Delocalized Transition in Mixed-Valence Chemistry. *Chem Rev* **2001**, *101* (9), 2655–2685. <https://doi.org/10.1021/cr990413m>.
- (45) Kober, E. M.; Goldsby, K. A.; Narayana, D. N. S.; Meyer, T. J. Electronic Structure in the Intervalence Transfer Absorption Band of a Mixed-Valence Dimer. *J Am Chem Soc* **1983**, *105* (13), 4303–4309. <https://doi.org/10.1021/ja00351a031>.
- (46) D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R. Current Trends and Future Challenges in the Experimental, Theoretical and Computational Analysis of Intervalence Charge Transfer (IVCT) Transitions. *Chem Soc Rev* **2006**, *35* (5), 424–440. <https://doi.org/10.1039/b514590m>.
- (47) Concepcion, J. J.; Dattelbaum, D. M.; Meyer, T. J.; Rocha, R. C. Probing the Localized-to-Delocalized Transition. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2008**, *366* (1862), 163–175. <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2148>.
- (48) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf Sci Rep* **2003**, *48* (5–8), 53–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- (49) Fernández, C. C. Tesis: Estudios Fundamentales Sobre La Adsorción y Reactividad de Porfirinas En Superficies, Universidad de Buenos Aires, 2021.
- (50) Mitsuhashi, K.; Okumura, H.; Visikovskiy, A.; Takizawa, M.; Kido, Y. The Source of the Ti 3d Defect State in the Band Gap of Rutile Titania (110) Surfaces. *J Chem Phys* **2012**, *136* (12), 0–8. <https://doi.org/10.1063/1.3697866>.
- (51) Yim, C. M.; Pang, C. L.; Thornton, G. Oxygen Vacancy Origin of the Surface Band-Gap State of TiO₂(110). *Phys Rev Lett* **2010**, *104* (3). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.036806>.
- (52) Kashiwaya, S.; Morasch, J.; Streibel, V.; Toupance, T.; Jaegermann, W.; Klein, A. The Work Function of TiO₂. *Surfaces* **2018**, *1* (1), 73–89. <https://doi.org/10.3390/surfaces1010007>.
- (53) Chang, Z.; Thornton, G. Reactivity of Thin-Film TiO₂(110). *Surf Sci* **2000**, *462* (1–3), 68–76. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00561-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00561-6).
- (54) Thevuthasan, S.; Herman, G. S.; Kim, Y. J.; Chambers, S. A.; Peden, C. H. F.; Wang, Z.; Ynzunza, R. X.; Tober, E. D.; Morais, J.; Fadley, C. S. The Structure of Formate on TiO₂(110) by Scanned-Energy and Scanned-Angle Photoelectron Diffraction. *Surf Sci* **1998**, *401* (2), 261–268. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)01092-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)01092-3).

- (55) Henderson, M. A. Complexity in the Decomposition of Formic Acid on the TiO₂ (110) Surface. *J Phys Chem B* **1997**, *101* (2), 221–229. <https://doi.org/10.1021/jp961494i>.
- (56) Sayago, D. I.; Polcik, M.; Lindsay, R.; Toomes, R. L.; Hoeft, J. T.; Kittel, M.; Woodruff, D. P. Structure Determination of Formic Acid Reaction Products on TiO₂ (110). *J Phys Chem B* **2004**, *108* (38), 14316–14323. <https://doi.org/10.1021/jp049833s>.
- (57) Lun Pang, C.; Lindsay, R.; Thornton, G. Chemical Reactions on Rutile TiO₂(110). *Chem Soc Rev* **2008**, *37* (10), 2328. <https://doi.org/10.1039/b719085a>.
- (58) Guo, Q.; Cocks, I.; Williams, E. M. The Adsorption of Benzoic Acid on a TiO₂(110) Surface Studied Using STM, ESDIAD and LEED. *Surf Sci* **1997**, *393* (1–3), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00625-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00625-0).
- (59) Schnadt, J.; Schiessling, J.; O'Shea, J. N.; Gray, S. M.; Patthey, L.; Johansson, M. K.-J.; Shi, M.; Krempaský, J.; Åhlund, J.; Karlsson, P. G.; Persson, P.; Mårtensson, N.; Brühwiler, P. A. Structural Study of Adsorption of Isonicotinic Acid and Related Molecules on Rutile TiO₂(110) I: XAS and STM. *Surf Sci* **2003**, *540* (1), 39–54. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00827-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00827-6).
- (60) Patthey, L.; Rensmo, H.; Persson, P.; Westermarck, K.; Vayssieres, L.; Stashans, A.; Petersson, Å.; Brühwiler, P. A.; Siegbahn, H.; Lunell, S.; Martenson, N. Adsorption of Bi-Isonicotinic Acid on Rutile TiO₂ (110). *J Chem Phys* **1999**, *110* (12), 5913–5918. <https://doi.org/10.1063/1.478491>.
- (61) Persson, P.; Lunell, S.; Brühwiler, P. A.; Schnadt, J.; Södergren, S.; O'Shea, J. N.; Karis, O.; Siegbahn, H.; Mårtensson, N.; Bässler, M.; Patthey, L. N 1s X-Ray Absorption Study of the Bonding Interaction of Bi-Isonicotinic Acid Adsorbed on Rutile TiO₂(110). *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112* (9), 3945–3948. <https://doi.org/10.1063/1.480945>.
- (62) Werner, S.; Haumann, M.; Wasserscheid, P. Ionic Liquids in Chemical Engineering. *Annu Rev Chem Biomol Eng* **2010**, *1*, 203–230. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100915>.
- (63) Welton, T. Ionic Liquids in Catalysis. *Coord Chem Rev* **2004**, *248* (21–24), 2459–2477. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.015>.
- (64) Alborés, P.; Slep, L. D.; Weyhermüller, T.; Baraldo, L. M. Fine Tuning of the Electronic Coupling between Metal Centers in Cyano-Bridged Mixed-Valent Trinuclear Complexes. *Inorg Chem* **2004**, *43* (21), 6762–6773. <https://doi.org/10.1021/ic0493649>.

- (65) Alborés, P.; Rossi, M. B.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D. Donor–Acceptor Interactions and Electron Transfer in Cyano-Bridged Trinuclear Compounds. *Inorg Chem* **2006**, *45* (26), 10595–10604. <https://doi.org/10.1021/ic061202k>.
- (66) Domínguez, S. E.; Pieslinger, G. E.; Sanchez-Merlinsky, L.; Baraldo, L. M. Does Geometry Matter? Effect of the Ligand Position in Bimetallic Ruthenium Polypyridine Siblings. *Dalton Transactions* **2020**, *49* (13), 4125–4135. <https://doi.org/10.1039/D0DT00040J>.
- (67) Kolczewski, C.; Williams, F. J.; Cropley, R. L.; Vaughan, O. P. H.; Urquhart, A. J.; Tikhov, M. S.; Lambert, R. M.; Hermann, K. Adsorption Geometry and Core Excitation Spectra of Three Phenylpropene Isomers on Cu(111). *J Chem Phys* **2006**, *125* (3). <https://doi.org/10.1063/1.2212398>.
- (68) Völker, E.; Calvo, E. J.; Williams, F. J. Layer-by-Layer Self-Assembled Redox Polyelectrolytes on Passive Steel. *Isr J Chem* **2008**, *48* (3–4), 305–312. <https://doi.org/10.1560/IJC.48.3-4.305>.
- (69) Verónica Rivas, M.; Méndez De Leo, L. P.; Hamer, M.; Carballo, R.; Williams, F. J. Self-Assembled Monolayers of Disulfide Cu Porphyrins on Au Surfaces: Adsorption Induced Reduction and Demetalation. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 10714–10721. <https://doi.org/10.1021/la2020836>.
- (70) de la Llave, E.; Clarenc, R.; Schiffrin, D. J.; Williams, F. J. Organization of Alkane Amines on a Gold Surface: Structure, Surface Dipole, and Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (1), 468–475. <https://doi.org/10.1021/jp410086b>.
- (71) Franke, M.; Marchini, F.; Zhang, L.; Tariq, Q.; Tsud, N.; Vorokhta, M.; Vondráček, M.; Prince, K.; Röckert, M.; Williams, F. J.; Steinrück, H.-P.; Lytken, O. Temperature-Dependent Reactions of Phthalic Acid on Ag(100). *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (41), 23580–23585. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07858>.
- (72) de la Llave, E.; Herrera, S. E.; Adam, C.; Méndez De Leo, L. P.; Calvo, E. J.; Williams, F. J. Molecular and Electronic Structure of Osmium Complexes Confined to Au(111) Surfaces Using a Self-Assembled Molecular Bridge. *J Chem Phys* **2015**, *143* (18). <https://doi.org/10.1063/1.4935364>.
- (73) Ferreyra, C.; Marchini, F.; Granell, P.; Golmar, F.; Albornoz, C.; Williams, F. J.; Leyva, A. G.; Rubi, D. Growth of (100)-Highly Textured BaBiO₃ Thin Films on Silicon. *Thin Solid Films* **2016**, *612*, 369–372. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.033>.

- (74) Herrera, S.; Tasca, F.; Williams, F. J.; Calvo, E. J.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Surface Structure of 4-Mercaptopyridine on Au(111): A New Dense Phase. *Langmuir* **2017**, *33* (38), 9565–9572. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01627>.
- (75) Fernández, C. C.; Pensa, E.; Carro, P.; Salvarezza, R.; Williams, F. J. Electronic Structure of a Self-Assembled Monolayer with Two Surface Anchors: 6-Mercaptopurine on Au(111). *Langmuir* **2018**, *34* (20), 5696–5702. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00807>.
- (76) Köbl, J.; Wechsler, D.; Kataev, E. Y.; Williams, F. J.; Tsud, N.; Franchi, S.; Steinrück, H.-P.; Lytken, O. Adsorption of Phenylphosphonic Acid on Rutile TiO₂(110). *Surf Sci* **2020**, *698* (110), 121612. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121612>.
- (77) Wechsler, D.; Vensaus, P.; Tsud, N.; Steinrück, H.-P.; Lytken, O.; Williams, F. J. Surface Reactions and Electronic Structure of Carboxylic Acid Porphyrins Adsorbed on TiO₂ (110). *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125* (12), 6708–6715. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01133>.
- (78) Kataev, E. Y.; Fromm, L.; Tariq, Q.; Wechsler, D.; Williams, F. J.; Tsud, N.; Franchi, S.; Steinrück, H.-P.; Görling, A.; Lytken, O. Anchoring of Phthalic Acid on MgO(100). *Surf Sci* **2022**, *720*, 122007. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.122007>.
- (79) Wolfram, A.; Tariq, Q.; Fernández, C. C.; Muth, M.; Gurrath, M.; Wechsler, D.; Franke, M.; Williams, F. J.; Steinrück, H.-P.; Meyer, B.; Lytken, O. Adsorption Energies of Porphyrins on MgO(100): An Experimental Benchmark for Dispersion-Corrected Density-Functional Theory. *Surf Sci* **2022**, *717*, 121979. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121979>.
- (80) Köbl, J.; Fernández, C. C.; Augustin, L.-M.; Kataev, E. Y.; Franchi, S.; Tsud, N.; Pistonesi, C.; Pronsato, M. E.; Jux, N.; Lytken, O.; Williams, F. J.; Steinrück, H.-P. Benzohydroxamic Acid on Rutile TiO₂(110)-(1×1)– a Comparison of Ultrahigh-Vacuum Evaporation with Deposition from Solution. *Surf Sci* **2022**, *716*, 121955. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121955>.
- (81) Wechsler, D.; Fernández, C. C.; Steinrück, H.-P.; Lytken, O.; Williams, F. J. Covalent Anchoring and Interfacial Reactions of Adsorbed Porphyrins on Rutile TiO₂ (110). *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (8), 4480–4487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12717>.
- (82) Fernández, C. C.; Wechsler, D.; Rocha, T. C. R.; Steinrück, H.-P.; Lytken, O.; Williams, F. J. Adsorption of Phosphonic-Acid-Functionalized Porphyrin Molecules on TiO₂ (110).

- The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (17), 10974–10980. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01019>.
- (83) Fernández, C. C.; Wechsler, D.; Rocha, T. C. R.; Steinrück, H.-P.; Lytken, O.; Williams, F. J. Adsorption Geometry of Carboxylic Acid Functionalized Porphyrin Molecules on TiO₂(110). *Surf Sci* **2019**, *689* (May), 121462. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2019.121462>.
- (84) Wechsler, D.; Fernández, C. C.; Köbl, J.; Augustin, L.-M.; Stumm, C.; Jux, N.; Steinrück, H.-P.; Williams, F. J.; Lytken, O. Wet-Chemically Prepared Porphyrin Layers on Rutile TiO₂(110). *Molecules* **2021**, *26* (10), 2871. <https://doi.org/10.3390/molecules26102871>.
- (85) Fernández, C. C.; Wechsler, D.; Lytken, O.; Steinrück, H.-P.; Williams, F. J. Self-Metalation of Monophosphonic Acid Tetraphenylporphyrin on TiO₂(110)-(1×1). *Surf Sci* **2022**, *717* (November 2021), 122005. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.122005>.
- (86) Köbl, J.; Wang, T.; Wang, C.; Drost, M.; Tu, F.; Xu, Q.; Ju, H.; Wechsler, D.; Franke, M.; Pan, H.; Marbach, H.; Steinrück, H.; Zhu, J.; Lytken, O. Hungry Porphyrins: Protonation and Self-Metalation of Tetraphenylporphyrin on TiO₂ (110) - 1 × 1. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (19), 6103–6105. <https://doi.org/10.1002/slct.201601398>.
- (87) Kollhoff, F.; Schneider, J.; Li, G.; Barkaoui, S.; Shen, W.; Berger, T.; Diwald, O.; Libuda, J. Anchoring of Carboxyl-Functionalized Porphyrins on MgO, TiO₂, and Co₃O₄ Nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (38), 24858–24868. <https://doi.org/10.1039/C8CP04873H>.
- (88) Rangan, S.; Coh, S.; Bartynski, R. A.; Chitre, K. P.; Galoppini, E.; Jaye, C.; Fischer, D. Energy Alignment, Molecular Packing, and Electronic Pathways: Zinc(II) Tetraphenylporphyrin Derivatives Adsorbed on TiO₂ (110) and ZnO(11–20) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (45), 23921–23930. <https://doi.org/10.1021/jp307454y>.
- (89) Jöhr, R.; Hinaut, A.; Pawlak, R.; Sadeghi, A.; Saha, S.; Goedecker, S.; Such, B.; Szymonski, M.; Meyer, E.; Glatzel, T. Characterization of Individual Molecular Adsorption Geometries by Atomic Force Microscopy: Cu-TCPP on Rutile TiO₂ (110). *J Chem Phys* **2015**, *143* (9). <https://doi.org/10.1063/1.4929608>.
- (90) Olszowski, P.; Zajac, Ł.; Godlewski, S.; Such, B.; Jöhr, R.; Glatzel, T.; Meyer, E.; Szymonski, M. Role of a Carboxyl Group in the Adsorption of Zn Porphyrins on TiO₂ (011)-2×1 Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (37), 21561–21566. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07002>.

- (91) Prauzner-Bechcicki, J. S.; Zajac, L.; Olszowski, P.; Jöhr, R.; Hinaut, A.; Glatzel, T.; Such, B.; Meyer, E.; Szymonski, M. Scanning Probe Microscopy Studies on the Adsorption of Selected Molecular Dyes on Titania. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2016**, 7 (1), 1642–1653. <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.156>.
- (92) Jöhr, R.; Hinaut, A.; Pawlak, R.; Zajac, Ł.; Olszowski, P.; Such, B.; Glatzel, T.; Zhang, J.; Muntwiler, M.; Bergkamp, J. J.; Mateo, L.-M.; Decurtins, S.; Liu, S.-X.; Meyer, E. Thermally Induced Anchoring of a Zinc-Carboxyphenylporphyrin on Rutile TiO₂ (110). *J Chem Phys* **2017**, 146 (18). <https://doi.org/10.1063/1.4982936>.
- (93) Schneider, J.; Kollhoff, F.; Bernardi, J.; Kaftan, A.; Libuda, J.; Berger, T.; Laurin, M.; Diwald, O. Porphyrin Metalation at the MgO Nanocube/Toluene Interface. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, 7 (41), 22962–22969. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08123>.
- (94) Schneider, J.; Kollhoff, F.; Schindler, T.; Bichlmaier, S.; Bernardi, J.; Unruh, T.; Libuda, J.; Berger, T.; Diwald, O. Adsorption, Ordering, and Metalation of Porphyrins on MgO Nanocube Surfaces: The Directional Role of Carboxylic Anchoring Groups. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120 (47), 26879–26888. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08956>.
- (95) Schneider, J.; Franke, M.; Gurrath, M.; Röckert, M.; Berger, T.; Bernardi, J.; Meyer, B.; Steinrück, H.; Lytken, O.; Diwald, O. Porphyrin Metalation at MgO Surfaces: A Spectroscopic and Quantum Mechanical Study on Complementary Model Systems. *Chemistry – A European Journal* **2016**, 22 (5), 1744–1749. <https://doi.org/10.1002/chem.201503661>.
- (96) Kollhoff, F.; Schneider, J.; Berger, T.; Diwald, O.; Libuda, J. Thermally Activated Self-metalation of Carboxy-functionalized Porphyrin Films on MgO Nanocubes. *ChemPhysChem* **2018**, 19 (17), 2272–2280. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800152>.
- (97) Wechsler, D.; Fernández, C. C.; Tariq, Q.; Tsud, N.; Prince, K. C.; Williams, F. J.; Steinrück, H.; Lytken, O. Interfacial Reactions of Tetraphenylporphyrin with Cobalt-Oxide Thin Films. *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25 (57), 13197–13201. <https://doi.org/10.1002/chem.201902680>.
- (98) Werner, K.; Mohr, S.; Schwarz, M.; Xu, T.; Amende, M.; Döpper, T.; Görling, A.; Libuda, J. Functionalized Porphyrins on an Atomically Defined Oxide Surface: Anchoring and Coverage-Dependent Reorientation of MCTPP on Co₃O₄ (111). *J Phys Chem Lett* **2016**, 7 (3), 555–560. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02784>.

- (99) Salmeron, M.; Schlögl, R. Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy: A New Tool for Surface Science and Nanotechnology. *Surf Sci Rep* **2008**, *63* (4), 169–199. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.01.001>.
- (100) Trotochaud, L.; Head, A. R.; Karşıoğlu, O.; Kyhl, L.; Bluhm, H. Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy: Practical Considerations and Experimental Frontiers. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2017**, *29* (5), 053002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/29/5/053002>.
- (101) Niedermaier, I.; Kolbeck, C.; Steinrück, H. P.; Maier, F. Dual Analyzer System for Surface Analysis Dedicated for Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy at Liquid Surfaces and Interfaces. *Review of Scientific Instruments* **2016**, *87* (4). <https://doi.org/10.1063/1.4942943>.
- (102) Anthony, M. T.; Seah, M. P. XPS: Energy Calibration of Electron Spectrometers. 1—An Absolute, Traceable Energy Calibration and the Provision of Atomic Reference Line Energies. *Surface and Interface Analysis* **1984**, *6* (3), 95–106. <https://doi.org/10.1002/sia.740060302>.
- (103) Shinotsuka, H.; Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. X. Data for 41 Elemental Solids over the 50 eV to 200 keV Range with the Relativistic Full Penn Algorithm. *Surface and Interface Analysis* **2015**, *47* (9), 871–888. <https://doi.org/10.1002/sia.5789>.
- (104) Koopmans, T. Über Die Zuordnung von Wellenfunktionen Und Eigenwerten Zu Den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, *1* (1–6), 104–113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).
- (105) Hähner, G. Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy as a Tool to Probe Electronic and Structural Properties of Thin Organic Films and Liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (12), 1244–1255. <https://doi.org/10.1039/B509853J>.
- (106) Griffiths, P. R.; Haseth, J. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd ed.; Wiley, 2007.
- (107) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley, 2001.
- (108) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* **2018**, *95* (2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.

- (109) Colburn, A. W.; Levey, K. J.; O'Hare, D.; Macpherson, J. V. Lifting the Lid on the Potentiostat: A Beginner's Guide to Understanding Electrochemical Circuitry and Practical Operation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, 23 (14), 8100–8117. <https://doi.org/10.1039/D1CP00661D>.
- (110) Hore, P. J. *Nuclear Magnetic Resonance*, 2nd ed.; Oxford University Press, 2015.
- (111) Grätzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc Chem Res* **2009**, 42 (11), 1788–1798. <https://doi.org/10.1021/ar900141y>.
- (112) Ashford, D. L.; Gish, M. K.; Vannucci, A. K.; Brennaman, M. K.; Templeton, J. L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. Molecular Chromophore-Catalyst Assemblies for Solar Fuel Applications. *Chem Rev* **2015**, 115 (23), 13006–13049. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00229>.
- (113) Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 4 (2), 145–153. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).
- (114) Reynal, A.; Palomares, E. Ruthenium Polypyridyl Sensitisers in Dye Solar Cells Based on Mesoporous TiO₂. *Eur J Inorg Chem* **2011**, 4509–4526. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100516>.
- (115) Liu, G.; Klein, A.; Thissen, A.; Jaegermann, W. Electronic Properties and Interface Characterization of Phthalocyanine and Ru-Polypyridine Dyes on TiO₂ Surface. *Surf Sci* **2003**, 539, 37–48. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00721-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00721-0).
- (116) Buchalska, M.; Kuncewicz, J.; Świątek, E.; Łabuz, P.; Baran, T.; Stochel, G.; Macyk, W. Photoinduced Hole Injection in Semiconductor-Coordination Compound Systems. *Coord Chem Rev* **2013**, 257, 767–775. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.09.017>.
- (117) Pieslinger, G. E.; Aramburu-Trošelj, B. M.; Cadranel, A.; Baraldo, L. M. Influence of the Electronic Configuration in the Properties of d⁶–d⁵ Mixed-Valence Complexes. *Inorg Chem* **2014**, 53 (16), 8221–8229. <https://doi.org/10.1021/ic5002539>.
- (118) Osajca, M. F.; McCall, K. L.; Robertson, N.; Szaciłowski, K. Photocurrent Switching Effects in TiO₂ Modified with Ruthenium Polypyridine Complexes. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (24), 12187–12195. <https://doi.org/10.1021/jp201805t>.
- (119) Murakoshi, K.; Kano, G.; Wada, Y.; Yanagida, S.; Miyazaki, H.; Matsumoto, M.; Murasawa, S. Importance of Binding States between Photosensitizing Molecules and the TiO₂ Surface for Efficiency in a Dye-Sensitized Solar Cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 396, 27–34. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04185-Q](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04185-Q).

- (120) Xiao, Z.; Li, M.; Xu, M.; Lu, Z. The Influence of New Binding State of Dye-Molecules to TiO₂ Electrode Surface on IPCE Performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1998**, *59* (6–7), 911–914. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00025-0).
- (121) Rice, C. R.; Ward, M. D.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Catechol as an Efficient Anchoring Group for Attachment of Ruthenium–Polypyridine Photosensitisers to Solar Cells Based on Nanocrystalline TiO₂ Films. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24* (9), 651–652. <https://doi.org/10.1039/b003823g>.
- (122) Westermarck, K.; Rensmo, H.; Schnadt, J.; Persson, P.; Södergren, S.; Brühwiler, P. A.; Lunell, S.; Siegbahn, H. Electron Dynamics within Ru-2,2'-Bipyridine Complexes—an N1s Core Level Excitation Study. *Chem Phys* **2002**, *285* (1), 167–176. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00700-0](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00700-0).
- (123) Zubavichus, Y. V.; Slovokhotov, Y. L.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Shklover, V. Structural Characterization of Solar Cell Prototypes Based on Nanocrystalline TiO₂ Anatase Sensitized with Ru Complexes. X-Ray Diffraction, XPS, and XAFS Spectroscopy Study. *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (8), 3556–3563. <https://doi.org/10.1021/cm020123d>.
- (124) Westermarck, K.; Henningsson, A.; Rensmo, H.; Södergren, S.; Siegbahn, H.; Hagfeldt, A. Determination of the Electronic Density of States at a Nanostructured TiO₂/Ru-Dye/Electrolyte Interface by Means of Photoelectron Spectroscopy. *Chem Phys* **2002**, *285* (1), 157–165. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00699-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00699-7).
- (125) Stergiopoulos, T.; Bernard, M. C.; Hugot-Le Goff, A.; Falaras, P. Resonance Micro-Raman Spectrophotoelectrochemistry on Nanocrystalline TiO₂ Thin Film Electrodes Sensitized by Ru(II) Complexes. *Coord Chem Rev* **2004**, *248*, 1407–1420. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.023>.
- (126) Rühle, S.; Greenshtein, M.; Chen, S. G.; Merson, A.; Pizem, H.; Sukenik, C. S.; Cahen, D.; Zaban, A. Molecular Adjustment of the Electronic Properties of Nanoporous Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (40), 18907–18913. <https://doi.org/10.1021/jp0514123>.
- (127) Heuer, W. B.; Xia, H. L.; Ward, W.; Zhou, Z.; Pearson, W. H.; Siegler, M. A.; Narducci Sarjeant, A. A.; Abrahamsson, M.; Meyer, G. J. New Dicarboxylic Acid Bipyridine Ligand for Ruthenium Polypyridyl Sensitization of TiO₂. *Inorg Chem* **2012**, *51* (7), 3981–3988. <https://doi.org/10.1021/ic201395q>.

- (128) Johansson, E. M. J.; Hedlund, M.; Siegbahn, H.; Rensmo, H. Electronic and Molecular Surface Structure of Ru(Tcterpy)(NCS)₃ and Ru(Dcbpy)₂(NCS)₂ Adsorbed from Solution onto Nanostructured TiO₂: A Photoelectron Spectroscopy Study. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (47), 22256–22263. <https://doi.org/10.1021/jp0525282>.
- (129) Rensmo, H.; Westermarck, K.; Södergren, S.; Kohle, O.; Persson, P.; Lunell, S.; Siegbahn, H. XPS Studies of Ru-Polypyridine Complexes for Solar Cell Applications. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111* (6), 2744–2750. <https://doi.org/10.1063/1.479551>.
- (130) Mayor, L. C.; Taylor, J. Ben; Magnano, G.; Rienzo, A.; Satterley, C. J.; O'Shea, J. N.; Schnadt, J. Photoemission, Resonant Photoemission, and x-Ray Absorption of a Ru(II) Complex Adsorbed on Rutile TiO₂(110) Prepared by in Situ Electrospray Deposition. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *129* (11). <https://doi.org/10.1063/1.2975339>.
- (131) Jakubikova, E.; Snoeberger, R. C.; Batista, V. S.; Martin, R. L.; Batista, E. R. Interfacial Electron Transfer in TiO₂ Surfaces Sensitized with Ru(II)-Polypyridine Complexes. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113* (45), 12532–12540. <https://doi.org/10.1021/jp903966n>.
- (132) Skibinski, E. S.; Debenedetti, W. J. I.; Hines, M. A. Solution Deposition of Phenylphosphinic Acid Leads to Highly Ordered, Covalently Bound Monolayers on TiO₂ (110) Without Annealing. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 14213–14221. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04167>.
- (133) Ikeda, M.; Koide, N.; Han, L.; Sasahara, A.; Onishi, H. Work Function on Dye-Adsorbed TiO₂ Surfaces Measured by Using a Kelvin Probe Force Microscope. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (17), 6961–6967. <https://doi.org/10.1021/jp077065+>.
- (134) Westermarck, K.; Rensmo, H.; Siegbahn, H.; Keis, K.; Hagfeldt, A.; Ojamäe, L.; Persson, P. PES Studies of Ru(DcbpyH₂)₂(NCS)₂ Adsorption on Nanostructured ZnO for Solar Cell Applications. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (39), 10102–10107. <https://doi.org/10.1021/jp0142177>.
- (135) Mahrov, B.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Siegbahn, H. Photoelectron Spectroscopy Studies of Ru(DcbpyH₂)₂(NCS)₂/CuI and Ru(DcbpyH₂)₂(NCS)₂/CuSCN Interfaces for Solar Cell Applications. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 11604–11610.
- (136) Persson, P.; Lundqvist, M. J. Calculated Structural and Electronic Interactions of the Ruthenium Dye N3 with a Titanium Dioxide Nanocrystal. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (24), 11918–11924. <https://doi.org/10.1021/jp050513y>.

- (137) Labat, F.; Ciofini, I.; Hratchian, H. P.; Frisch, M. J.; Raghavachari, K.; Adamo, C. Insights into Working Principles of Ruthenium Polypyridyl Dye-Sensitized Solar Cells from First Principles Modeling. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 4297–4306. <https://doi.org/10.1021/jp108917c>.
- (138) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Time-Dependent Density Functional Theory Investigations on the Excited States of Ru(II)-Dye-Sensitized TiO₂ Nanoparticles: The Role of Sensitizer Protonation. *J Am Chem Soc* **2007**, *129* (46), 14156–14157. <https://doi.org/10.1021/ja076293e>.
- (139) Liu, S. H.; Fu, H.; Cheng, Y. M.; Wu, K. L.; Ho, S. Te; Chi, Y.; Chou, P. T. Theoretical Study of N749 Dyes Anchoring on the (TiO₂)₂₈ Surface in DSSCs and Their Electronic Absorption Properties. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 16338–16345. <https://doi.org/10.1021/jp3006074>.
- (140) Weston, M.; Reade, T. J.; Handrup, K.; Champness, N. R.; O'Shea, J. N. Adsorption of Dipyrin-Based Dye Complexes on a Rutile TiO₂(110) Surface. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 18184–18192. <https://doi.org/10.1021/jp3025864>.
- (141) Violi, I. L.; Perez, M. D.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A. Highly Ordered, Accessible and Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Thin Films on Transparent Conductive Substrates. *ACS Appl Mater Interfaces* **2012**, *4*, 4320–4330. <https://doi.org/10.1021/am300990p>.
- (142) Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed.; Butterworth-Heinemann, 1996.
- (143) Williams, D. B. G.; Lawton, M. Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants. *Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75* (24), 8351–8354. <https://doi.org/10.1021/jo101589h>.
- (144) Noviandri, I.; Brown, K. N.; Fleming, D. S.; Gulyas, P. T.; Lay, P. A.; Masters, A. F.; Phillips, L. The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (32), 6713–6722. <https://doi.org/10.1021/jp991381+>.
- (145) Fernández, C. C.; Wechsler, D.; Lytken, O.; Steinrück, H. P.; Williams, F. J. Self-Metalation of Monophosphonic Acid Tetraphenylporphyrin on TiO₂(110)-(1×1). *Surf Sci* **2022**, *717*, 122005. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2021.122005>.

- (146) de la Llave, E.; Clarenc, R.; J. Schiffrin, D.; J. Williams, F. Organization of Alkane Amines on a Gold Surface: Structure, Surface Dipole, and Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *118* (1), 468–475. <https://doi.org/10.1021/jp410086b>.
- (147) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; McGraw-Hill, 1989.
- (148) Scalmani, G.; Frisch, M. J. Continuous Surface Charge Polarizable Continuum Models of Solvation. I. General Formalism. *J Chem Phys* **2010**, *132* (11). <https://doi.org/10.1063/1.3359469>.
- (149) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999–3093. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>.
- (150) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of AB Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects. *Chem Phys* **1981**, *55* (1), 117–129. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2).
- (151) Schlegel, H. B. Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures. *J Comput Chem* **1982**, *3* (2), 214–218. <https://doi.org/10.1002/9780470142936.ch4>.
- (152) Petit, L.; Maldivi, P.; Adamo, C. Predictions of Optical Excitations in Transition-Metal Complexes with Time Dependent-Density Functional Theory: Influence of Basis Sets. *J Chem Theory Comput* **2005**, *1* (5), 953–962. <https://doi.org/10.1021/ct0500500>.
- (153) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. An Efficient Implementation of Time-Dependent Density-Functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules. *Journal of Chemical Physics* **1998**, *109* (19), 8218–8224. <https://doi.org/10.1063/1.477483>.
- (154) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys Rev B* **1993**, *47* (1), 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- (155) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput Mater Sci* **1996**, *6* (1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- (156) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys Rev B* **1996**, *54* (16), 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- (157) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys Rev B* **1994**, *50* (24), 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.

- (158) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* **1996**, 77 (18), 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (159) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J Comput Chem* **2006**, 27 (15), 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/JCC.20495>.
- (160) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Phys Rev B* **1998**, 57 (3), 1505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- (161) German, E.; Faccio, R.; Mombrú, A. W. Comparison of Standard DFT and Hubbard-DFT Methods in Structural and Electronic Properties of TiO₂ Polymorphs and H-Titanate Ultrathin Sheets for DSSC Application. *Appl Surf Sci* **2018**, 428, 118–123. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.09.141>.
- (162) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys Rev B* **1976**, 13 (12), 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- (163) Lang, N. D.; Kohn, W. Theory of Metal Surfaces: Work Function. *Phys Rev B* **1971**, 3 (4), 1215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1215>.
- (164) Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J. Cis-Trans Isomerism in (Trpy)(PPh₃)RuCl₂. Comparisons between the Chemical and Physical Properties of a Cis-Trans Isomeric Pair. **1980**, 19 (5), 1404–1407. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic50207a066>.
- (165) Liu, K. Y.; Hsu, C. L.; Chang, S. H.; Chen, J. G.; Ho, K. C.; Lin, K. F. Synthesis and Characterization of Cross-Linkable Ruthenium Complex Dye and Its Application on Dye-Sensitized Solar Cells. *J Polym Sci A Polym Chem* **2010**, 48 (2), 366–372. <https://doi.org/10.1002/pola.23793>.
- (166) Adcock, P. A.; Keene, F. R.; Smythe, R. S.; Snow, M. R. Oxidation of Isopropylamine and Related Amines Coordinated to Ruthenium. Formation of Monodentate Imine and Alkylideneamido Complexes of Ruthenium. *Inorg Chem* **1984**, 23 (15), 2336–2343. <https://doi.org/10.1021/ic00183a024>.
- (167) Rasmussen, S. C.; Ronco, S. E.; Mlsna, D. A.; Billadeau, M. A.; Pennington, W. T.; Kolis, J. W.; Petersen, J. D. Ground- and Excited-State Properties of Ruthenium(II) Complexes Containing Tridentate Azine Ligands, Ru(Tpy)(Bpy)L₂⁺, Where L Is a Polymerizable Acetylene. *Inorg Chem* **1995**, 34 (4), 821–829. <https://doi.org/10.1021/ic00108a013>.
- (168) Nielsen, A.; McKenzie, C. J.; Bond, A. D. (2,2'-Bipyridine-4,4'-Dicarboxylic Acid-κ 2N,N')Chlorido(2, 2':6',2'-Terpyridyl-κ 3N,N',N'')Ruthenium(II) Perchlorate Ethanol

- Monosolvate Monohydrate. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **2012**, 68 (1). <https://doi.org/10.1107/S1600536811054195>.
- (169) Gentil, L. A.; Navaza, A.; Olabe, J. A.; Rigotti, G. E. The Crystal and Molecular Structure of Sodium Hexacyanoosmate(II) Decahydrate and Related Hexacyanometalate Complexes. *Inorganica Chim Acta* **1991**, 179 (1), 89–96. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85378-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85378-5).
- (170) Vahrenkamp, H.; Geiß, A.; Richardson, G. N. Cyanide-Bridged Oligonuclear Complexes: Features and Attractions. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1997**, No. 20, 3643–3651. <https://doi.org/10.1039/a703504g>.
- (171) Rossi, M. B.; Alborés, P.; Baraldo, L. M. Exploring the Properties of Mixed Valence Cyanide Bridged Dinuclear Complexes: Solvent Stabilization of Electronic Isomers. *Inorganica Chim Acta* **2011**, 374 (1), 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.03.032>.
- (172) Gutterman, D. F.; Gray, H. B. Electronic Structure of Isothiocyanatopentacyanoferrate(III) and Related Complexes. *Inorg Chem* **1972**, 11 (8), 1727–1733. <https://doi.org/10.1021/ic50114a001>.
- (173) Shepherd, R. E.; Proctor, A.; Henderson, W. W.; Myser, T. K. Assessment of the Pi-Acceptor Capability of Selected Ligands Based on the Photoelectron Spectra of Ruthenium Ammine Complexes. **1987**, No. 2, 2440–2444.
- (174) Cano, A.; Avila, Y.; Avila, M.; Reguera, E. Structural Information Contained in the XPS Spectra of Nd10 Metal Cyanides. *J Solid State Chem* **2019**, 276, 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.021>.
- (175) Chourasia, A. R. Core Level XPS Spectra of Silicon Dioxide Using Zirconium and Magnesium Radiations. *Surface Science Spectra* **2006**, 13, 48–57. <https://doi.org/10.1116/11.20060603>.
- (176) Lee, K. E.; Gomez, M. A.; Regier, T.; Hu, Y.; Demopoulos, G. P. Further Understanding of the Electronic Interactions between N719 Sensitizer and Anatase TiO₂ Films: A Combined X-Ray Absorption and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 5692–5707. <https://doi.org/10.1021/jp109869z>.
- (177) Lebert, B. W.; Kim, S.; Bisogni, V.; Jarrige, I.; Barbour, A. M.; Kim, Y.-J. Resonant Inelastic X-Ray Scattering Study of Alpha-RuCl₃: A Progress Report. *J. Phys.: Condens. Matter* **2020**, 32 (14). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab5595>.
- (178) Sondaz, E.; Gourdon, A.; Launay, J. P.; Bonvoisin, J. (Bipyridine)(Terpyridine)(4-Iodophenylcyanamide)Ruthenium(II) Complex: Crystallography, Electronic Absorption

- Spectroscopy, Cyclic Voltammetry and EPR Measurements. *Inorganica Chim Acta* **2001**, 316 (1–2), 79–88. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00382-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00382-6).
- (179) Maestri, M.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Constable, E. C.; Thompson, A. M. W. C. Complexes of the Ruthenium(II)-2,2':6',2''-Terpyridine Family. Effect of Electron-Accepting and -Donating Substituents on the Photophysical and Electrochemical Properties. *Inorg Chem* **1995**, 34 (10), 2759–2767. <https://doi.org/10.1021/ic00114a039>.
- (180) Renz, M.; Kaupp, M. Predicting the Localized/Delocalized Character of Mixed-Valence Diquinone Radical Anions. Toward the Right Answer for the Right Reason. *Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 116 (43), 10629–10637. <https://doi.org/10.1021/jp308294r>.
- (181) Domínguez, S. E.; Juárez, M. V.; Pieslinger, G. E.; Baraldo, L. M. A Strongly Coupled Biruthenium Complex as Catalyst for the Water Oxidation Reaction. *Eur J Inorg Chem* **2022**, 2022 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100843>.
- (182) Lever, A. B. P. Electrochemical Parametrization of Metal Complex Redox Potentials, Using the Ruthenium(III)/Ruthenium(II) Couple to Generate a Ligand Electrochemical Series. *Inorg Chem* **1990**, 29 (6), 1271–1285. <https://doi.org/10.1021/ic00331a030>.
- (183) Bork, M. A.; Vibbert, H. B.; Stewart, D. J.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R. Varying Substituents and Solvents to Maximize the Luminescence from [Ru(Trpy)(Bpy)CN]⁺ Derivatives. *Inorg Chem* **2013**, 52 (21), 12553–12560. <https://doi.org/10.1021/ic4016367>.
- (184) O'Regan, B.; Moser, J.; Anderson, M.; Grätzel, M. Vectorial Electron Injection into Transparent Semiconductor Membranes and Electric Field Effects on the Dynamics of Light-Induced Charge Separation. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94 (24), 8720–8726. <https://doi.org/10.1021/j100387a017>.
- (185) Heimer, T. A.; D'Arcangelis, S. T.; Farzad, F.; Stipkala, J. M.; Meyer, G. J. An Acetylacetonate-Based Semiconductor–Sensitizer Linkage. *Inorg Chem* **1996**, 35 (18), 5319–5324. <https://doi.org/10.1021/ic960419j>.
- (186) Loague, Q.; Keller, N. D.; Müller, A. V.; Aramburu-Trošelj, B. M.; Bangle, R. E.; Schneider, J.; Sampaio, R. N.; Polo, A. S.; Meyer, G. J. Impact of Molecular Orientation on Lateral and Interfacial Electron Transfer at Oxide Interfaces. *ACS Appl Mater Interfaces* **2023**, 15 (28), 34249–34262. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c05483>.
- (187) Balajka, J.; Hines, M. A.; DeBenedetti, W. J. I.; Komora, M.; Pavelec, J.; Schmid, M.; Diebold, U. High-Affinity Adsorption Leads to Molecularly Ordered Interfaces on TiO₂ in Air and Solution. *Science* (1979) **2018**, 361 (6404), 786–789. <https://doi.org/10.1126/science.aat6752>.

- (188) Wagstaffe, M.; Thomas, A. G.; Jackman, M. J.; Torres-Molina, M.; Syres, K. L.; Handrup, K. An Experimental Investigation of the Adsorption of a Phosphonic Acid on the Anatase TiO₂(101) Surface. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (3), 1693–1700. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11258>.
- (189) Rensmo, H.; Westermark, K.; Södergren, S.; Kohle, O.; Persson, P.; Lunell, S.; Siegbahn, H. XPS Studies of Ru-Polypyridine Complexes for Solar Cell Applications. *J Chem Phys* **1999**, *111* (6), 2744–2750. <https://doi.org/10.1063/1.479551>.
- (190) Wendt, S.; Sprunger, P. T.; Lira, E.; Madsen, G. K. H.; Li, Z.; Hansen, J.; Matthiesen, J.; Blekinge-Rasmussen, A.; Lægsgaard, E.; Hammer, B.; Besenbacher, F. The Role of Interstitial Sites in the Ti3d Defect State in the Band Gap of Titania. *Science (1979)* **2008**, *320* (5884), 1755–1759. <https://doi.org/10.1126/science.1159846>.
- (191) Whitten, J. E. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: Practical Aspects and Best Practices. *Applied Surface Science Advances* **2023**, *13*, 100384. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100384>.
- (192) Ardo, S.; Meyer, G. J. Photodriven Heterogeneous Charge Transfer with Transition-Metal Compounds Anchored to TiO₂ Semiconductor Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 115–164. <https://doi.org/10.1039/B804321N>.
- (193) Chiorboli, C.; Indelli, M. T.; Scandola, F. Photoinduced Electron/Energy Transfer Across Molecular Bridges in Binuclear Metal Complexes. In *Topics in Current Chemistry*; 2005; Vol. 257, pp 63–102. <https://doi.org/10.1007/b136067>.
- (194) Kobayashi, A.; Takizawa, S. ya; Hirahara, M. Photofunctional Molecular Assembly for Artificial Photosynthesis: Beyond a Simple Dye Sensitization Strategy. *Coord Chem Rev* **2022**, *467*. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214624>.
- (195) Wang, D.; Xu, Z.; Sheridan, M. V.; Concepcion, J. J.; Li, F.; Lian, T.; Meyer, T. J. Photodriven Water Oxidation Initiated by a Surface Bound Chromophore-Donor-Catalyst Assembly. *Chem Sci* **2021**, *12* (43), 14441–14450. <https://doi.org/10.1039/d1sc03896f>.
- (196) Schiffmann, F.; Vandevondele, J.; Hutter, J.; Wirz, R.; Urakawa, A.; Baiker, A. Protonation-Dependent Binding of Ruthenium Bipyridyl Complexes to the Anatase(101) Surface. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (18), 8398–8404. <https://doi.org/10.1021/jp100268r>.
- (197) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. First-Principles Modeling of the Adsorption Geometry and Electronic Structure of Ru(II) Dyes on

- Extended TiO₂ Substrates for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (13), 6054–6061. <https://doi.org/10.1021/jp911663k>.
- (198) Varughese, B.; Chellamma, S.; Lieberman, M. XPS Study of Self-Assembly of Ruthenium Dimers [((Acac)₂Ru)₂bptz]_{0,+} on Hydrophobic and Hydrophilic SAMs. *Langmuir* **2002**, *18* (21), 7964–7970. <https://doi.org/10.1021/la020289t>.
- (199) Kaim, W.; Fiedler, J. Spectroelectrochemistry: The Best of Two Worlds. *Chem Soc Rev* **2009**, *38* (12), 3373–3382. <https://doi.org/10.1039/b504286k>.
- (200) Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S. Synthetic and Structural Studies on Trans-Tetrapyridine Complexes of Ruthenium(II). *Inorg Chem* **1995**, *34* (3), 593–602. <https://doi.org/10.1021/ic00107a011>.
- (201) Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S. Cyano-Bridged Complexes of Trans-Tetrakis(Pyridine)Ruthenium(II). *Inorg Chem* **1995**, *34* (14), 3600–3609. <https://doi.org/10.1021/ic00118a006>.
- (202) Bangle, R. E.; Schneider, J.; Conroy, D. T.; Aramburu-Trošelj, B. M.; Meyer, G. J. Kinetic Evidence That the Solvent Barrier for Electron Transfer Is Absent in the Electric Double Layer. *J Am Chem Soc* **2020**, *142* (35), 14940–14946. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05226>.
- (203) Kelly, C. A.; Meyer, G. J. Excited State Processes at Sensitized Nanocrystalline Thin Film Semiconductor Interfaces. *Coord Chem Rev* **2001**, *211* (1), 295–315. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00285-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00285-X).
- (204) Aramburu-Trošelj, B. M.; Bangle, R. E.; Meyer, G. J. Solvent Influence on Non-Adiabatic Interfacial Electron Transfer at Conductive Oxide Electrolyte Interfaces. *Journal of Chemical Physics* **2020**, *153* (13). <https://doi.org/10.1063/5.0023766>.
- (205) Aramburu-Trošelj, B. M.; Oviedo, P. S.; Pieslinger, G. E.; Hodak, J. H.; Baraldo, L. M.; Guldi, D. M.; Cadranet, A. A Hole Delocalization Strategy: Photoinduced Mixed-Valence MLCT States Featuring Extended Lifetimes. *Inorg Chem* **2019**, *58* (16), 10898–10904. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01254>.
- (206) Persson, F.; Stashans, A.; Bergström, R.; Lunell, S. Periodic INDO Calculations of Organic Adsorbates on a TiO₂ Surface. *Int J Quantum Chem* **1998**, *70* (4–5), 1037–1043. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)70:4/5%3C1055::AID-QUA53%3E3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)70:4/5%3C1055::AID-QUA53%3E3.0.CO;2-0).

- (207) Knoll, J. D.; Turro, C. Control and Utilization of Ruthenium and Rhodium Metal Complex Excited States for Photoactivated Cancer Therapy. *Coord Chem Rev* **2015**, 282–283, 110–126. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.05.018>.
- (208) Balzani, V.; Bergamini, G.; Ceroni, P. From the Photochemistry of Coordination Compounds to Light-Powered Nanoscale Devices and Machines. *Coord Chem Rev* **2008**, 252 (23–24), 2456–2469. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.11.009>.
- (209) Domínguez, S. E.; Juárez, M. V.; Pieslinger, G. E.; Baraldo, L. M. A Strongly Coupled Biruthenium Complex as Catalyst for the Water Oxidation Reaction. *Eur J Inorg Chem* **2022**, 2022 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100843>.
- (210) Buijsman, R. C.; van Vuuren, E.; Sterrenburg, J. G. Olefin Metathesis in Ionic Liquids. *Org Lett* **2001**, 3 (23), 3785–3787. <https://doi.org/10.1021/ol016769d>.
- (211) Sémeril, D.; Olivier-Bourbigou, H.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. Alkene Metathesis Catalysis in Ionic Liquids with Ruthenium Allenylidene Salts. *Chemical Communications* **2002**, 2, 146–147. <https://doi.org/10.1039/b110040h>.
- (212) Audic, N.; Clavier, H.; Mauduit, M.; Guillemin, J. C. An Ionic Liquid-Supported Ruthenium Carbene Complex: A Robust and Recyclable Catalyst for Ring-Closing Olefin Metathesis in Ionic Liquids. *J Am Chem Soc* **2003**, 125 (31), 9248–9249. <https://doi.org/10.1021/ja021484x>.
- (213) Yao, Q.; Zhang, Y. Olefin Metathesis in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate Using a Recyclable Ru Catalyst: Remarkable Effect of a Designer Ionic Tag. *Angewandte Chemie - International Edition* **2003**, 42 (29), 3395–3398. <https://doi.org/10.1002/anie.200351222>.
- (214) Cesari, C.; Cingolani, A.; Teti, M.; Messori, A.; Zacchini, S.; Zanotti, V.; Mazzoni, R. Imidazolium Salts of Ruthenium Anionic Cyclopentadienone Complexes: Ion Pair for Bifunctional Catalysis in Ionic Liquids. *Eur J Inorg Chem* **2020**, 2020 (11–12), 1114–1122. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900993>.
- (215) Wasserscheid, P.; Keim, W. Ionic Liquids - New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angewandte Chemie - International Edition* **2000**, 39 (21), 3772–3789. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001103\)39:21%3C3772::AID-ANIE3772%3E3.0.CO;2-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21%3C3772::AID-ANIE3772%3E3.0.CO;2-5).
- (216) Hallett, J. P.; Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chem Rev* **2011**, 111 (5), 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>.

- (217) Riisager, A.; Fehrmann, R.; Flicker, S.; Van Hal, R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P. Very Stable and Highly Regioselective Supported Ionic-Liquid-Phase (SILP) Catalysis: Continuous-Flow Fixed-Bed Hydroformylation of Propene. *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, *44* (5), 815–819. <https://doi.org/10.1002/anie.200461534>.
- (218) Riisager, A.; Fehrmann, R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P. Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis: An Innovative Concept for Homogeneous Catalysis in Continuous Fixed-Bed Reactors. *Eur J Inorg Chem* **2006**, No. 4, 695–706. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500872>.
- (219) Scholz, J.; Hager, V.; Wang, X.; Kohler, F. T. U.; Sternberg, M.; Haumann, M.; Szesni, N.; Meyer, K.; Wasserscheid, P. Ethylene to 2-Butene in a Continuous Gas Phase Reaction Using Silp-Type Cationic Nickel Catalysts. *ChemCatChem* **2014**, *6* (1), 162–169. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300636>.
- (220) Schwarz, C. H.; Agapova, A.; Junge, H.; Haumann, M. Immobilization of a Selective Ru-Pincer Complex for Low Temperature Methanol Reforming—Material and Process Improvements. *Catal Today* **2020**, *342*, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.005>.
- (221) Wolf, P.; Wick, C. R.; Mehler, J.; Blaumeiser, D.; Schötz, S.; Bauer, T.; Libuda, J.; Smith, D.; Smith, A. S.; Haumann, M. Improving the Performance of Supported Ionic Liquid Phase Catalysts for the Ultra-Low-Temperature Water Gas Shift Reaction Using Organic Salt Additives. *ACS Catal* **2022**, *12* (9), 5661–5672. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c05979>.
- (222) Piccirilli, L.; Rabell, B.; Padilla, R.; Riisager, A.; Das, S.; Nielsen, M. Versatile CO₂ Hydrogenation-Dehydrogenation Catalysis with a Ru-PNP/Ionic Liquid System. *J Am Chem Soc* **2023**, *145* (10), 5655–5663. https://doi.org/10.1021/JACS.2C10399/SUPPL_FILE/JA2C10399_SI_001.PDF.
- (223) Kern, S.; Van Eldik, R. Mechanistic Insight from Activation Parameters for the Reaction of a Ruthenium Hydride Complex with CO₂ in Conventional Solvents and an Ionic Liquid. *Inorg Chem* **2012**, *51* (13), 7340–7345. <https://doi.org/10.1021/ic300718v>.
- (224) Xia, S. P.; Ding, G. R.; Zhang, R.; Han, L. J.; Xu, B. H.; Zhang, S. J. Ruthenium Complex Immobilized on Supported Ionic-Liquid-Phase (SILP) for Alkoxycarbonylation of Olefins with CO₂. *Green Chemistry* **2021**, *23* (8), 3073–3080. <https://doi.org/10.1039/d0gc04386a>.

- (225) Haumann, M.; Jakuttis, M.; Franke, R.; Schönweiz, A.; Wasserscheid, P. Continuous Gas-Phase Hydroformylation of a Highly Diluted Technical C4 Feed Using Supported Ionic Liquid Phase Catalysts. *ChemCatChem* **2011**, *3* (11), 1822–1827. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100117>.
- (226) Werner, S.; Szesni, N.; Fischer, R. W.; Haumann, M.; Wasserscheid, P. Homogeneous Ruthenium-Based Water-Gas Shift Catalysts via Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Technology at Low Temperature and Ambient Pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (46), 10817–10819. <https://doi.org/10.1039/b912688k>.
- (227) Hintermair, U.; Franciò, G.; Leitner, W. A Fully Integrated Continuous-Flow System for Asymmetric Catalysis: Enantioselective Hydrogenation with Supported Ionic Liquid Phase Catalysts Using Supercritical CO₂ as the Mobile Phase. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19* (14), 4538–4547. <https://doi.org/10.1002/chem.201204159>.
- (228) Steinrück, H. P.; Libuda, J.; Wasserscheid, P.; Cremer, T.; Kolbeck, C.; Laurin, M.; Maier, F.; Sobota, M.; Schulz, P. S.; Stark, M. Surface Science and Model Catalysis with Ionic Liquid-Modified Materials. *Advanced Materials* **2011**, *23* (22–23), 2571–2587. <https://doi.org/10.1002/adma.201100211>.
- (229) Kolbeck, C.; Paape, N.; Cremer, T.; Schulz, P. S.; Maier, F.; Steinrück, H. P.; Wasserscheid, P. Ligand Effects on the Surface Composition of Rh-Containing Ionic Liquid Solutions Used in Hydroformylation Catalysis. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16* (40), 12083–12087. <https://doi.org/10.1002/chem.201000903>.
- (230) Smoll, E. J.; Chen, X.; Hall, L. M.; D'andrea, L.; Slattery, J. M.; Minton, T. K. Probing a Ruthenium Coordination Complex at the Ionic Liquid-Vacuum Interface with Reactive-Atom Scattering, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (1), 382–397. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07662>.
- (231) Maier, F.; Gottfried, J. M.; Rossa, J.; Gerhard, D.; Schulz, P. S.; Schwieger, W.; Wasserscheid, P.; Steinrück, H. P. Surface Enrichment and Depletion Effects of Ions Dissolved in an Ionic Liquid: An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45* (46), 7778–7780. <https://doi.org/10.1002/anie.200602756>.
- (232) Kolbeck, C.; Taccardi, N.; Paape, N.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Steinrück, H. P.; Maier, F. Redox Chemistry, Solubility, and Surface Distribution of Pt(II) and Pt(IV) Complexes Dissolved in Ionic Liquids. *J Mol Liq* **2014**, *192*, 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.07.007>.

- (233) Hemmeter, D.; Kremitzl, D.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Maier, F.; Steinrück, H. P. The Buoy Effect: Surface Enrichment of a Pt Complex in IL Solution by Ligand Design. *Chemistry - A European Journal* **2023**, 29 (3). <https://doi.org/10.1002/chem.202203325>.
- (234) Hemmeter, D.; Paap, U.; Wellnhofer, N.; Gezmis, A.; Kremitzl, D.; Wasserscheid, P.; Steinrück, H. P.; Maier, F. Understanding the Buoy Effect of Surface-Enriched Pt Complexes in Ionic Liquids: A Combined ARXPS and Pendant Drop Study. *ChemPhysChem* **2023**, 24 (24), 1–12. <https://doi.org/10.1002/cphc.202300612>.
- (235) Hemmeter, D.; Paap, U.; Maier, F.; Steinrück, H. Structure and Surface Behavior of Rh Complexes in Ionic Liquids Studied Using Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Catalysts* **2023**, 13 (5). <https://doi.org/10.3390/catal13050871>.
- (236) Hemmeter, D.; Paap, U.; Taccardi, N.; Mehler, J.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Maier, F.; Steinrück, H. P. Formation and Surface Behavior of Pt and Pd Complexes with Ligand Systems Derived from Nitrile-Functionalized Ionic Liquids Studied by XPS. *ChemPhysChem* **2023**, 24 (2). <https://doi.org/10.1002/CPHC.202200391>.
- (237) Men, S.; Lovelock, K. R. J.; Licence, P. Directly Probing the Effect of the Solvent on a Catalyst Electronic Environment Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *RSC Adv* **2015**, 5 (45), 35958–35965. <https://doi.org/10.1039/c5ra04662a>.
- (238) Chiarotto, I.; Mattiello, L.; Pandolfi, F.; Rocco, D.; Feroci, M. NHC in Imidazolium Acetate Ionic Liquids: Actual or Potential Presence? *Front Chem* **2018**, 6 (AUG), 1–7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00355>.
- (239) Chiarotto, I.; Feroci, M.; Forte, G.; Orsini, M.; Inesi, A. Proton-Exchange Equilibrium between Bases and [BMIm][BF₄]: An Electrochemical Procedure to Evaluate the Presence of Carbenes for Synthetic Applications. *ChemElectroChem* **2014**, 1 (9), 1525–1530. <https://doi.org/10.1002/celc.201402134>.
- (240) Hollóczki, O.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Németh, B.; Veszprémi, T.; Nyulász, L. Carbenes in Ionic Liquids. *New Journal of Chemistry* **2010**, 34 (12), 3004–3009. <https://doi.org/10.1039/c0nj00380h>.
- (241) Daud, N. M. A. N.; Bakis, E.; Hallett, J. P.; Weber, C. C.; Welton, T. Evidence for the Spontaneous Formation of N-Heterocyclic Carbenes in Imidazolium Based Ionic Liquids. *Chemical Communications* **2017**, 53 (81), 11154–11156. <https://doi.org/10.1039/c7cc06112a>.
- (242) Álvarez-Rodríguez, L.; Cabeza, J. A.; García-Álvarez, P.; Pérez-Carreño, E. Ruthenium Carbene Complexes Analogous to Grubbs-I Catalysts Featuring Germylenes as Ancillary

- Ligands. *Organometallics* **2018**, 37 (20), 3399–3406. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00905>.
- (243) Shuang Men; Jing Jiang. Probing the Formation of the NHC-Palladium Species in Ionic Liquids by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2018**, 92 (8), 1627–1630. <https://doi.org/10.1134/S0036024418080265>.
- (244) Heller, B. S. J.; Lexow, M.; Greco, F.; Shin, S.; Partl, G.; Maier, F.; Steinrück, H. P. Temperature-Dependent Surface Enrichment Effects in Binary Mixtures of Fluorinated and Non-Fluorinated Ionic Liquids. *Chemistry - A European Journal* **2020**, 26 (5), 1117–1126. <https://doi.org/10.1002/chem.201904438>.
- (245) Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H. Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. *Surface and Interface Analysis* **1981**, 3 (5), 211–225. <https://doi.org/10.1002/sia.740030506>.
- (246) Gottfried, J. M.; Maier, F.; Rossa, J.; Gerhard, D.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Steinrück, H. P. Surface Studies on the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2006**, 220 (10–11), 1439–1453. <https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.10.1439>.
- (247) Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J. Cis-Trans Isomerism in (Trpy)(PPh₃)RuCl₂. Comparisons between the Chemical and Physical Properties of a Cis-Trans Isomeric Pair. **1980**, 19 (5), 1404–1407. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic50207a066>.
- (248) Liu, K. Y.; Hsu, C. L.; Chang, S. H.; Chen, J. G.; Ho, K. C.; Lin, K. F. Synthesis and Characterization of Cross-Linkable Ruthenium Complex Dye and Its Application on Dye-Sensitized Solar Cells. *J Polym Sci A Polym Chem* **2010**, 48 (2), 366–372. <https://doi.org/10.1002/pola.23793>.
- (249) Takeuchi, K. J.; Thompson, M. S.; Pipes, D. W.; Meyer, T. J. Redox and Spectral Properties of Monooxo Polypyridyl Complexes of Ruthenium and Osmium in Aqueous Media. *Inorg Chem* **1984**, 23 (13), 1845–1851. <https://doi.org/10.1021/ic00181a014>.
- (250) Aydogan Gokturk, P.; Salzner, U.; Nyulászi, L.; Ulgut, B.; Kocabas, C.; Suzer, S. XPS-Evidence for in-Situ Electrochemically-Generated Carbene Formation. *Electrochim Acta* **2017**, 234, 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.053>.

- (251) Zhang, Y.; Khalifa, Y.; Maginn, E. J.; Newberg, J. T. Anion Enhancement at the Liquid-Vacuum Interface of an Ionic Liquid Mixture. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (48), 27392–27401. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07995>.
- (252) Shepherd, R. E.; Proctor, A.; Henderson, W. W.; Myser, T. K. Assessment of the π -Acceptor Capability of Selected Ligands Based on the Photoelectron Spectra of Ruthenium Ammine Complexes. *Inorg Chem* **1987**, *26* (15), 2440–2444. <https://doi.org/10.1021/ic00262a021>.
- (253) Men, S.; Jiang, J. X-Ray Photoelectron Spectroscopy as a Probe of the Interaction between Rhodium Acetate and Ionic Liquids. *Chem Phys Lett* **2016**, *646*, 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.01.020>.
- (254) Shuang Men; Yujuan Jin. Rhodium Catalyst–Ionic Liquids Interaction by X-Ray Photoelectron Spectroscopy Data. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *92* (12), 2472–2475. <https://doi.org/10.1134/S0036024418120361>.
- (255) Nielsen, A.; McKenzie, C. J.; Bond, A. D. (2,2'-Bipyridine-4,4'-Dicarboxylic Acid- κ 2N,N')Chlorido(2, 2':6',2'-Terpyridyl- κ 3N,N',N'')Ruthenium(II) Perchlorate Ethanol Monosolvate Monohydrate. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **2012**, *68* (1). <https://doi.org/10.1107/S1600536811054195>.
- (256) Kolbeck, C.; Killian, M.; Maier, F.; Paape, N.; Wasserscheid, P.; Steinrück, H. P. Surface Characterization of Functionalized Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9500–9507. <https://doi.org/10.1021/la801261h>.
- (257) Lovelock, K. R. J. Influence of the Ionic Liquid/Gas Surface on Ionic Liquid Chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (15), 5071–5089. <https://doi.org/10.1039/c2cp23851a>.
- (258) Maier, F.; Cremer, T.; Kolbeck, C.; Lovelock, K. R. J.; Paape, N.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Steinrück, H. P. Insights into the Surface Composition and Enrichment Effects of Ionic Liquids and Ionic Liquid Mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (8), 1905–1915. <https://doi.org/10.1039/B920804F>.
- (259) Duwez, A. S. Exploiting Electron Spectroscopies to Probe the Structure and Organization of Self-Assembled Monolayers: A Review. *J Electron Spectros Relat Phenomena* **2004**, *134* (2–3), 97–138. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2003.10.005>.
- (260) Anderson, J. L.; Pino, V.; Hagberg, E. C.; Sheares, V. V.; Armstrong, D. W. Surfactant Solvation Effects and Micelle Formation in Ionic Liquids. *Chemical Communications* **2003**, *3* (19), 2444–2445. <https://doi.org/10.1039/b307516h>.

- (261) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Solvent Nanostructure, the Solvophobic Effect and Amphiphile Self-Assembly in Ionic Liquids. *Chem Soc Rev* **2013**, 42 (3), 1096–1120. <https://doi.org/10.1039/c2cs35339c>.
- (262) Brendel, S.; Fetter, É.; Staude, C.; Vierke, L.; Biegel-Engler, A. Short-Chain Perfluoroalkyl Acids: Environmental Concerns and a Regulatory Strategy under REACH. *Environ Sci Eur* **2018**, 30 (1). <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0134-4>.
- (263) Griffiths, P. C.; Fallis, I. A.; Chuenpratoom, T.; Watanesk, R. Metallosurfactants: Interfaces and Micelles. *Adv Colloid Interface Sci* **2006**, 122 (1–3), 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.010>.
- (264) Bowers, J.; Amos, K. E.; Bruce, D. W.; Heenan, R. K. Surface and Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ru(II) Metallosurfactants: 4. Effect of Chain Number and Orientation on the Aggregation of [Ru(Bipy)₂(Bipy')]₂Cl₂ Complexes. *Langmuir* **2005**, 21 (13), 5696–5706. <https://doi.org/10.1021/la050241q>.
- (265) Bowers, J.; Amos, K. E.; Bruce, D. W.; Heenan, R. K. Surface and Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ru(II) Metallosurfactants: 3. Effect of Chain Number and Orientation on the Structure of Adsorbed Films of [Ru(Bipy)₂(Bipy')]₂Cl₂ Complexes. *Langmuir* **2005**, 21 (13), 1346–1353. <https://doi.org/10.1021/la050241q>.
- (266) Bowers, J.; Danks, M. J.; Bruce, D. W.; Heenan, R. K. Surface and Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ru(II) Metallosurfactants: 2. Adsorbed Films of [Ru(Bipy)₂(Bipy')]₂[Cl]₂ Complexes. *Langmuir* **2003**, 19 (2), 299–305. <https://doi.org/10.1021/la025967q>.
- (267) Bowers, J.; Danks, M. J.; Bruce, D. W.; Heenan, R. K. Surface and Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ru(II) Metallosurfactants: 1. Micellization of [Ru(Bipy)₂(Bipy')]₂[Cl]₂ Complexes. *Langmuir* **2003**, 19 (2), 292–298. <https://doi.org/10.1021/la025967q>.
- (268) Maerker, G.; Case, F. H. The Synthesis of Some 4,4'-Disubstituted 2,2'-Bipyridines. *J Am Chem Soc* **1958**, 80 (11), 2745–2748. <https://doi.org/10.1021/ja01544a042>.
- (269) Zhou, M.; Robertson, G. P.; Roovers, J. Comparative Study of Ruthenium(II) Tris(Bipyridine) Derivatives for Electrochemiluminescence Application. *Inorg Chem* **2005**, 44 (23), 8317–8325. <https://doi.org/10.1021/ic0510112>.

- (270) Viala, C.; Coudret, C. An Expeditious Route to Cis-Ru(Bpy)₂C12 (Bpy = 2,2'-Bipyridine) Using Carbohydrates as Reducers. *Inorganica Chim Acta* **2006**, 359 (3), 984–989. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.07.019>.
- (271) Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C. H.; Grätzel, M. Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylic Acid)Ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania. *Inorg Chem* **1999**, 38 (26), 6298–6305. <https://doi.org/10.1021/ic990916a>.