

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Sistemas de valencia mixta de estado excitado para la conversión de energía solar

Tesis presentada para optar por el título de Doctora de la Universidad de Buenos Aires, área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Lic. Ivana Elizabeth Ramírez Wierzbicki

Director de tesis: Dr. Alejandro Cadranel

Consejero de estudios: Dr. Ricardo Martín Negri

Lugar de trabajo: Instituto de Química, Física de los Materiales, Medioambiente y Energía (INQUIMAE, CONICET) y Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (DQAyQF, FCEN, UBA)

Fecha de presentación: Marzo de 2025

Sistemas de valencia mixta de estado excitado para la conversión de energía solar

Agradecimientos

A mi director, Cadra. No sé si soy capaz de encontrar palabras que reflejen fielmente lo enormemente agradecida que estoy por cómo me acompañó todos estos años. Realmente intachable en todos los frentes, una calidad de profesional y de persona como pocas veces, sino ninguna, he visto. Supo conjugar el exigirme seriedad y rigurosidad en lo científico con preocuparse por mi bienestar personal y mi formación permanentemente. Ni ser arrollado por un auto (ojalá fuera hipérbole) o convertirse en papá hicieron que dejara de prestar atención a su rol. Siendo de las personas más inteligentes, rápidas y creativas que conozco, no comprendo cómo hizo para armarse de suficiente paciencia para explicarme una y otra vez, y una y otra vez, cada cosa que, a mí, una simple mortal, me costaba entender. Entendió como transmitirme tranquilidad cada vez que no salían los experimentos y se me caía el mundo, e incluso logró contagiarme entusiasmo en los momentos más difíciles. Verdaderamente me sentí muy cuidada en todo el trayecto. Le agradezco por haber confiado en mí, y por haberme dado toda la libertad del mundo para trabajar como mejor me pareciera. Fue para mí un gusto y un honor gigante haber sido su primera tesista. Espero que detrás de mí vengan muchos tesistas más, estoy segura de que va a pasar y de que van a estar tan contentos como yo de haberlo elegido.

A todxs los demás los jefes del T4: Leo, Pablo, Sara, Fabio y Luis, por haberme recibido y darme espacio en el laboratorio. Por preocuparse para que los equipos funcionen. Por haberme bancado los años que fui responsable de compras y no los dejaba en paz. A Leo Slep, además, por su buena predisposición y paciencia al ayudarme a que salieran todos los cálculos. Gracias a Luis por saber sacarme una sonrisa cada vez que me encontró llorando sobre los experimentos fallidos. Y por todas las charlas de música que me incentivaron a escuchar más y más jazz, y por aceptar y valorar todas mis recomendaciones.

A todxs lxs tesistas del T4, por el apoyo y compañerismo para hacer ciencia en condiciones tan adversas. En particular, gracias a Pedro, tipazo excepcional, por tener mi tipo favorito de

generosidad: la de compartir desinteresadamente su conocimiento cada vez que se presentó oportunidad. Aprendí muchísimo de mesada y de DFT con él y creo que no es consciente de ello. Y por todas las risas maliciosas que me mejoraban instantáneamente el humor. Gracias a Cota por su enorme amabilidad y ganas de ayudar en cada oportunidad que se presentó. A Funes por escucharme, por todas las cervezas compartidas, y por hacerme ver que mis conflictos no eran tan graves como yo sentía. A Bruno, con quien di mis primeros pasos al comenzar el trabajo de esta tesis. Por explicarme a la velocidad de la luz, pero sin descuidar los detalles importantes.

A todxs las personas que generosamente me compartieron reactivos, o me ayudaron a conseguirlos, siempre que necesité. Especialmente a Sol Santalla por enseñarme, en verano con 40°C, el infinitamente tedioso proceso de destilar DMF.

A los CPA del INQUIMAE por su trabajo. A Ale y Mariana por responder mis consultas repetitivas y por ayudarme siempre.

A mis compañerxs de docencia, por enseñarme enseñando. Especialmente a Yani, por los últimos cuatrimestres compartidos, por ser tan especial. A Fabio por los elogios salvadores de autoestima. A todxs los docentes que tuve, por ponerle el cuerpo a la educación pública y compartir su conocimiento.

A CONICET, UBA e INQUIMAE por las becas y el espacio de trabajo. A la FCEN, por brindarme educación púbica, gratuita y de la más alta calidad. Una de las mayores virtudes de esta gloriosa nación en la que tuve el privilegio de haber nacido.

A la DAAD por otorgarme la beca que me permitió trabajar en Erlangen, y al grupo de Dirk Guldi por haberme recibido de tan buena manera. A pesar de los accidentes, esta tesis también existe gracias a todos los experimentos que pude hacer allá.

A mi psicólogo, Francisco, que me acompañó todas las semanas desde que empecé este camino. Porque me ayudó a entender y respetar las razones por las que estaba trabajando en este proyecto, contra viento y marea. Por no haberse reído en mi cara cuando, en la primera sesión, le dije que sufría del síndrome del impostor.

A mis amigues, porque me engrandece que lo sean y me llena de orgullo estar en sus vidas.

A Marquitos, porque sin los *amikapuks* (¿qué es la amistad, sino la invención de un lenguaje?) no habría logrado ni la mitad de las síntesis de esta Tesis. A San, porque me hizo cambiar tempranamente a Química al contagiarme su fascinación con las moléculas. A Andre, por ser la mejor compañera de estudio que tuve, y espero seguir teniendo (me obliga). Y por haberme dado el mejor consejo que me dieron, el que más miedo me daba escuchar. Por todos los brunchs de domingo súper temprano a los que llegué religiosamente tarde y casi no me putearon. A lxs miembrxs de lo que supo ser Nino Szvimo, la mejor banda de improvisación drone-punk-jazz-progresivo de la ciudad. Por incentivarme a descargar todo el ruido y energía que ni sabía que albergaba en el cuerpo. Por todos los sábados que pasamos en esa sala en deliciosa decadencia. A Juani, por su iniciativa desbordante e inspiradora, y por su invitación a unirme AESVAPD. Un orgullo. A Gonza, por ser una locomotora de a ratos silenciosa, y por habernos hecho la portada hermosísima y de máxima fineza para el review en *ChemPhysChem*. A Mati, por ser mi gemelo, pero versión gordo king gizzard fierrero del conurbano profundo. Porque atesoro el apoyo mutuo que nos damos. A Luna Fortuna, mi amiga de siempre y para siempre, que al fin tiene un nombre. Por derramar continuamente su sabiduría espiritual y enseñarme que *las mejores cosas suceden con el pecho abierto, es así*. A Gerita, por avisarme cuando hay luna nueva, por reírnos de nuestras desgracias, por acompañarnos a la comisaría y a los recitales, por las pijamadas de tesis. A Elena, por haberme incluido con tantas ganas en sus círculos en Erlangen. Porque hacerme disociar de mi realidad de becaria CONICET viajando en un Audi descapotable a Berlín. A Augusto, por personificar y contagiar la manija de existir y por la música. Por invitarme a

Cracovia y despertarme con el mejor desayuno. Por ser una persona-nodo y mi amistad favorita de cuarentena. Por quien conocí a tantas personas lindas y, en particular, a Guido.

A Guido, por hacerme sentir viva. Con todo lo que implica. Por los viajes, la diversión y el hedonismo permanentes. Por abrirse a la mutación conmigo.

A Igna, porque esta Tesis (ni yo) existirían de no haber contado con su apoyo incondicional. Por todos los años de cariño, cuidado y aprendizaje. Por su nobleza.

A mi familia, porque están siempre. Por respetar mis decisiones estrambóticas de vida. A mi vieja, porque me enseñó el aprecio y el disfrute por el estudio. A mi viejo, porque despertó en mí muy tempranamente la curiosidad por entender las leyes de la naturaleza. A mi hermana, por ser la psiquiatra que siempre se necesitó en la familia. A Helen, por ayudarme mágicamente con la Tesis. A Fermina y Adela, por vivir conmigo y despertarme todas las mañanas. Ojalá sepan lo crucial que fue tenerlas sobre mi escritorio este año de escritura demencial.

A mí, por haber hecho todo lo que pude para cumplir mi viejo deseo de hacer ciencia.

Resumen

En este trabajo se abordó la exploración sistemática de sistemas de valencia mixta de fotoinducida (PI-MV) para la conversión de energía solar. Los sistemas PI-MV son sistemas donor-aceptor que se crean mediante la absorción de luz, y se diferencian de sus análogos de estado fundamental (GS-MV) por la presencia de la contraparte redox (CTC) resultante de la transferencia de cargas. Presentan distancias donor-aceptor fijas, y por lo tanto son buenos modelos para la transferencia electrónica intramolecular en el estado excitado. Cumplen un papel fundamental en esquemas de conversión de energía solar y, de hecho, en la fotosíntesis natural el par especial es un sistema PI-MV. La presente Tesis está dividida en dos partes. En la primera parte, se analizan sistemas PI-MV estructuralmente simétricos, con fragmentos donor-aceptor equivalentes, en los que la CTC es el puente. Se comienza por el estudio del análogo excitado del ion de Creutz y Taube, sistema MV prototípico, que permite establecer una referencia. Se propone la deslocalización electrónica en sistemas PI-MV como estrategia para la extensión de sus tiempos de vida. A continuación, se prueba la aplicabilidad general de esta estrategia en el estudio de análogos tetrapiridínicos, y se analiza la influencia de la geometría de la esfera de coordinación en la distribución de densidad de carga. Se prosigue con la exploración de sistemas en los que el puente entre el donor y el aceptor es en sí mismo un sistema de valencia mixta, y por ende constituyen dos sistemas PI-MV en un único estado electrónico. Luego, se analiza un sistema en el que el puente sufre un cambio conformacional al experimentar su reducción, que impacta en las interacciones PI-MV. Para la segunda parte, se seleccionaron sistemas asimétricos: los fragmentos donor-aceptor son distintos, y la CTC se halla unida a uno de los centros metálicos, afectándolo selectivamente. Se muestra que la influencia asimétrica de la CTC puede derivar en la inversión de los roles donor-aceptor en los sistemas PI-MV relativo a sus análogos GS-MV. En los capítulos siguientes se proponen tres estrategias para la modulación de la distribución de la densidad de carga, a través del empleo de (i) distintos centros metálicos, (ii) interacciones de primera esfera, e (iii) interacciones de segunda esfera. Finalmente, se provee un mapeo de las distintas “regiones” para la transferencia electrónica fotoinducida en sistemas asimétricos en función de los potenciales de reducción de los fragmentos donor-aceptor involucrados.

Excited-state mixed-valence systems for solar energy conversion

Abstract

In this work, a systematic exploration of photoinduced mixed-valence (PI-MV) systems for solar energy conversion was addressed. PI-MV systems are donor-acceptor systems that are created by light absorption and differ from their ground-state analogues (GS-MV) by the presence of the charge-transfer counterpart (CTC). They exhibit fixed donor-acceptor distances and are therefore good models for intramolecular electron transfer in the excited state. They play a key role in solar energy conversion schemes and, for example, the special pair in natural photosynthesis is a PI-MV system.

The present Thesis is divided into two parts. In the first one, PI-MV systems with equivalent donor-acceptor fragments in which the CTC is the bridge, symmetrically located, are analyzed. We begin with the study of the excited analog of the Creutz and Taube ion, a prototypical MV system, which allowed us to establish a reference for the study of this type of systems. Electronic delocalization in PI-MV systems is proposed as a strategy for the extension of their lifetimes. The general applicability of this strategy is then tested in the study of tetrapyridine analogues of the Creutz and Taube ion, and the influence of the coordination sphere geometry on the charge density distribution is analyzed. The exploration is continued by the study of systems in which the bridge is itself a MV system. Finally, a system in which the bridge undergoes a conformational change upon reduction that impacts PI-MV interactions is analyzed. For the second part, asymmetric systems were selected: the donor-acceptor fragments are different, and the redox counterpart is bound to one of the metal centers, affecting it selectively. It is shown that the asymmetric influence of CTC can lead to the inversion of donor-acceptor roles in PI-MV systems relative to their GS-MV analogues. In the following chapters, three strategies for the modulation of the charge density distribution are proposed, through the use of (i) different metal centers, (ii) first-sphere interactions, and (iii) second-sphere interactions. Finally, a map of

photoinduced charge-transfer regions in asymmetric systems is provided as a function of the reduction potentials of the donor-acceptor fragments involved.

Y… y no olvidar que la estructura del átomo no es percibida aunque se sepa que existe. Sé de muchas cosas que no vi. Y ustedes también. No se puede dar una prueba de la existencia de lo que es más verdadero. La cosa es creer. Creer llorando.

CLARICE LISPECTOR

La hora de la estrella

Índice general

Agradecimientos IV

Resumen VIII

Abstract IX

Índice general 1

Abreviaturas utilizadas 1

Introducción 3

I.1 Contexto y motivación 3

I.1.1 Cambio climático y crisis energética 3

I.1.2 Fotosíntesis natural y artificial 4

I.2 Fotoquímica de complejos de metales de transición 7

I.2.1 Estructura y transiciones electrónicas en complejos octaédricos 7

I.2.2 Decaimiento de estados excitados 8

I.2.3 Factores que afectan la dinámica de estados excitados 10

I.3 Transferencia electrónica 12

I.3.1 Teoría de Marcus 12

I.3.2 Teoría de Marcus-Hush 15

I.3.3 Mecanismos de transferencia electrónica: el rol del puente 17

I.4 Sistemas de valencia mixta 20

I.4.1 Clasificación de Robin y Day 21

I.4.2. Sistemas de valencia mixta de estado excitado 25

I.4.3 Sistemas PI-MV en la fotosíntesis natural 27

I.4.4 Sistemas de valencia mixta fotoinducida (PI-MV) 28

I.5 Espectroscopía de absorción de transiente 30

I.5.1 Arreglo experimental 31

I.5.2 Procesos que originan la señal 33
I.5.3 Estructura de los datos 34
I.5.4 Análisis de datos mediante el software GloTarAn 36
I.6 Aproximación a la espectroscopía de estado excitado mediante espectroelectroquímica 39
I.7 Objetivos generales y estructura de esta tesis 41

Materiales y métodos 45

M&M.1 Síntesis, pureza y estructura 45
M&M.2 Electroquímica 45
M&M.3 Espectroscopía IR de estado estacionario 46
M&M.4 Espectroscopía de absorción de estado estacionario 46
M&M.5 Espectroelectroquímica 46
M&M.6 Espectroscopía de emisión 47
M&M.7 Espectroscopía de absorción de transiente 47
M&M.8 Actinometría de absorción de transiente 50
M&M.9 Cálculos teóricos 50

Parte I: Sistemas PI-MV estructuralmente simétricos 52

Capítulo 1 54

1.1 Introducción 54
1.2 Resultados 55
1.2.1 Estado fundamental 55
1.2.2 Estado excitado 60
1.3 Discusión 68
1.4 Conclusiones 72

Capítulo 2 74

2.1 Introducción 74
2.2 Resultados 76
2.2.1 Estado fundamental 76
2.2.2 Estado excitado 89
2.3 Discusión 103
2.4 Conclusiones 107
2.5 Apéndice 108

Capítulo 3 111
3.1 Introducción 111
3.2 Resultados 113
3.2.1 Síntesis 113
3.2.2 Estado fundamental 115
3.2.3 Estado excitado 145
3.3 Discusión 167
3.4 Conclusiones 173
3.5 Apéndice 175

Capítulo 4 180
4.1 Introducción 180
4.2 Resultados 182
4.2.1 Síntesis 182
4.2.2 Estado fundamental 185
4.2.3 Estado excitado 230
4.3 Discusión 248
4.3.1 Sistemas GS-MV centrados en los metales 248
4.3.2 Sistemas GS-MV centrados en los ligandos puente 249
4.3.3 Dos sistemas PI-MV en una única especie 249
4.4 Conclusiones 253

4.5 Apéndice 254
Parte II 258

Capítulo 5 260
5.1 Introducción 260
5.2 Resultados 261
5.2.1 Estado fundamental 261
5.2.2 Estado excitado 263
5.3 Discusión 270
5.4 Conclusiones 273

Capítulo 6 274
6.1 Introducción 274
6.2 Resultados 275
6.2.1 Estado fundamental 275
6.2.2 Estado excitado 282
6.2.3 Cálculos DFT y (TD)DFT de los estados GS- y PI-MV 298
6.3 Discusión 309
6.4 Conclusiones 313
6.5 Apéndice 315

Capítulo 7 325
7.1 Introducción 325
7.2 Resultados 327
7.2.1 Estado fundamental 327
7.2.2 Estado excitado 334
7.2.3 Cálculos DFT y (TD)DFT de estados GS- y PI-MV 352
7.3 Discusión 357

7.4 Conclusiones 361

7.5 Apéndice 363

Conclusiones generales 373

Parte I: Sistemas PI-MV estructuralmente simétricos 373

Parte II: Sistemas PI-MV estructuralmente asimétricos 375

Regiones de transferencia de carga fotoinducida 375

Bibliografía 379

Abreviaturas utilizadas

4,4'b	4,4'-bipiridina
A	Aceptor
bphCN	4,4′-bifenildicarbonitrilo
bpy	bipiridina
CTC	contraparte de transferencia de carga
D	Donor
dCNb	1,4-dicianobenceno
EDDM	Mapa de diferencia de densidad electrónica
GS-	estado fundamental
H_{DA}	acoplamiento electrónico donor-aceptor
IVCT	transferencia de carga de intervalencia
LC	centrado en los ligandos
LMCT	transferencia de carga ligando-metal
MC	centrado en los metales
MBCT	transferencia de carga metal-puente
MLCT	transferencia de carga metal-ligando
MSD	densidad de spin de Mulliken
MV	valencia mixta
PES	superficie de energía potencial
PI-	fotoinducida
pz	pirazina
TAS	espectroscopía de absorción de transiente
TFA	trifluoroacetato
tpy	2,2′;6′,2″- terpiridina

VC	enfriamiento vibracional

Introducción

I.1 Contexto y motivación

I.1.1 Cambio climático y crisis energética

La temperatura global promedio ha aumentado 1°C por encima de los niveles pre-industriales y, a la velocidad actual del calentamiento global, se proyecta que este valor alcanzará los 1.5°C a lo largo de las próximas dos décadas.[1,2] El aumento de la intensidad y la frecuencia de los eventos climáticos extremos, y sus impactos en la sociedad y en los ecosistemas tiene una relación probada con el cambio climático y el calentamiento global.[3] La emisión antropogénica de gases de efecto invernadero, principalmente CO_2, es causa principal del cambio climático.[2] Si bien se ha registrado la desaceleración en la emisión de CO_2, ésta continúa aumentando, a razón de un 5.4, 1.6 y 0.1% en 2021, 2022 y 2023, respectivamente.[4] La principal fuente de emisión de CO_2 y otros gases es el uso de combustibles fósiles para obtención de energía y transporte. El consumo global de energía proviene de seis fuentes primarias: petróleo (44%), gas natural (26%), carbón (25%), energía hidroeléctrica (2.5%), energía nuclear (2.4%) y una pequeña parte de energías renovables no hidroeléctricas (0.2%).[5] Se suma la limitación en la disponibilidad y los problemas geopolíticos asociados al uso de combustibles fósiles, que imponen la necesidad de explorar otras fuentes de energía. Una fuente de energía ideal debe ser abundante, económica, ambientalmente limpia y encontrarse distribuida a lo largo del planeta. La energía solar cumple con estos requisitos, por lo que es una de las fuentes más prometedoras. De hecho, el sol suministra energía a la superficie de la Tierra en una cantidad 4 órdenes de magnitud mayor que la actualmente usada por los seres humanos.[6] El desarrollo de nuevas tecnologías para la conversión de energía solar en otras formas de energía (eléctrica, química, etc.) es una vía para alcanzar un consumo de

energía sustentable. En Argentina, la ley 27191 de régimen de fomento nacional del uso de fuentes de energías renovables se sancionó en 2015 con el objetivo de que para el año 2021, el 20% de la matriz energética provenga de fuentes renovables. En abril de 2024, el 18.6 % de la demanda de energía eléctrica fue cubierta con energías renovables, con un aporte de 15.2 % proveniente de energía solar. Uno de los objetivos más atractivos para continuar aumentando el uso de energía solar es la optimización tecnologías tales como los dispositivos fotovoltaicos, que transforman la energía solar en eléctrica. La limitación para el uso de éstos es que la energía eléctrica no es susceptible de ser almacenada y transportada en grandes cantidades. Una alternativa viable, que permita usar la energía solar para generar otras fuentes de energías almacenables, es la preparación de combustibles mediante esquemas de fotosíntesis artificial.

I.1.2 Fotosíntesis natural y artificial

En los sistemas biológicos, los combustibles para sostener sus metabolismos se generan a través de la fotosíntesis, un proceso fundamental que la naturaleza utiliza para la conversión de energía solar en química. La fotosíntesis inicia con la absorción de luz, que genera estados excitados y desencadena una serie de procesos de transferencia de carga y energía concatenados. Cada componente del esquema de conversión energética desempeña una función particular, dentro de los cuales el *par especial* cumple un rol fundamental.[7] Se trata de un par de clorofilas apiladas cofacialmente, [Chl_{1A}·Chl_{1B}] (Figura 1c), que se localiza dentro del centro de reacción, una proteína conformada por dos ramas cuasi-simétricas, la rama A y la rama B, que está rodeada de antenas moleculares y centros redox (clorofilas, feofitinas, etc.).[8] El par especial de clorofilas absorbe radiación del medio y también actúa como aceptor de energía. Tras la transferencia de energía singulete-singulete desde los cromóforos vecinos (Figura 1a)[9], ocurre la separación primaria de cargas en el par especial. Los productos de este proceso son el par especial oxidado, [Chl_{1A}·Chl_{1B}]$^{+\bullet}$, y una clorofila auxiliar reducida $Chl_{2A}^{-\bullet}$, localizada en la rama A que es la rama que presenta mayor actividad de transferencia de electrones. Crucialmente, $Chl_{2A}^{-\bullet}$ se encuentra más próxima a la unidad Chl_{1A} del par especial. A continuación, el hueco creado en el par especial es

transferido hacia un residuo tirosina de la rama A en el PSII. Luego, la tirosina oxidada extrae electrones de un clúster de cuatro átomos de Mn, que, por su parte, extrae secuencialmente electrones de moléculas de agua, formándose oxígeno molecular.[10] Notablemente, únicamente la rama A contiene un clúster de Mn donde ocurre la oxidación del agua, por lo que la transferencia de un electrón desde la tirosina B hacia el par especiar oxidado resultaría detrimental para la eficiencia del proceso fotosintético. Es aquí donde la ubicación de $Chl_{2A}^{-\bullet}$ juega un rol fundamental. La carga negativa en $Chl_{2A}^{-\bullet}$ induce una distribución asimétrica del hueco (carga positiva) sobre el par especial, mayormente localizado sobre la unidad Chl_{1A} del par especial oxidado. Así, la trasferencia de electrones hacia el par especial oxidado ocurre preferentemente desde la tirosina A y no desde la B. Este fenómeno es una propiedad distintiva de procesos redox en los que coexisten las cargas positiva y negativa formadas tras la separación primaria de cargas fotoinducida, en contraposición a aquellos procesos en que sólo hay un equivalente redox involucrado. Como se verá en las siguientes secciones, se trata de una característica fundamental de los sistemas de valencia mixta fotoinducida (PI-MV), en contraposición a los de estado fundamental (GS-MV). En particular, y tal como se detallará en la Sección I.4.3, el par especial oxidado es, en el estado excitado, un sistema PI-MV.

La imitación de la fotosíntesis natural es un objetivo fundamental de la investigación sobre energías renovables. La fotosíntesis artificial busca replicar las etapas clave de la fotosíntesis, a saber: absorción de luz, transferencia electrónica en estados excitados, separación de los equivalentes oxidativos y reductivos generados, y catálisis de reacciones para generar los combustibles.[11] A tal fin, se han desarrollado sistemas moleculares formados por cromóforos y donores y aceptores de electrones. Para poder controlar los procesos de transferencia electrónica que ocurren en estos sistemas, es imperativo conocer sus fundamentos. Esto ha motivado, por ejemplo, el estudio de la dependencia de las velocidades de transferencia electrónica respecto a la distancia y la orientación donor-aceptor y en función de las energías libres de reacción. Entre los procesos de fotosíntesis artificial más estudiados, destacan la división del agua (*water splitting)* para la producción de hidrógeno y oxígeno, así como la reducción de CO_2. Estos procesos requieren de sistemas fotocatalíticos eficientes, que puedan simular las reacciones de oxidorreducción que ocurren en los sistemas biológicos. Los complejos de metales de transición

tales como las polipiridinas de rutenio se encuentran en el centro de la escena, por tratarse de compuestos con propiedades fotoquímicas adecuadas para estas aplicaciones, tales como la fotoestabilidad o sus estados excitados con largos tiempos de vida. Estos complejos ofrecen una plataforma adecuada para el diseño para diversas aplicaciones, ya que la modificación y elección cuidadosa de los ligandos permiten modular sus propiedades según la función deseada. En particular, se destaca la necesidad de desarrollar estrategias para modular la distribución de densidad de carga en el estado excitado para favorecer la reactividad buscada. Es en este sentido que los sistemas de PI-MV son protagonistas.

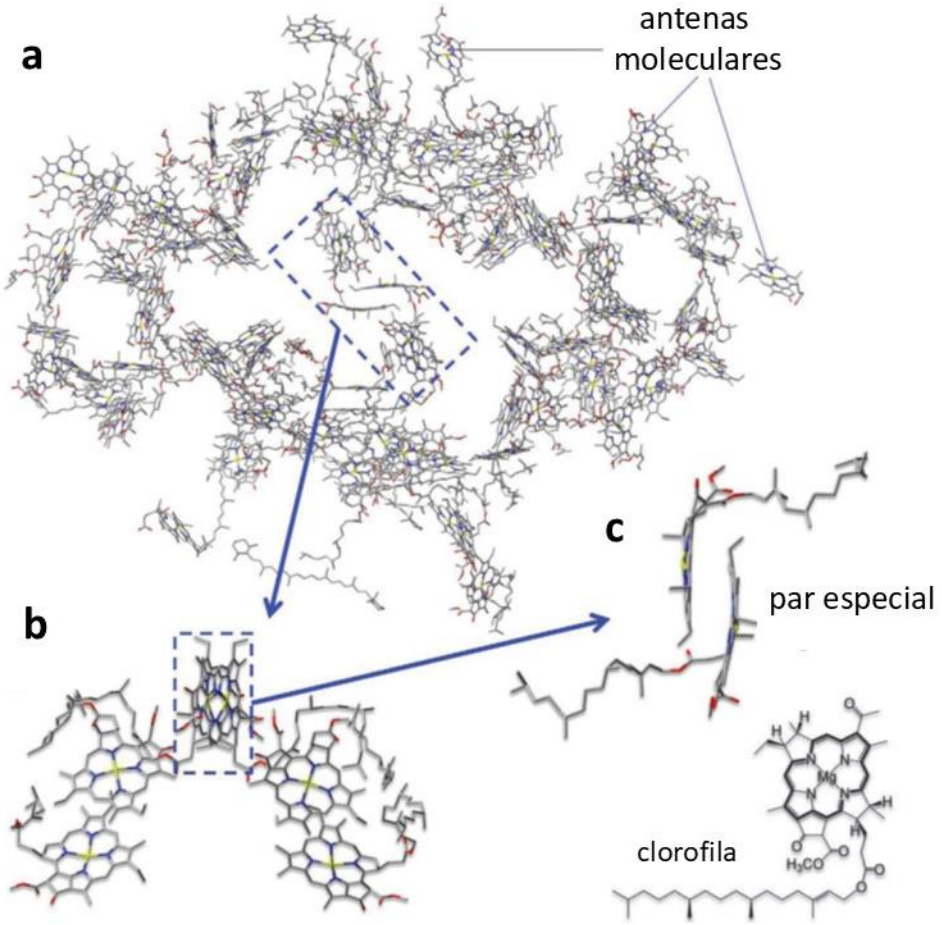


Figura 1. (a) Estructura del fotosistema I en cianobacterias resaltando el centro de reacción en el recuadro azul. Se omiten ferredoxinas y polipéptidos por claridad. **(b)** Arreglo estructural del par especial y los centros redox accesorios dentro del centro de reacción. **(c)** Disposición cofacial de las clorofilas del par especial y estructura molecular de la clorofila. Adaptado de referencia [8].

I.2 Fotoquímica de complejos de metales de transición

I.2.1 Estructura y transiciones electrónicas en complejos octaédricos

Para un diseño exitoso de complejos metálicos para aplicaciones como las mencionadas, es imperativo comprender los procesos fotoquímicos y fotofísicos subyacentes. A tal fin, resulta útil identificar los orbitales moleculares y estados electrónicos relevantes. En la Figura 2 se muestra un diagrama de orbitales moleculares simplificado.[12] La energía relativa de los orbitales mostrados dependerá tanto de la identidad del centro metálico como de la naturaleza de los ligandos.

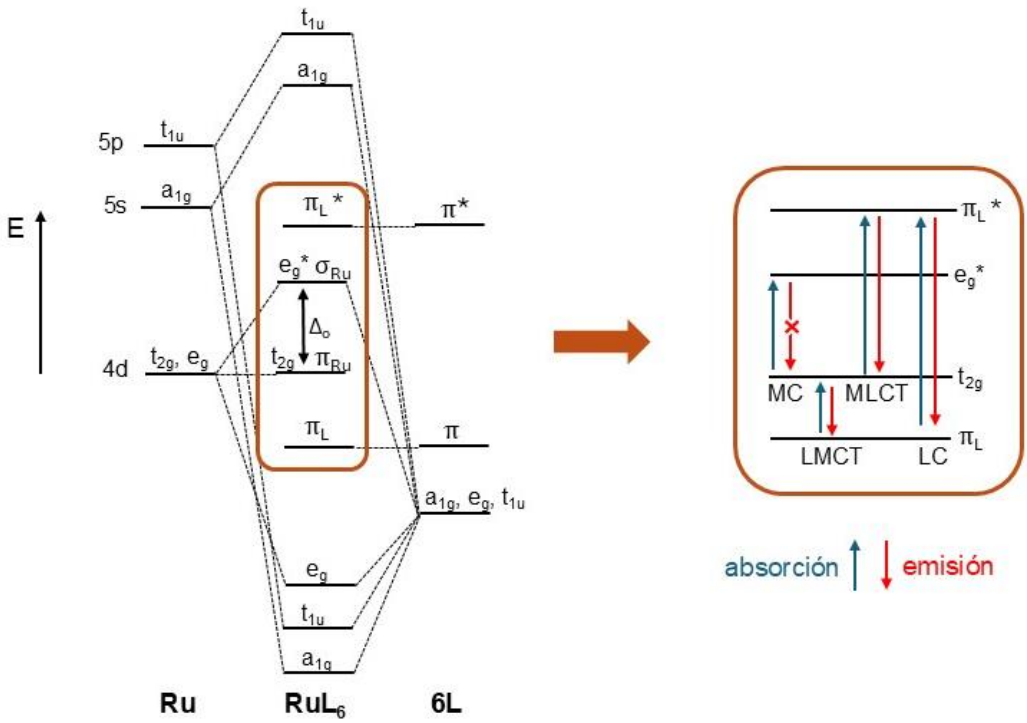


Figura 2. Diagrama cualitativo de orbitales moleculares para un complejo octaédrico RuL_6 (izq.) y transiciones entre los orbitales frontera (der.). Adaptado de referencia [11].

La absorción de luz provoca la promoción de un electrón desde un orbital ocupado hacia uno vacante, generando un estado excitado. Los estados centrados en el metal (MC) se pueblan a partir de transiciones desde un orbital t_{2g} del centro metálico hacia un orbital e_g, mientras que los estados centrados en los ligandos (LC) surgen de transiciones entre orbitales ocupados y desocupados de los ligandos ($\pi_L \rightarrow \pi^*_L$). Los estados de transferencia de carga (CT) involucran orbitales localizados en el metal y los ligandos. Los estados de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) son producto de transiciones desde orbitales metálicos t_{2g} ocupados hacia orbitales π^*_L desocupados de los ligandos, mientras que los estados de transferencia de carga ligando-metal (LMCT) involucran una transición desde orbitales ocupados π_L hacia orbitales vacantes t_{2g}.

En el caso de complejos bimetálicos homovalentes, la oxidación en un electrón genera una especie en la que los centros metálicos se encuentran formalmente en distinto estado de oxidación. En el caso de complejos de rutenio, como los que se verán en esta tesis, estas especies se pueden describir con una configuración electrónica $(d_\pi)^6$-$(d_\pi)^5$. En estos complejos se puede observar una transición electrónica, ausente en complejos monoméricos, que tiene origen en una transferencia de carga entre los iones metálicos y se conoce como transferencia de carga de intervalencia (IVCT). Como se verá en la Sección 4, el análisis de esta banda provee información acerca del acoplamiento electrónico metal-metal.

I.2.2 Decaimiento de estados excitados

En la Figura 3 se muestra un diagrama de Jablonski apropiado para el decaimiento en un complejo de Ru(II) octaédrico. Los estados ^{3}MC pueden ser de menor o mayor energía que los ^{3}MLCT, lo cual depende del carácter donor-aceptor de los ligandos.

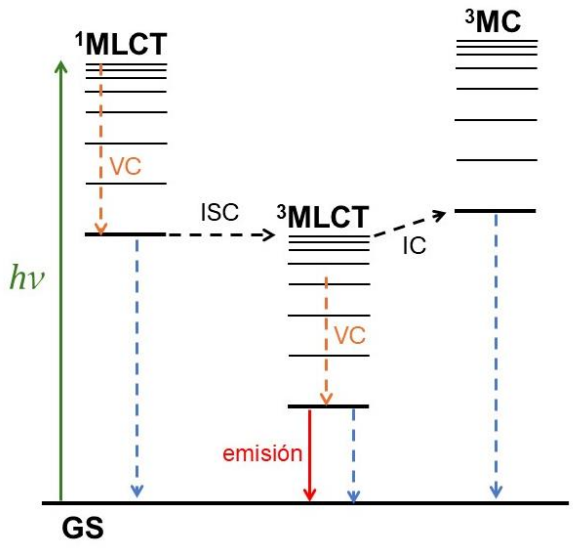


Figura 3. Diagrama de Jablonski para un complejo RuL_6. Las líneas sólidas indican procesos con absorción o emisión de un fotón, y las líneas a rayas indican procesos no radiativos.

La absorción de luz visible provoca una transición desde el estado fundamental hacia un estado singulete excitado que puede ser desactivado por tres vías: (i) conversión interna (IC), decaimiento no radiativo hacia el estado fundamental; (ii) decaimiento radiativo al estado fundamental (fluorescencia) o (iii) cruce entre sistemas hacia el triplete (ISC). Según la regla de conservación de spin, las transiciones entre estados de distinta multiplicidad no están permitidas. Sin embargo, en complejos de metales de transición la presencia de un átomo pesado introduce el acoplamiento spin-órbita y esta regla se relaja. En complejos de rutenio, el cruce entre sistemas es un proceso rápido y eficiente que se completa en la escala de los femtosegundos. Por ejemplo, para $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, la conversión ^{1}MLCT → ^{3}MLCT se completa en torno a los 300 fs.[13] Por otro lado, si bien la regla de selección de Laporte prohíbe las transiciones MC en complejos con centro de inversión de simetría,[14] estas transiciones se vuelven parcialmente permitidas por pérdida dinámica de simetría o en complejos de menor simetría como, por ejemplo, aquellos heterolépticos.

El tiempo de vida de un estado excitado está dado por la inversa de la suma de las constantes de las posibles vías de decaimiento. Por ejemplo, para un sistema cuya dinámica de

estados excitados se describe adecuadamente con un diagrama de Jablonski como el de la Figura 3, se tiene:

$$\tau(S_1) = \frac{1}{(k_r + k_{nr})} \qquad (1)$$

$$\tau(T_1) = \frac{1}{(k\prime_{isc} + k_{ph})} \qquad (2)$$

El rendimiento cuántico de fluorescencia y fosforescencia (relación entre el número de fotones emitidos por los estados S_1 y T_1, respectivamente, y el número de fotones absorbidos) está dado por las siguientes ecuaciones:

$$\varphi_{fl} = \frac{k_{fl}}{(k_{IC} + k_{fl} + k_{ISC})} \qquad (3)$$

$$\varphi_{ph} = \frac{k_{ph} \times k_{ISC}}{(k\prime_{isc} + k_{ph}) \times (k_{IC} + k_{fl} + k_{ISC})} \qquad (4)$$

Conforme disminuye la simetría del campo ligando, los orbitales t_{2g} metálicos pierden la degeneración. El desdoblamiento energético deriva en la posibilidad de población de distintos estados excitados, en función de cuáles sean los orbitales involucrados en las transiciones que les dan origen. De esta forma, puede haber más estados involucrados y el diagrama de Jablonski y la cinética de decaimiento se complejiza, pudiendo coexistir, por ejemplo, estados MLCT de distinta simetría.[15]

I.2.3 Factores que afectan la dinámica de estados excitados

Según el principio de Franck-Condon, las transiciones electrónicas son esencialmente instantáneas respecto a la escala de tiempo de los movimientos nucleares. Por esta razón, la geometría de un complejo metálico no cambia durante la excitación, y el estado excitado que se alcanza se denomina estado de Franck-Condon.[16] La transición implica un cambio en la distribución de densidad electrónica con la configuración nuclear fija; posteriormente los núcleos cambiarán sus posiciones hasta alcanzar un nuevo mínimo que corresponde a la geometría de menor energía del estado excitado. Existe una combinación de modos normales que describe el cambio de geometría del estado excitado (enfriamiento vibracional, VC) que engloba variaciones

de distancias, ángulos y ángulos de torsión. Por ejemplo, la población de orbitales antienlazantes alarga los enlaces correspondientes. En consecuencia, para describir las transiciones electrónicas y las reacciones que las suceden, en un diagrama de energía potencial deben tener en cuenta los grados de libertad nucleares. Típicamente, los 3N-6 grados de libertad de una molécula lineal formada por N átomos se reducen a un único modo normal relevantes. Por ejemplo, la vibración de estiramiento simétrico M-L, o una combinación de algunos modos normales. Así, se construyen diagramas energía potencial (PES) simplificados, que típicamente usan la aproximación armónica.[17] En esta descripción, la intensidad de una transición vibrónica es proporcional al cuadrado de la integral de solapamiento entre las funciones de onda vibracionales de los dos estados involucrados en la transición.[17] La desactivación no radiativa de los estados excitados también depende fuertemente del solapamiento de las funciones de onda vibracionales. Para estados anidados, es decir, estados con geometrías similares, el solapamiento vibracional es pobre y por lo tanto, la probabilidad de la transición es baja (Figura 3a). Cuando hay un desplazamiento horizontal significativo de la PES, es decir, cuando las geometrías de los estados son muy diferentes, el solapamiento se vuelve importante.[12] Esto deriva en una constante alta para el proceso de decaimiento no radiativo entre estos estados (k_{nr}) (Figura 3b) La probabilidad de decaimiento no radiativo también aumenta al disminuir la diferencia de energía entre los estados involucrados, lo cual también es consecuencia del mayor solapamiento vibracional (Figura 3c). Es por esta razón que los estados excitados de baja energía usualmente decaen rápido al estado funda]mental (GS), siguiendo la usualmente denominada *energy gap law*.[17]

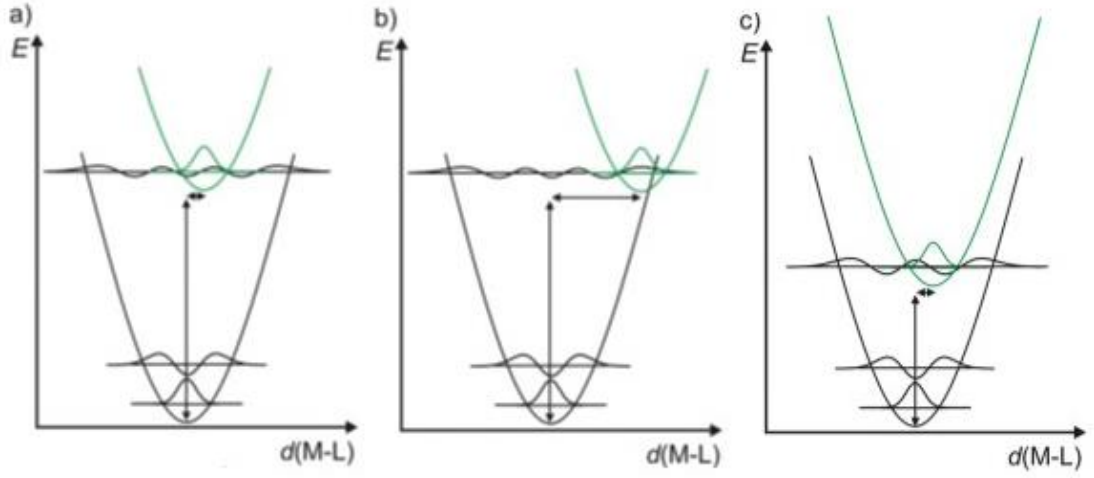


Figura 4. Superficies de energía potencial a lo largo de un modo normal M-L y funciones de onda vibracionales relevantes en el caso de (a) estado excitado alto en energía y anidado (solapamiento de funciones vibracionales débil), (b) estado excitado alto en energía, pero de geometría marcadamente distorsionada respecto a la del estado fundamental (solapamiento de funciones vibracionales alto), y (c) estado excitado bajo en energía y anidado (solapamiento de funciones vibracionales débil). Extraído de ref. [11]

I.3 Transferencia electrónica

I.3.1 Teoría de Marcus

La teoría de Marcus[18,19], desarrollada en la década de 1950 y galardonada con el Nobel de Química en 1992, explica con principios fisicoquímicos el vínculo entre la termodinámica y la cinética para las reacciones de transferencia electrónica. Si bien esta teoría se basó en investigaciones sobre reacciones de autointercambio intermolecular, también es aplicable a la transferencia electrónica intramolecular.

En el contexto de esta teoría, las superficies de energía potencial de reactivos y productos se representan con dos parábolas bajo la aproximación armónica. Se trata de superficies no-adiabáticas (formalmente no interactuantes), que son función de una coordenada de reacción adimensional X que suele ir de cero (reactivos) a uno (productos). La reacción en cuestión es una

transferencia electrónica que, en el caso en que los fragmentos redox estén conectados por un puente, se puede expresar en términos de un sistema donor-aceptor, según:

$$D\text{-}B\text{-}A \rightarrow D^{+}\text{-}B\text{-}A^{-} \qquad (5)$$

Una de las parábolas corresponde a los reactivos (D-B-A) y otra a los productos (D^{+}-B-A^{-}). Dado que la distribución electrónica en los productos es distinta a la de los reactivos, la reacción conlleva un cambio en las posiciones nucleares (distancias y ángulos de enlace, etc.) y en la orientación de las moléculas de solvente circundantes. La coordenada de reacción X es una coordenada nuclear colectiva, que engloba todos estos cambios. Las parábolas pueden expresarse como

$$G_{D-B-A} = \lambda X^2 \qquad (6)$$

$$G_{D^{+}-B-A^{-}} = \lambda(X-1)^2 + \Delta G° \qquad (7)$$

donde $\Delta G°$ es la variación de energía libre para la reacción de transferencia electrónica (5) y λ es la energía de reorganización de Marcus.[20] Cuando $\Delta G°$ para la reacción de transferencia electrónica es cero, los estados electrónicos son degenerados, mientras que son no degenerados cuando $\Delta G° \neq 0$. En el segundo caso, esto se visualiza gráficamente como el desfasaje vertical de las parábolas (Figura 5, panel derecho). La energía de reorganización λ está dada por la diferencia de energía entre las parábolas de reactivos y productos, en la configuración de los reactivos. En la Figura 5 se muestran los dos caminos posibles para la transferencia electrónica. Uno es el inducido térmicamente, a lo largo de la coordenada de reacción, desde el mínimo del estado D-B-A hacia el mínimo de D^{+}-B-A^{-}, superando la barrera de activación $\Delta G^{\neq}$. El segundo es el inducido ópticamente, a través de la excitación vertical, desde el mínimo de la superficie de D-B-A hacia la superficie de D^{+}-B-A^{-} en X = 0. La energía requerida para este proceso es la energía de reorganización de Marcus (Figura 5). Ésta tiene dos contribuciones: la energía de reorganización del solvente, λ_o, que está dada por la reorientación de los dipolos en torno al sistema con una nueva distribución de cargas, y la energía de reorganización interna, λ_v, que se origina en los cambios en longitudes y ángulos de enlace asociados a la transferencia electrónica.

En el marco de la teoría de Marcus, la velocidad del proceso de transferencia electrónica térmicamente activado está dada por

$$k = A\, exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{k_B T}\right) \qquad (8)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y el factor preexponencial A depende de la frecuencia del movimiento nuclear, ν_n, a través del estado de transición y del coeficiente de transmisión electrónica κ_{el} que, en el tratamiento clásico, es unitario. Éste último representa la probabilidad de cruce en la región de intersección.

$$A = \nu_n \kappa_{el} = \nu_n \qquad (9)$$

Un análisis algebraico simple de las ecuaciones de las parábolas (6) y (7) indica que

$$\Delta G^{\neq} = \frac{(\lambda + \Delta G°)^2}{4\lambda} \qquad (10)$$

Reemplazando (9) y (10) en (8), se tiene la ecuación de Marcus para la transferencia electrónica térmica:

$$k = \nu_n\, exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G°)^2}{4\lambda\, k_B T}\right) \qquad (11)$$

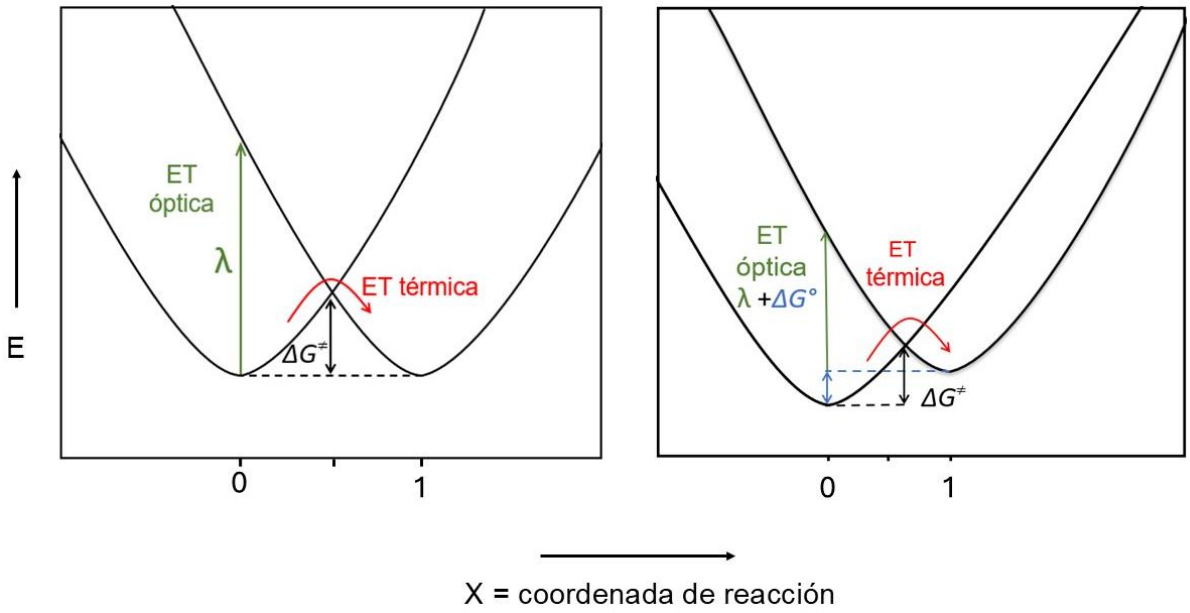


Figura 5. Superficies de energía libre no adiabáticas para un sistema con estados degenerados (izq.) y no degenerados (der.)

Uno de los éxitos de esta teoría radica en la predicción de la llamada "región invertida de Marcus".[21,22] Esto es, para una serie de reacciones homogéneas (reacciones con los mismos valores

de κ_{el} y λ) lo suficientemente exergónicas, la velocidad del proceso de transferencia electrónica disminuye conforme ΔG° se vuelve más negativo.

I.3.2 Teoría de Marcus-Hush

La teoría de Marcus para la transferencia de electrones es aplicable sólo a los casos en que no existe comunicación electrónica entre el donor y el aceptor. La comunicación electrónica tiene lugar debido al solapamiento entre las funciones de onda del donor y el aceptor, que puede estar facilitada por un puente adecuado; su magnitud se cuantifica a través del acoplamiento electrónico H_{DA}. La teoría de Marcus-Hush permite extender la teoría clásica de Marcus a sistemas en que la comunicación electrónica es grande respecto a la energía térmica.[23] En el marco de esta teoría, se deben considerar las superficies adiabáticas, que se obtienen a partir de las no adiabáticas resolviendo el determinante secular (12). Los autovalores ε que se obtienen representan los perfiles adiabáticos del estado fundamental y del excitado.

$$\begin{bmatrix} G_{D-B-A} - \varepsilon & H_{DA} \\ H_{DA} & G_{D^+-B-A^-} - \varepsilon \end{bmatrix} = 0 \qquad (12)$$

donde G_{D-B-A} y $G_{D^+-B-A^-}$ son los dados por las ecuaciones (6) y (7). Como se muestra en la Figura 6, el acoplamiento de dos superficies no adiabáticas (línea a rayas) da lugar a dos superficies adiabáticas (líneas sólidas). La separación entre las superficies adiabáticas del estado fundamental y excitado, en la configuración nuclear en donde las superficies no-adiabáticas se cruzan, es de $2H_{DA}$ (Figura 6). La superficie adiabática correspondiente al estado fundamental tiene dos mínimos. La transferencia electrónica térmica implica pasar de uno al otro, superando la barrera de activación. La barrera para la transferencia electrónica térmica disminuye respecto a la correspondiente a la descripción no adiabática, siendo menor cuanto mayor sea el acoplamiento. Dentro de la aproximación armónica, la ecuación (10) se transforma en la (13) para la barrera para sistemas degenerados. Al igual que en la teoría no-adiabática de Marcus, la barrera para la transferencia electrónica térmica tiene una contribución principal de la energía de reorganización, pero disminuida por el acoplamiento electrónico H_{DA}, y corregida por la

estabilización por deslocalización de resonancia $\frac{(H_{DA})^2}{\lambda}$. Cuando el acoplamiento es bajo, $H_{DA} << \lambda$ y el último término se vuelve despreciable.

$$\Delta G^{\neq} = \frac{\lambda}{4} - H_{DA} + \frac{(H_{DA})^2}{\lambda} \quad (13)$$

En la teoría de Marcus-Hush, el coeficiente de transmisión electrónica está dado por

$$\kappa_{el} = \frac{2[1-\exp\left(-\frac{\nu_{el}}{2\nu_n}\right)]}{2-\exp\left(-\frac{\nu_{el}}{2\nu_n}\right)} \quad (14)$$

donde

$$\nu_{el} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H_{DA}^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \quad (15)$$

Si H_{DA} es grande (límite adiabático), $\nu_{el} >> \nu_n$, $\kappa_{el} = 1$ y la constante de velocidad para la transferencia electrónica

$$k = \nu_n \, exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{k_B T}\right) \quad (17)$$

El movimiento de los núcleos está acoplado vibrónicamene al movimiento electrónico y 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, por el contrario, H_{DA} es pequeño (límite no adiabático), $\nu_{el} << \nu_n$, $\kappa_{el} = \nu_{el}/\nu_n$ y la constante de velocidad para la transferencia electrónica

$$k = \nu_{el} \, exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{k_B T}\right) \quad (18)$$

La transferencia es un evento ocasional, y puede emplearse la teoría clásica de Hush; los núcleos no se mueven durante la transferencia y se requiere un salto de estados.

La transferencia electrónica óptica procede desde los estados vibracionales (que siguen una distribución de Boltzmann) de un mínimo de la superficie adiabática del estado fundamental, hacia un conjunto de estados vibracionales del estado excitado. Su relajación forma el producto de la reacción, con la carga transferida hacia el aceptor.

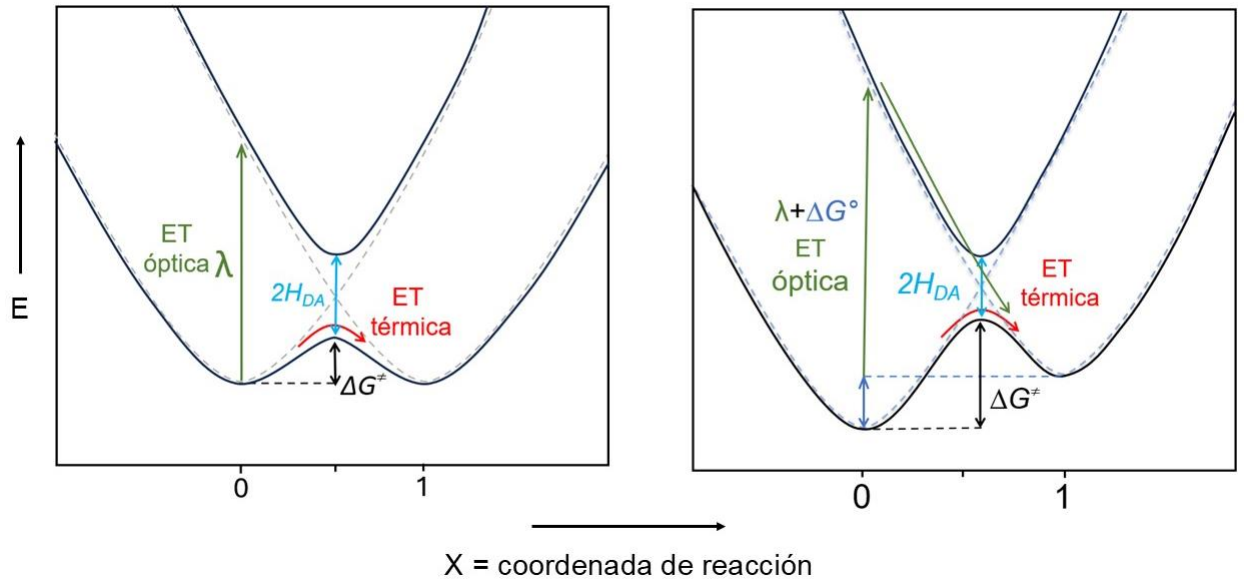


Figura 6. Superficies de energía libre no adiabáticas (línea a rayas) y adiabáticas (línea sólida) para un sistema con estados degenerados (der.) y no degenerados (izq.).

I.3.3 Mecanismos de transferencia electrónica: el rol del puente

En ausencia de cualquier medio que intervenga comunicando al donor y aceptor (mecanismo *a través del espacio)*, el acoplamiento electrónico decrece exponencialmente con la distancia que los separa, según

$$H_{DA} = H_{DA}(0)exp\left[-\frac{\beta}{2}(r_{DA} - r_0)\right] \qquad (19)$$

donde r_{DA} es la distancia donor-aceptor, r_0 es la distancia de contacto de van der Waals, $H_{DA}(0)$ es el acoplamiento a la distancia r_0 y β es el factor de atenuación.

Cuando el donor y el aceptor están separados por un puente, éste puede mediar activamente el proceso de transferencia electrónica. Si el electrón se localiza temporalmente en el puente, se produce un intermediario y se dice que el mecanismo es *secuencial* o de "*hopping*".[16] Alternativamente, los orbitales del puente pueden estar involucrados en estados virtuales que contribuyen al acoplamiento entre donor y aceptor.[24] En este caso, el mecanismo es de

superintercambio y puede darse a través de dos posibles caminos (Figura 7): (i) una ruta de transferencia electrónica, que involucra orbitales de alta energía del puente y en la que los estados virtuales son de la forma D^+-B^--A, y (ii) un camino de transferencia de hueco, en el que participan orbitales de baja energía del puente, con participación de un estado virtual D-B^+-A^-. Si el acoplamiento directo donor-aceptor es despreciable, el acoplamiento electrónico mediado por el puente a través de este mecanismo está dado por

$$H_{DA} = \frac{H_{ie}H_{fe}}{\Delta E_e} + \frac{H_{ih}H_{fh}}{\Delta E_h} \qquad (20)$$

donde H_{ie} y H_{fe} son los acoplamientos entre los estados inicial y final con el estado virtual D^+-B^--A, H_{ih} y H_{fh} son los acoplamientos entre los estados inicial y final con el estado virtual D-B^+-A^-, y ΔE_e y ΔE_h son las diferencias de energía entre los estados virtuales D^+-B^--A y D-B^+-A^-. y los estados inicial y final de la transferencia electrónica en el estado de transición. La ecuación (20) indica que el peso relativo de los caminos de transferencia de electrón o de hueco es inversamente proporcional a la energía de los estados virtuales correspondientes. Esto, a su vez, depende de los niveles de energía específicos de cada sistema D-B-A.

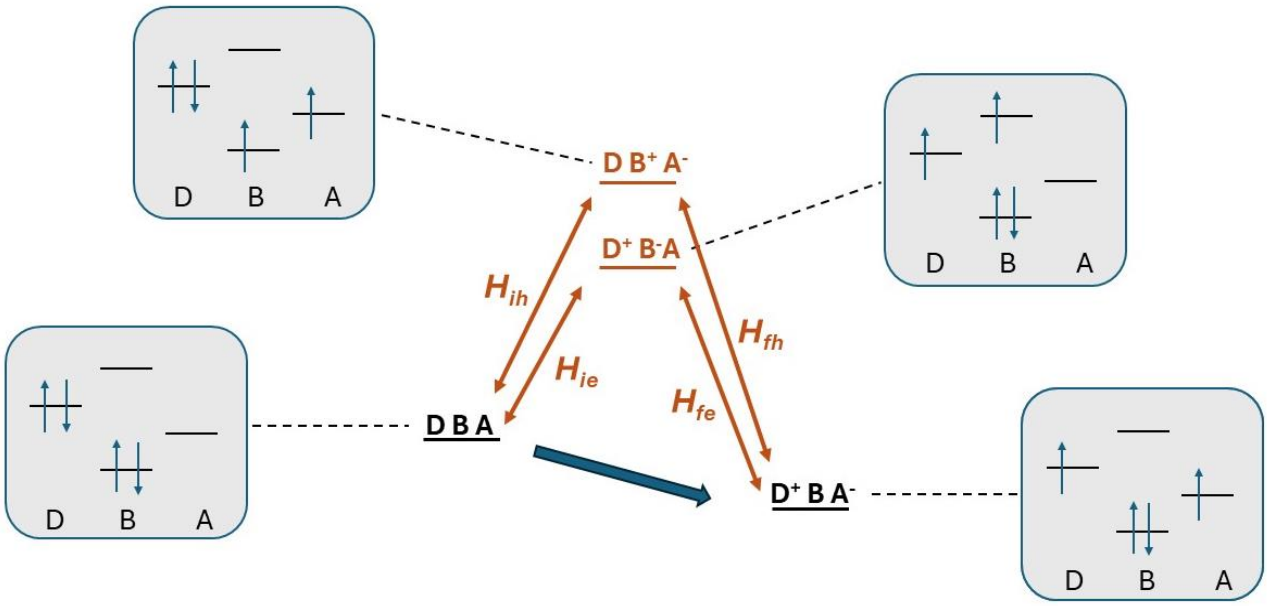


Figura 7. Representación esquemática de las interacciones de superintercambio en sistemas D-B-A. Los estados virtuales se representan en naranja, los estados inicial y final en negro y las flechas naranjas conectado los estados representan el acoplamiento. Adaptado de ref. [24].

El esquema de la Figura 7 es apropiado para describir el rol del puente en los procesos de transferencia electrónica térmica, pero no puede ser aplicado directamente para discutir la transferencia electrónica fotoinducida. Las reacciones a tener en cuenta son

$$\text{D-B-A} + h\nu \rightarrow \text{*D-B-A} \qquad (20)$$

$$\text{*D-B-A} \rightarrow \text{D}^{+}\text{-B}^{-}\text{-A} \rightarrow \text{D}^{+}\text{-B-A}^{-} \qquad (21)$$

$$\text{D-B-A} + h\nu \rightarrow \text{D-B-*A} \qquad (22)$$

$$\text{D-B-*A} \rightarrow \text{D-B}^{+}\text{-A}^{-} \rightarrow \text{D}^{+}\text{-B-A}^{-} \qquad (23)$$

Ahora, los estados virtuales relevantes dependen no sólo de los niveles de energía del sistema, pero también de si la transferencia electrónica es oxidativa (ecuaciones (20) y (21)) o reductiva (ecuaciones (22) y (23)). En la Figura 8 se muestra un esquema que considera ambos caminos. La transferencia electrónica fotoinducida por vía oxidativa es mediada por un estado virtual $\text{D}^{+}\text{-B}^{-}\text{-A}$, que se acopla al estado final $\text{D}^{+}\text{-B-A}^{-}$. El acoplamiento electrónico de superintercambio para el proceso oxidativo tiene la forma:

$$H_{DA}^{ox} = \frac{H_{pe}H_{se}}{\Delta E_e} \qquad (24)$$

donde H_{pe} y H_{se} son los acoplamientos entre el estado virtual $\text{D}^{+}\text{-B}^{-}\text{-A}$ y el estado excitado *D-B-A o el estado final $\text{D}^{+}\text{-B-A}^{-}$, respectivamente, y ΔE_e es la diferencia de energía entre el estado virtual y los estados inicial y final (degenerados en la geometría del estado de transición). La transferencia electrónica fotoinducida por vía reductiva comienza con la excitación local del fragmento aceptor (lado derecho de la figura 8). El estado virtual que participa es uno que conecta la especie fotoexcitada D-B-*A con el producto final $\text{D}^{+}\text{-B-A}^{-}$ a través de pasos de transferencia de un único electrón (o, equivalentemente, la transferencia de un hueco). El estado virtual $\text{D-B}^{+}\text{-A}^{-}$ cumple este requisito. En este caso, el acoplamiento electrónico por superintercambio para este caso está dado por:

$$H_{DA}^{red} = \frac{H_{ph}H_{sh}}{\Delta E_h} \qquad (25)$$

donde H_{ph} y H_{ph} son los acoplamientos entre los estados inicial y final con el estado virtual D-B^+-A^- y ΔE_h es la diferencia de energía entre los mismos estados, a la geometría del estado de transición donde el estado inicial y final son degenerados.

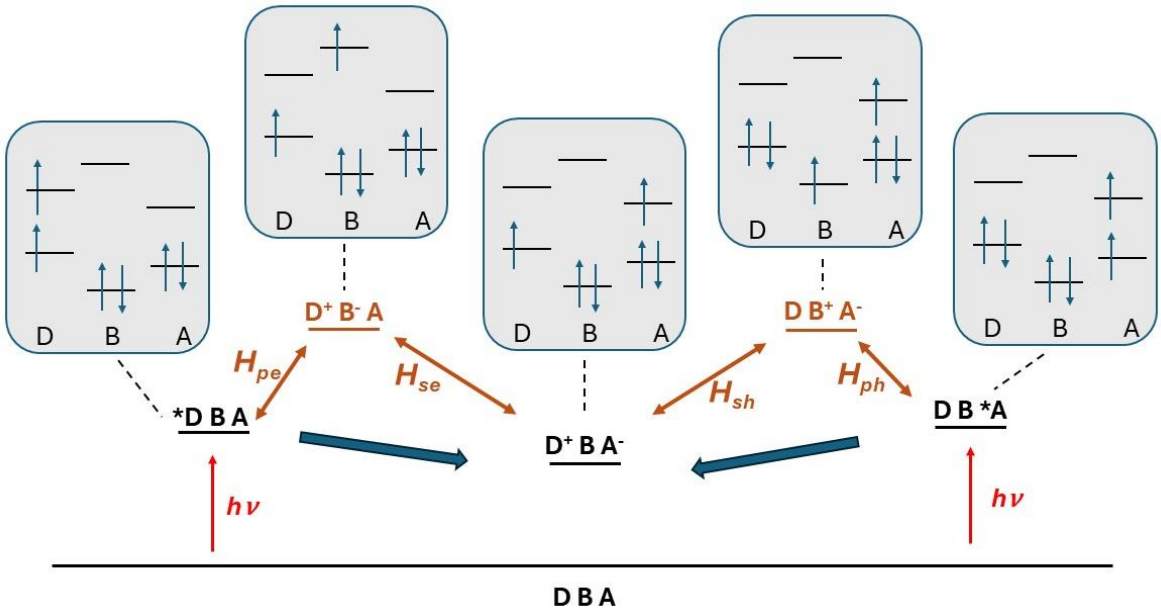


Figura 8. Representación esquemática de las interacciones de superintercambio que median la transferencia electrónica fotoinducida en sistemas D-B-A. Transferencia electrónica fotoinducida *oxidativa* luego de la excitación del fragmento donor (der.) y *reductiva* luego de la excitación del fragmento aceptor. Las flechas amarillas representan la excitación por absorción de luz, y las azules, el acoplamiento entre los estados virtuales. Adaptado de ref. [24].

I.4 Sistemas de valencia mixta

Los sistemas de valencia mixta (MV) son aquellos que contienen el mismo fragmento redox, o fragmentos muy similares, en distintos estados formales de oxidación. Se trata de los sistemas donor-aceptor más simples, y han sido extensamente empleados para estudiar los fundamentos de la transferencia electrónica en una gran variedad de escenarios químicos.

Tradicionalmente, los sistemas MV han sido estudiados en el estado fundamental (GS-MV). Se suelen preparar empleando precursores homovalentes, que contienen los fragmentos redox en el mismo estado de oxidación, y la configuración MV se genera por oxidación o reducción química o electroquímica. Así, se genera un sistema donor-aceptor {D-B-A}, donde la distancia entre los fragmentos redox está fijada por el puente que los une. La absorción de luz puede gatillar una transferencia de carga de intervalencia (GS-IVCT), que se manifiesta como una banda de absorción típicamente en la región NIR. El análisis de esta banda (ver Sección 4.1) provee valiosa información acerca de los parámetros que gobiernan las interacciones de MV entre los fragmentos.

En un contexto en que la química de estado excitado está siendo ampliamente usada en esquemas de conversión de energía solar, resulta imperativo estudiar sistemas que presenten configuraciones MV en el estado excitado, como el par especial en la fotosíntesis natural. Los conceptos empleados para describir los sistemas GS-MV se pueden trasladar al estado excitado, dando origen al análisis de los estados excitados de valencia mixta (ES-MV). Los sistemas ES-MV son los modelos más sencillos para el estudiar los fundamentos de reacciones de transferencia electrónica en el estado excitado.

I.4.1 Clasificación de Robin y Day

La clasificación de Robin y Day desarrollada originalmente para sistemas GS-MV, hacia fines de la década de 1960[25], es aplicable a sistemas ES-MV. Estos sistemas se describen en términos de superficies de energía potencial como las descriptas en las secciones 3.1 y 3.2. Los fragmentos donor y aceptor se encuentran a una distancia fijada por el puente que los une. La naturaleza del puente, de los ligandos auxiliares, la identidad de los fragmentos metálicos e incluso el solvente determina el grado de acoplamiento electrónico. Dependiendo del acoplamiento electrónico entre donor y aceptor y la energía de reorganización de Marcus, es posible distinguir 3 clases.

La clasificación de Robin y Day aplica tanto para sistemas MV degenerados como no degenerados. En sistemas MV con estados no degenerados y los fragmentos donor y aceptor

tienen distintos potenciales de reducción, ΔG° es la diferencia de energía entre los mínimos de ambas superficies (paneles inferiores en la Figura 9). En este punto, es preciso realizar una distinción entre simetría estructural y degeneración. El primer término refiere a la identidad química de los fragmentos redox-activos; un sistema estructuralmente simétrico presenta idéntica estructura de los fragmentos donor y aceptor. El segundo refiere a sus potenciales de reducción; el sistema presentará estados degenerados o no degenerados dependiendo de si presenta simetría o asimetría redox, respectivamente. Tanto en sistemas GS-MV como ES-MV, la simetría estructural implica degeneración energética en los estados MV. Por otro lado, como se verá en esta tesis, existe la posibilidad de que haya degeneración en sistemas estructuralmente no simétricos. En cualquier caso, lo que determina la pertenencia a una u otra clase de la clasificación de Robin y Day no es la simetría estructural sino la configuración electrónica de los estados MV en cuestión.

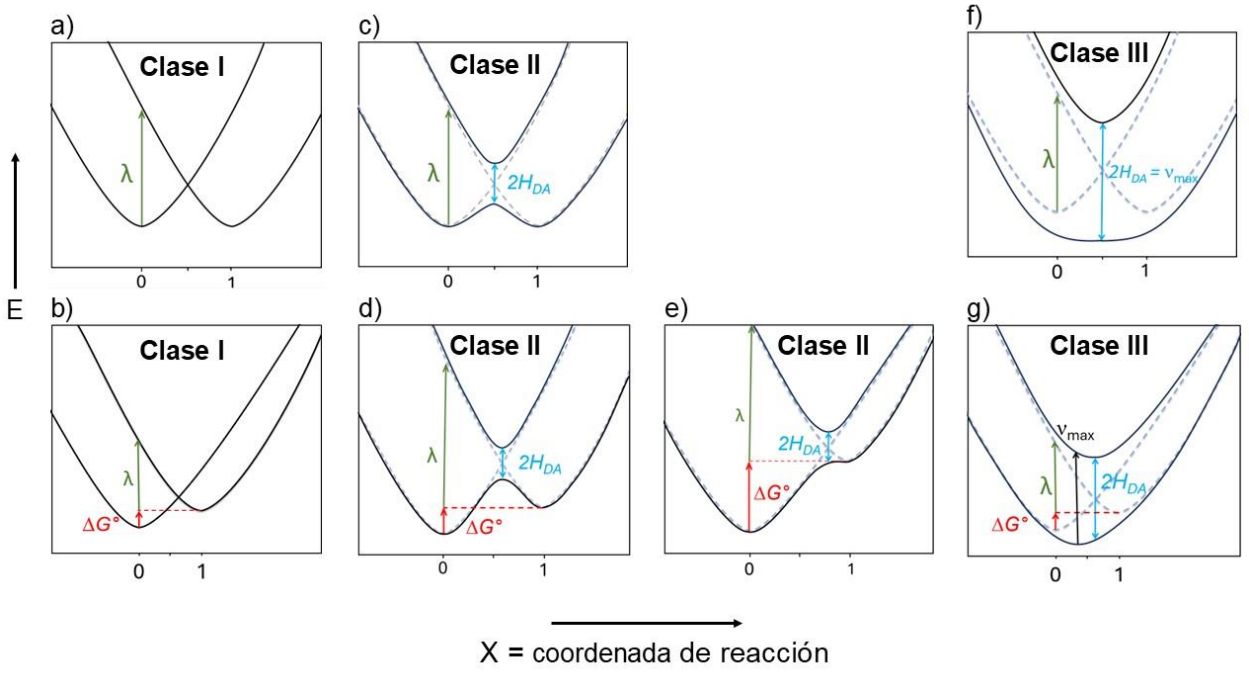


Figura 9. Superficies de energía libre no adiabáticas (línea a rayas) y adiabáticas (línea sólida) para sistemas MV con estados degenerados (arriba) y no degenerados (abajo) representativos para las tres clases de Robin y Day.

Cuando no existe acoplamiento electrónico entre donor y aceptor, el sistema pertenece a la Clase I. Los dos fragmentos redox no se influencian mutuamente y se comportan como si estuvieran electrónicamente aislados uno del otro. Por lo tanto, en estos sistemas no ocurren transferencias electrónicas intermoleculares inducidas térmica ni ópticamente. En la Figura 9 se muestran las superficies no adiabáticas (línea a rayas) y adiabáticas (línea sólida) para sistemas con estados degenerados y no degenerados de las tres clases. Como se puede ver en los paneles a y b, para los compuestos de Clase I sólo existen las superficies no adiabáticas, debido a la ausencia de comunicación electrónica ($H_{DA} = 0$).

Los sistemas que pertenecen a la Clase II son aquellos en que el acoplamiento es detectable y menor a la mitad de la energía de reordenamiento: $0 < H_{DA} < \lambda/2$. En este caso, las superficies no adiabáticas dan lugar a dos superficies adiabáticas, una a menor y otra a mayor energía. Los sistemas D-A con estados MV degenerados presentan siempre dos mínimos, y poseen configuraciones con densidad de carga localizada en mayor proporción sobre uno de los fragmentos (Figura 9c). Para los sistemas con estados MV no degenerados, la existencia de dos mínimos depende de los valores relativos de ΔG° y λ. Para valores de ΔG° lo suficientemente pequeños, y menores a λ, se tienen dos mínimos (Figura 9d). Cuando ΔG° y λ son similares, o bien ΔG° es mayor a λ, se tiene un único mínimo (Figura 9e) Los sistemas de Clase II pueden experimentar una transferencia de carga entre los fragmentos donor y aceptor tanto térmica o fotoinducida (IVCT), con excepción de los sistemas con estados MV no degenerados con un único mínimo. En tal caso, la excitación óptica resulta en una transferencia de carga en el estado excitado de Franck-Condon (transición IVCT), mientras que la transferencia térmica se confunde con la excitación vibracional. Dado que la transición ocurre con un cambio del momento dipolar del sistema, su energía varía con la identidad del solvente.[26] En sistemas degenerados, el máximo de la banda IVCT es igual a la energía de reorganización, mientras que en el caso no-degenerado, el máximo de la banda está dado por $\lambda + \Delta G^\circ$. La forma de la banda depende de la magnitud del acopamiento. Acoplamientos pequeños derivan en bandas IVCT Gaussianas, mientras que, a medida que el acoplamiento aumenta, las bandas se vuelven más asimétricas del lado de menor energía[23] (Figura 10). La expresión generalizada de Mulliken[26,18,27] permite calcular la magnitud

del acoplamiento electrónico a partir de la banda IVCT, tanto para sistemas degenerados como no degenerados:

$$H_{DA} = \frac{|\mu_{DA}|\nu_{max}}{er_{DA}} \qquad (26)$$

$$\mu_{DA} = \sqrt{\frac{3hc\varepsilon_0 \ln(10)}{2000\pi^2}} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int \frac{\varepsilon}{\nu} d\nu \qquad (27)$$

donde μ_{DA} es el momento de transición dipolar de la transición IVCT, ν_{max} es la energía del máximo de la banda IVCT, r_{DA} es la distancia donor-aceptor, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío, ε_0 es la permeabilidad eléctrica en el vacío, n es el índice de refracción del solvente y ε es el coeficiente de absortividad molar de la banda IVCT. Para una banda de forma Gaussiana[28,29], la ecuación (26) se simplifica a

$$H_{DA} = \frac{0.0206\sqrt{\nu_{max}\epsilon_{max}\Delta\nu_{1/2}}}{r_{DA}} \qquad (28)$$

donde ϵ_{max} es el máximo de la banda IVCT y $\Delta\nu_{1/2}$ es su ancho a media altura. Dado que el acoplamiento electrónico deriva en una distancia de transferencia de carga menor a la distancia física r_{DA}, los valores de H_{DA} obtenidos mediante las ecuaciones (26) y (28) suelen estar subestimados.

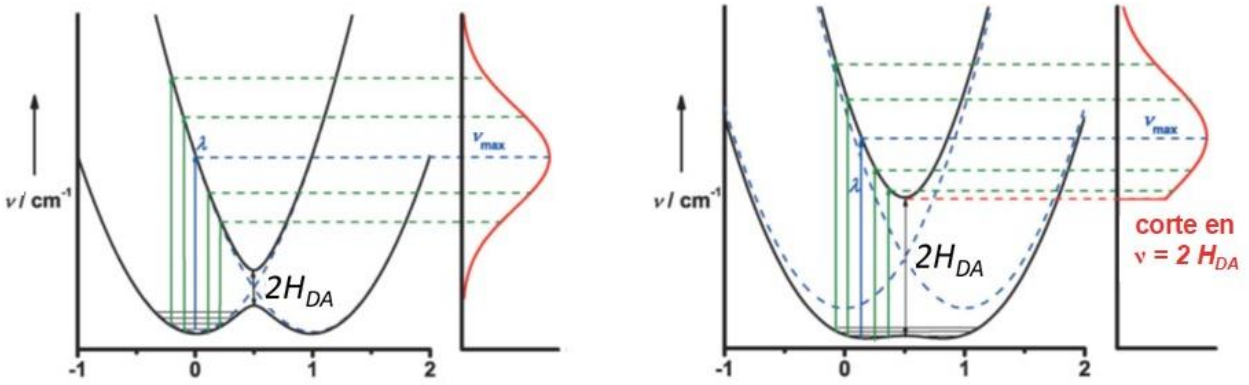


Figura 10. Influencia de la magnitud de H_{DA} sobre la forma de la banda IVCT en sistemas MV de Clase II. Adaptado de ref. [22].

Cuando el acoplamiento electrónico es grande, en particular cuando se cumple que $H_{DA} > \lambda/2$, los sistemas MV pertenecen a la Clase III. En estos sistemas, la superficie adiabática del estado fundamental tiene un único mínimo, la carga está deslocalizada sobre ambos centros redox y, por

lo tanto, no es posible la transferencia de carga térmica. En el caso no degenerado, el mínimo no se encuentra exactamente en X = ½ sino que se encuentra desplazado en función del valor ΔG°. La transición óptica, si bien se denomina IVCT, no involucra una transferencia de carga, sino que es una transición entre estados deslocalizados y se denomina resonancia de carga. Por esta razón, la energía de la banda IVCT en sistemas que pertenecen a la Clase III no depende de la identidad del solvente. Dado que la transición IVCT no puede ocurrir a energías menores que $2H_{DA}$, las bandas resultan ser asimétricas, con un corte pronunciado del lado de menor energía (Figura 9g). Para sistemas degenerados, la ecuación (28) se simplifica a

$$H_{DA} = \frac{\nu_{max}}{2} \qquad (29)$$

mientras que, en el caso no degenerado, se tiene una cota superior:

$$H_{DA} < \frac{\nu_{max}}{2} \qquad (30)$$

Por otro lado, debe notarse que, mientras que existe una clara distinción entre las clases II y III en el caso de estados degenerados (dos mínimos vs. uno), la situación no es clara en el caso no degenerado (Figura 9 e y g).[23] En la década de 1990, se estudiaron sistemas cuyo comportamiento compartía características de las Clases II y III, por lo que se incorporó la Clase II/III. En estos sistemas, la barrera de activación para la transferencia electrónica térmica es comparable a k_BT, y la velocidad del proceso es superior al tiempo de relajación del solvente. Por lo tanto, estos sistemas muestran localización electrónica en la escala de tiempo vibracional, del orden de femtosegundos, y deslocalización en escalas de tiempo más lentas.

I.4.2. Sistemas de valencia mixta de estado excitado

Los sistemas ES-MV pueden generarse a través de distintos procesos, lo cual permite distinguir las siguientes categorías, que se representan en la Figura 11:

i. La fotoexcitación de un sistema GS-MV dentro de su banda GS-IVCT resulta en una transferencia electrónica donor-aceptor dentro del núcleo de valencia mixta, generando los *estados excitados IVCT*. Presentan una configuración electrónica de valencia mixta,

aunque los fragmentos redox se encuentran en estados formales de oxidación invertidos respecto al estado fundamental.

ii. La fotoexcitación de un sistema GS-MV que involucra la excitación local de alguno de sus componentes produce *sistemas MV localmente excitados* (LE-MV). Los fragmentos redox conservan el mismo estado de oxidación que en el estado fundamental GS-MV. Por ejemplo, los sistemas GS-MV que presentan estados excitados MC accesibles, tales como los complejos de metales de la primera serie de transición, son buenos candidatos para preparar estados LE-MV. Estos sistemas presentan absorciones IVCT (LE-IVCT) cuya energía puede ser diferente a la del estado fundamental.

iii. Los sistemas que en el estado fundamental presentan los dos fragmentos redox en el mismo estado de oxidación pueden experimentar una transferencia de carga fotoinducida que crea una configuración de valencia mixta en el estado excitado. Se denominan *sistemas de valencia mixta fotoinducidos* (PI-MV) y presentan bandas de absorción IVCT fotoinducida (PI-IVCT).

El par especial de los sistemas fotosintéticos naturales es un sistema PI-MV, lo cual motiva la exploración de este tipo de estados excitados en la presente Tesis.

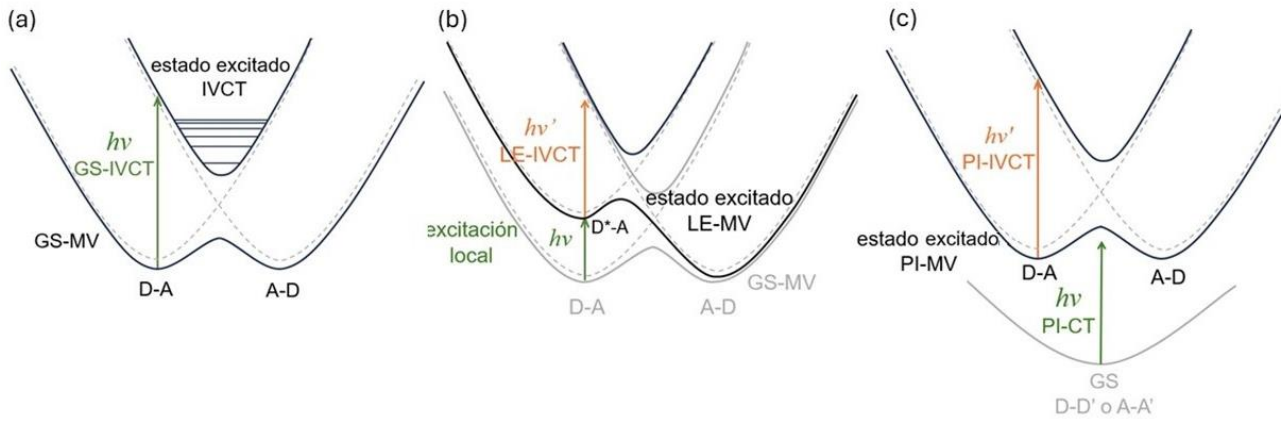


Figura 11. Superficies de energía potencial esquemáticas que describen la formación de (a) estados excitados IVCT, (b) estados MV localmente excitados y (c) estados de valencia mixta fotoinducida.

I.4.3 Sistemas PI-MV en la fotosíntesis natural

El rol de los sistemas PI-MV es crucial en la fotosíntesis natural. Desencadenada por la transferencia de energía hacia el par especial, la separación primaria de cargas ocurre en el centro de reacción, produciendo el par especial oxidado, $[Chl_{1A}\cdot Chl_{1B}]^{+\bullet}$ y una clorofila auxiliar reducida, $Chl_{2A}^{-\bullet}$. En este estado excitado de cargas separadas, el par especial oxidado involucra un único hueco repartido entre dos fragmentos redox-activos. Es, por lo tanto, un sistema de PI-MV, y presenta una absorción PI-IVCT a bajas energías, en torno a 2500 cm^{-1}.[30]. El estado fundamental del par especial presenta a ambas clorofilas en el mismo estado formal de oxidación, es sólo a través de la absorción de luz y la posterior transferencia electrónica en el estado excitado que se alcanza la configuración de valencia mixta. Allí, la distribución de densidad de cargas es fundamental porque determina su subsecuente reactividad. En el par especial $[Chl_{1A}\cdot Chl_{1B}]^{+\bullet}$ del el fotosistema I, se han reportado contribuciones del hueco del 80 y 20% sobre Chl_{1A} y Chl_{1B}., respectivamente.[31] En el fotosistema II, como se mencionó en la Sección I.1.2, la distribución de carga asimétrica del par especial es aprovechada por una tirosina donora, vecina de Chl_{1A}, que le transfiere un electrón.[32] En este escenario, para cualquier sistema que sea un modelo para el centro de reacción fotosintético, es clave manipular la distribución de carga dentro del sistema PI-MV para controlar la cadena de transferencia electrónica posterior y favorecer la generación de combustibles solares.

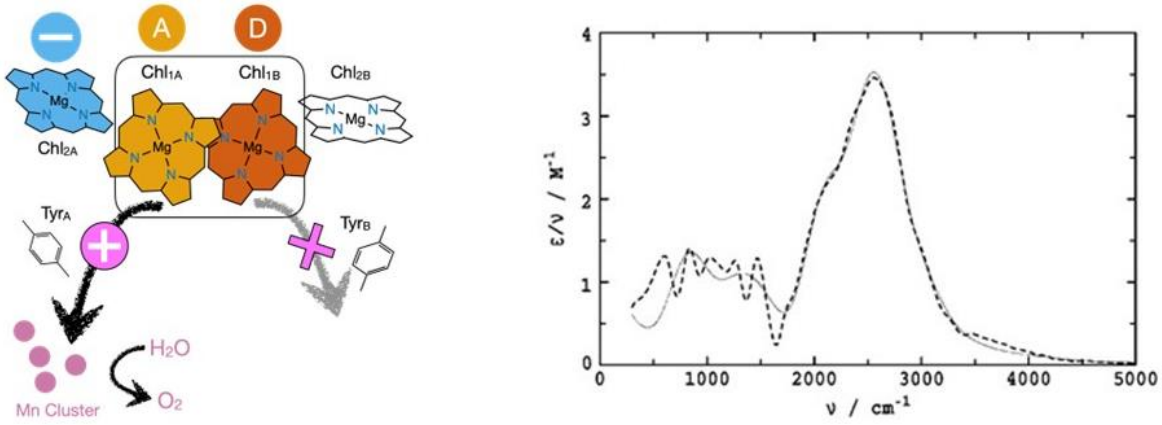


Figura 12. Estructura química del par especial del PS-II y su banda de absorción PI-IVCT experimental (línea sólida) y calculada (línea a rayas). Extraído de ref. [31].

I.4.4 Sistemas de valencia mixta fotoinducida (PI-MV)

Como ya se mencionó, los sistemas PI-MV no son estados excitados de un sistema GS-MV. Por el contrario, se preparan a partir de su estado fundamental, homovalente. Una transferencia de carga fotoinducida entre el sistema homovalente y un donor o aceptor auxiliar genera la configuración MV. Este proceso, entonces, también crea una contraparte redox (CTC, por sus siglas en inglés), el fragmento auxiliar oxidado o reducido. La presencia de CTC en los sistemas PI-MV los vuelve inherentemente diferentes de sus análogos GS-MV. Un aspecto clave en el estudio de los sistemas PI-MV es el de la influencia de CTC en la distribución de densidad de carga y en la subsecuente reactividad. Por ejemplo, incluso si se considera a CTC como una carga puntual, su ubicación puede ser simétrica o asimétrica respecto al sistema MV. En el segundo caso, su presencia afectará mayormente (o exclusivamente) la energía de los orbitales del fragmento más próximo, modificando la diferencia energética entre los mínimos de las PES respecto al estado análogo GS-MV. También es relevante la distancia entre los fragmentos D-A y CTC; existe una distancia a partir de la cual la influencia de CTC se vuelve despreciable, y la configuración del sistema PI-MV se vuelve idéntica a la de su análogo GS-MV. Todos los sistemas PI-MV analizados en esta Tesis son estados de transferencia de carga metal-ligando, ya sea MBCT o MLCT. En los estados MBCT, el electrón excitado se encuentra en el ligando puente, por lo que

la influencia de CTC sobre los centros metálicos es simétrica (Figura 13 d y f). En los estados MLCT, en cambio, el electrón excitado se encuentra sobre un ligando que está unido a uno de los centros metálicos, por lo que CTC ejerce una influencia asimétrica mayoritariamente sobre el ion próximo (Figura 13e)

Otro aspecto por destacar de los sistemas PI-MV está relacionado con la accesibilidad a la configuración MV en sistemas débilmente acoplados. Los potenciales de reducción de los fragmentos redox en sistemas GS-MV débilmente acoplados suelen ser muy cercanos, por lo que es difícil de lograr la oxidación en un único electrón. En estos sistemas, las especies de GS-MV son inestables frente a la dismutación; se obtiene una mezcla del precursor homovalente y del producto oxidado en dos electrones o, en el mejor de los casos, una mezcla de ambos con una pequeña cantidad de la especie GS-MV. En cambio, la transferencia de carga fotoinducida que genera sistemas PI-MV es de un único electrón, independientemente de la diferencia redox entre los fragmentos. Esto provee acceso directo a sistemas PI-MV cuyos análogos GS-MV son experimentalmente elusivos.

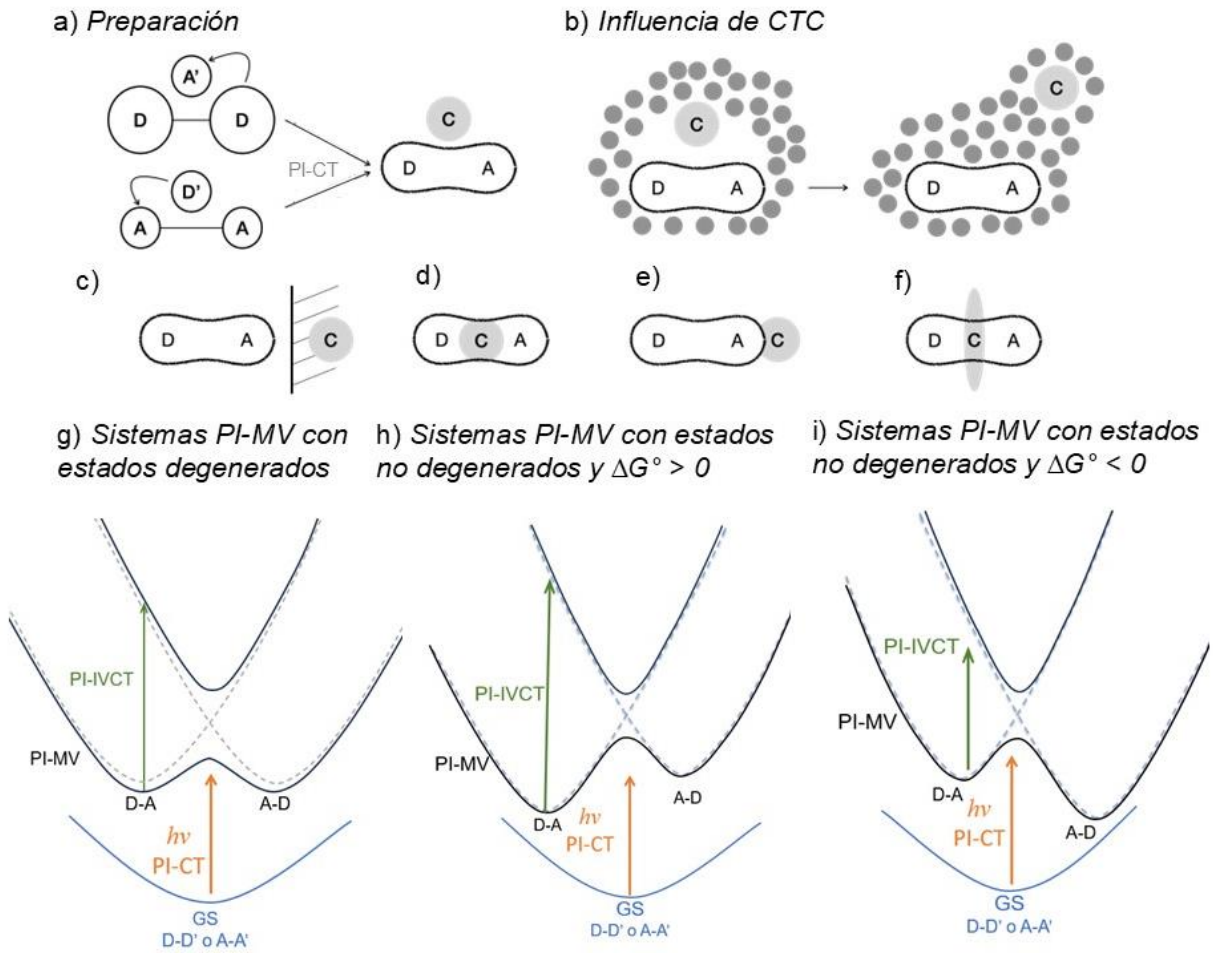


Figura 13. (a) Preparación de sistemas PI-MV a partir de sistemas homovalentes por transferencia de carga fotoinducida (PI-CT). (b-f) Sistemas PI-MV con diferentes localizaciones de la contraparte redox (CTC). (g-i) Diagramas de energía potencial de sistemas PI-MV generados por absorción de luz.

I.5 Espectroscopía de absorción de transiente

En los sistemas GS-MV, además de electroquímica, la espectroscopía de absorción es ampliamente utilizada para caracterizar la distribución de densidad electrónica. Las bandas GS-IVCT, cuyo análisis provee información acerca de la transferencia electrónica entre los fragmentos donor y aceptor, son accesibles mediante espectroscopía de estado estacionario, donde los espectros se obtienen a partir de la muestra en su estado fundamental empleando un haz continuo de luz blanca. Los sistemas PI-MV, por ser estados excitados, pueden ser estudiados mediante técnicas de espectroscopía de emisión tradicionales. Sin embargo, muchas veces los rendimientos

cuánticos de emisión son tan bajos que no es posible detectar la emisión experimentalmente. En esos casos, resulta imperativo recurrir a técnicas más sofisticadas, tales como la espectroscopía de absorción de transiente (TAS, por sus siglas en inglés), que monitorea los cambios en la absorción en el estado excitado dependientes del tiempo, y permite la observación de bandas PI-IVCT. La detección en distintas regiones del espectro electromagnético provee información de diferentes procesos, usualmente complementaria entre sí. Por ejemplo, las mediciones en la región vis-NIR permiten estudiar de manera directa procesos electrónicos. El monitoreo en la región IR, por su parte, contiene información estructural.

I.5.1 Arreglo experimental

La medición de TAS consiste en excitar la muestra con un pulso de luz monocromática (haz de excitación o *pump*), acumulando población en el estado excitado cuyo espectro se mide mediante un segundo pulso de luz blanca (haz de sondeo o *probe*). Ambos haces se generan mediante una misma fuente láser que provee pulsos ultracortos, de duración en la escala de los femtosegundos. El tiempo transcurrido entre la excitación y la medición del espectro de la muestra se controla variando la longitud del paso óptico que atraviesa el haz de sondeo, logrando una resolución temporal en el orden de los femtosegundos. El empleo de una única fuente de luz para generar los haces de excitación y de sondeo es la clave que permite una mayor resolución temporal que si se empleara una fuente diferente para cada haz. En estos últimos casos, en contraste, la resolución temporal está limitada por la velocidad de respuesta del sistema electrónico de sincronización entre las dos fuentes, que se encuentra en la escala de los nanosegundos. En esta Tesis fue imperativo trabajar con un arreglo de una única fuente láser, ya que los procesos observados, en muchos casos, se completaron en pocos picosegundos e incluso en la escala de los femtosegundos

Antes de alcanzar la muestra, el haz de excitación se dirige a un dispositivo, típicamente un amplificador paramétrico óptico (OPA, NOPA), que permite seleccionar la longitud de onda de excitación. El haz de sondeo atraviesa una línea de retraso (*delay line*), en la que, como se mencionó, la variación en la distancia entre dos espejos permite controlar la longitud del paso

óptico y, por lo tanto, el intervalo de tiempo entre la excitación y el registro del espectro de la muestra excitada. Luego de la línea de retraso, el haz de sondeo es empleado para generar la luz blanca, por ejemplo, con un cristal de zafiro o de CaF_2. De este modo, a cada tiempo se registra el espectro en todo el rango de longitud de onda de la luz blanca, en contraste con métodos tradicionales que permitían monitorear los cambios de absorbancia a una única longitud de onda. En esta tesis resultó fundamental trabajar con luz blanca de un amplio rango espectral, ya que esto provee valiosa información acerca de los estados excitados involucrados. Por ejemplo, de este modo es posible registrar el perfil completo de bandas PI-IVCT para las que luego, empleando un actinómetro, se puede determinar la absortividad molar y posibilitar el cálculo del acoplamiento electrónico en sistemas de Clase II (sección 4). El haz de luz blanca atraviesa un divisor de haces, separándola en dos. Uno de ellos, el haz de referencia, se dirige a un detector de referencia que permite monitorear la luz blanca generada y mitigar los efectos de su variación; el otro haz se dirige hacia la muestra. Los haces de excitación y de sondeo se superponen sobre la muestra, y el haz de sondeo se dirige a al detector. Suelen emplearse haces de excitación de baja potencia para evitar la excitación con dos fotones. En estas condiciones, el volumen de muestra atravesado por el haz de sondeo contiene población tanto en el estado excitado como en el fundamental. Las contribuciones a la absorción de la muestra por parte de la población no excitada se mitigan intercalando un *chopper* en el camino recorrido por el haz de excitación, sincronizado con la fuente láser, a la mitad de frecuencia de la tasa de repetición del láser. De este modo se obtienen dos pulsos de luz blanca consecutivos, uno que atraviesa la muestra excitada y otro que, como no es antecedido por el haz de excitación, atraviesa la muestra en su estado fundamental. Esto permite determinar el espectro de absorción diferencia, dado por el espectro del estado excitado al que se le sustrae el del estado fundamental: $\Delta A(t) = A_{exc}(t) - A_{fund}$. De esta forma, se escanean distintos tiempos de retraso, y en cada uno de ellos, se integran una cierta cantidad de pulsos para mejorar la relación señal/ruido. Además, se divide la señal del haz de muestra por la del haz de referencia, para mitigar los efectos de fluctuaciones de la luz blanca.

I.5.2 Procesos que originan la señal

Típicamente, el espectro diferencia obtenido está compuesto por señales que se originan en distintos procesos:[33]

(i) *Blanqueo del estado fundamental*. Dado que una fracción de moléculas ha sido promovida al estado excitado, el número de moléculas en el estado fundamental ha disminuido. Por lo tanto, en aquellas regiones del espectro donde absorbe el estado fundamental, la absorción de la muestra excitada es menor que la de la muestra no excitada. Por lo tanto, la contribución al espectro diferencia es negativa.

(ii) *Absorción fotoinducida del estado excitado*. El haz de excitación genera la población de estados excitados que pueden presentar transiciones ópticas permitidas en el rango de longitudes de onda del haz de prueba. La absorción originada en esas transiciones constituye una contribución positiva al espectro diferencia.

(iii) *Emisión estimulada*. Las moléculas en estado excitado pueden decaer hacia el fundamental con emisión de luz si el haz de prueba posee la energía necesaria para ello. La señal emitida tiene un perfil espectral idéntico al espectro de fluorescencia. El proceso sigue las mismas reglas de selección que la absorción. En los complejos de metales de transición, la emisión estimulada desde S_1 no se observa debido a que la conversión $S_1 \rightarrow T_1$ es rápida, mientras que este proceso desde el estado T_1 está prohibido por la regla de conservación de spin.

(iv) *Formación de fotoproductos*. La excitación puede gatillar reacciones químicas, tales como la isomerización o la fotolabilización de ligandos. Si los productos de estas reacciones presentan transiciones permitidas dentro del rango de longitud de onda del haz de prueba, resulta en una contribución positiva al espectro diferencia. La formación de productos con menor absorción que el estado fundamental de la muestra, a su vez, generará una señal negativa que persistirá en el tiempo del experimento. Estas

contribuciones pueden minimizarse midiendo bajo agitación continua o en celdas de flujo, o limitando la potencia del haz de excitación.

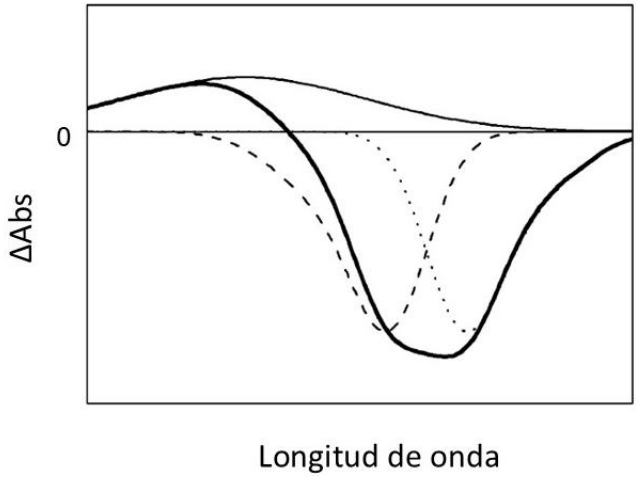


Figura 13. Aspecto de un espectro diferencia a un determinado tiempo de retardo (línea sólida gruesa) y contribuciones a la señal: absorción fotoinducida (línea sólida fina), blanqueo del estado fundamental (línea a rayas) y emisión estimulada (línea a puntos). Adaptado de ref. [32].

I.5.3 Estructura de los datos

La señal $\Delta A(\lambda, t)$ es la resultante de las contribuciones de las i especies transientes y puede escribirse en términos de la ley de Lambert-Beer:

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_i^j \varepsilon_i(\lambda) C_i(t) l \qquad (31)$$

donde $\varepsilon_i(\lambda)$ es la absortividad molar diferencia de la i-ésima especie transiente, $C_i(t)$ es su concentración dependiente del tiempo y l es la longitud del paso óptico. Esta ecuación puede ser transcripta a notación matricial. Los espectros suelen arreglarse en una estructura bidimensional en la que cada columna corresponde a un espectro diferencia completo, medido a un determinado tiempo de retardo del haz de prueba, y cada fila se asocia a la absorbancia a una dada longitud de onda a lo largo del tiempo:

$$\begin{array}{cccccc} & t_1 & t_2 & \cdots & t_m \\ \lambda_1 & \Delta A(t_1,\lambda_1) & \Delta A(t_2,\lambda_1) & \cdots & \Delta A(t_m,\lambda_1) \\ \lambda_2 & \Delta A(t_1,\lambda_2) & \Delta A(t_2,\lambda_2) & \cdots & \Delta A(t_m,\lambda_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \lambda_n & \Delta A(t_1,\lambda_m) & \Delta A(t_2,\lambda_n) & \cdots & \Delta A(t_m,\lambda_n) \end{array} \quad (32)$$

En una situación ideal, la matriz de absorbancias podría escribirse como la suma de las contribuciones de los espectros diferencia de los distintos estados i. En términos de Lambert-Beer:

$$A^T = C.S = \begin{bmatrix} C_1(t_1) & C_2(t_1) & \cdots & C_j(t_1) \\ C_1(t_2) & C_2(t_2) & \cdots & C_j(t_1) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_1(t_m) & C_2(t_m) & \cdots & C_j(m) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1(\lambda_1) & \varepsilon_1(\lambda_2) & \cdots & \varepsilon_1(\lambda_n) \\ \varepsilon_2(\lambda_1) & \varepsilon_2(\lambda_2) & \cdots & \varepsilon_2(\lambda_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varepsilon_j(\lambda_1) & \varepsilon_j(\lambda_2) & \cdots & \varepsilon_j(\lambda_n) \end{bmatrix} \quad (33)$$

donde las columnas de la matriz C de dimensión $m \times j$ son los perfiles de concentración dependientes del tiempo de los j componentes a los m tiempos de retardo, y las filas de la matriz S de dimensión $j \times n$. En la Figura 14 se muestra una representación esquemática de un caso en que hay tres especies involucradas en la dinámica de estados excitados ($j = 3$).

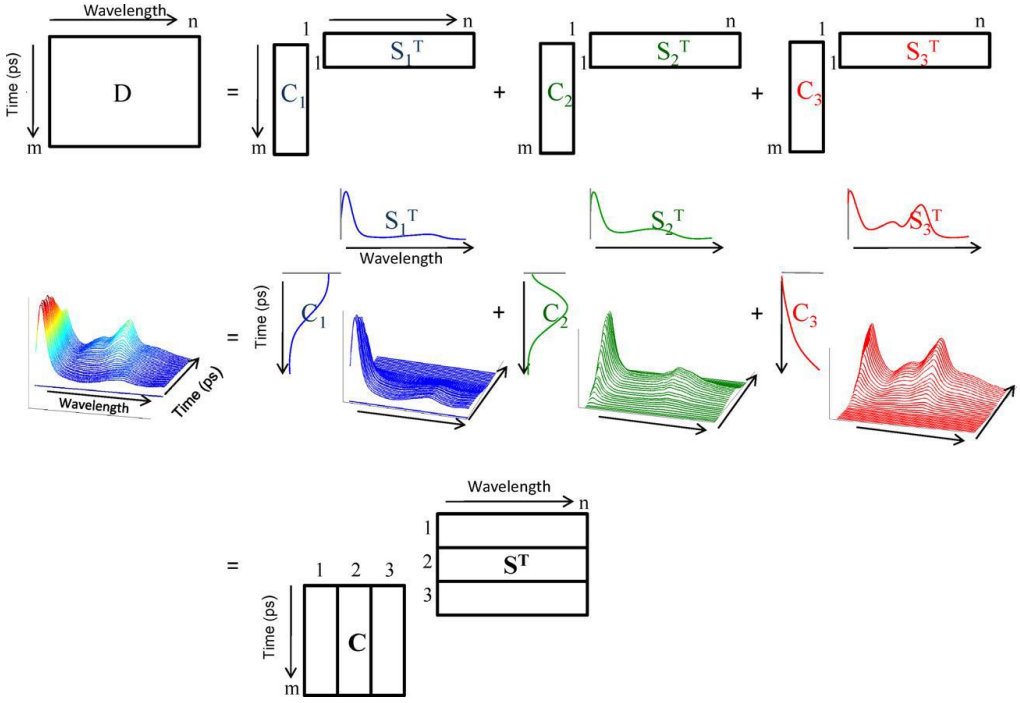


Figura 14. Estructura de los datos de un experimento de TAS, descomposición de la señal en los espectros diferencia de tres estados excitados y evolución de sus concentraciones a lo largo de la medición. Extraído de ref. [34].

I.5.4 Análisis de datos mediante el software GloTarAn

La estrategia de análisis de datos y la postulación de un modelo físicamente válido para este tipo de mediciones puede ser una tarea compleja. En el marco de esta tesis, se optó por emplear el software de libre acceso GloTarAn con el paquete TIMP de R.[35,36] Este software permite realizar de manera sencilla el ajuste de datos temporales y espectroscópicos mediante la minimización de errores por cuadrados mínimos. No sólo permite detectar el número de componentes presentes en la cascada de desactivación, sino que permite explorar los vínculos cinéticos entre ellos, es decir, el mecanismo de decaimiento.

El primer paso para el análisis de datos es la evaluación de su complejidad, lo que requiere realizar una estimación del número de componentes (estados excitados) involucrados. Como lo indica la ecuación (33), los espectros diferencia obtenidos son una combinación lineal de los correspondientes a todos los estados presentes tras excitar la muestra. En primera instancia, el análisis de las trazas cinéticas puede resultar de ayuda para proponer qué cantidad de constantes son necesarias para ajustar los datos.

I.5.4.1 Análisis global

Luego de la inspección visual de los datos crudos, se procede a utilizar el primer método de análisis de brinda GloTarAn, el análisis global. Se debe proponer una cantidad de estados para ajustar, en simultáneo, todas las longitudes de onda exploradas por el haz de prueba, y un valor semilla para cada constante. En esta etapa del análisis, el software aplica un modelo puramente secuencial para describir la dinámica del sistema, en el que cada estado decae hacia el siguiente, siendo el último de ellos el que decae al estado fundamental. Luego de realizar el ajuste con el

número de constantes indicadas por el operador, el programa devuelve el valor para la constante de decaimiento de cada uno de esos estados excitados, junto a una descripción de las poblaciones relativas a lo largo del tiempo empleando funciones exponenciales. Además, arroja el espectro diferencia asociado a cada uno de los estados. A continuación, debe evaluarse la bondad del ajuste para verificar que la cantidad de estados propuesta sea adecuada. Se recomienda seguir una serie de pasos que incluyen la examinación de la convergencia del ajuste y de los primeros vectores singulares izquierdo y derecho de los residuos de la matriz de descomposición en valores singulares.[35] Finalmente, se inspeccionan si el ajuste de las trazas cinéticas es favorable, en cuyo caso se prosigue con el análisis de las ramificaciones.

La resolución temporal de esta técnica está limitada por el ancho temporal del pulso de excitación. La convolución de este pulso y la respuesta del detector es la IRF.[35,36] Con pulsos de excitación y de prueba de forma Gaussiana, su convolución también tiene forma Gaussiana pero con un mayor ancho. El paquete TIMP permite incluir los efectos de la IRF incluyendo su modelado con una función Gaussiana en el tratamiento de los datos.

I.5.4.2 Análisis de ramificaciones

Los resultados obtenidos mediante el análisis global son de utilidad para evaluar la cantidad de procesos involucrados, pero, al ser el resultado de un modelo puramente secuencial, no siempre aportan una interpretación mecanística de la cinética en cuestión. El análisis de ramificaciones (*Target Analysis*) permite establecer un modelo cinético que contempla pasos secuenciales o paralelos de población entre los distintos estados. Para eso, se emplea un sistema matricial que posee tantas columnas y filas como estados presentes en la cascada de decaimiento según fue previamente determinado en el análisis global. En la llamada *matriz K*, cada columna y cada fila representa al i-ésimo estado. En cada columna, se coloca el índice de su estado si transfiere población al estado de la fila correspondiente, y 0 si no los hace. Los elementos de la diagonal indican si el estado decae o no al fundamental. Por ejemplo, en un sistema con tres estados excitados, se procede a completar una matriz de 3x3 como la que se muestra en el panel izquierdo de Figura 15 En este caso, el estado 1 decae hacia el estado 2, el cual decae hacia el 3 y

hacia el fundamental, y el estado 3 finalmente decae hacia el fundamental (panel derecho en la Figura 16). En otra matriz, se indica en qué proporción la población de un estado se transfiere en cada una de las ramificaciones, en este caso para el estado 2. Por último, también se completa la *matriz J* en la que se indica qué estados están poblados inicialmente, y en qué proporción.

	1	2	3
1	0	0	0
2	1	2	0
3	0	2	3

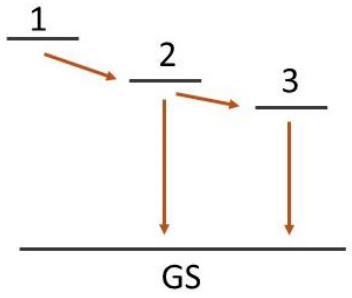


Figura 15. Ejemplo de *matriz k* empleada en el análisis de ramificaciones.

Este conjunto de matrices permite aplicar cualquier modelo cinético al sistema en cuestión, obteniendo como resultado las constantes cinéticas y los espectros diferencia de todos los estados involucrados En la presente tesis, los resultados de absorción de transiente se presentarán como en la figura 16. Allí, se muestran los resultados obtenidos para el análisis de los datos cinéticos de un monómero de rutenio que no fue estudiado de manera particular en esta tesis. Sus cuatro paneles permiten visualizar y evaluar de manera rápida los ajustes realizados. En el panel superior izquierdo se muestra el mapa de absorción 3D (datos crudos). En el panel superior derecho se muestran las trazas temporales experimentales (círculos abiertos) junto a las obtenidas mediante la aplicación del modelo cinético (líneas sólidas negras), lo cual permite evaluar la bondad del ajuste. Nótese que el eje vertical del mapa y de las trazas contienen escalas temporales que coinciden. En el panel inferior izquierdo se muestran los espectros diferenciales determinados mediante el análisis de ramificaciones para los distintos estados excitados; sus características aportarán información acerca sus configuraciones electrónicas y distribuciones de densidad de carga. Los ejes horizontales de los espectros diferenciales y del mapa contienen escalas de longitud de onda o números de onda que coinciden. Finalmente, en el panel inferior derecho se muestra la evolución temporal de las poblaciones relativas de los distintos estados excitados de acuerdo al modelo utilizado en el ajuste.

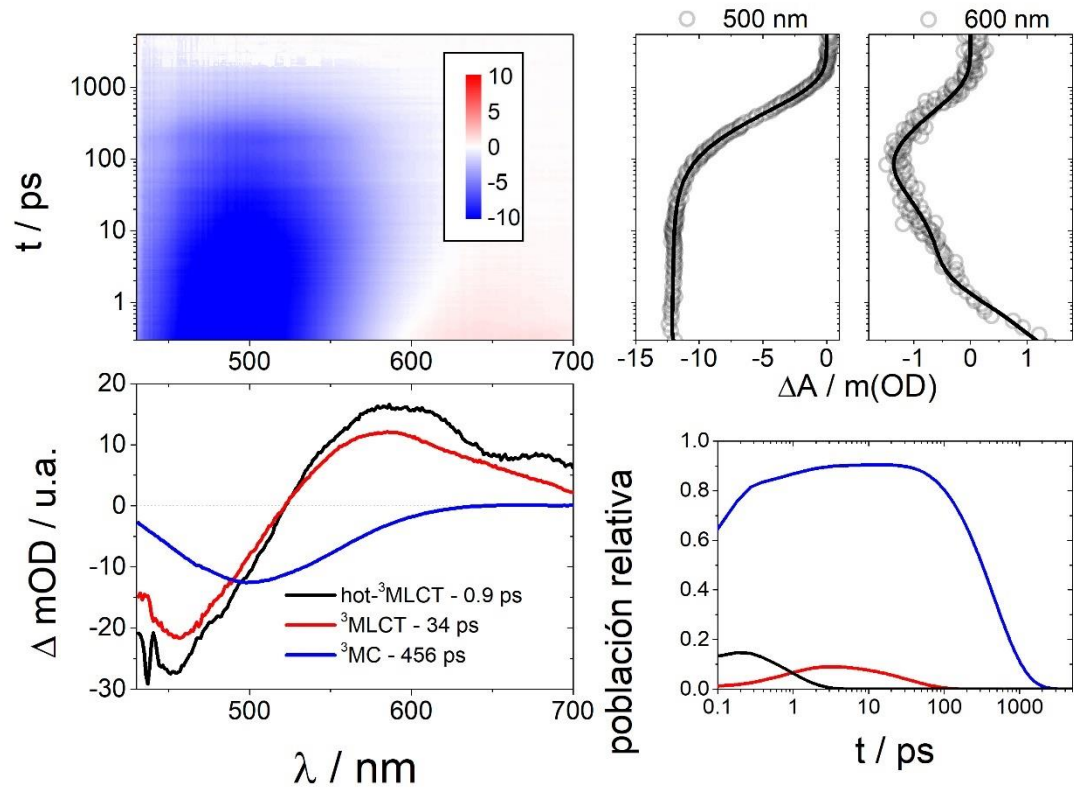


Figura 16. Ejemplo de resultados del análisis cinético de las ramificaciones para el monómero Ru(4,4′-bpy)$_4$Cl$_2$.. Arriba a la izquierda: mapa 3D . Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido en el experimento de fs-TAS con excitación a 20000 cm^{-1} en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: trazas cinéticas de absorción diferencia a longitudes de onda seleccionadas. Abajo a la izquierda: espectros diferencia asociados a los estados excitados. Abajo a la derecha: evolución temporal de las poblaciones relativas.

I.6 Aproximación a la espectroscopía de estado excitado mediante espectroelectroquímica

Las mediciones de espectroelectroquímica pueden servir como una herramienta útil para identificar marcadores espectroscópicos de estados excitados de transferencia de carga.[37] Los

espectros de absorción, tanto del estado fundamental como del excitado, pueden ser interpretados en términos de la superposición de las contribuciones de los distintos componentes, lo cual permite predecir cualitativamente la forma del espectro asociado, por ejemplo, a un estado MLCT. Como ya se ha mencionado, la absorción de luz por parte de complejos metálicos resulta en la redistribución de carga que, en el caso de transiciones MLCT, puede expresarse según:

$$Ru^{II}(L)_3 + h\nu \rightarrow Ru^{III}(L^{-\bullet})(L)_2^* \qquad (34)$$

Debido a la oxidación del centro metálico, resulta válido asumir que el espectro de absorción electrónico del estado MLCT no presentará absorciones MLCT. Al mismo tiempo, esta oxidación dará lugar a nuevas absorciones, ausentes en el estado fundamental. Por ejemplo, pueden aparecer nuevas bandas asociadas a transiciones LMCT desde los ligandos que no portan el electrón excitado. Por otro lado, la reducción fotoinducida de uno de los ligandos producirá bandas de absorción similares a su forma radical aniónica en el estado fundamental. En cuanto a las transiciones centradas en los ligandos no involucrados en la excitación MLCT, éstas seguirán operativas en el estado excitado, aunque pueden estar desplazadas en energía y/o atenuadas, dependiendo de qué tan sensibles sean respecto al estado de oxidación del centro metálico.

Como primera aproximación, entonces, se puede modelar el espectro del estado MLCT en términos de la suma de las absorciones diferenciales asociadas a los procesos de oxidación y reducción del cromóforo:

$$\Delta A_{exc}^{sim} = (\Delta A_{ox} + \Delta A_{red})\eta = (A_{ox} - A_{GS})\eta + (A_{red} - A_{GS})\eta \qquad (35)$$

donde A_{ox} y A_{red} son los espectros de absorción de las formas oxidadas y reducidas en un electrón, A_{GS} es el espectro del estado fundamental, y η es un factor de escalado que da cuenta de la proporción de muestra excitada. Si bien la expresión (35) puede ser de gran utilidad a la hora de interpretar y asignar estados excitados, debe tenerse en cuenta que su exactitud es limitada debido a las características intrínsecas de estos estados: la presencia del electrón excitado en el ligando puede influir en las transiciones presentes en la forma oxidada del estado fundamental, así como el distinto estado de oxidación del centro metálico puede tener efecto sobre las transiciones sobre el ligando transitoriamente reducido. Si bien la intensidad y posición de las bandas asociadas al ligando reducido puede no ser predicha con exactitud, el hecho de que $L^{-\bullet}$

está presente si y sólo si un estado MLCT está lo vuelven un marcador confiable para confirmar o descartar la presencia de este tipo de estados.

I.7 Objetivos generales y estructura de esta tesis

El objetivo de este trabajo es realizar una exploración sistemática y amplia de sistemas PI-MV, a fin de desarrollar estrategias para modular propiedades tales como la distribución de densidad de carga y los tiempos de vida, cruciales ya que determinan su subsecuente reactividad. Para eso, se seleccionaron una serie de dímeros de rutenio y se caracterizaron tanto en su estado fundamental como excitado. La elección de los compuestos estudiados se realizó cuidadosamente para abarcar un amplio abanico de compuestos de diferentes características, empleando puentes de distintas estructuras y longitudes y diferentes ligandos auxiliares y CTCs con ubicaciones simétricas y asimétricas respecto a los centros redox-activos. La tesis está organizada en base a la estructura de los complejos estudiados (Tabla 1, en rojo la ubicación de las CTC). En los capítulos 1 al 4 se estudian complejos estructuralmente simétricos, es decir, aquellos en los que los dímeros están formados a partir de monómeros equivalentes. En los capítulos 5, 6 y 7 se presentan dímeros estructuralmente asimétricos, es decir, aquellos en los que los fragmentos donor y aceptor son diferentes. Debido a la presencia de CTC, tanto en los complejos estructuralmente simétricos como en los asimétricos se encuentran estados PI-MV degenerados y no degenerados.

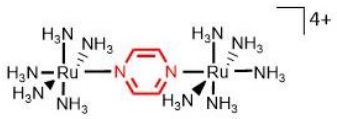
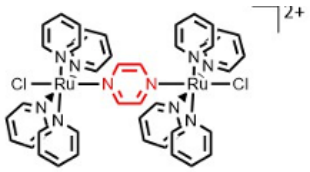
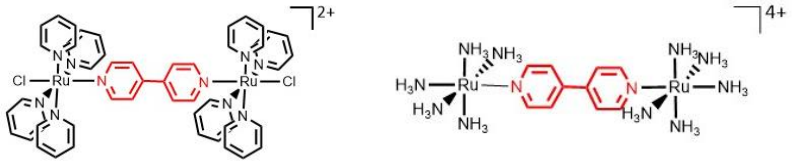
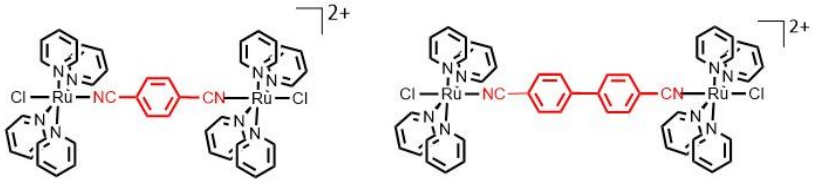
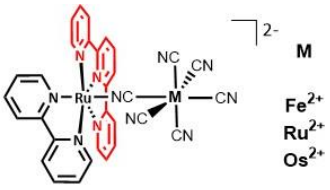
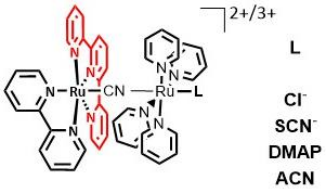
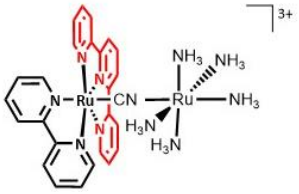
Capítulo	Sistemas PI-MV estudiados
I	
II	
III	
IV	
V	
VI	
VII	

Tabla 1. Estructuras de los sistemas PI-MV estudiados en cada capítulo. En rojo se señalan los fragmentos CTC.

En el Capítulo 1 se presenta el estudio del análogo excitado del ion de Creutz y Taube, el sistema PI-MV preparado a partir de $[\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu\text{-pz})]^{4+}$ El sistema GS-MV de este dímero es el prototipo para el estudio de compuestos de valencia mixta, ya que fue el primero diseñado y estudiado como tal. De esta manera, los resultados presentados en este capítulo representan una referencia para los sistemas PI-MV en general y sienta las bases para los estudios posteriores. La pirazina es un ligando corto que promueve un acoplamiento metal-metal fuerte, y el análogo excitado del ion de Creutz-Taube resulta ser de Clase II/III o Clase III.

En el Capítulo 2 se estudia un análogo del ion de Creutz y Taube, que presenta fragmentos $\{Ru(py)_4Cl\}$ en lugar de $\{Ru(NH_3)_5\}$. La comparación entre estos dos dímeros, y con otros compuestos similares pero con distinta geometría permite estudiar la influencia de los ligandos auxiliares y de su posición respecto al hueco excitado a la hora de favorecer una configuración más o menos localizada. También permite estudiar la influencia de la deslocalización electrónica en los tiempos de vida de los estados excitados.

En el Capítulo 3 se explora la influencia de la conformación del ligando puente sobre los sistemas PI-MV. Para eso, se eligieron los dímeros $[\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]^{4+}$ y $[\{Ru(py)_4Cl\}_2(\mu\text{-4,4'-bpy})]^{2+}$. La población del estado MBCT reduce temporalmente al ligando puente, el cual, en consecuencia, se planariza, aumentando la comunicación electrónica respecto a la del análogo GS-MV. En este caso, el ligando puente 4,4'-bpy es de aproximadamente el doble de longitud que la pirazina, por lo que permite la exploración de sistemas que claramente pertenecen a Clase II.

Para el Capítulo 4 se eligió trabajar con dímeros cuyo puente presenta grupos con señales características en la región IR. Esto permite analizar de qué manera las señales asociadas a modos normales de vibración aportan información complementaria para analizar la distribución de densidad electrónica en los estados PI-MV. Se eligieron los dímeros y $[\{Ru(py)_4Cl\}_2(\mu\text{-dCNb})]^{2+}$ y $[\{Ru(py)_4Cl\}_2(\mu\text{-bphCN})]^{2+}$ donde dCNb es 1,4-dicianobenceno y bphCN es 4,4'-bifenilo-2,2'-dicarbonitrilo. La presencia de un anillo adicional al pasar del primer al segundo dímero permite analizar la influencia de la longitud de un puente que, además, se planariza al reducirse. Además,

como, los nitrilos del puente son también grupos redox-activos, los dímeros de este capítulo incluyen simultáneamente dos sistemas PI-MV en un mismo estado electrónico.

Hasta aquí, CTC es el ligando puente, por lo que su influencia sobre los fragmentos donor y aceptor es simétrica. En los siguientes capítulos, CTC se encuentra unido a sólo uno de los fragmentos metálicos, por lo que su presencia afecta selectivamente a los orbitales del ion metálico al cual se halla unido.

El Capítulo 5, que corresponde a exploraciones previas a esta Tesis, se incluyó para introducir un concepto clave que será aplicado y desarrollado en gran detalle en los capítulos siguientes. Se trata de la inversión de los roles donor-aceptor en sistemas PI-MV respecto al de sus análogos GS-MV, que es consecuencia de la presencia de CTC. En particular, se presentan los dímeros $[Ru(tpy)(bpy)(\mu\text{-}CN)M(CN)_5]^{2-}$, con M = Fe(II), Ru(II) y Os(II).

En el Capítulo 6 se estudió la familia $[Ru(tpy)(bpy)(\mu\text{-}CN)Ru(py)_4L]^{2+/3+}$, con $L = Cl^-$, SCN^-, DMAP y ACN. El empleo de ligandos terminales con carácter aceptor creciente permite mostrar cómo la elección ciudadosa de los ligandos auxiliares es una herramienta para sintonizar la magnitud de la asimetría redox en los sistemas GS-MV y PI-MV, y, en consecuencia, la distribución de densidad de carga.

En el Capítulo 7 se considera la influencia de las interacciones de segunda esfera para modular el grado de deslocalización electrónica en sistemas GS-MV y PI-MV. Para eso, se eligieron complejos cuyos ligandos auxiliares poseen grupos capaces de establecer interacciones específicas con el solvente: $[Ru(tpy)(bpy)(\mu\text{-}CN)Ru(py)_4CN]^{2+}$ y $[Ru(tpy)(bpy)(\mu\text{-}CN)Ru(NH_3)_5]^{3+}$. El segundo complejo presenta una asimetría redox muy marcada, por lo que se completa el mapeo de sistemas PI-MV asimétricos con diferencia redox lo suficientemente grande para impedir la inversión de los roles donor-aceptor en el estado excitado debido a la presencia del electrón excitado en la contraparte CTC.

Materiales y métodos

M&M.1 Síntesis, pureza y estructura

Los procedimientos sintéticos se detallan en cada capítulo.

El análisis elemental se realizó con un equipo Carlo Erba EA 1108. Para el análisis se produce la combustión de la muestra en un turbo reactor donde los elementos son convertidos en CO_2, H_2O y N_2. La separación de los gases resultantes se realiza por CG con columna de porapac de longitud variable y para la detección se utiliza un detector de conductividad térmica. El error típico es de $\pm$ 0.2%

La pureza de todos los compuestos analizados se evaluó mediante RMN. Los espectros fueron medidos en un espectrómetro Bruker ARX500. Se utilizaron solventes deuterados Sigma-Aldrich directamente como fueron provistos. En los casos de muestras fácilmente oxidables, se añadió un microlitro de trietilamina o una punta de espátula de ácido ascórbico como reductores.

Los experimentos de difracción por rayos X fueron realizados en un equipo Bruker APEX3, con una fuente de radiación IμS microfocus y un detector IμS Duo Photon II CPAD, operado por el Dr. Frak Heinemann en la Universidad de Friedrich-Alexander (FAU, Erlangen).

M&M.2 Electroquímica

Las voltametrías cíclicas y de onda cuadrada se realizaron con un potenciostato TEQ V4. Se empleó un arreglo estándar de tres electrodos dispuestos en una celda de Schlenk. Como electrodo de trabajo se empleó un disco de carbón vítreo (9.4 mm^2 de área), un alambre de platino como contraelectrodo y un alambre de plata como referencia. Se empleó ferroceno como referencia interna. El electrolito soporte fue $TBAPF_6$ 0.1M. Los solventes empleados fueron

previamente destilados y guardados sobre tamices moleculares en un balón de Schlenk, y las mediciones se realizaron bajo atmósfera inerte. En las voltametrías cíclicas, la velocidad de barrido fue de 100 mV/s. Todos los potenciales aquí reportados están referenciados al estándar Ag/AgCl 3M KCl, con las conversiones realizadas de acuerdo a valores reportados para las cuplas de referencia.[38]

M&M.3 Espectroscopía IR de estado estacionario

Los espectros IR fueron registrados en un equipo Nicolet FTIR 510P en solución en una celda con ventanas de CaF_2.

M&M.4 Espectroscopía de absorción de estado estacionario

Los espectros UV-vis se midieron en un espectrómetro de arreglo de diodos Hewlett-Packard 8453 utilizando cubetas de cuarzo de paso óptico de 1 cm.

M&M.5 Espectroelectroquímica

Las medidas espectroelectroquímicas UV-vis-NIR-IR se realizaron en una celda OTTLE (celda de capa delgada ópticamente transparente). Ésta consta de ventanas de CaF_2, una malla de Pt como electrodo de trabajo y otra como contraelectrodo, y una lámina de Ag como electrodo de referencia. Estos se encuentran entre dos láminas de polietileno termoselladas que, además de servir como soporte para fijar la posición de los electrodos, cumple la función de espaciador. Su ancho determina la longitud del paso óptico, que es de aproximadamente 0.1 mm. La recolección de los espectros se llevó a cabo en simultáneo a una voltametría cíclica a 5 mV/s con un potenciostado TEQ V4.

M&M.6 Espectroscopía de emisión

Todas las medidas de emisión fueron realizadas con el equipamiento disponible en la Universidad de Friedrich-Alexander. Las medidas de emisión estacionaria fueron realizadas con un fluorómetro Edinburgh FS5, empleando soluciones desoxigenadas con argón en una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Las mediciones de emisión a 80 K se llevaron a cabo empleando un criostato Optistat DN de Oxford Instruments, y el análisis de Franck Condon se realizó usando usando el software ART Spectral Fitting.[39] Los rendimientos cuánticos de emisión se determinaron por actinometría usando $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ como referencia.[40] Los tiempos de vida de emisión se determinaron por TCSPC en un equipo Fluorolog 3 Horiba Jovin Yvon con una fuente de excitación laser SuperK Fianium FIU6PP NKT Photonics y un fotomultiplicador R3809U-50 MCP Hammamstu.

M&M.7 Espectroscopía de absorción de transiente

Las medidas de espectroscopía se absorción de transiente también se realizaron con el equipamiento disponible en la Universidad de Friedrich-Alexander. El equipo cuenta con un sistema láser Astrella-F-1K Coherent de Ti:zafiro amplificado de femtosegundo, operando con una tasa de repetición de 1kHz, potencia de 5.5 W (pulso de 5 mJ) y un pulso de 80 fs de duración. Se emplearon sistemas de detección de Ultrafast Systems Helios (fs-TAS) y EOS (ns-TAS). En los experimentos de fs-TAS, se empleó una *delay line* óptica ubicada en el camino del haz de prueba que permite un retardo de hasta 7.2 ns. La luz blanca (haz de prueba) se generó enfocando una fracción del haz de salida de 800 nm del láser sobre cristales de zafiro de 2mm (vis) o 2 cm (NIR). Otra fracción, de 1.2 mJ se usó para generar la luz de excitación (haz de excitación) con un dispositivo TOPAS Light Conversion con extensión estándar NirUVis. El haz de excitación pasó a través de un despolarizador para evitar dinámicas rotacionales. Se emplearon filtros pasa banda de $\pm$ 5 o $\pm$ 10 nm para asegurar un pulso de bajo ancho espectral y para excluir los fotones de 800 nm. El diámetro de excitación típico fue de 300 μm, siempre mayor a la del haz de prueba. En los experimentos de ns-TAS. La fuente de luz blanca (~370 a >1600 nm) era un láser pulsado

de supercontinuo, con una longitud de onda fundamental de 1064 nm, una frecuencia de salida de 2 kHz y un ancho de pulso de aproximadamente 1 ns. Todas las medidas se llevaron a cabo en una cubeta de cuarzo de 2 mm de paso óptico bajo atmósfera de argón, empleando soluciones a temperatura ambientes con absorbancias de entre 0.4 a 0.7 a la longitud de onda de excitación. Para analizar los datos se sigue el procedimiento explicado en la sección 5.4. La función de respuesta del instrumento (IRF) y la dispersión de la luz blanca fueron modeladas y tomadas en cuenta en el ajuste.

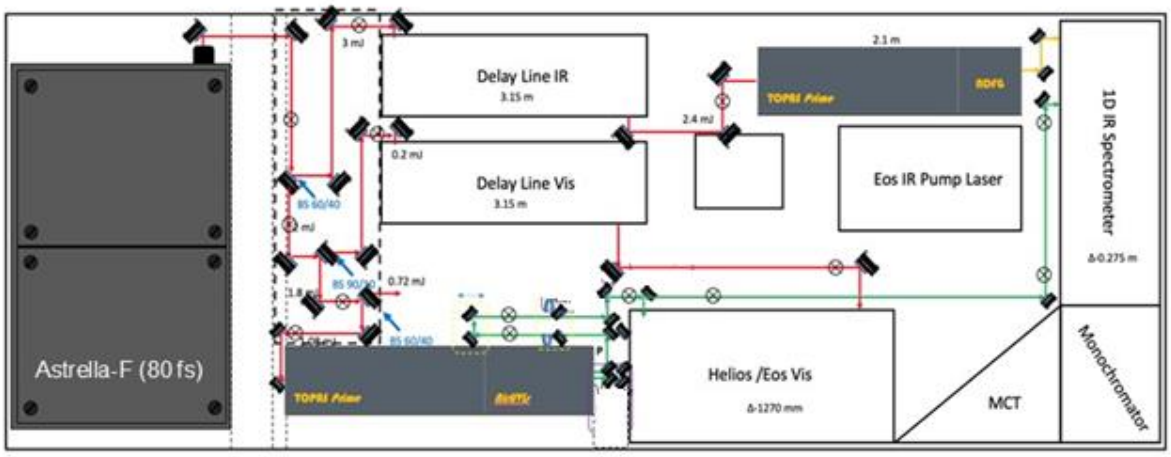


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental empleado para las medidas de TAS.

En una medición típica, se prepara una solución de la muestra con una absorbancia entre 0.4 a 0.5 a la longitud de onda de excitación y no mayor a 0.8 en ninguna región de la ventana de detección. Así, se obtiene una concentración importante de estados excitados, al tiempo que se evitan concentraciones demasiado altas que no permiten el paso de luz blanca y resultan en la obtención de espectros demasiado ruidosos. En función del tiempo de vida de los estados excitados a caracterizar, la solución se desoxigena burbujeando con argón o no. El fin de la desoxigenación es evitar el *quenching* de los estados excitados por reacción con oxígeno. Si bien, en rigor, la velocidad de difusión del oxígeno depende de la identidad del solvente, como regla general y cualitativa se observa que, cuando el tiempo de vida es menor a 20 ns, no se ve afectado por la presencia del gas disuelto. La cubeta empleada debe ser de 1 o 2 mm de paso óptico ya que

una más ancha genera efectos indeseados tales como la disminución de la resolución temporal gracias al aumento del *chirp* del pulso. Una vez preparada la muestra, se procede a verificar el adecuado funcionamiento el arreglo experimental. En primer lugar, se chequea que el *delay line* esté alineado. Esto se realiza de manera automática empleando un software que controla la posición de los espejos, asegurándose que la posición del láser sea constante a lo largo de su recorrido. A continuación, se verifica que el espectro de la luz blanca sea adecuado. Por ejemplo, podría presentar patrones de interferencia si la potencia incidente sobre el cristal de zafiro que transforma el haz del láser en luz blanca es demasiado alta. Luego, se verifica que el haz de luz blanca esté correctamente enfocado sobre la fibra óptica que luego lo conduce hacia el detector. Para ello, se regula la posición del último espejo previo a la fibra. Se selecciona la longitud de onda de excitación y se alinea el último set de espejos chequeando que el haz pase por el centro, para lo cual se cierran los iris de cada espejo. A continuación, se coloca una muestra de referencia y se procede a superponer en la muestra los haces de excitación y prueba. La referencia empleada es tetrafenilporfirina, pues posee intensas señales en la región visible y algo menos intensas en el NIR. Se configura el *delay line* en un tiempo para el cual debe haber señal de muestra excitada y se haya superado con seguridad el tiempo cero (500 ps o 1 ns). Se busca maximizar la señal regulando la posición del último espejo por el que pasa el haz de excitación antes de llegar a la muestra. Luego se determina el tiempo 0, moviendo la *delay line* en busca del comienzo de la señal. Finalmente, se realiza una corrida de prueba con la muestra de referencia. Con la referencia seleccionada, se debe ver un aumento en la intensidad de la señal en torno a 430 – 450 nm que se debe a la conversión de singulete a triplete en algunos nanosegundos. Luego se coloca la muestra y se procede a realizar la medición. Como solución de compromiso entre la resolución temporal del experimento y el tiempo de la medida, se toman más puntos a tiempos cortos que hacia el final de la medición.

M&M.8 Actinometría de absorción de transiente

El uso de las ecuaciones (26) y (28) de la introducción para determinar el acoplamiento electrónico requiere que se conozca el coeficiente de absortividad molar de la banda PI-IVCT. Su detección precisa del uso técnicas de absorción de transiente, mientras que la cuantificación de su absortividad molar se lleva a cabo empleando un actinómetro. A tal fin, se puede utilizar $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, ya que se ha reportado su coeficiente de absortividad molar diferencia a distintas longitudes de onda para el estado excitado.[41] Se deben determinar los espectros diferencia de la especie PI-MV de interés y de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ bajo las mismas condiciones experimentales. Así, $\Delta\varepsilon$ del estado excitado de la muestra se obtiene según:

$$\frac{ln\left(1-\frac{\Delta A_\lambda^{ref}}{[ref]_0 \Delta\varepsilon_\lambda^{ref} l}\right)}{n\left(1-\frac{\Delta A_\lambda^{S}}{[S]_0 \Delta\varepsilon_\lambda^{S} l}\right)} = \frac{\eta^{ref}\sigma^{ref}}{\eta^{S}\sigma^{S}} \qquad (36)$$

donde ΔA_λ son las absorciones diferencia experimentales de la referencia $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ y de la muestra a una dada longitud de onda λ, $[]_0$ son las concentraciones de la referencia y de la muestra, η es la eficiencia cuántica para la población del estado excitado correspondiente de la referencia y de la muestra, σ es la sección eficaz de absorción y $\Delta\varepsilon$ son los coeficientes de absortividad molar diferencia de la referencia y de la muestra a una dada longitud de onda. En general, el estado fundamental de los sistemas PI-MV formados a partir de dímeros homovalentes de rutenio no presentan absorciones en la región NIR, por lo que en ese rango $\Delta\varepsilon = \varepsilon$.

M&M.9 Cálculos teóricos

Se realizaron cálculos estándar de DFT para optimizar las geometrías de todos los complejos estudiados, en el mismo solvente en que fueran realizado los experimentos. No se emplearon restricciones de simetría. En primer lugar, se optimizaron las geometrías de los estados fundamentales, y estos resultados se emplearon como punto de partida para la optimización de los tripletes o dobletes. Los cálculos se realizaron empleando el paquete *Gaussian09*, al nivel de teoría B3LYP. Se emplearon aproximaciones restringidas y no restringidas

de las ecuaciones de Kohn-Sham, en función del número total de electrones.[42] En todos los casos, se empleó el funcional LanL2DZ[43], que probó ser apropiado para optimizaciones y predicciones espectroscópicas de polipiridinas de rutenio.[44] El solvente ser incluyó en los cálculos empleando la implementación del modelo de solvatación implícita IEF-PCM.[45–47] Se empleó el criterio de convergencia *Tight* y los parámetros preestablecidos para los cálculos IR. Todas las estructuras fueron confirmadas como mínimos de energía analizando todas las frecuencias armónicas.[48] Las energías de las transiciones electrónicas verticales y sus intensidades y las densidades de spin fueron computadas sobre las estructuras convergidas de los singuletes, dobletes o tripletes, empleando (TD)DFT, con el paquete *Gaussian09* sin restricciones de simetría. Se empleó el sofware GaussSum 3.3 para realizar las simulaciones espectrales y extraer los mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDMs). Las visualizaciones gráficas se realizaron con GaussView 6.0, y, en todos los casos, los isovalores se fijaron en 0.004 (para los EDDM y densidades se spin) o 0.04 (para los orbitales moleculares).

Para los dímeros, la distribución de densidades de spin de caracterizó por medio del cociente entre la diferencia y la suma de las densidades de spin de Mulliken calculadas sobre cada ion Ru:

$$\Delta_{DA}MSD = \frac{MSD(Ru_1) - MSD(Ru_2)}{MSD(Ru_1) + MSD(Ru_2)} \qquad (37)$$

Un valor cercano a cero indica que la distribución de la densidad de spin está deslocalizada. El signo indica sobre qué ion se localiza mayormente la densidad de spin, y la normalización sobre la suma permite comparar entre distintos estados. Por ejemplo, si $\Delta_{DA}MSD > 0$ significa que el hueco excitado está mayormente localizado sobre Ru_1, y, mientras más alejado de cero, mayor es el carácter localizado de la distribución de densidad de carga del estado en cuestión.

Parte I

Sistemas PI-MV estructuralmente simétricos

Capítulo 1

El análogo excitado del ion de Creutz y Taube

1.1 Introducción

El modelo prototípico para la transferencia electrónica intramolecular en el estado fundamental es el ion de Creutz y Taube[49], **CT**$^{5+}$ (Figura 1.1). El estudio de este complejo, cuya configuración electrónica se puede describir formalmente como {Ru^{II}(μ-pz)Ru^{III}}, dio origen al campo de la química de valencia mixta. Más de medio siglo después de la publicación de los primeros artículos sobre esta temática, la investigación en este campo continúa activa.[50–52] Sin embargo, el foco ha estado principalmente en la exploración de sistemas de valencia mixta de estado fundamental (GS-MV), de los cuales **CT**$^{5+}$ ha sido el primero diseñado a tal fin. Con el objetivo de establecer una referencia para la transferencia electrónica en el estado excitado, se abordó la caracterización del análogo de estado excitado del ion **CT**$^{5+}$, que se presenta en este Capítulo. Para prepararlo, se empleó la forma {Ru^{II}(μ-pz)Ru^{II}} (**CT**$^{4+}$, Figura 1.1) como precursor. La excitación con luz visible gatilla una transferencia electrónica intramolecular desde el centro bimetálico hacia el puente pirazina, poblando estados de transferencia de carga metal-puente (MBCT). El estado excitado del ion de Creutz y Taube, ***CT**$^{4+}$, es un sistema de valencia mixta fotoinducida (PI-MV), con una configuración electrónica que formalmente puede ser descrita como {Ru^{II}(μ-pz$^{\bullet-}$)Ru^{III}}. En este Capítulo se presenta la caracterización del sistema PI-MV mediante espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo (fs-TAS). Los resultados experimentales se complementaron con los de cálculos teóricos de DFT y (TD)DFT, que permiten describir en mayor detalle la estructura electrónica.

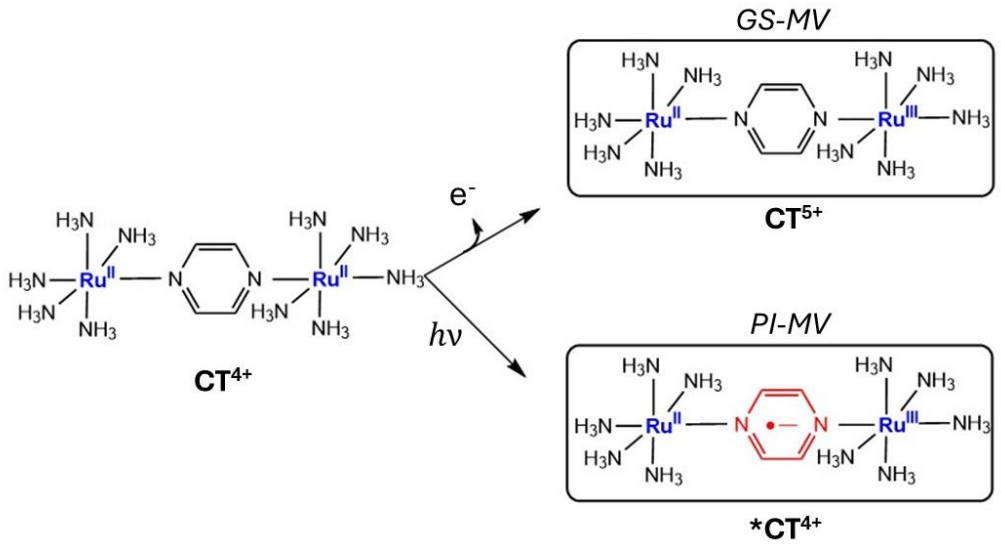


Figura 1.1. Estructura del ion de Creutz y Taube **CT**$^{5+}$ y de su análogo de estado excitado ***CT**$^{4+}$, y preparación de ambos a partir del precursor homovalente CT^{4+} por vía (electro)química o fotoquímica, respectivamente.

1.2 Resultados

El ion de Creutz y Taube en su estado fundamental ha sido extensamente estudiado.[49,53,54] Aquí se informarán algunos resultados experimentales relevantes, que han sido previamente reportados, para asistir a la comprensión de los del sistema PI-MV. Los cálculos DFT y TD-DFT de este capítulo fueron realizados en colaboración con el Dr. Germán Pieslinger. El complejo se preparó de acuerdo a procedimientos publicados[53] y su pureza se verificó por RMN. Para evitar su oxidación, se almacenó bajo atmósfera de argón a baja temperatura.

1.2.1 Estado fundamental

El espectro de absorción vis-NIR de **CT**$^{4+}$ en agua se muestra en la Figura 1.2. Presenta una banda de absorción con máximo en 18200 cm^{-1} y una absortividad molar de 30000 M^{-1}cm^{-1}.[53] Se asigna a una transición MBCT desde orbitales dπ centrados en el rutenio hacia orbitales π^* de la pirazina. Los cálculos (TD)DFT son compatibles con esta asignación, arrojando una transición

HOMO → LUMO intensa (fuerza de oscilador 0.6302) a 19901 cm^{-1}. El mapa de diferencia de densidad electrónica (EDDM) correspondiente a esta transición se muestra en la Figura 1.3. Un diagrama de orbitales moleculares simplificado se muestra en la Figura 1.4 junto a los mapas de los orbitales moleculares calculados mediante DFT El estado fundamental de **CT^{4+}**, singulete, posee dos electrones apareados en el HOMO, dado por la combinación antiligante de orbitales d_{xz} de los iones rutenio y π* de la pirazina que contiene un plano nodal paralelo al eje intermetálico. Asumiendo que la molécula pertenece al grupo de simetría puntual D_{2h}, el HOMO es un orbital molecular de simetría b_{2g}. Dada la sencilla estructura del complejo, el único orbital de los ligandos que está involucrado en la absorción de luz visible es el π* de la pirazina, de simetría b_{3u}. Así, la principal contribución a la banda MBCT proviene de una transición $d_{Ru}(b_{2g})$ → $\pi^*_{pz}(b_{3u})$. Los orbitales d_{xy} y d_{zy} de los iones rutenio no se superponen con los orbitales π o σ de la pirazina y son de carácter no enlazante. Estos cuatro orbitales están ocupados por ocho electrones en total. Las propiedades espectroscópicas de éste y otros complejos relacionados pueden ser descritas exitosamente en base al mismo diagrama de orbitales moleculares.[55–57] La composición de los orbitales moleculares relevantes, en términos de los distintos fragmentos químicos del complejo, se lista en la Tabla 1.1 y es compatible con la descripción cualitativa realizada. Notar que las contribuciones por parte de los iones Ru(II) a todos los orbitales analizados son iguales.

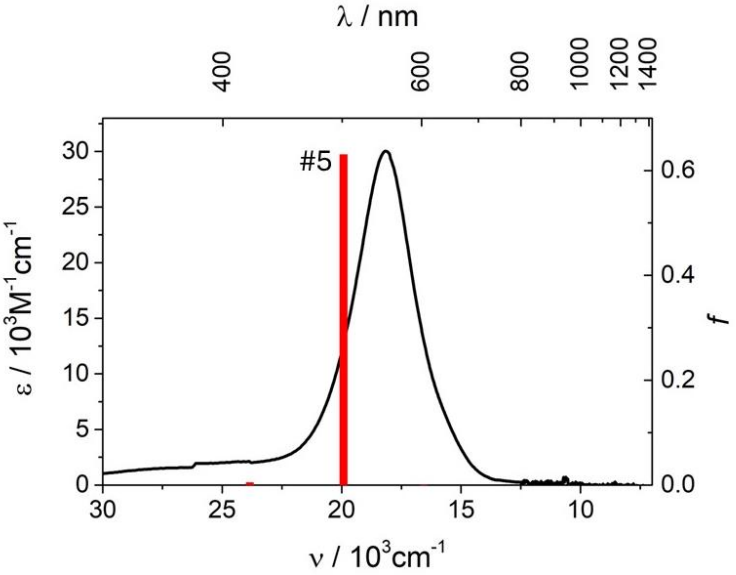


Figura 1.2. Espectro de absorción vis-NIR de CT^{4+} en D_2O (línea sólida negra) y transiciones calculadas para su estado fundamental singulete (barras rojas).

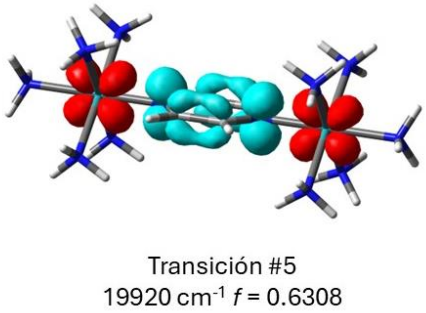


Figura 1.3. Mapa de diferencia de densidad electrónica para la transición seleccionada ($f > 0.01$), MBCT, para el estado funtamental de CT^{4+}. El color rojo indica la pérdida de densidad electrónica y el turquesa, la ganancia, para la transición electrónica representada.

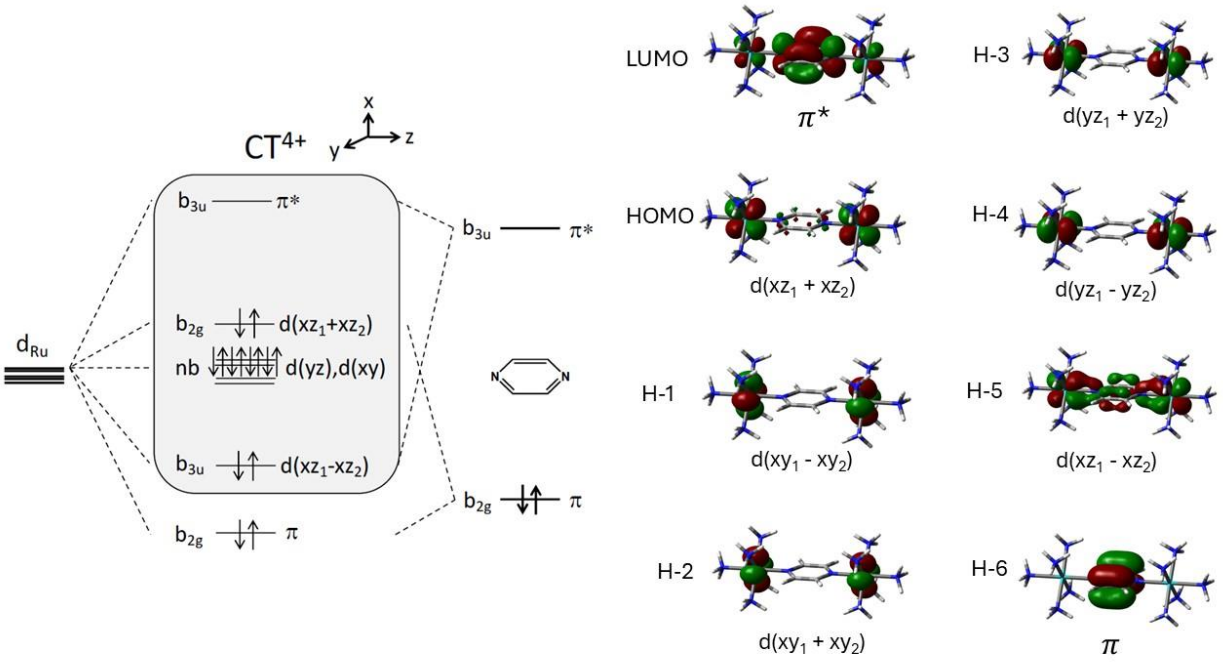


Figura 1.4. Diagrama simplificado de orbitales moleculares de **CT^{4+}** adaptado de ref. [54,] construido considerando una simetría D_{2h} (izq.) y orbitales moleculares computados mediante DFT en agua.

Orbital	E - E_{HOMO} / eV	% Ru(1)	% Ru(2)	% pz	%NH_3(1)	%NH_3(2)
LUMO	2.73	10	10	78	0	0
HOMO	0	46	46	6	1	1
H-1	-0.31	47	49	0	2	2
H-2	-0.31	49	47	0	2	2
H-3	-0.36	47	47	2	2	2
H-4	-0.37	47	47	2	2	2
H-5	-0.68	38	38	21	1	1
H-6	-3.18	0	0	99	0	0

Tabla 1.1. Energía y composición de los orbitales moleculares calculados para el estado singulete fundamental de **CT^{4+}**.

Las mediciones de electroquímica muestran que las oxidaciones de los centros metálicos se resuelven.[53] La primera oxidación $Ru^{II/III}$ ocurre a 173 mV (vs Ag/AgCl), y la segunda a 536 mV; la separación de 390 mV indica que en el estado GS-MV hay extensa comunicación electrónica. La oxidación en un electrón de **CT^{4+}** para dar la forma **CT^{5+}** ocurre con disminución de la intensidad de la banda MBCT a 21000 $M^{-1}cm^{-1}$, consistente con lo previamente reportado.[52] Además, aparece una nueva banda en 6400 cm^{-1} con una intensidad de 5000 $M^{-1}cm^{-1}$ que se asigna a una transferencia de carga de intervalencia de estado fundamental, GS-IVCT. Ambos cambios espectrales son consecuencia de la remoción de un electrón del orbital b_{2g}. Este orbital, semiocupado, es de menor carácter donor generando una disminución en la intensidad de la absorción MBCT, y, además, es el aceptor en las transiciones GS-IVCT (Figura 1.5). Esta banda es más angosta del lado de menor energía e independiente de la identidad del solvente[29,53] lo cual apunta a un comportamiento de Clase III.

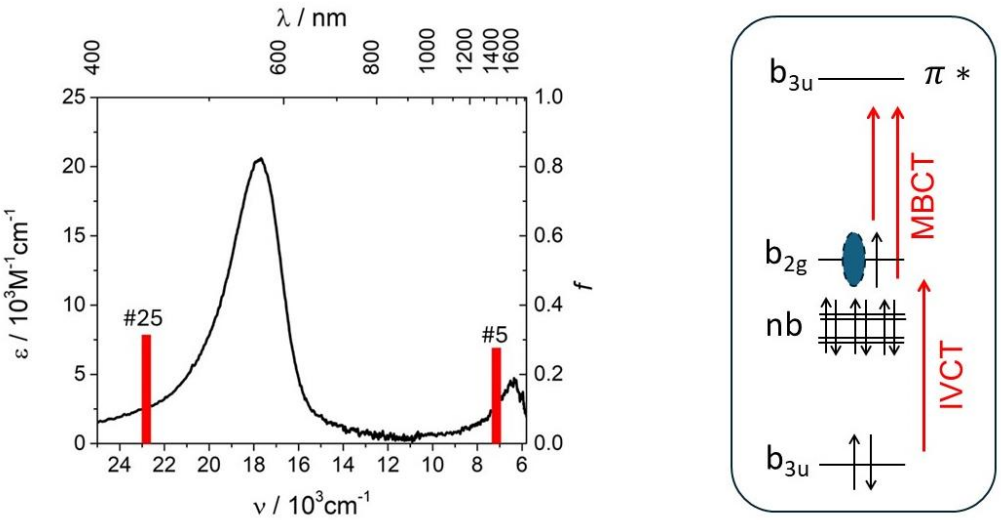


Figura 1.5. Izq.: Espectro de absorción vis-NIR de **CT**$^{5+}$ en D_2O (línea sólida negra) y transiciones calculadas para su estado doblete de menor energía (barras rojas). Der.: diagrama de orbitales moleculares cualitativo y transiciones electrónicas que originan las bandas de observadas.

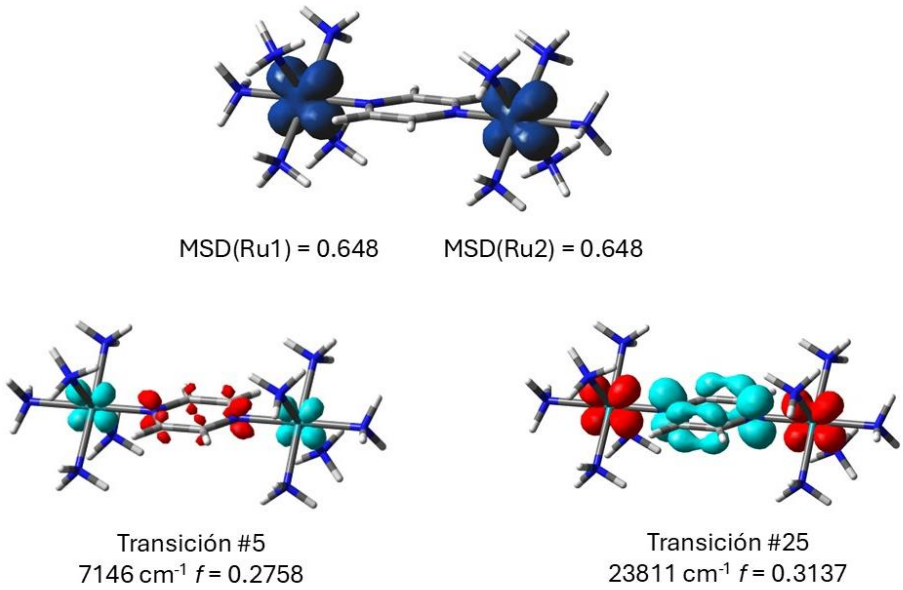


Figura 1.6. Mapa de densidad de spin, densidades de spin de Mulliken sobre cada ion rutenio y mapas de diferencia de densidad electrónica para la transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el doblete de menor energía de **CT**$^{5+}$. El color rojo indica la pérdida de densidad electrónica y el turquesa, la ganancia, para la transición electrónica representada.

En la literatura, el ion **CT**$^{5+}$ se ha asumido como un estado GS-MV con una configuración deslocalizada, aunque sus propiedades pueden ser interpretadas teniendo en cuenta algún grado de localización residual, por lo cual se ha considerado como el miembro fundador de la Clase II-III.[29] Mediciones de efecto Stark muestran que el cambio en momento dipolar para la transición GS-IVCT es de tan sólo (0.7 ± 1) D.[58] Las medidas de EPR muestran que el electrón desapareado está en un orbital deslocalizado a lo largo del eje intermetálico.[59,60] Sin embargo, existe evidencia de localización, por ejemplo, a partir de la estructura de rayos X de la sal de tosilato a 100 K, donde los sitios Ru tienen una geometría de coordinación levemente diferente.[59] En el mismo sentido, se encontraron tres vibraciones de estiramiento simétricas tanto en el espectro IR como en el Raman[59,61], lo cual es inconsistente con la existencia de un centro de simetría en la escala temporal vibracional.

1.2.2 Estado excitado

1.2.2.1 Espectroscopía de absorción de transiente

Se exploró la dinámica de estados excitados de **CT**$^{4+}$ mediante espectroscopía de absorción de transiente. Las mediciones de fs-TAS se llevaron a cabo en D_2O a temperatura ambiente, con excitación a 20000 cm^{-1} (500 nm), dentro de la banda MBCT. Las mediciones se realizaron en D_2O pues las absorciones de H_2O a partir de 1350-1400 cm^{-1} entorpecen nuestra detección NIR. Inmediatamente posterior al pulso, el rango visible está dominado por una señal negativa en torno a 18000 cm^{-1}. Es el blanqueo de la banda de absorción MBCT del estado fundamental, que indica la pérdida de población en el estado fundamental (Figura 1.7). También se observa una señal positiva en la región NIR, en 7500 cm^{-1}, que persiste en la escala de los nanosegundos. Se adscribe a una transición PI-IVCT del estado excitado.

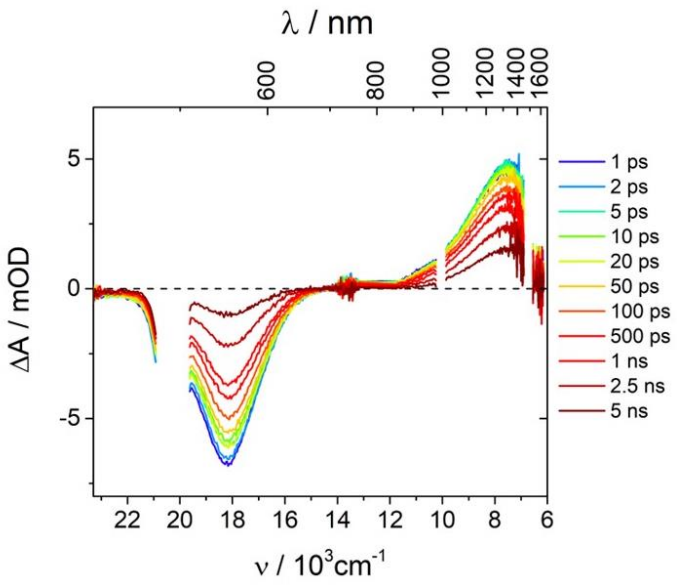


Figura 1.7. Espectros diferencia obtenidos a distintos tiempos de retardo seleccionados tras la excitación a 20000 cm^{-1} de $\mathbf{CT^{4+}}$ en D_2O.

El análisis global de los datos revela dos procesos exponenciales: uno con un tiempo de vida de 2.8 ns y otro con un tiempo de vida un orden de magnitud menor, de 136 ps. El análisis de las ramificaciones muestra que el modelo más favorable para ajustar los datos es uno que considera dos estados que decaen paralelamente. Los espectros diferencia de los estados excitados involucrados se muestran en la Figura 1.8

. El modelo aplicado considera que la excitación puebla estados ^{1}MBCT, y que el cruce entre sistemas hacia los estados tripletes se completa en alrededor de 100 fs. Los procesos de redistribución intramolecular de la energía vibracional, así como de enfriamiento vibracional, tienen lugar en una escala de tiempo ultrarrápida que supera la resolución del instrumento.[13] Por lo tanto, los primeros espectros medidos corresponden a una población que ya se encuentra vibracionalmente relajada y de carácter triplete. El estado con mayor tiempo de vida presenta una señal de blanqueo en 18200 cm^{-1}, y una señal PI-IVCT intensa con máximo en 7500 cm^{-1}. La transición que le da origen a la última involucra los mismos orbitales que los de la transición GS-IVCT, $d(b_{3u}) \rightarrow d(b_{2g})$ (Figura 1.9).[56,62,63] La configuración electrónica de este estado, que se etiqueta como ^{3}MBCT(b_{2g}) es idéntica a la del estado $\mathbf{CT^{5+}}$, excepto por la presencia del electrón excitado en un orbital π^* centrado en la pirazina. Por lo tanto, se concluye que el estado ^{3}MBCT(b_{2g}) es el

análogo excitado del ion **CT**$^{5+}$, ***CT**$^{4+}$. Dado que d(b_{2g}) y d(b_{3u}) son combinaciones de los orbitales d_{xz} de los iones rutenio, en ^{3}MBCT(b_{2g}) el hueco excitado está deslocalizado a lo largo del eje intermetálico, y una configuración electrónica {$Ru^{III-\delta}$(μ-$pz^{-\bullet}$)$Ru^{II+\delta}$} resulta adecuada para describirlo. El estado excitado de menor tiempo de vida presenta el blanqueo de la señal MBCT en la región visible, y señales débiles y anchas de absorción fotoinducida al rojo. Este estado de asigna como ^{3}MBCT(nb), en el que el hueco excitado yace sobre un orbital d(nb). La ausencia de una señal PI-IVCT pronunciada en la región NIR indica que su función de onda se puede considerar como mayormente localizada, es decir, la configuración electrónica de este estado es {Ru^{III}(μ-$pz^{-\bullet}$)Ru^{II}}. Al estar completamente ocupado el orbital d(b_{2g}), no se esperan transiciones PI-IVCT. La débil absorción fotoinducida cuya cola alcanza la región NIR probablemente tenga contribuciones d(b_{3u}) →d(nb). Así, mientras ^{3}MBCT(b_{2g}) es un sistema de PI-MV fuertemente acoplado, el estado ^{3}MBCT(nb) es un sistema de PI-MV poco acoplado. De acuerdo con esta interpretación, ^{3}MBCT(nb) es un estado de mayor energía que ^{3}MBCT(b_{2g}), debido a la localización de la densidad de carga positiva en un único ion rutenio.

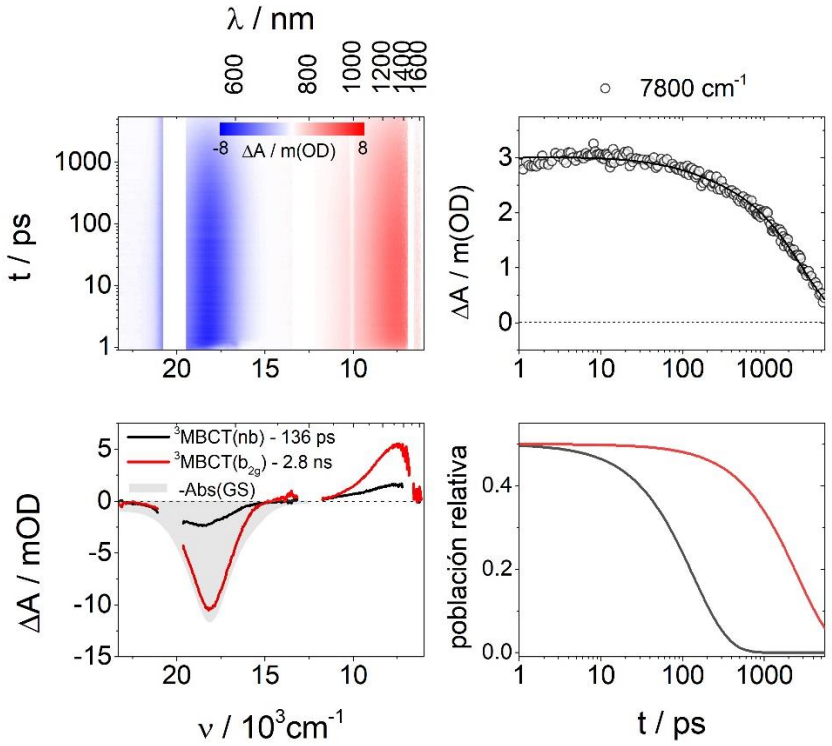


Figura 1.8. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido en el experimento de fs-TAS con excitación a 20000 cm^{-1} de **CT**$^{4+}$ en D_2O a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: traza cinética de

absorción diferencia a 7800 cm^{-1}. Abajo a la izquierda: espectros diferencia asociados a los estados ^{3}MBTC(nb) (negro) y ^{3}MBCT(b_{2g}) (rojo) y espectro de absorción del estado fundamental invertido (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución temporal de las poblaciones relativas.

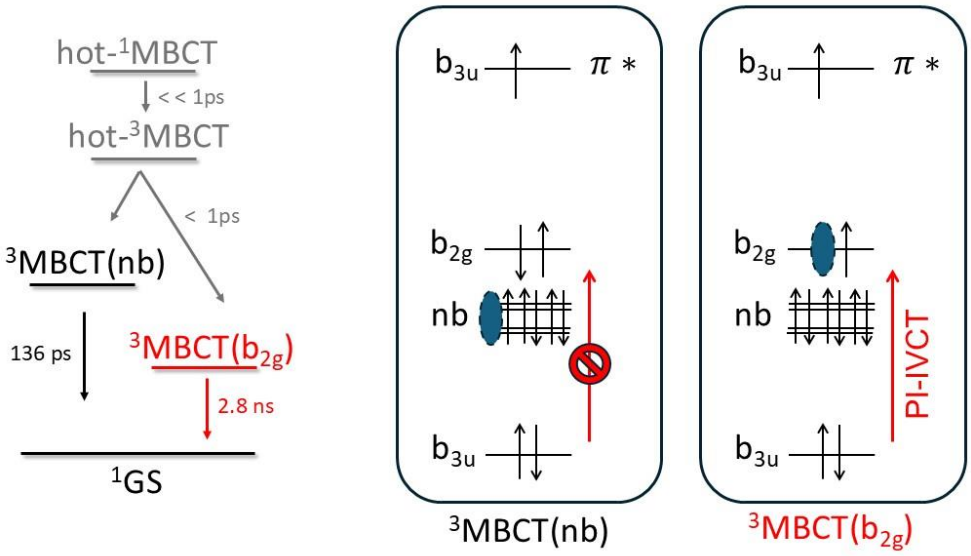


Figura 1.9. Modelo cinético considerado para ajustar los datos experimentales y diagramas de orbitales cualitativos de los estados excitados.

Empleando $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ como actinómetro, se determinó, mediante la ecuación (36) (ver sección Materiales y Métodos), la absortividad molar del estado ^{3}MBCT(b_{2g}). El espectro obtenido se muestra en la Figura 1.10. Es notable que en el máximo de la banda PI-IVCT, la absortividad molar es ε = 10500 cm^{-1}, prácticamente el doble que en la banda GS-IVCT de **CT**$^{5+}$. Esto sugiere que el acoplamiento electrónico metal-metal es mayor en el análogo de estado excitado que en el estado GS-MV.

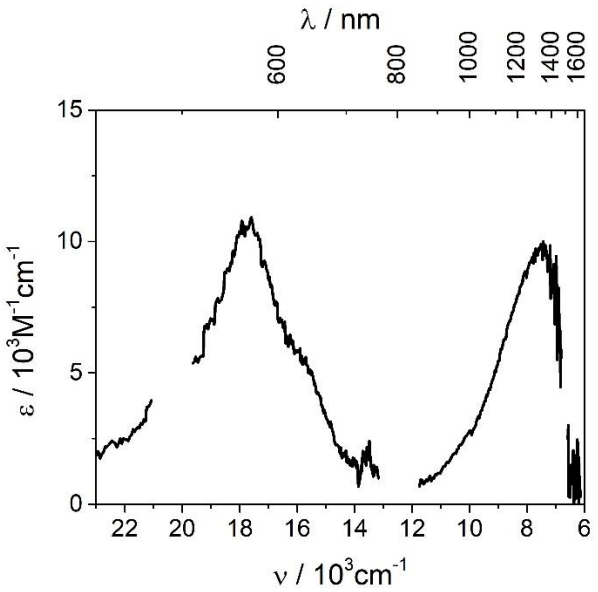


Figura 1.10. Espectro de absorción vis-NIR del estado ^{3}MBCT(b_{2g}) en D_2O reconstruido a partir de su espectro diferencia empleando $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ como actinómetro.

Otro indicador de alto grado de deslocalización es la independencia de la banda PI-IVCT respecto a la identidad del solvente. Para evaluar el comportamiento de dicha banda frente al cambio de solvente, se repitieron las mediciones de fs-TAS en metanol, DMF y DMSO con la misma longitud de onda de excitación. Se encontró que la posición del máximo de la banda no varía, lo cual permite descartar su pertenencia a la Clase II según Robin y Day.[25]

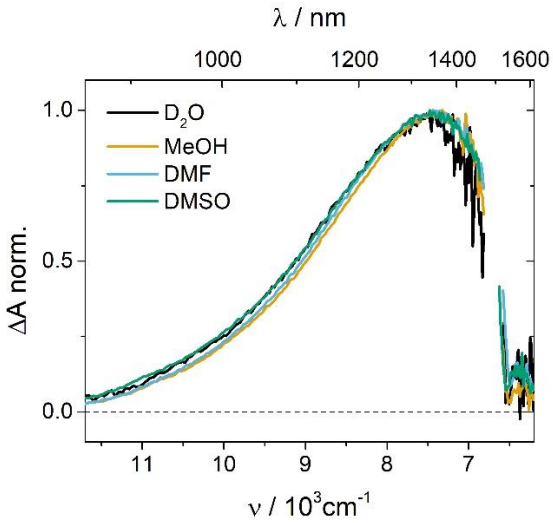


Figura 1.11. Bandas de absorción PI-IVCT del estado ^{3}MBCT(b_{2g}) de $\mathbf{CT^{4+}}$ medidas en distintos solventes.

El tiempo de vida de ^{3}MBCT(b_{2g}), en la escala de los nanosegundos es lo suficientemente largo como para participar en reacciones bimoleculares. Las reacciones de transferencia electrónica de estado excitado son procesos clave en esquemas de conversión energética y fotocatálisis, por lo que se evaluó la reactividad empleando benzoquinona como aceptor electrónico. Las reacciones involucradas son las siguientes:

$$Ru^{III-\delta}(\mu\text{-}pz^{\bullet-})Ru^{II+\delta} + BQ \rightarrow Ru^{III-\delta}(\mu\text{-}pz)Ru^{II+\delta} + BQ^{\bullet-} \quad (1.1)$$

$$Ru^{III-\delta}(\mu\text{-}pz)Ru^{II+\delta} + BQ^{\bullet-} \rightarrow Ru^{II}(\mu\text{-}pz)Ru^{II} + BQ \quad (1.2)$$

Se determinaron los tiempos de vida de ^{3}MBCT(b_{2g}) en soluciones de distinta concentración de BQ en DMF (Figura 1.12). El análisis de Stern-Volmer reveló la disminución del tiempo de vida de ^{3}MBCT(b_{2g}) conforme aumenta la concentración del aceptor. Se obtuvo una constante bimolecular de *quenching* de $(9 \pm 1) \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$. Este valor es el esperado para una reacción bajo control difusional. No se encontró evidencia del estado de carga separadas dado por el producto de la ecuación (1.1). Esto implica que la transferencia de electrones reversa (reacción (1.2)) es más rápida que la reacción directa (1.1).

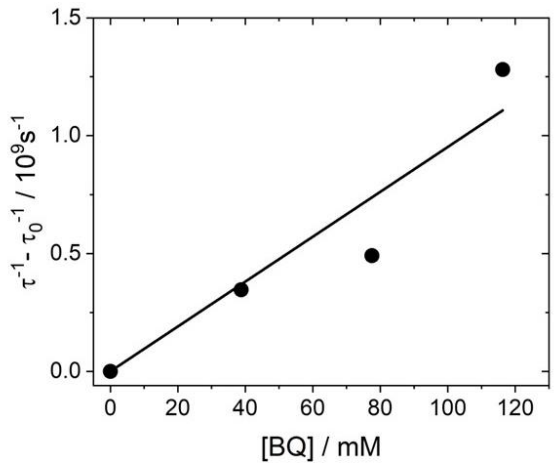


Figura 1.12. Gráfico de Stern-Volmer para la reacción de transferencia electrónica bimolecular entre ***CT^{4+}** y BQ en DMF a temperatura ambiente.

1.2.2.2 Cálculos DFT y (TD)DFT

Para obtener una descripción más detallada de la estructura electrónica de ***CT**$^{4+}$, se procedió a realizar cálculos teóricos de DFT. Partiendo de la estructura obtenida para el estado fundamental singulete de **CT**$^{4+}$, se optimizó la de su triplete de menor energía. La estructura obtenida para ***CT**$^{4+}$ es simétrica, con distancias Ru-NH_3 y Ru-N(pz) idénticas en ambos centros metálicos. La densidad de spin calculada está distribuida simétricamente, deslocalizada a lo largo del eje {Ru(μ-pz)Ru}. Presenta una contribución significativa sobre el puente pirazina (CTC), lo cual se distingue de la densidad de spin obtenida para el análogo de estado fundamental doblete **CT**$^{5+}$ y demuestra la diferencia intrínseca entre estos estados de valencia mixta (Figura 1.13). A continuación, se calcularon las transiciones electrónicas mediante (TD)DFT. Se obtuvo una transición intensa a 7754 cm^{-1}, que presenta una coincidencia excelente con la banda PI-IVCT observada experimentalmente para ***CT**$^{4+}$ en 7500 cm^{-1} (Figura 1.14). Tal como se espera para una configuración simétrica con acoplamiento metal-metal fuerte, el mapa de diferencia de densidad electrónica para esta transición no tiene carácter de transferencia de carga, sino que los orbitales involucrados están deslocalizados.

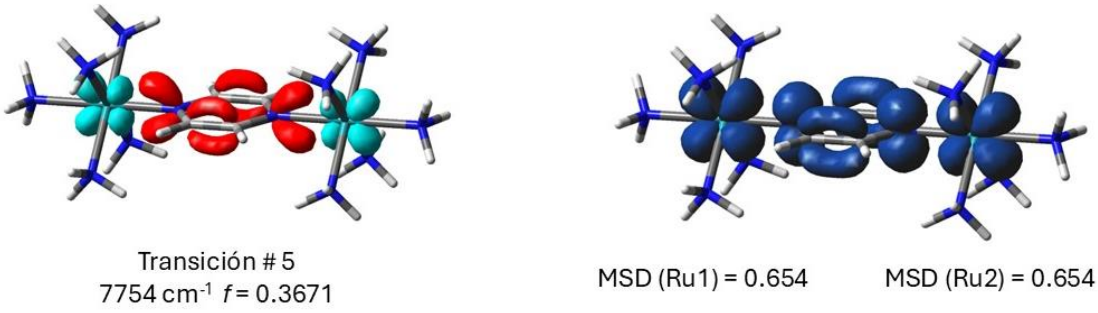


Figura 1.13. Mapa de diferencia de densidad electrónica de la transición PI-IVCT y mapa de densidad de spin del triplete de menor energía de **CT**$^{4+}$. El color rojo indica la pérdida de densidad electrónica y el turquesa, la ganancia, para la transición electrónica representada.

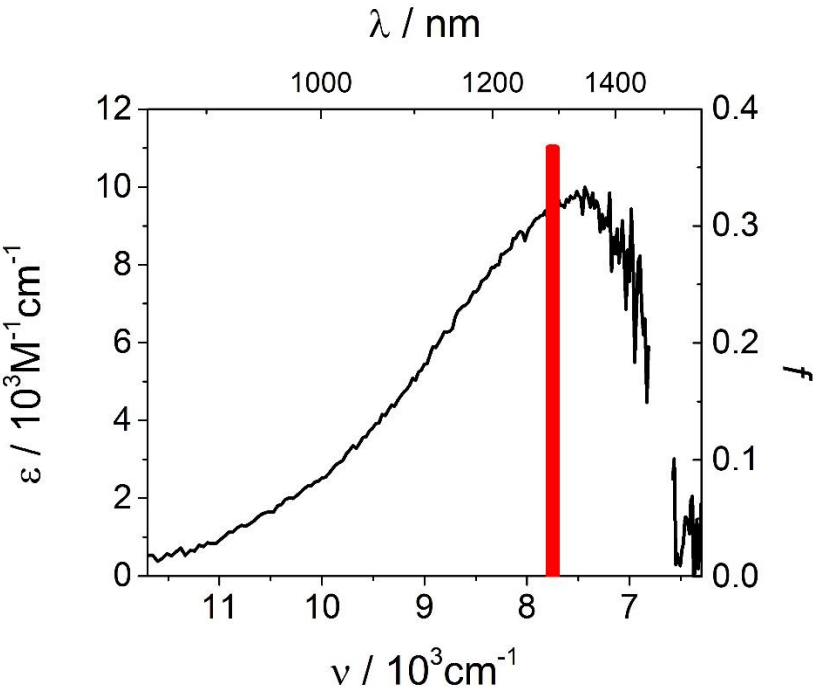


Figura 1.14. Banda de absorción PI-IVCT del estado ^{3}MBCT(b_{2g}) y fuerza del oscilador de la transición PI-IVCT calculada por (TD)DFT.

Se espera que la barrera energética para la rotación del plano de la pirazina respecto a los planos *mer*-$Ru(NH_3)_3$ sea lo suficientemente pequeña como para ser superada a temperatura ambiente. Por lo tanto, la excitación ocurre desde iones **CT**$^{4+}$ que se encuentran en una distribución de conformaciones. Para verificar que la estructura electrónica no depende del ángulo diedro entre los planos eclipsados *mer*-$Ru(NH_3)_3$ y el plano que contiene el ligando puente, éste se escaneó desde 0° a 45° con pasos de 5°. Se encontró que las densidades de spin de Mulliken y la energía e intensidad de la banda PI-IVCT es prácticamente independiente de la orientación de la pirazina (Tabla 1.2). Se concluye que la estructura electrónica obtenida para el triplete de menor energía es efectivamente representativa y la densidad de carga se encuentra deslocalizada.

Ángulo / °	**45**	**30**	**15**	**0**
E / kJ mol^{-1}	54.586	29.084	7.421	0.000
MSD(Ru1)	0.659	0.667	0.660	0.654
MSD(Ru2)	0.624	0.628	0.645	0.645
$\nu_{PI-IVCT}$ **/ cm^{-1}**	7789	7782	7782	7754
f	0.3630	0.3637	0.3648	0.3671

Tabla 1.2. Energía, densidades de spin de Mulliken, posición de la banda PI-IVCT y su fuerza de oscilador calculados para el triplete de menor energía de **CT^{4+}**.

1.3 Discusión

El análisis de las bandas GS- y PI-IVCT permite comparar el grado de acoplamiento metal-metal de los estados **CT^{5+}** y ***CT^{4+}**. En ambos casos, las absorciones IVCT se originan en transiciones d(b_{3u}) → d(b_{2g}) permitidas por simetría. El máximo de la banda del estado excitado se encuentra 1300 cm^{-1} a mayor energía que la del estado fundamental, pese a que ambas presentan el hueco en el mismo orbital b_{2g}. En ^{3}MBCT(b_{2g}), el electrón excitado se encuentra sobre un orbital π^*, por lo que la influencia de la contraparte redox sobre los centros metálicos es simétrica. Consecuentemente, la diferencia de energía entre las superficies no adiabáticas no se ve afectada, y es nula en ambos sistemas GS- y PI-MV. Por lo tanto, el corrimiento de energía de la banda PI-IVCT respecto a la del estado fundamental es consecuencia directa del aumento del acoplamiento electrónico. En el mismo sentido, la banda PI-IVCT es marcadamente asimétrica, con un corte del lado de menor energía. Esta forma es un claro indicador de acoplamiento electrónico fuerte. El ancho de banda a media altura es 2200 cm^{-1}, mayor al de 1400 cm^{-1} del observado para **CT^{5+}** (Tabla 1.3). Además, al igual que lo observado para la banda GS-IVCT,[64] la banda PI-IVCT es independiente de la identidad del solvente (Figura 1.11). Más aún, esta independencia es evidente a tiempos tan cortos como 1 ps luego de la excitación. Este resultado

es relevante *per se*, ya que demuestra que, en el estado excitado, el solvente está promediado en una escala de tiempo muy corta ($\leq 10^{-12}$ s) luego de la absorción PI-IVCT (10^{-15} s). Los cálculos de DFT también indican que el acoplamiento es fuerte, ya que las densidades de spin de Mulliken son iguales, de 0.65, sobre cada ion rutenio, y la transición PI-IVCT calculada tiene una fuerza de oscilador alta.

Propiedad	**GS-IVCT**[63]	**PI-IVCT**
ν / cm^{-1}	6400	7500
ε / M^{-1}cm^{-1}	5500	10500
$\Delta\nu_{1/2}$	1400	2200
H_{DA} / cm^{-1}	3300	3750
Dependencia respecto al solvente	independiente	independiente

Tabla 1.3. Propiedades de las bandas IVCT en el estado fundamental y excitado de **CT**$^{5+}$ y ***CT**$^{4+}$, respectivamente, en D_2O.

Lo arriba discutido indica que el análogo excitado del ion de Creutz y Taube es un sistema MV que pertenece a la Clase II/III o III según Robin y Day.[25,29] En este contexto, el acoplamiento electrónico H_{DA} puede calcularse según la ecuación (27) (ver Introducción). Así, se obtiene un H_{DA} = 3750 cm^{-1} para ^{3}MBCT(b_{2g}), un 15% más alto que el de **CT**$^{5+}$ (Tabla 1.3). El origen de este aumento significativo en H_{DA} no está relacionado a cambios estructurales relacionados con la reducción del ligando puente, como ocurre para puentes como la 4,4'-bipiridina (Capítulo 4) o con otros ligandos con estructuras relacionadas al bifenilo.[65] En cambio, el aumento de H_{DA} puede ser consecuencia de un mayor número de estados virtuales (otros estados MBCT o MC) que contribuyen para mezclar los orbitales de los fragmentos donor-aceptor a través de interacciones de superintercambio en el estado excitado (Figura 1.15). En un trabajo relacionado[66], se ha reportado una comparación entre pz y pz$^{\bullet-}$ como ligandos puente. Se encontró, de manera

semicuantitativa, que promueven acoplamientos similares. Sin embargo, esta conclusión es de aplicación limitada, ya que se elaboró a partir de la detección de la banda PI-IVCT en una matriz polimérica rígida. La influencia de este medio en las energías de reorganización resulta en un corrimiento de la banda PI-IVCT hacia el rojo respecto a la banda GS-IVCT. Esto, además de ser contrario a lo aquí observado, impidió la comparación cuantitativa. Es destacable que las mediciones aquí realizadas sobre el estado excitado ^{3}MBCT(b_{2g}) permitieron realizar la primera determinación cuantitativa de su acoplamiento electrónico en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas en el prototípico sistema de estado fundamental **CT**$^{5+}$.

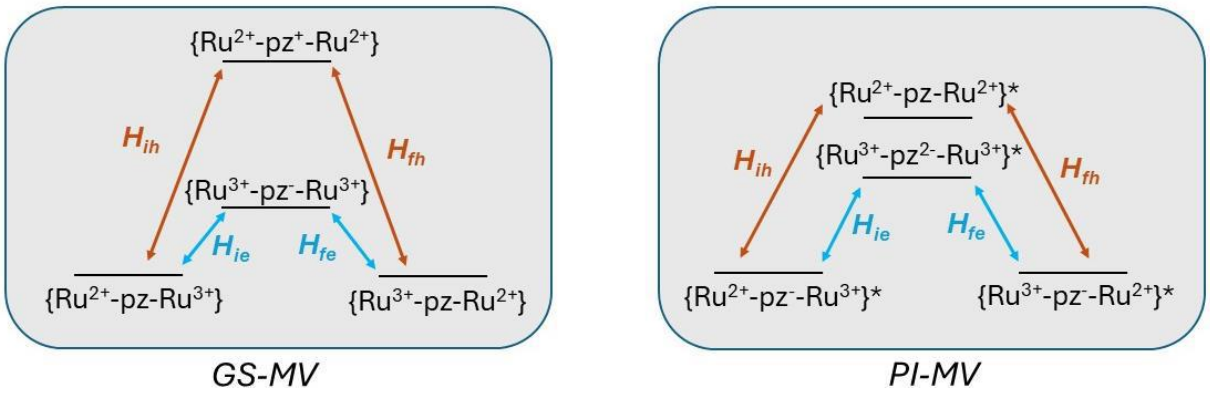


Figura 1.15. Interacciones de superintercambio en los sistemas GS- y PI-MV. Las flechas conectado los estados inicial y final con los estados virtuales representan el acoplamiento a través de un camino de transferencia de hueco (flechas naranjas) o de electrón (flechas celestes).

El extenso tiempo de vida de ***CT**$^{4+}$ es destacable. De hecho, se trata del estado de vida más largo de monoiminas de rutenio reportados hasta ahora. Los estados ^{3}MLCT de los monómeros de referencia $[Ru(NH_3)_5(pz)]^{2+}$ y $[Ru(NH_3)_5(pzH)]^{3+}$ tienen tiempos de vida de 225 y 25 ps, respectivamente. Para $[Ru(NH_3)_5(pz)]^{2+}$, el corto tiempo de vida se interpretó en términos de la población térmica de estados ^{3}MC bajos en energía (Figura 1.16) a expensas del ^{3}MLCT. La protonación del N libre en $[Ru(NH_3)_5(pzH)]^{3+}$ estabiliza los orbitales π^* de la pirazina y, por lo tanto, disminuye la energía del estado ^{3}MLCT respecto a la de ^{3}MC. Si bien esto desfavorece la población térmica de los estados ^{3}MC, también conduce a una transición ^{3}MLCT → GS altamente

acoplada, de acuerdo con la *energy gap law*. En ***CT**$^{4+}$, la coordinación de un segundo ion Ru(II) tiene un efecto similar al de la protonación sobre la energía de los orbitales π* de la pirazina; los estados ^{3}MBCT también están estabilizados respecto a los ^{3}MC. En ^{3}MBCT(b_{2g}), sin embargo, la deslocalización de la densidad de carga anida su superficie de energía potencial respecto a la del estado fundamental. Por ende, el factor de Franck-Condon asociado a la transición ^{3}MBCT(b_{2g}) → GS es menor que para el monómero y el decaimiento es lento. En el caso del estado ^{3}MBCT(nb), la orientación del hueco excitado impide su deslocalización y la situación es similar a la observada para $[Ru(NH_3)_5(pzH)]^{3+}$. En otro trabajo de nuestro grupo, se ha reportado una extensión del tiempo de vida al doble debido a la deslocalización del hueco en un dímero polipiridínico. [67] Aquí, el tiempo de vida de ^{3}MBCT(b_{2g}) es mayor al del monómero protonado correspondiente en dos órdenes de magnitud, y se atribuye enteramente al efecto de la deslocalización del hueco excitado. Gracias a esto, el tiempo de vida de ^{3}MBCT(b_{2g}) es lo suficientemente extenso como para participar de reacciones bimoleculares de transferencia electrónica, tal como se mostró empleando benzoquinona como aceptor. Esta observación permite vislumbrar el potencial en el uso de sistemas PI-MV en esquemas de conversión de energía solar. Se demuestra que, explotando el grado de deslocalización electrónica en el estado excitado, es posible controlar tanto los tiempos de vida como los potenciales de reducción asociados al hueco y electrón excitados.

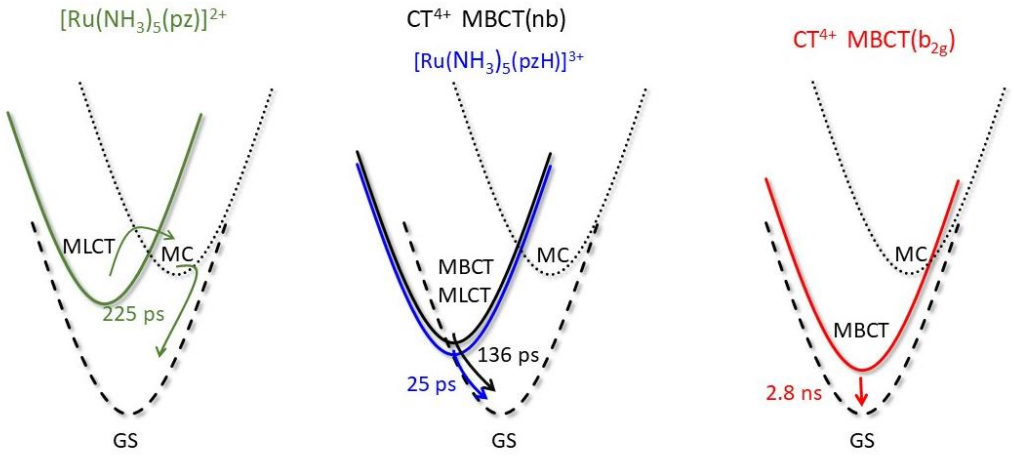


Figura 1.16. Superficies de energía potencial esquemáticas que explican la diferencia entre las magnitudes de los tiempos de vida de $[Ru(NH_3)_5(pz)]^{2+}$ (verde), $[Ru(NH_3)(pzH)]^{3+}$ (azul), MBCT(nb) (negro) y MBCT(b_{2g}) (rojo).

De manera complementaria a los resultados experimentales y teóricos aquí mostrados, se ha reportado, para el mismo sistema, la simulación de la evolución de los estados excitados durante los primeros 10 ps de la dinámica.[68] Los autores encontraron que la conversión del estado de Franck-Condon ^{1}MBCT(b_{2g}) se completa en 100 fs, via IC e ISC, a los estados ^{1}MBCT(nb) y ^{3}MBCT(nb). Diferente al modelo cinético aquí propuesto, la dinámica mostró que el estado ^{3}MBCT(b_{2g}) se puebla a partir de los estados ^{1}MBCT(nb) y ^{3}MBCT(nb), y que el equilibro se alcanza durante los primeros 4 ps. Dicho equilibrio se rompe eventualmente a favor del estado ^{3}MBCT(b_{2g}), permitiendo la acumulación de su población, pero la simulación a tiempos más largos no es viable computacionalmente. Por otro lado, el análisis de las trayectorias vibracionales es compatible con las estructuras electrónicas aquí propuestas para ^{3}MBCT(nb) y ^{3}MBCT(b_{2g}). La población del estado ^{3}MBCT(nb) está asociada a la separación de las distancias Ru-N(pz) en una larga y otra corta. Para ^{3}MBCT(b_{2g}), se observó una geometría simétrica, con una única distancia Ru-N(pz). Si bien se reporta que el proceso de enfriamiento vibracional persiste hasta los 4 ps, se espera que la no inclusión de moléculas explícitas de solvente conduzca a una sobreestimación en el tiempo de este proceso.

1.4 Conclusiones

Se preparó y caracterizó el análogo de estado excitado del ion de Creutz y Taube, ***CT^{4+}**. La configuración electrónica del estado de mayor tiempo de vida, ^{3}MBCT(b_{2g}) es análoga a la del sistema GS-MV, **CT^{5+}.** En ambos casos, las bandas de absorción IVCT se originan en transiciones d(b_{3u}) → d(b_{2g}). El acoplamiento electrónico en el estado excitado es fuerte y mayor que en el estado fundamental, debido a que una multitud de estados virtuales participan en interacciones de superintercambio. Una consecuencia inmediata de la deslocalización electrónica es la extensión del tiempo de vida en dos órdenes de magnitud. Este resultado demuestra que el diseño de sistemas PI-MV con tiempos de vida extensos requiere considerar algunas características clave de las superficies de energía potencial del estado excitado, tales como su energía o su grado de

anidamiento respecto a la superficie del estado fundamental. El tiempo de vida de nanosegundos se explotó para demostrar su capacidad para participar de reacciones bimoleculares de transferencia electrónica empleando benzoquinona como aceptor. Esta reacción es análoga a las reacciones fotoinducidas que ocurren en el par especial fotosintético, sugiriendo al sistema $\mathbf{^*CT^{4+}}$ como una referencia para la exploración la química de valencia mixta de estado excitado, y como un marco para el estudio de reacciones de transferencia electrónica fotoinducidas.

Capítulo 2

Modulación de interacciones PI-MV en monoiminas de rutenio mediante modificaciones de la esfera de coordinación

2.1 Introducción

En comparación a las diiminas o triiminas de rutenio, como las que contienen los fragmentos {Ru(bpy)} o {Ru(tpy)}, las monoiminas {Ru(py)$_4$} constituyen una familia subexplorada de cromóforos con potencial aplicación en esquemas de conversión de energía solar. Dado que no poseen la estructura aromática extendida gracias a la cual las polipiridinas tienen intensas bandas de absorción en el visible, las bandas MLCT de los complejos {Ru(py)$_4$} se encuentran al azul respecto a las de sus análogos {Ru(bpy)}, o incluso en la región UV-cercana.[69–71] Además, sus estados excitados suelen tener tiempos de vida demasiado cortos para participar en reacciones bimoleculares o de transferencia de energía o electrones de largo alcance, tales como los involucrados en la producción de combustibles solares. Esto se debe al rol de los estados ^{3}MC en la cascada de decaimiento, que suelen ser los tripletes de menor energía debido a la típicamente alta energía de los estados ^{3}MLCT. Por lo tanto, la población de estados MC a expensas de los MLCT suele ser eficiente y deriva en un decaimiento rápido hacia el estado fundamental o incluso en procesos disociativos. En este contexto, para la aplicación de monoiminas de rutenio en esquemas de conversión de energía solar, es imperativo desarrollar estrategias para extender los tiempos de vida de sus estados MLCT.

En el Capítulo 1, hemos probado que la deslocalización del hueco en el análogo excitado del dímero de Creutz y Taube resulta en una extensión del tiempo de vida de dos órdenes de magnitud respecto al del monómero relacionado. Esto se debe a que la deslocalización anida las superficies de energía potencial, resultando en factores de Franck-Condon pobres para el decaimiento. Aquí, se propone evaluar si esta estrategia puede aplicada en complejos con esferas de coordinación más complejas. La extensión del tiempo de vida por efecto de la deslocalización electrónica tiene por requisito un alto acoplamiento donor-aceptor. Por eso, se seleccionó trabajar nuevamente con el puente pirazina, en complejos tetrapiridínicos $[ClRu(py)_4L]^{n+}$, donde L = pz (**Ru(pz)**$^{+}$), pzH^{+} (**Ru(pzH)**$^{2+}$), o $\{(\mu\text{-pz})Ru(py)_4Cl\}$ (**Ru(pz)Ru**$^{2+}$) (Figura 2.1). El estudio de la dinámica de sus estados excitados permitirá evaluar el efecto de la protonación y de la coordinación de un segundo ion Ru. Además, se analizará la influencia de la geometría de la esfera de coordinación a través de la comparación de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ con el complejo estructuralmente relacionado *cis,cis*-$[\{Ru(bpy_2)Cl\}_2(\mu\text{-pz})]^{2+}$.

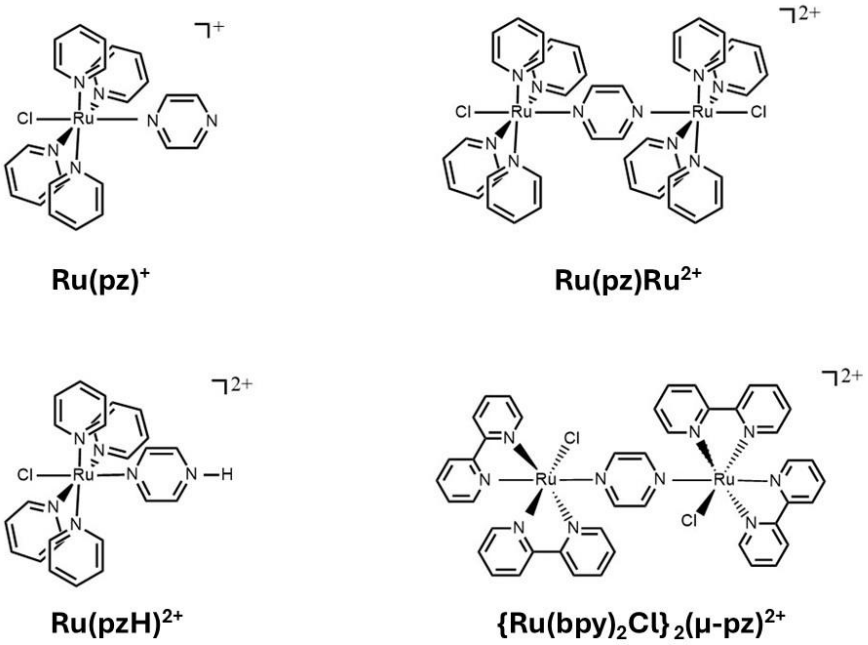


Figura 2.1. Estructura de los complejos **Ru(pz)**$^{+}$, **Ru(pzH)**$^{2+}$ y **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ estudiados en este Capítulo, y el complejo *cis,cis*-$[\{Ru(bpy_2)Cl\}_2(\mu\text{-pz})]^{2+}$ estudiado en la literatura.

2.2 Resultados

2.2.1 Estado fundamental

Los complejos se prepararon de acuerdo a procedimientos publicados.[72] Se obtuvieron cristales de **Ru(pz)**(PF_6) y **Ru(pz)Ru**(PF_6)$_2$ cuya pureza se verificó por RMN. El complejo **Ru(pzH)$^{2+}$** se preparó *in situ* añadiendo ácido trifluoroacético (TFA) a soluciones de **Ru(pz)**(PF_6).

Buena parte del análisis de las propiedades de valencia mixta del estado fundamental **Ru(pz)Ru^{3+}** había sido realizado en la tesis doctoral del Dr. Bruno Aramburu,[73] y se incluye aquí recontextualizado en el marco de esta Tesis.

2.2.1.1 Electroquímica

Se midieron las voltametrías cíclicas y de onda cuadrada de **Ru(pz)$^{+}$** y **Ru(pz)Ru^{2+}** en acetonitrilo y las de **Ru(pzH)$^{2+}$** en solución de ácido trifuoroacético 0.1 M en acetonitrilo. Los voltagramas se muestran en las figuras 2.2 y 2.3, y los datos electroquímicos se resumen en la tabla 2.1. Para **Ru(pz)$^{+}$** y **Ru(pz)Ru^{2+}**, los datos son consistentes con los previamente reportados.[72] Para **Ru(pzH)$^{2+}$**, la oxidación del centro metálico está desplazada anódicamente unos 100 mV respecto a **Ru(pz)$^{+}$**, como consecuencia del incremento del carácter aceptor de la pirazina al protonarse sobre su N distal. En la misma línea, la reducción irreversible del ligando pzH^+ en **Ru(pzH)$^{2+}$** ocurre a -0.31 V, siendo más favorable que en **Ru(pz)$^{+}$** y **Ru(pz)Ru^{2+}**, e incluso que la reducción de $Mepz^+$ libre, que ocurre a -0.64 V,[74] indicando un fuerte carácter aceptor para ligando pzH^+. Para **Ru(pz)Ru^{2+}**, se observan dos ondas oxidativas, que corresponden a las cuplas $Ru^{II/III}$. Ambas son reversibles y están separadas en 280 mV debido al acoplamiento electrónico metal-metal. Esta separación, como la de 390 mV del ion de Creutz y Taube (Capítulo 1), anticipa un acoplamiento electrónico fuerte en el estado fundamental. Resulta plausible, entonces, con la

información recabada hasta este punto, que se alcance una distribución electrónica simétrica en el estado excitado y se logre un tiempo de vida extenso.

Complejo	**$E_{1/2}$ vs Ag/AgCl / V**	
	Ru^{III}/Ru^{II}	L/L^-
$Ru(pz)^+$	1.02	-1.47
$Ru(pzH)^{2+}$	1.12	-0.31
$Ru(pz)Ru^{2+}$	1.01 1.29	-1.06

Tabla 2.1. Datos electroquímicos de **$Ru(pz)^+$**, **$Ru(pzH)^{2+}$** y **$Ru(pz)Ru^{2+}$** determinados en acetonitrilo a temperatura ambiente.

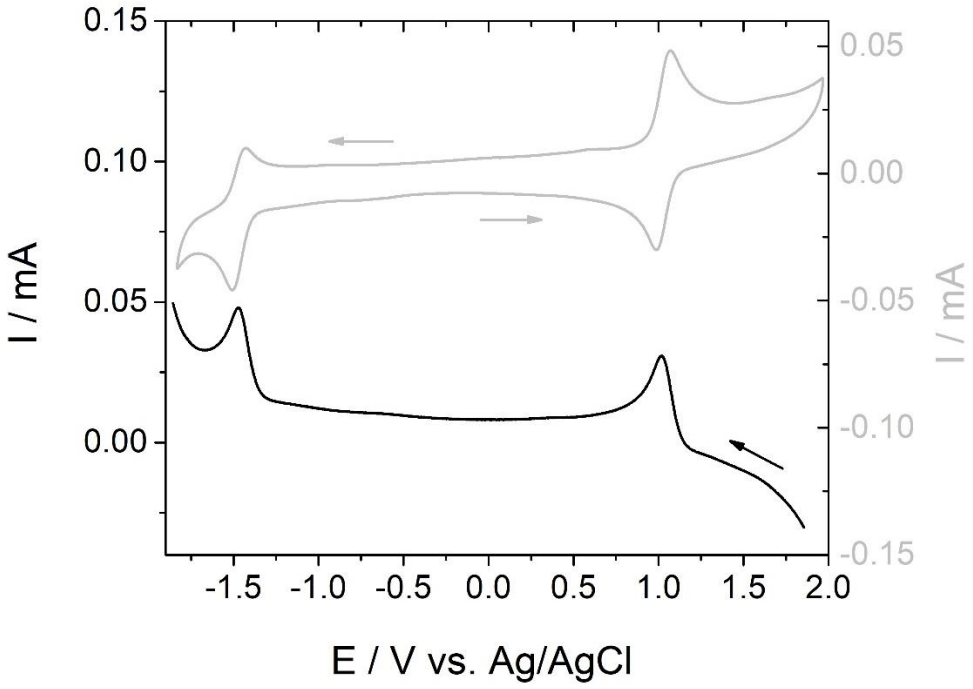


Figura 2.2. Voltametría cíclica (gris) y de onda cuadrada (negro) de **$Ru(pz)^+$** en acetonitrilo a temperatura ambiente. Las flechas indican la dirección de barrido.

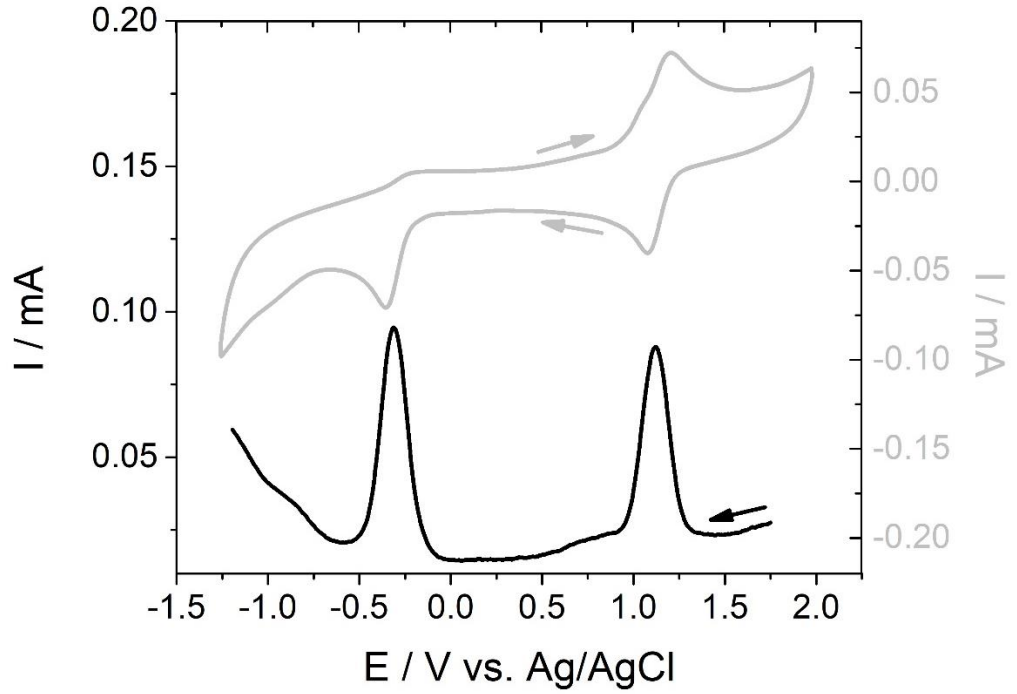


Figura 2.3. Voltametría cíclica (gris) y de onda cuadrada (negro) de **Ru(pzH)$^{2+}$** en acetonitrilo/TFA a temperatura ambiente. Las flechas indican la dirección de barrido.

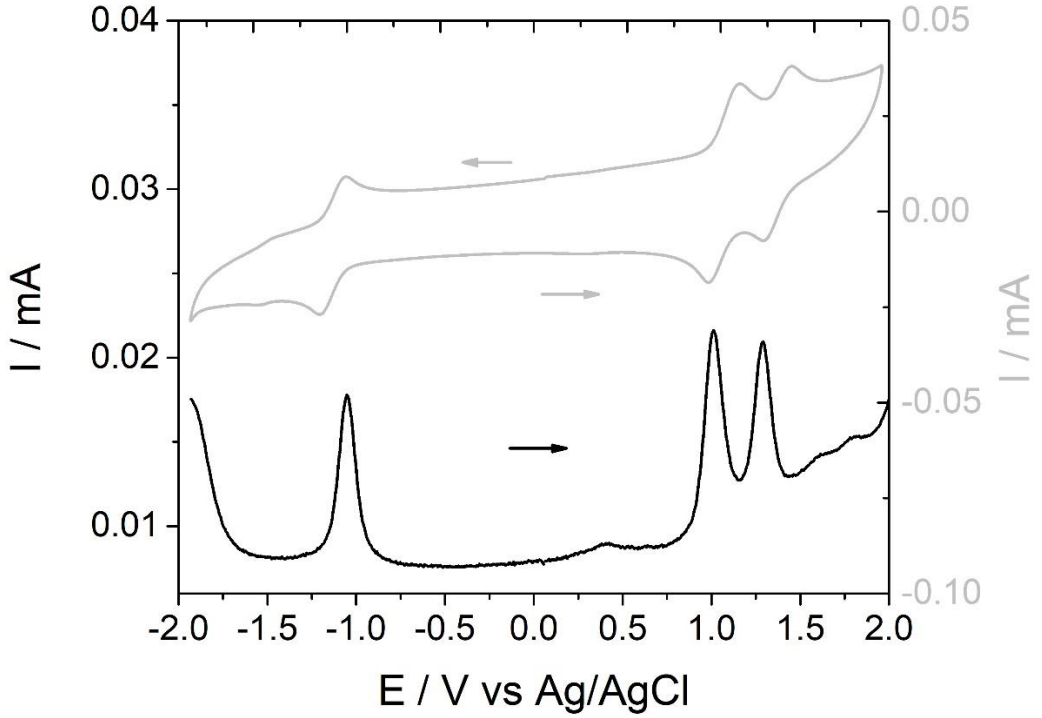


Figura 2.4. Voltametría cíclica (gris) y de onda cuadrada (negro) de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ en acetonitrilo a temperatura ambiente. Las flechas indican la dirección de barrido.

2.2.1.2 Espectroscopía UV-vis

Los espectros de absorción UV-visible en acetonitrilo se muestran en la Figura 2.5 y los datos espectroscópicos se resumen en la Tabla 2.2. El perfil de absorción de **Ru(pz)**$^{+}$ está dominado por dos sets de bandas de absorción a 27800 cm^{-1} y 22300 cm^{-1} que se asignan a transiciones MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$ y $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(pz)$, respectivamente. Las bandas se resuelven debido al mayor carácter aceptor de la pirazina respecto a la piridina. Tanto la protonación como la coordinación de un segundo ion rutenio al N libre de la pirazina la vuelven más aceptora, lo que deriva en una mayor separación de las bandas MLCT. El espectro de **Ru(pzH)**$^{2+}$ es consistente con los resultados de las mediciones electroquímicas. La banda MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$ se corre al azul y tiene su máximo en 30300 cm^{-1} debido a la estabilización de los orbitales $d\pi(Ru)$ por efecto de la protonación. La banda MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(pzH)$ tiene su máximo en 17400 cm^{-1} y su cola se extiende hacia la región NIR gracias a la fuerte estabilización de los orbitales $\pi^*(pzH)$. El espectro de absorción de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ hereda la banda MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$ de **Ru(pz)**$^{+}$ a 28200 cm^{-1}, y banda MBCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(pz)$ de **Ru(pzH)**$^{2+}$ a 17700 cm^{-1}.

Compuesto	ν_{max} / 10^3cm^{-1} (ε / 10^3M^{-1}cm^{-1})	
	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$	MLCT / MBCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(pz)$
Ru(pz)$^{+}$	27.8 (19.1)	22.3 (7.2)
Ru(pzH)$^{2+}$	30.3 (18.7)	17.4 (17.2)
Ru(pz)Ru^{2+}	28.2 (31)	17.7 (17.4)

Tabla 2.2. Datos espectroscópicos de **Ru(pz)**$^{+}$, **Ru(pzH)**$^{2+}$ y **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ en acetonitrilo a temperatura ambiente.

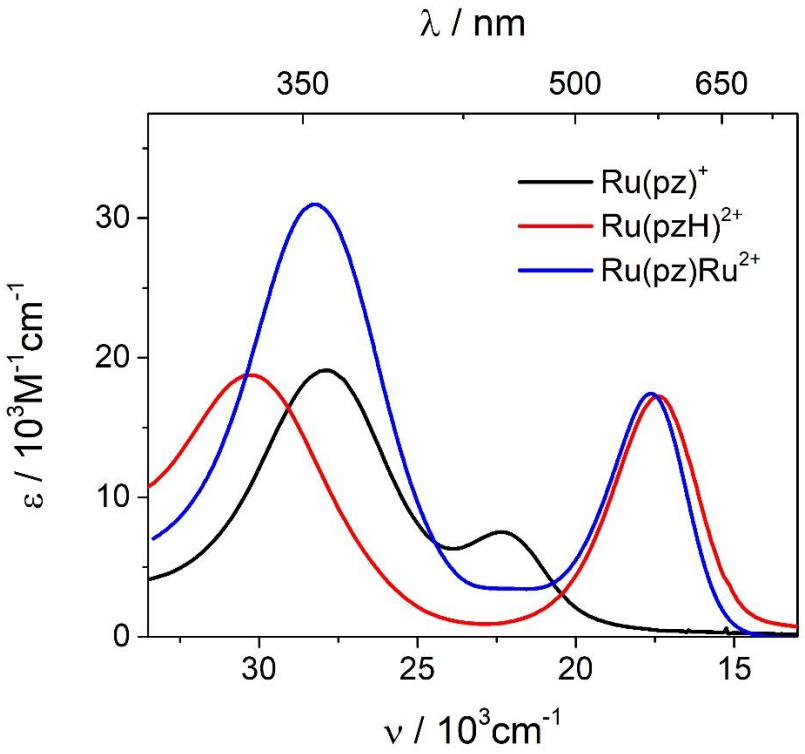


Figura 2.5. Espectros de absorción UV-visible de **Ru(pz)**$^{+}$, **Ru(pzH)**$^{2+}$ y **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ en acetonitrilo a temperatura ambiente.

2.2.1.3 Cálculos DFT y (TD)DFT

Los cálculos se realizaron en colaboración con el Dr. Pedro Abate y el Dr. German Pieslinger. Se optimizaron las estructuras de los estados fundamentales singuletes de menor energía en acetonitrilo, y a continuación se llevaron a cabo cálculos de (TD)DFT para simular sus espectros de absorción. Tal como se muestra en las Figuras 2.6, 2.8 y 2.10, en todos los casos, los resultados obtenidos muestran una excelente coincidencia con los experimentales. En las Figuras 2.7, 2.9 y 2.11 se muestran los mapas de diferencia de densidad electrónica de las transiciones con $f > 0.01$, que confirman las asignaciones espectrales consignadas en la sección 2.2.1.2. En las Tablas 2.3 – 2.5 se listan estas transiciones, junto con su energía, su intensidad y su asignación.

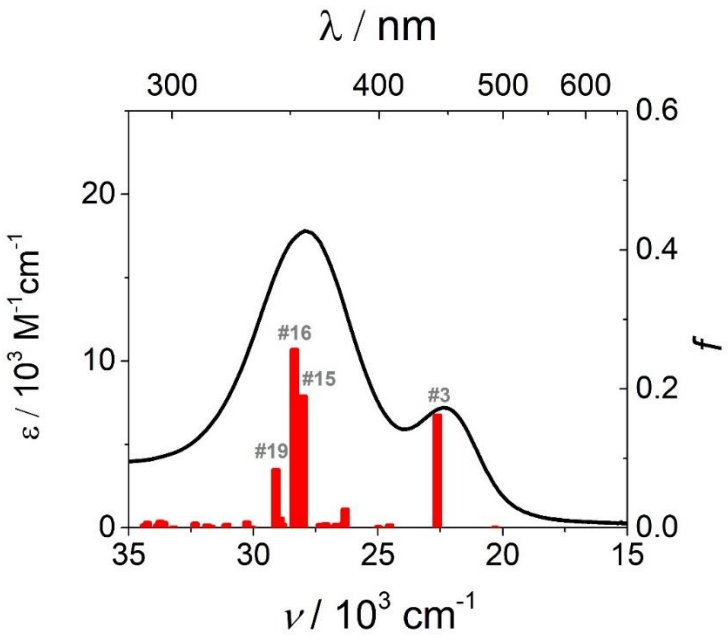


Figura 2.6. Espectro de absorción UV-vis de **Ru(pz)**$^{+}$ en ACN (línea negra) y transiciones calculadas para su estado fundamental (barras rojas).

Transición N°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza de oscilador	Asignación
3	22611	442	0.1613	MLCT dπ(Ru) → π*(pz)
15	28009	357	0.1892	MLCT dπ(Ru) → π*(py)
16	28539	350	0.2563	
19	29102	344	0.0833	MLCT dπ(Ru) → π*(pz) MLCT dπ(Ru) → π*(py)

Tabla 2.3. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el singulete fundamental de **Ru(pz)**$^{+}$ calculadas en acetonitrilo.

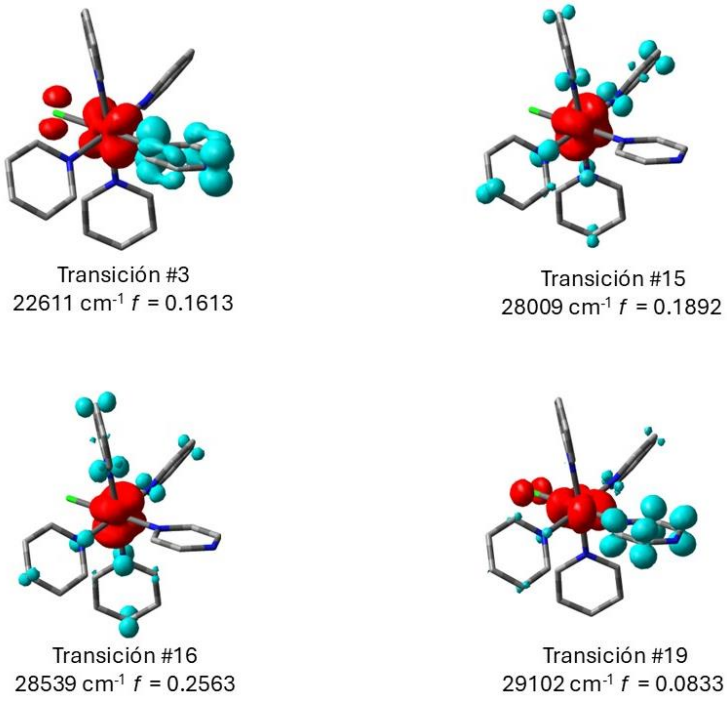


Figura 2.7. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(pz)**$^{+}$ calculadas en acetonitrilo. El color rojo indica la pérdida de densidad electrónica y el turquesa, la ganancia.

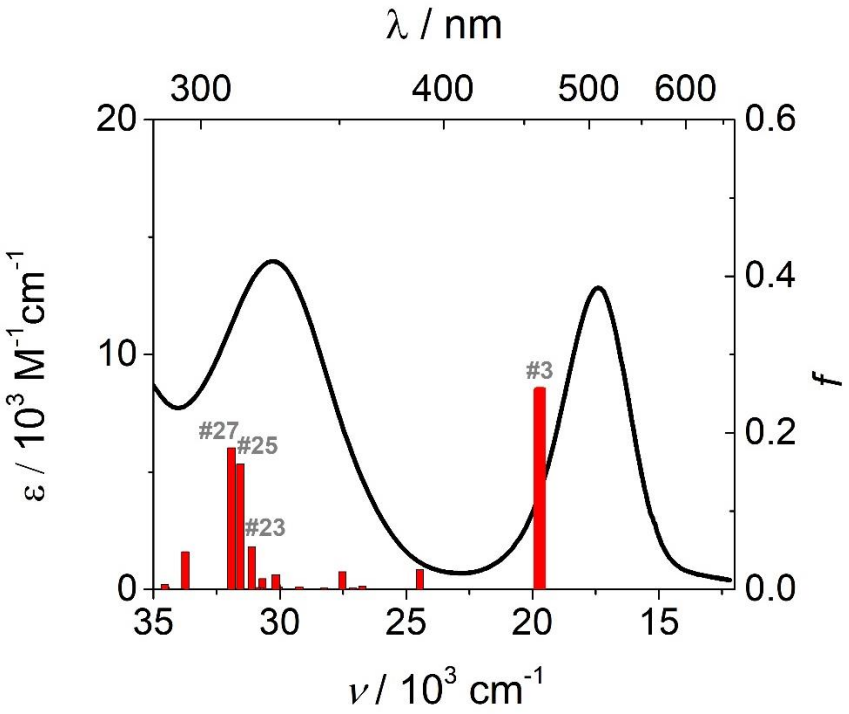


Figura 2.8. Espectro de absorción UV-vis de **Ru(pzH)$^{2+}$** en ACN (línea negra) y transiciones calculadas para su estado fundamental (barras rojas)

Transición N°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza de oscilador	Asignación
3	19705	507	0.2554	MLCT dπ(Ru) → π*(pzH)
23	31110	321	0.0545	MLCT dπ(Ru) → π*(py)
25	31564	317	0.160	
27	31916	313	0.1808	MLCT dπ(Ru) → π*(pzH) MLCT dπ(Ru) → π*(py)

Tabla 2.4. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(pzH)$^{2+}$** calculadas en acetonitrilo.

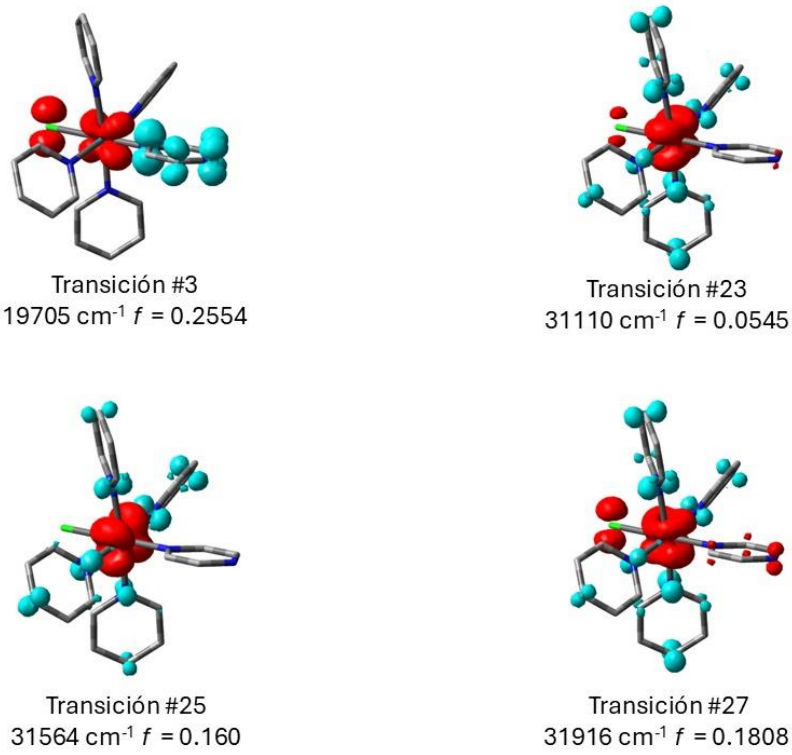


Figura 2.9. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(pzH)$^{2+}$** calculadas en acetonitrilo. El color rojo indica la pérdida de densidad electrónica y el turquesa, la ganancia.

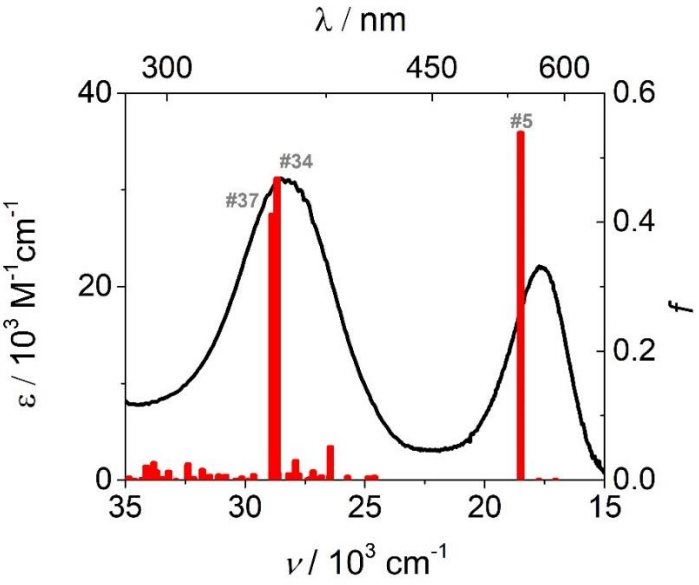
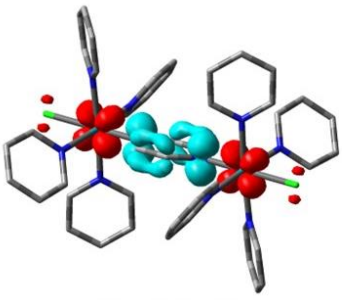
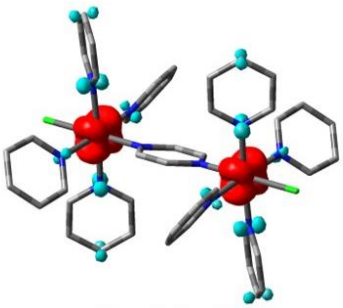


Figura 2.10. Espectro de absorción UV-vis de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ en ACN (línea negra) y transiciones calculadas para su estado fundamental (barras rojas).

Transición N°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza de oscilador	Asignación
5	18503	540	0.5387	MBCT dπ(Ru) → π*(pz)
34	28633	349	0.4678	MLCT dπ(Ru) → π*(py)
37	28876	346	0.4119	

Tabla 2.4. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el singulete fundamental de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ calculadas en acetonitrilo.


Transición #5
18503 cm^{-1} f = 0.5387


Transición #34
28633 cm^{-1} f = 0.4678

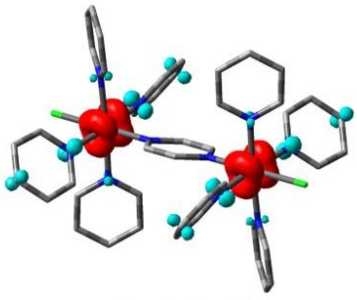

Transición #37
28876 cm^{-1} f = 0.4119

Figura 2.11. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(pz)Ru^{2+}** calculadas en acetonitrilo. El color rojo indica la pérdida de densidad electrónica y el turquesa, ganancia.

Se construyeron los diagramas de orbitales moleculares para los tres complejos de la serie, que se muestran en las figuras 2.12 y 2.14 junto a las contribuciones fraccionarias de los distintos fragmentos. En las figuras 2.13 y 2.15 se muestran los orbitales moleculares relevantes, y en la Tabla 2.5 se listan sus composiciones en términos de cada fragmento químico. La comparación entre los diagramas de **Ru(pz)$^{+}$** y de **Ru(pzH)$^{2+}$** muestra que la protonación del N libre de la pirazina estabiliza su orbitales π^* y, en consecuencia, la energía del LUMO es más cercana a la del HOMO para **Ru(pzH)$^{2+}$** que para **Ru(pz)$^{+}$**. Además, como su energía es menor, es más cercana a la de los orbitales dπ(Ru), lo cual favorece la mezcla con aquellos de simetría adecuada. Así, la contribución de los orbitales del rutenio al LUMO es del 6% para **Ru(pz)$^{+}$** y asciende al 16% para **Ru(pzH)$^{2+}$**. De la misma forma, la contribución de la pirazina al orbital molecular principalmente metálico de orientación xz es del 9% para **Ru(pz)$^{2+}$** y del 19% para **Ru(pzH)$^{2+}$**. En cuanto a **Ru(pz)Ru^{2+}**, la magnitud de la estabilización del orbital π^* de la pirazina por efecto de la coordiancción de un segundo ion Ru(II) es similar al de la protonación, tal como lo indica la energía del LUMO relativa al HOMO, similar a la hallada en el caso de **Ru(pzH)$^{2+}$.** Se destaca, asimismo, que la contribución fraccionaria de cada ion Ru(II) a todos los orbitales analizados es idéntica, lo cual anticipa una eficiente comunicación electrónica a través del puente pirazina.

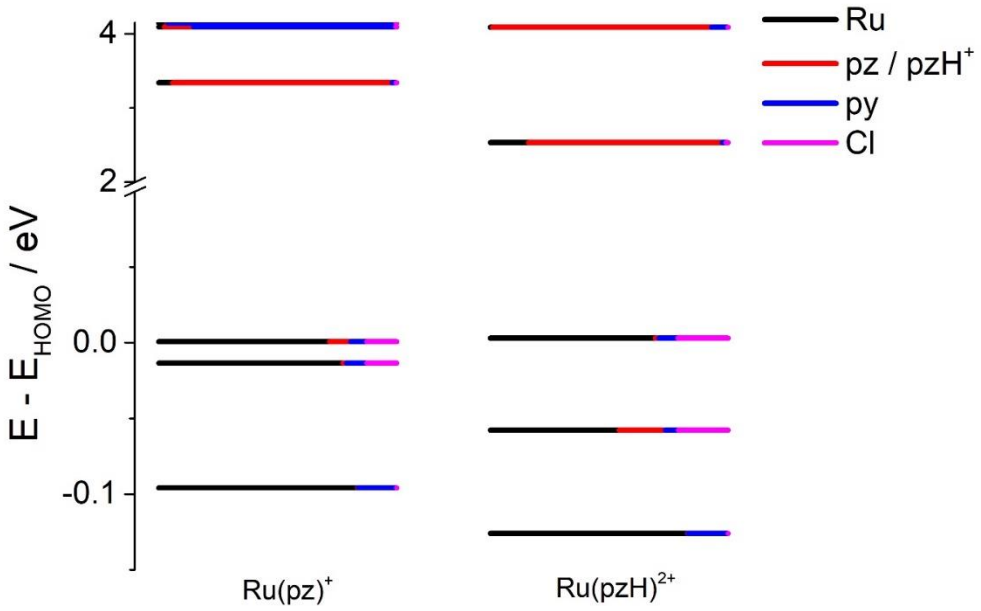


Figura 2.12. Diagrama de orbitales moleculares de **Ru(pz)**$^{+}$ y **Ru(pzH)**$^{2+}$ y contribuciones fraccionarias de los distintos fragmentos, computados en acetonitrilo.

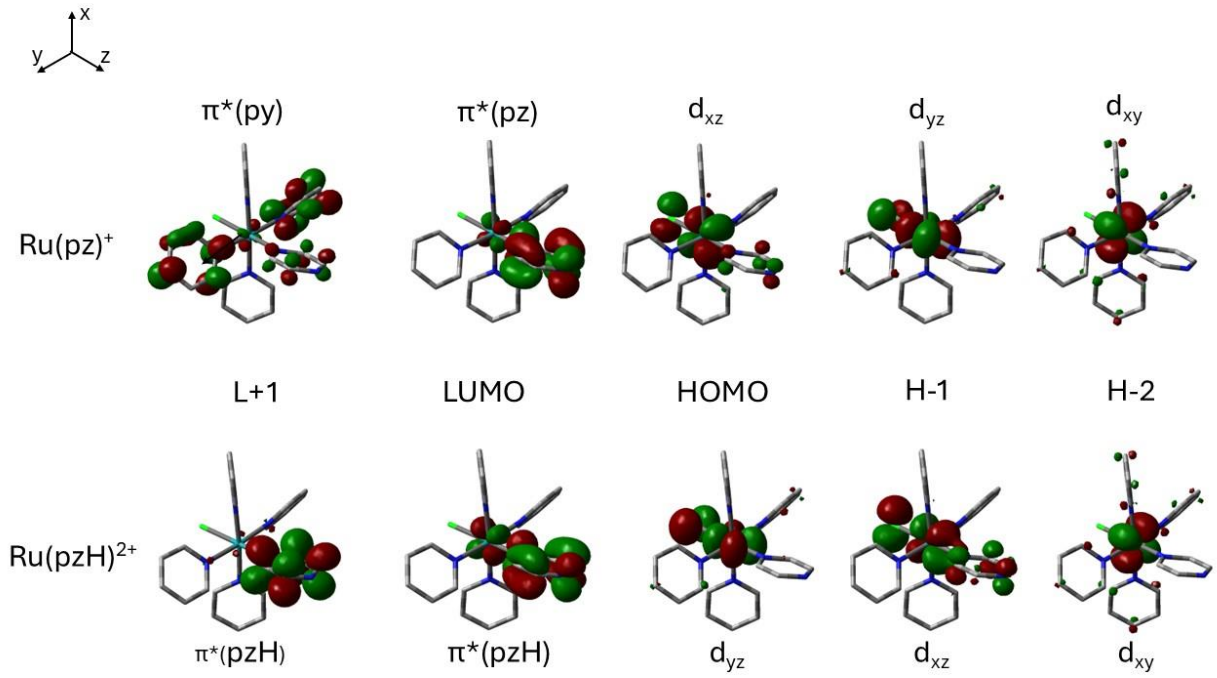


Figura 2.13. Orbitales moleculares relevantes de de **Ru(pz)**$^{+}$ y **Ru(pzH)**$^{2+}$ calculados en acetonitrilo.

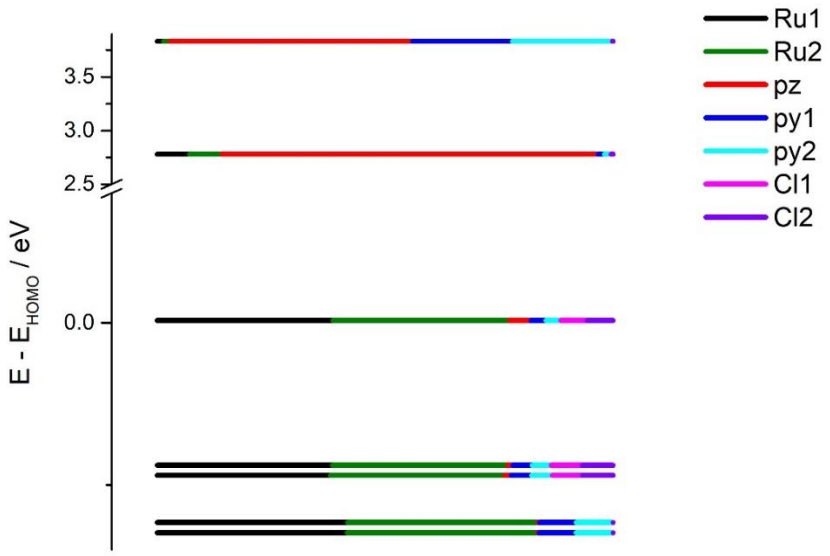


Figura 2.14. Diagrama de orbitales moleculares de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ y contribuciones fraccionarias de los distintos fragmentos, computados en acetonitrilo.

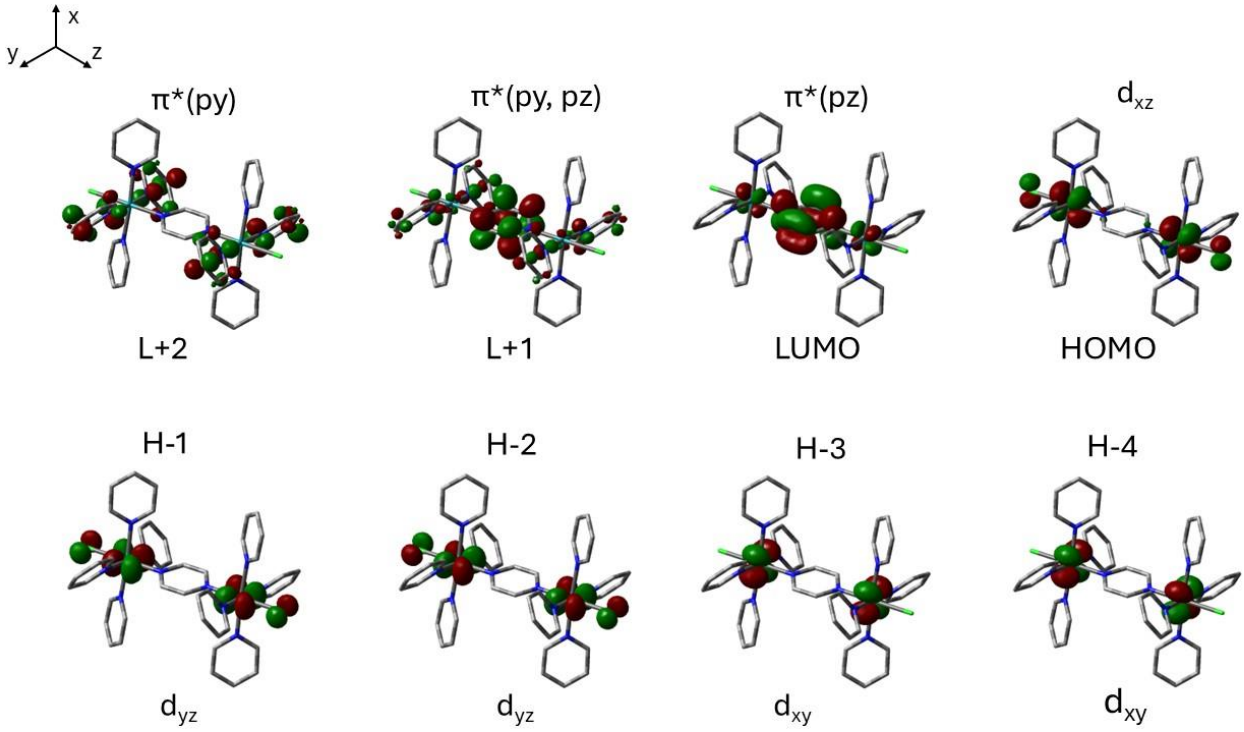


Figura 2.15. Orbitales moleculares relevantes de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ calculados en acetonitrilo.

Complejo	Orbital	E – EHOMO / eV	Orientación Orbitales d	% Ru(1)	% Ru(2)	% pz	% py(1)	% py(2)	% Cl(1)	% Cl(2)
Ru(pz)$^{+}$	L+1	4.09	-	2	-	12	85	-	0	-
	LUMO	3.34	-	6	-	92	2	-	0	-
	HOMO	0	xz	72	-	9	7	-	13	-
	H-1	-0.01	yz	77	-	1	9	-	13	-
	H-2	-0.1	xy	84	-	0	16	-	0	-
Ru(pzH)$^{2+}$	L+1	4.09	-	1	-	92	7	-	0	-
	LUMO	2.53	-	16	-	81	2	-	1	-
	HOMO	0	xy	69	-	2	8	-	21	-
	H-1	-0.06	xz	54	-	19	6	-	21	-
	H-2	-0.013	yz	83	-	0	17	-	0	-
Ru(pz)Ru^{2+}	L+2	3.95	-	1	1	0	49	49	0	0
	L+1	3.83	-	1	1	53	22	22	0	0
	LUMO	2.78	-	7	7	82	1	1	0	0
	HOMO	0	xz	39	39	5	3	3	6	6
	H-1	-0.22	yz	38	38	1	4	4	7	7
	H-2	-0.24	yz	38	38	2	4	4	7	7
	H-3	-0.31	xy	42	42	0	8	8	0	0
	H-4	-0.32	xy	42	42	0	8	8	0	0

Tabla 2.5. Energías relativas al HOMO, orientaciones y composiciones de los orbitales moleculares de **Ru(pz)$^{+}$**, **Ru(pzH)$^{2+}$** y **Ru(pz)Ru^{2+}** calculados en acetonitrilo.

2.2.2 Estado excitado

2.2.2.1 Espectroscopía de absorción de transiente

No se detectó emisión para ninguno de los complejos en acetonitrilo a temperatura ambiente. Por lo tanto, para estudiar sus estados excitados fue necesario realizar mediciones de

fs-TAS. Las medidas se llevaron a cabo en acetonitrilo a temperatura ambiente, con excitación a 20000 cm^{-1} (500 nm). La elección de esta energía de excitación asegura la excitación MLCT/MBCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(pz)$ para los tres complejos de la serie.

Para **Ru(pz)**$^+$, los espectros de absorción diferencia presentan una señal negativa en torno a 22000 cm^{-1} que refleja la banda de absorción MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(pz)$ e indica la pérdida de población en el estado fundamental (Figura 2.16). La señal decrece durante los primeros picosegundos, aunque la absorción del estado fundamental no se recupera por completo al final de la medición. Esto se debe a que ocurre la descomposición de una fracción de las moléculas excitadas que podría dar lugar a la formación de *trans*-$[Ru(py)_4Cl(ACN)]^+$.[72] De hecho, los espectros de absorción de la muestra antes y después del experimento de fs-TAS no coinciden en la intensidad de la banda MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(pz)$, que se ve disminuida (Figura 2.18). La descomposición se consideró en el ajuste de los datos cinéticos a través de la inclusión de un proceso con un tiempo de vida infinitamente largo respecto a la duración del experimento. No fue necesario considerar ningún componente adicional para dar cuenta de la descomposición, debido a que se midió bajo agitación continua para evitar la acumulación de posibles fotoproductos. Más aún, el complejo presuntamente formado, *trans*-$[Ru(py)_4Cl(ACN)]^+$, no absorbe a 20000 cm^{-1} sino que tiene su máximo MLCT en 28200 cm^{-1} (355 nm). Por esta razón, su excitación bajo las condiciones de la medición puede descartarse con seguridad. La inspección de la traza cinética a 21700 cm^{-1} (Figura 2.17) sugiere un decaimiento monoexponencial, para el que se obtuvo un tiempo característico de 5.2 ps. Se espera que las señales correspondientes a la forma radical aniónica de la pirazina coordinada sean demasiado débiles (~ 30 $M^{-1}cm^{-1}$) para ser detectadas.[75,76] Así, la ausencia de señales positivas hacia el rojo de la señal de blanqueo es compatible con la población de un estado ^{3}MLCT $\{Ru^{III}(pz^{\bullet-})\}$.[75,76] El tiempo de vida corto se debe a la población térmica de estados ^{3}MC a partir de los ^{3}MLCT. El decaimiento de los estados ^{3}MC es más rápido que el proceso que los forma, por lo que no llega a acumularse población detectable. Estos estados pueden conducir a procesos disociativos, lo que es consistente con la fotolabilidad observada. Nuestro grupo ha registrado un comportamiento similar en monómeros $[Ru(L)_4Cl_2]$,

con L = piridina, *tert*-butilpiridina y metoxipiridina, para los cuales los estados ^{3}MC fueron detectados de manera directa mediante fs-TAS.[77] En esta interpretación, entonces, el tiempo de vida 5.2 ps para el estado excitado de **Ru(pz)**$^+$ corresponde a la conversión interna ^{3}MLCT → ^{3}MC.

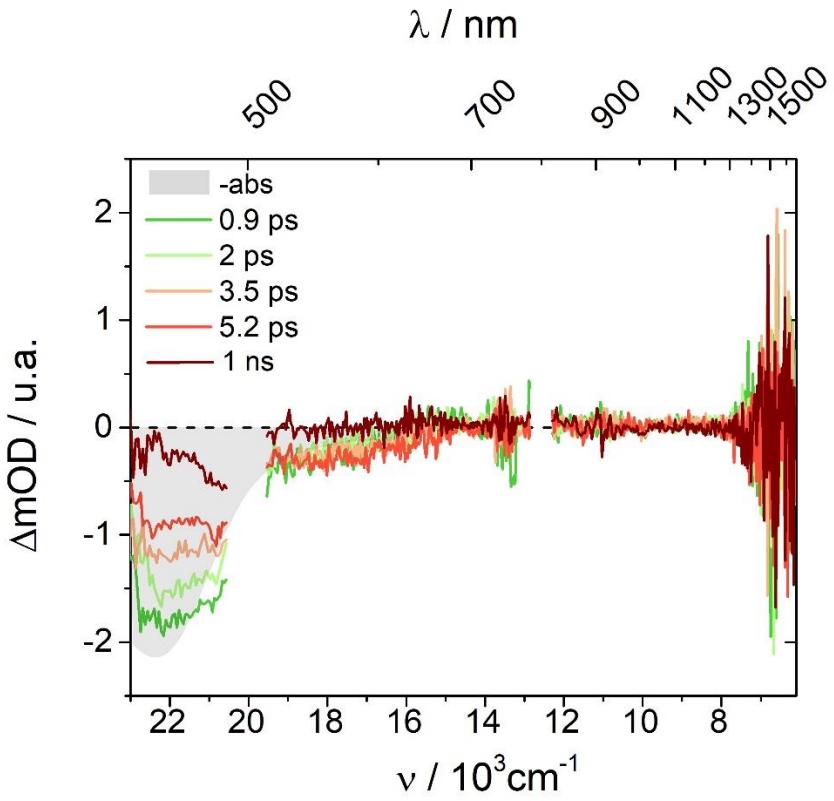


Figura 2.16. Espectros diferencia de absorción de transiente obtenidos a tiempos de retardo seleccionados para **Ru(pz)**$^+$ en acetonitrilo a temperatura ambiente tras la excitación a 20000 cm^{-1} y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris).

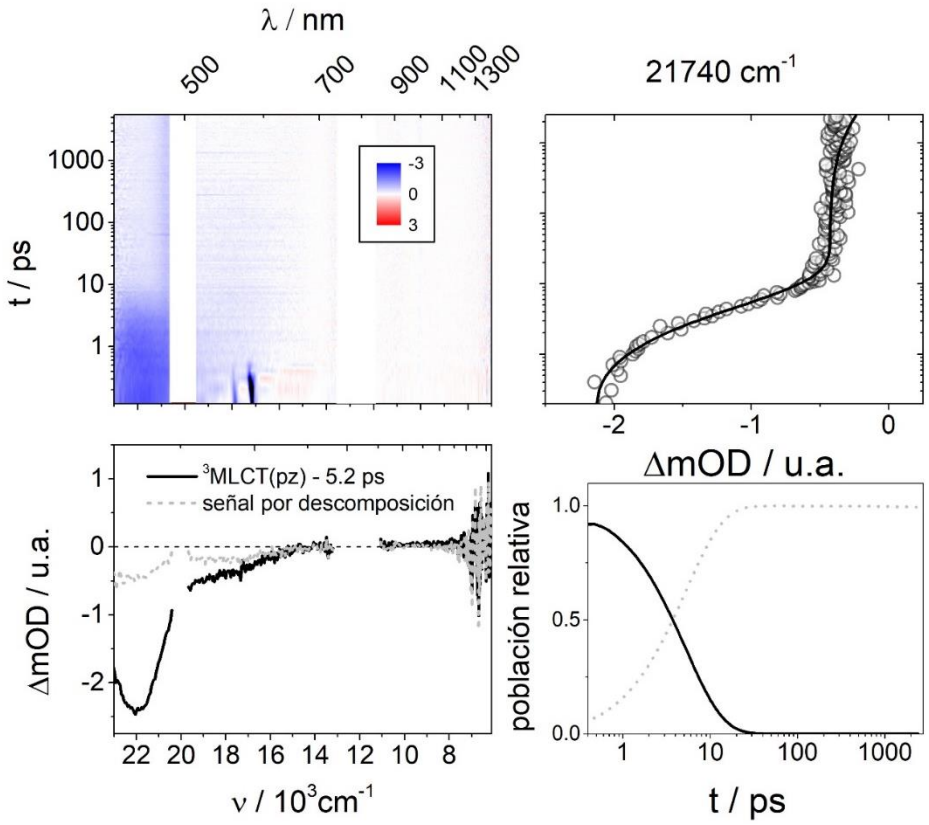


Figura 2.17. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido en el experimento de fs-TAS con excitación a 20000 cm^{-1} de **Ru(pz)**$^{+}$ en ACN a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: traza cinética de absorción diferencia a 21740 cm^{-1}. Abajo a la izquierda: espectro diferencia asociado al estado ^{3}MLCT(pz) (negro) y señal residual a tiempos largos debido a la fotodescomposción (línea a rayas gris). Abajo a la derecha: evolución temporal de las poblaciones relativas.

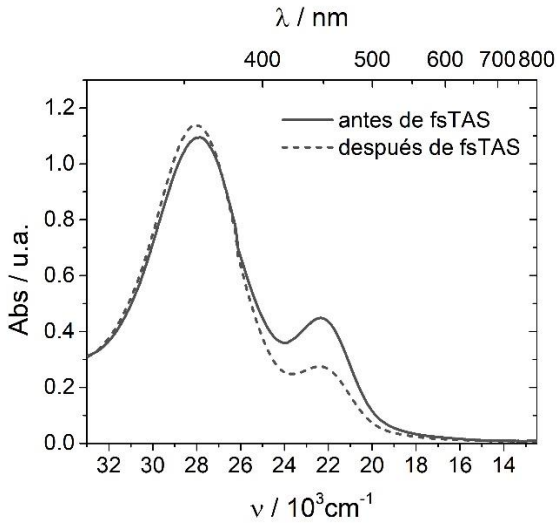


Figura 2.18. Espectros de absorción de **Ru(pz)**$^{+}$ registrados antes y después de las mediciones de fs-TAS.

Para **Ru(pzH)**$^{2+}$, los espectros diferencia presentan una señal negativa en torno a 17400 cm^{-1} que refleja la absorción MLCT dπ(Ru) → π^*(pzH) del estado fundamental (Figura 2.19). La señal decae monótonamente (Figura 2.20) a cero, persistiendo hasta la escala de los nanosegundos. A diferencia de lo observado para **Ru(pz)**$^{+}$, la absorción del estado fundamental se recupera completamente, y los espectros de absorción registrados antes y después del experimento son iguales (Figura 2.21). La fotoestabilidad y el mayor tiempo de vida de **Ru(pzH)**$^{2+}$ sugieren que los estados ^{3}MC no están involucrados en la cascada de decaimiento. El análisis global de los datos cinéticos requirió de dos procesos exponenciales para obtener un ajuste favorable, con tiempos de 16 ps y 0.58 ns. Se empleó un modelo secuencial (Figura 2.20), que se interpreta en términos de la población inicial de un estado hot-^{3}MLCT se enfría en 16 ps hacia el estado vibracionalmente relajado ^{3}MLCT(pzH). Sus espectros diferencia (Figura 2.20) son similares, tal como es esperado para un proceso de enfriamiento vibracional dentro del mismo estado electrónico. Presentan únicamente la señal de blanqueo de la banda MLCT dπ(Ru) → π^*(pzH), por lo que se asignan a estados de configuración electrónica {Ru^{III}(pzH$^{\bullet-}$)}.

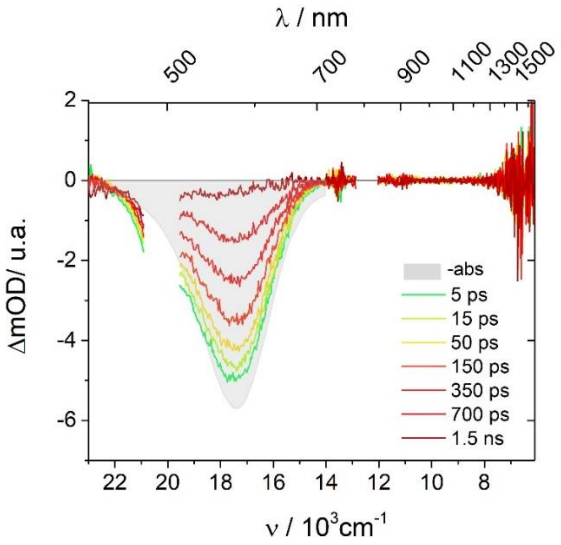


Figura 2.19. Espectros diferencia de absorción de transiente obtenidos a tiempos de retardo seleccionados para **Ru(pzH)**$^{2+}$ en acetonitrilo a temperatura ambiente tras la excitación a 20000 cm^{-1} y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris).

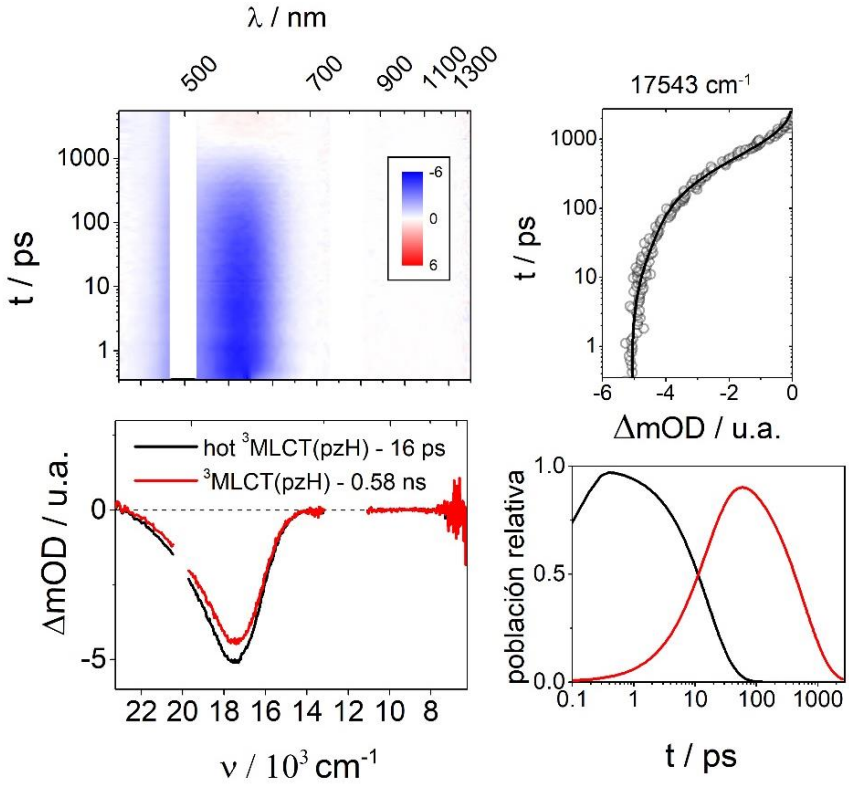


Figura 2.20. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido en el experimento de fs-TAS con excitación a 20000 cm^{-1} de **Ru(pzH)**$^{2+}$ en ACN a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: traza

cinética de absorción diferencia a 17543 cm^{-1}. Abajo a la izquierda: espectros diferencia asociados al estado hot-^{3}MLCT (negro) y ^{3}MLCT(pzH). Abajo a la derecha: evolución temporal de las poblaciones relativas.

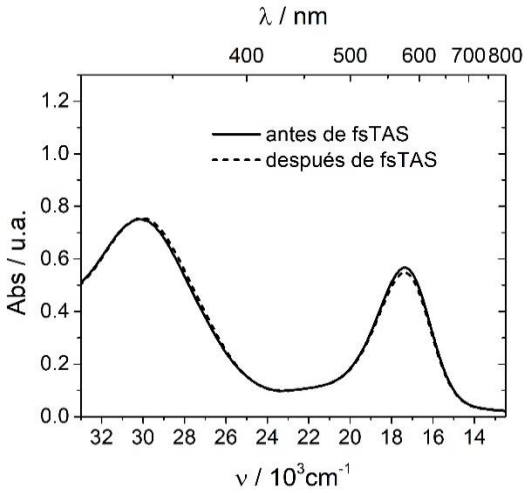


Figura 2.21. Espectros de absorción de **Ru(pzH)$^{2+}$** registrados antes y después de las mediciones de fs-TAS.

Para **Ru(pz)Ru^{2+}**, inmediatamente después de la excitación se observa una señal de blanqueo a 18100 cm^{-1} que refleja la banda MBCT del estado fundamental (Figura 2.22). Además, aparece una intensa banda de absorción fotoinducida en la región NIR, con máximo en 6700 cm^{-1} que se atribuye a una transición PI-IVCT. Ésta última aparece porque la excitación dentro de la banda MBCT genera una configuración electrónica de valencia mixta, que formalmente puede describirse como $(d\pi)^6(d\pi)^5$. Ambas señales persisten durante algunos nanosegundos. Los espectros de absorción medidos antes y después del experimento de fs-TAS muestran una leve diferencia que indica que ocurrió algún grado de fotodescomposición, cuyo producto no interfiere en las mediciones. La inspección de la traza cinética a 17700 cm^{-1} (Figura 2.23) indica que hay al menos dos procesos operativos. El análisis global de los datos arrojó dos decaimientos exponenciales, con constantes de 19 ps y 1.6 ns. El análisis de las ramificaciones se realizó considerando un modelo de decaimiento paralelo, similar al aplicado para el análogo excitado del ion de Creutz y Taube (Capítulo 1). Los espectros diferencia obtenidos se muestran en la Figura 2.23 Ambos estados presentan el blanqueo de la banda MBCT del estado fundamental, y

únicamente el de mayor tiempo de vida presenta la banda PI-IVCT en la región NIR. La presencia de esta banda intensa indica un acoplamiento metal-metal alto en el estado excitado, por lo que la configuración electrónica de este estado MBCT se puede describir como $\{Ru^{III-\delta}(pz^{\bullet-})Ru^{II+\delta}\}$. El hueco excitado se encuentra deslocalizado a lo largo del eje intermetálico, en un orbital como el HOMO del estado fundamental, de orientación xz (Figura 2.5), por lo que el estado se etiqueta como ^{3}MLCTxz. En contraste, el estado de menor tiempo de vida es silencioso en la región NIR. Mientras que el blanqueo de la banda MBCT indica que el hueco excitado se encuentra sobre un orbital involucrado en las transiciones $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(pz)$ del estado fundamental, la ausencia de la banda PI-IVCT indica que su orientación es tal que impide un acoplamiento electrónico metal-metal detectable. Se propone que el hueco se localiza sobre uno de los iones rutenio, con orientación perpendicular al eje intermetálico, o bien con orientación paralela, pero en el plano del ligando puente, impidiendo el solapamiento con sus orbitales (como en el orbital HOMO-1 del estado fundamental). Su configuración electrónica se puede describir como $\{Ru^{III}(pz^{\bullet-})Ru^{II}\}$ y se lo etiqueta ^{3}MBCTy. En la Figura 2.25 se resumen los modelos cinéticos empleados para los tres complejos.

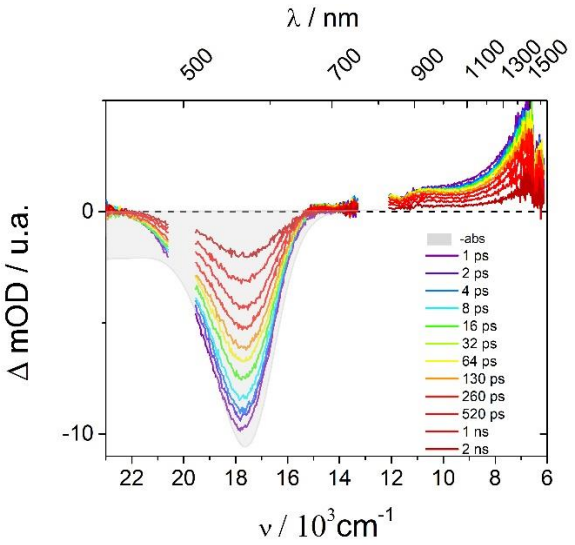


Figura 2.22. Espectros diferencia obtenidos de absorción de transiente a tiempos de retardo seleccionados para **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ en acetonitrilo a temperatura ambiente tras la excitación a 20000 cm^{-1}, y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris).

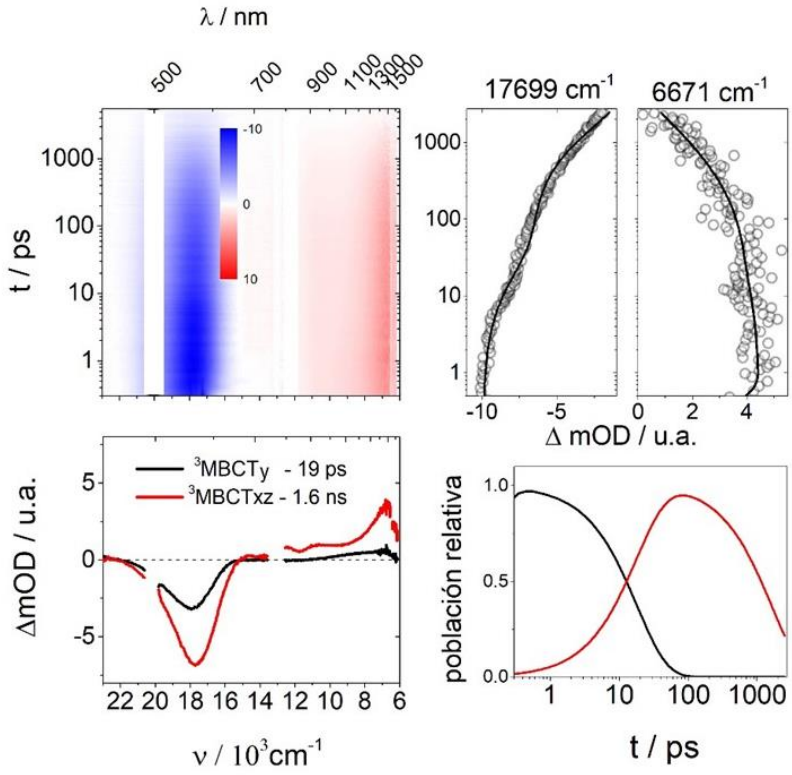


Figura 2.23. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido en el experimento de fs-TAS con excitación a 20000 cm^{-1} de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ en ACN a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: traza cinética de absorción diferencia a 17543 cm^{-1}. Abajo a la izquierda: espectros diferencia asociados al estado ^{3}MBCTxy (negro) y ^{3}MLCTxz (rojo). Abajo a la derecha: evolución temporal de las poblaciones relativas.

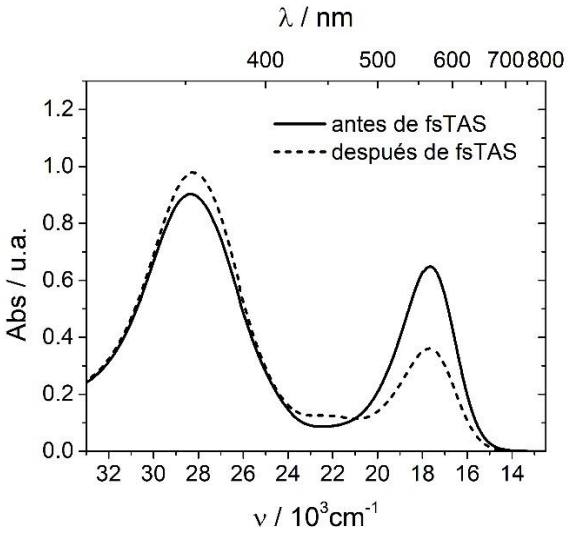


Figura 2.24. Espectros de absorción de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ registrados antes y después de las mediciones de fs-TAS.

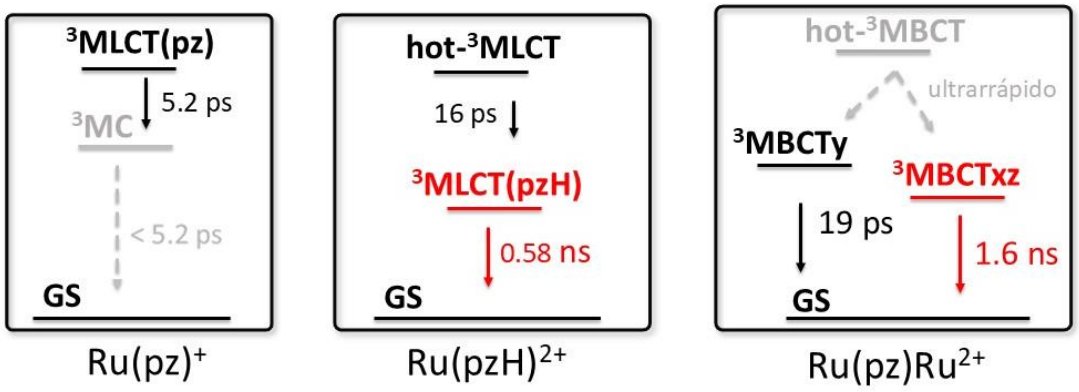


Figura 2.25. Esquema de los modelos cinéticos empleados para ajustar los datos espectroscópicos de los complejos de la serie.

Empleando $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ como actinómetro, el espectro diferencia del estado ^{3}MBCTxz se convirtió a unidades de absortividad molar[41] y se reconstruyó su espectro usando el espectro del estado fundamental. El resultado se muestra en la Figura 2.26. Se destaca la alta absortividad de la banda PI-IVCT, en cuyo máximo vale 8400 cm^{-1} indicando un fuerte acoplamiento. El comportamiento de esta banda frente a distintos solventes puede proveer información adicional acerca del grado de deslocalización. Cuando el acoplamiento es fuerte, la distribución de densidad de carga está completamente deslocalizada, y la transición IVCT pierde su carácter de transferencia de carga. Por lo tanto, en esos casos la solvatación diferencial entre el estado fundamental y el excitado no tiene impacto en la energía de dicha transición. La banda PI-IVCT se registró, entonces, en acetonitrilo, DMSO y D_2O. La forma y la posición de la banda resultaron ser independientes del solvente (Figura 2.26). Debe tenerse en cuenta que la independencia con el solvente no es suficiente para su asignación a la Clase III, ya que esta propiedad responde tanto a la pérdida de carácter de transferencia de carga, como al compromiso entre las escalas de tiempo relativas entre el intercambio electrónico y la velocidad de respuesta del solvente.[29]

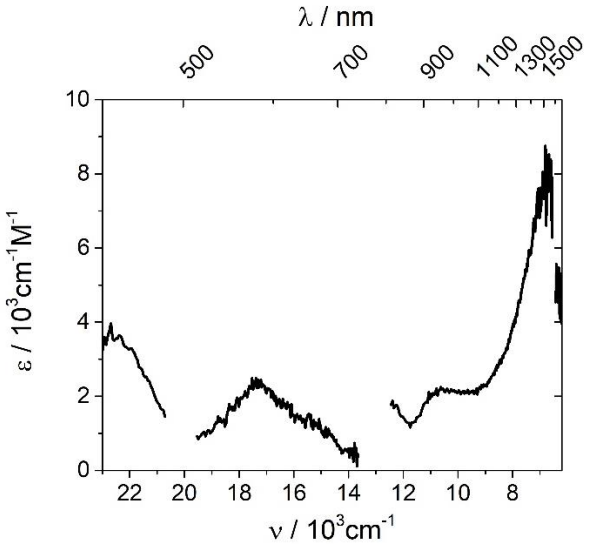


Figura 2.26. Espectro de absorción vis-NIR del estado excitado ^{3}MBCTxz de **Ru(pz)Ru^{2+}** en acetonitrilo a temperatura ambiente.

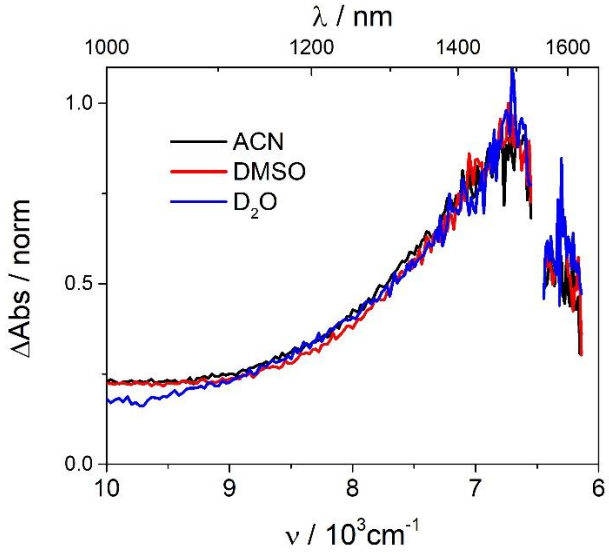


Figura 2.27. Bandas de absorción PI-IVCT del estado ^{3}MBCTxz de **Ru(pz)Ru^{2+}** en acetonitrilo, DMSO y agua deuterada a temperatura ambiente.

2.2.2.2 Cálculos DFT y (TD)DFT

Se optimizaron las estructuras de los tripletes de menor energía en acetonitrilo. Para **Ru(pz)**$^{+}$, la optimización culmina con un estado en que la pirazina no está unida al centro metálico. Esto es consistente con la naturaleza disociativa del estado ^{3}MC y apoya el análisis realizado para el comportamiento descripto por espectroscopía de absorción de transiente. Para **Ru(pzH)**$^{2+}$ y **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ los tripletes de menor energía son estados MLCT/MBCT, tal como puede concluirse a través de la inspección de sus mapas de densidad de Spin (Figuras 2.29 y 2.31), en donde se observan contribuciones sobre el metal y sobre la pirazina. A continuación, se simularon sus espectros de absorción mediante cálculos (TD)DFT. Para **Ru(pzH)**$^{2+}$, no hay ninguna transición con $f > 0.01$, lo cual es consistente con su espectro experimental (Figura 2.28). Para **Ru(pz)Ru**$^{2+}$, se obtuvo una transición intensa en 5616 cm^{-1} que se asigna a una absorción PI-IVCT y resulta cercana a la absorción experimental (Figura 2.30). En el mapa de diferencia de densidad electrónica se puede apreciar que no tiene carácter de transferencia de carga, sino que es una transición entre orbitales deslocalizados a lo largo del eje intermetálico, tal como se espera para un sistema con fuerte comunicación electrónica y configuración deslocalizada.

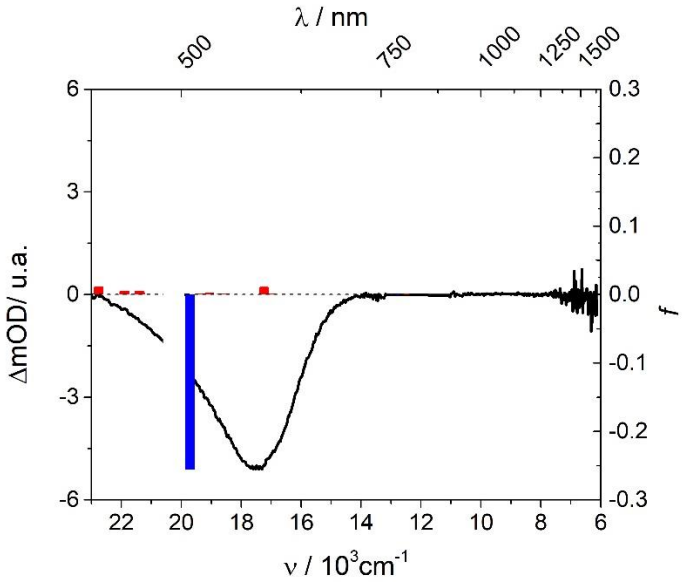


Figura 2.28. Espectro diferencia experimental del estado ^{3}MLCT(pzH) en **Ru(pzH)$^{2+}$** y transiciones calculadas para el triplete de menor energía (barras rojas) y para el singulete fundamental de **Ru(pzH)$^{2+}$** en acetonitrilo. No se obtuvo ninguna transición con $f > 0.01$.

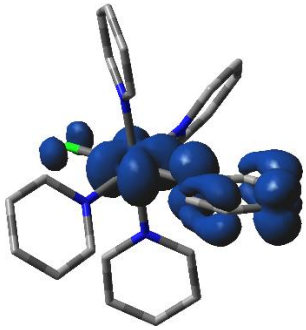


Figura 2.29. Mapa de densidad de Spin para el triplete de menor energía de **Ru(pzH)$^{2+}$** en acetonitrilo.

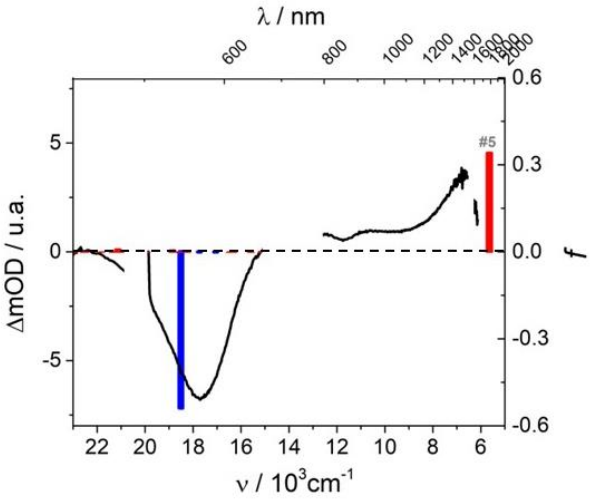


Figura 2.30. Espectro diferencia experimental del estado ^{3}MBCTxz de **Ru(pz)Ru^{2+}** y transiciones calculadas para su triplete de menor energía (barras rojas) y para el singulete fundamental en acetonitrilo.

A fin de evaluar la influencia de la geometría de la esfera de coordinación, se analizó también el dímero estructuralmente análogo *cis,cis*-[Ru^{II}(bpy)$_2$Cl(μ-pz)Ru^{II}(bpy)$_2$Cl]$^{2+}$. En este complejo, los ligandos cloruro presentan una orientación perpendicular al eje intermetálico. En primer lugar, se optimizó la estructura del singulete fundamental, y a partir de ella, la del triplete de menor energía. A continuación, se realizaron cálculos de (TD)DFT. Los resultados obtenidos

muestran un claro contraste con **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ (Figura 2.31). El en el dímero de geometría *cis*,*cis*, la configuración electrónica del estado PI-MV (el triplete de menor energía) es claramente localizada, tal como puede verse a partir de la densidad de spin. Además, la transición PI-IVCT claramente muestra carácter de transferencia de carga. Por su parte el orbital en que yace el hueco excitado, que tiene una simetría paralela al eje intermetálico y está deslocalizado en **Ru(pz)Ru**$^{2+}$, y tiene marcadas contribuciones por parte de ambos ligandos cloruro, en *cis*,*cis*-[Ru^{II}(bpy)$_2$Cl(μ-pz)Ru^{II}(bpy)$_2$Cl]$^{2+}$ se tiene una simetría perpendicular al eje intermetálico y encuentra totalmente localizado sobre uno de los fragmentos {Ru(bpy)$_2$}.

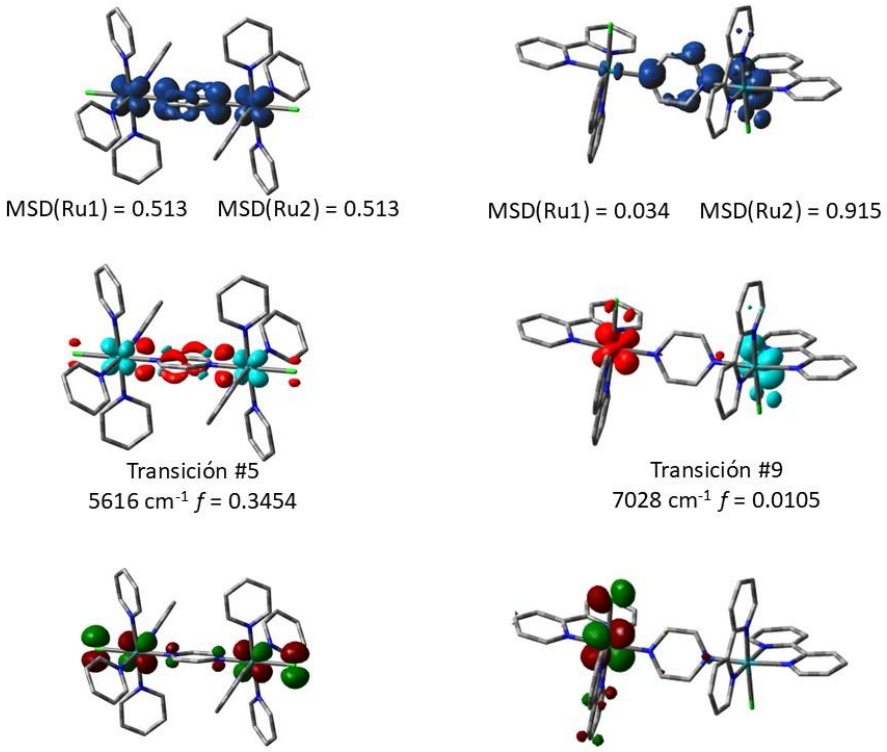


Figura 2.31. Mapas de densidad de spin (arriba), mapas de diferencia de densidad electrónica de las transiciones PI-IVCT (centro) y SOMOs (abajo) computados en acetonitrilo para los tripletes de menor energía de **Ru(pz)Ru**$^{2+}$ (izquierda) y *cis*,*cis*-[Ru^{II}(bpy)$_2$Cl(μ-pz)Ru^{II}(bpy)$_2$Cl]$^{2+}$ (derecha). El color rojo indica la pérdida de densidad electrónica y el turquesa, la ganancia, para la transición electrónica representada.

2.3 Discusión

La protonación y la coordinación en el átomo de N distal de la pirazina desplaza al rojo las absorciones MLCT/MBCT en 4000 – 5000 cm^{-1} respecto a las de **Ru(pz)**$^{+}$. Este efecto es más pronunciado que en otros complejos de pirazina relacionados, por ejemplo, para pentaaminas de rutenio, en las que se observó un corrimiento de entre 2000 – 3000 cm^{-1}.[57] La dinámica de estados excitados del monómero **Ru(pz)**$^{+}$ muestra el comportamiento típico de una monoimina de rutenio, con el ^{3}MC dominando la cascada de decaimiento, lo cual deriva en un tiempo de vida corto, de 5.2 ps. De hecho, la optimización de su triplete de menor energía por DFT conduce a un estado en que la pirazina está disociada. Esto es consistente con la asignación del estado ^{3}MC como el triplete de menor energía, ya que suelen ser estados disociativos. Esto implica que la energía del estado ^{3}MC yace por debajo de la del ^{3}MLCT, de allí la rápida conversión interna ^{3}MLCT(pz) → ^{3}MC. Este resultado está en línea con cálculos teóricos realizados sobre $[Ru(NH_3)_5(py)]^{2+}$, para el que se demostró que la disociación del ligando ocurre a través de un camino que prácticamente no presenta una barrera de activación.[78] Sin embargo, nuestro resultado contrasta con los cálculos realizados para $[Ru(NH_3)_5(pz)]^{2+}$, para el cual se halló que el triplete de menor energía es un estado ^{3}MLCT.[79] El origen de esta diferencia está en el mayor carácter donor de los ligandos amino respecto a las piridinas, que desestabiliza los orbitales d metálicos, derivando en una mayor energía para los estados ^{3}MC respecto al ^{3}MLCT.

El tiempo de vida de 0.58 ns del estado ^{3}MLCT de **Ru(pzH)**$^{2+}$ es notable; la protonación resulta en una extensión de dos órdenes de magnitud respecto al de **Ru(pz)**$^{+}$. De acuerdo a los resultados de DFT, el triplete de menor energía es consistente con una configuración $\{Ru^{III}(pzH^{\bullet})\}$. Las transiciones calculadas por (TD)DFT para este estado son muy débiles, en consonancia con el espectro diferencia obtenido experimentalmente para este estado, cuya única señal es la de blanqueo de la banda MLCT(pzH) $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(pzH)$ del estado fundamental. La densidad de spin calculada muestra una significativa contribución sobre el ligando pzH, consistente con la asignación realizada. Por su parte, la extensión del tiempo de vida es producto de la estabilización de los orbitales π^*(pzH) debido a la protonación, que conduce a que la energía del estado ^{3}MLCT

se encuentre por debajo de la del ^{3}MC, por lo que la conversión térmica ^{3}MLCT(pzH) → ^{3}MC está termodinámicamente desfavorecida y es menos eficiente que para **Ru(pz)$^+$**.

La deslocalización del hueco excitado en **Ru(pz)Ru^{2+}** resulta en el tiempo de vida más extenso de la serie. La optimización de DFT del triplete de menor energía muestra en una densidad de spin que está deslocalizada a lo largo del eje intermetálico y sobre el ligando puente, lo que es consistente con una configuración electrónica {Ru$^{III-\delta}$(pz$^{-\bullet}$)Ru$^{II+\delta}$}. Las transiciones electrónicas computadas mediante (TD)DFT muestran una coincidencia favorable con el espectro diferencia experimental del estado ^{3}MBCTxz. En particular, la transición PI-IVCT calculada aparece a 5516 cm^{-1}, mientras que la experimental tiene su máximo en 6700 cm^{-1}. Este resultado es satisfactorio teniendo en cuenta las usuales dificultadas asociadas a la predicción de espectros de dímeros de valencia mixta fuertemente acoplados puenteados por pirazina, que tienden a sobreestimar el grado de acoplamiento electrónico.[80] La comparación entre las estructuras optimizadas por DFT para los tripletes ^{3}MLCT(pzH) de Ru(pzH)$^+$ y ^{3}MBCTxz del dímero indica que la geometría óptima de ^{3}MBCTxz está más cerca de la de su estado fundamental que la de ^{3}MLCT(pzH) (Tabla 2.6 en el Apéndice). En otras palabras, las interacciones PI-MV anidan eficientemente la superficie de energía potencial del estado ^{3}MBCTxz con el de su estado fundamental, lo que resulta en un factor de Franck-Condon pobre para el decaimiento no radiativo de ^{3}MBCTxz. En la Figura 2.25 se esquematizan los caminos de decaimiento de los tres complejos de la serie, que son análogos a los observados para la serie de pentaaminas de rutenio estudiadas en el Capítulo 1. Este resultado ilustra que la estrategia consistente en la deslocalización del hueco excitado a lo largo del sistema PI-MV puede ser de aplicabilidad general a la hora de extender los tiempos de vida de estado excitado. El análogo excitado del ion de Creutz y Taube, con un tiempo de vida de 2.8 ns, es capaz de experimentar reacciones de transferencia electrónica bimoleculares fotoinducida. El estado LMCT de un complejo de Fe(II), con un tiempo de vida de 1.6 ns, experimenta una eficiente transferencia electrónica con metilviológeno y difenilamina[81], y es aplicable en catálisis fotoredox.[82] Por comparación, el tiempo de vida de 1.6 ns del estado ^{3}MBCTxz es lo suficientemente largo para ser compatible con la participación en reacciones bimoleculares. Sin embargo, debe notarse que aún es

imprescindible un paso adicional en el desarrollo de este tipo de compuestos enfocado en prevenir la descomposición fotoquímica que tiene lugar debido a la participación de estados ^{3}MC en la cascada de decaimiento.

En el estado fundamental, la oxidación de **Ru(pz)Ru^{2+}** en un electrón da lugar a la forma GS-MV, de configuración electrónica {Ru$^{III-\delta}$(pz)Ru$^{II+\delta}$}. Esta especie presenta una banda GS-IVCT en 5233 cm^{-1} con una intensidad de 8100 cm^{-1}.[73] Esta banda es independiente de la identidad del solvente y su perfil es asimétrico. Además, investigaciones previas de nuestro grupo[73] han mostrado que el modo de vibración ν_{8a} simétrico de la pirazina está ausente en la espectroscopía IR. Este es el modo que es usado como diagnóstico, ya que, de haber cierto grado de localización, el modo debería observarse por efecto del acoplamiento vibrónico.[83] Estas observaciones permiten clasificarlo dentro de la Clase III de según Robin, Day y Meyer.[25,29] En el sistema PI-MV, el estado ^{3}MBCTxz, la banda PI-IVCT también es independiente de la identidad del solvente. Empleando [Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$ como actinómetro, se determinó que en el máximo de la banda PI-IVCT, ε = 8400 M^{-1}cm^{-1} y su ancho de banda a media altura es de 1700 cm^{-1} (Figura 2.26). Esta alta absortividad revela un solapamiento orbital donor-aceptor eficiente. La posición y forma de la banda PI-IVCT son similares a las halladas para el análogo excitado del ion de Creutz-Taube. Es destacable que la banda PI-IVCT de **Ru(pz)Ru^{2+}** aparece a mayor energía que la banda GS-IVCT de la forma **Ru(pz)Ru^{3+}**, que tiene su máximo en 5240 cm^{-1}. Al igual que fue discutido para el análogo de estado excitado de Creutz y Taube, el origen de la diferencia observada entre estas bandas no puede ser el cambio en la diferencia de energía no adiabática entre los estados donor y aceptor ya que la influencia de la contraparte redox es simétrica respecto a los centros metálicos y la diferencia de energía entre ellos es nula. Además, la reducción de la pirazina no tiene asociado ningún cambio conformacional relevante que pueda impactar en el grado de comunicación electrónica. Dado que no se observa ningún signo de localización en la escala de tiempo vibracional, el estado ^{3}MBCTxz de **Ru(pz)Ru^{2+}** está más cerca, o tiene un comportamiento más pronunciado, de Clase III según Robin y Day. En este contexto, H_{DA} se puede calcular según la ecuación (29) (ver Introducción). De esta forma, se obtiene un valor de 3350 cm^{-1} para el estado PI-MV y uno de 2250 cm^{-1} para el GS-MV. La diferencia es similar a la observada en el ion de

Creutz y Taube, y también puede interpretarse en términos de un incremento en el número de estados virtuales cercanos en energía que median las interacciones de superintercambio donor-aceptor, debido a la reducción transitoria de la pz. Este resultado indica que el incremento en el grado de acoplamiento electrónico en el estado excitado puede ser de ocurrencia general en dímeros puenteados por pirazina y ligandos similares que no experimentan cambios conformacionales relevantes al reducirse.

Como se vio, la completa deslocalización del hueco excitado en el estado MBCT, promovida por el puente pirazina, resulta en un tiempo de vida largo. Sin embargo, la elección del puente no es el único factor a tener en cuenta a la hora de diseñar sistemas PI-MV. En el sistema aquí estudiado, la geometría de la esfera de coordinación también cumple un papel importante. Es ilustrativa la comparación con el análogo {Ru(bpy)$_2$} puenteado por pirazina, *cis,cis*-[Ru^{II}(bpy)$_2$Cl(μ-pz)Ru^{II}(bpy)$_2$Cl]$^{2+}$, estudiado por Meyer y colaboradores. Para este complejo, se registró una banda PI-IVCT a 6880 cm^{-1} en films rígidos de PMMA, mientras que su banda GS-IVCT en acetonitrilo mostró su máximo en 7800 cm^{-1}.[66] Allí, el desplazamiento a menor energía de la banda PI-IVCT se atribuyó al carácter rígido del entorno químico en que ésta se registró, impidiendo la comparación directa tal como se hizo aquí. La posición de bandas GS- y PI-IVCT del complejo análogo de {Ru(bpy)$_2$} es dependiente del solvente. Además, son de débil intensidad, con absortividades en sus máximos de 455 y 385 M^{-1}cm^{-1}, respectivamente. Así, se determinó que pertenecen a la Clase II según Robin y Day. La comunicación metal-metal es ineficiente y el solapamiento orbital donor-aceptor, pobre. Para obtener una descripción más detallada de la estructura electrónica de este complejo, se realizaron aquí cálculos DFT y (TD)DFT sobre el triplete de menor energía en acetonitrilo. Se obtuvieron transiciones PI-IVCT a 7028 y 8186 cm^{-1}. Los resultados hallados resaltan la importancia del rol de los ligandos cloruro en la modulación del grado de solapamiento orbital donor-aceptor. La contribución de los iones cloruro a los orbitales moleculares sobre los que yace el hueco excitado (Figura 2.31) es de 19% para **Ru(pz)Ru^{2+}** y 11% para [Ru^{II}(bpy)$_2$Cl(μ-pz)Ru^{II}(bpy)$_2$Cl]$^{2+}$. Esto ilustra que el cloruro, debido a su carácter donor, estabiliza la densidad de carga positiva. Para poder hacerlo, el solapamiento

ente los orbitales dπ(Ru) que contribuyen al orbital molecular del hueco y los orbitales atómicos del Cl^- debe ser eficiente. En **Ru(pz)Ru^{2+}**, con geometría *trans,trans,* los ligandos Cl^- se encuentran en el eje intermetálico, lo cual resulta en la deslocalización del hueco excitado en orbitales paralelos a lo largo de dicho eje, tal como se muestra en el mapa de densidad de spin y con valores de MSD idénticos, de 0.513 sobre cada uno de los iones Ru. En contraste, en $[Ru^{II}(bpy)_2Cl(\mu\text{-}pz)Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{2+}$ los ligandos cloruro tienen una orientación *cis* respecto al eje intermetálico, estabilizando el hueco en orbitales perpendiculares al eje, lo cual deriva en una configuración localizada tal como se aprecia en el mapa de densidad de spin y en valores de MSD muy desiguales entre ambos iones Ru, Esto constituye un ejemplo de modulación geométrica de las propiedades de sistemas PI-MV.

2.4 Conclusiones

El fuerte acoplamiento electrónico promovido por el puente pirazina fue explotado para extender el tiempo de vida de monoiminas de rutenio. La coordinación de un segundo ion Ru(II) en **Ru(pz)$^+$** permite la deslocalización en el estado excitado gracias a interacciones PI-MV. Esto resultó en una extensión de más de dos órdenes de magnitud en el tiempo de vida, que, al estar en la escala de los nanosegundos, es lo suficientemente largo como para permitir la participación en reacciones bimoleculares, claves en esquemas de conversión de energía solar. Por lo tanto, las monoiminas de rutenio, cuando poseen altas absortividades en la región visible, constituyen candidatos atractivos para aplicaciones de conversión de energía solar. Sin embargo, aún deben desarrollarse estrategias para evitar la fotodescomposición, que deben desfavorecer aún más la población de estados ^{3}MC.

La intensa banda PI-IVCT, independiente del solvente, y el alto acoplamiento electrónico del triplete de menor energía de **Ru(pz)Ru^{2+}** corresponden a un sistema de Clase III o en el límite de la Clase II/III (la única forma de distinguirlas unívocamente es a través de fs-TAS con detección IR). El acoplamiento electrónico es mayor que en el sistema GS-MV del complejo oxidado en un electrón, debido al incremento de las interacciones de superintercambio en el estado excitado. Se

mostró que la geometría de la esfera de coordinación cumple un papel clave a la hora de modular el grado de deslocalización de la densidad electrónica en sistemas PI-MV. En particular, la geometría *trans* en que están coordinados los ligandos cloruro respecto al eje intermetálico favorece la deslocalización del hueco excitado. De esta manera, se demostró que tanto el ligando puente como la geometría de la esfera de coordinación deben ser tenidos en cuenta en el diseño de sistemas PI-MV.

2.5 Apéndice

Distancia o ángulo de enlace	**Ru(pz)Ru^{2+} singulete**	**Ru(pz)Ru^{2+} triplete**	**Dif. Rel. %**	**Distancia o ángulo de enlace**	**RupzH^{2+} singulete**	**RupzH $^{2+}$ triplete**	**Dif. Rel. %**
Ru-Cl	2.54119	2.52651	-0.58	**Ru-Cl**	2.51456	2.44722	-2.678
Ru(1)-N(24)	2.13458	2.13846	0.18	**Ru-N(24)**	2.14023	2.13138	-0.414
Ru(1)-N(35)	2.14799	2.15012	0.10	**Ru-N(35)**	2.15545	2.15764	0.102
Ru(1)-N(13)	2.13493	2.1382	0.15	**Ru-N(13)**	2.1404	2.13155	-0.413
Ru(1)-N(2)	2.14792	2.14993	0.09	**Ru-N(2)**	2.15535	2.15758	0.103
Ru(1)-N(pz)	2.09491	2.06498	-1.43	**Ru-N(pz)**	2.0414	2.14056	4.857
N(2)-Ru(1)-N(13)	91.324	88.664	-2.91	**N(13)-Ru-N(2)**	91.435	91.496	0.067
N(2)-Ru(1)-N(24)	88.437	88.664	0.26	**N(2)-Ru-N(24)**	88.28	88.395	0.130
N(24)-Ru(1)-N(35)	91.35	91.217	-0.15	**N(24)-Ru-N(35)**	91.406	91.553	0.161
N(13)-Ru(1)-N(35)	88.47	88.573	0.12	**N(35)-Ru-N(13)**	88.281	88.397	0.131

N(pz)-Ru(1)-N(35)	92.262	91.767	-0.54	**N(pz)-Ru-N(35)**	93.023	91.138	-2.026
N(pz)-Ru(1)-N(2)	92.262	91.751	-0.55	**N(pz)-Ru-N(2)**	93.005	91.159	-1.985
N(pz)-Ru(1)-N(24)	92.658	92.869	0.23	**N(pz)-Ru-N(24)**	88.29	92.218	4.449
N(pz)-Ru(1)-N(13)	92.661	92.909	0.27	**N(pz)-Ru-N(13)**	92.789	92.271	-0.558

Tabla 2.6. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para las estructuras optimizadas de **Ru(pz)Ru^{2+}** y **Ru(pzH)$^{2+}$** en sus singuletes y tripletes de menor energía, y diferencias relativas porcentuales.

Capítulo 3

Influencia de la conformación del ligando puente 4,4'-bipiridina en sistemas PI-MV simétricos

3.1 Introducción

En los capítulos anteriores se han estudiado sistemas GS-MV y PI-MV simétricos puenteados por pirazina, ligando que promueve el acoplamiento fuerte entre los centros metálicos. En el Capítulo 1, se exploró el análogo de estado excitado del tradicional ion de Creutz y Taube, que se preparó por excitación con luz visible. En el Capítulo 2 se estudiaron los sistemas PI-MV del dímero estructuralmente relacionado, formado por fragmentos $\{Ru(py)_4Cl\}$ en lugar de $\{Ru(NH_3)_5\}$. En ambos casos, los sistemas PI-MV son estados ^{3}MBCT, es decir, contienen al ligando puente en su forma reducida. Debido a la simpleza estructural de la pirazina, la población de estos estados no implica un cambio conformacional notable respecto a los estados fundamentales correspondientes. Sin embargo, el análisis de las bandas GS-IVCT y PI-IVCT mostró que, para ambos dímeros, el acoplamiento electrónico de los sistemas PI-MV es mayor que el de los GS-MV. Esto se interpretó en términos del incremento en el número de estados virtuales que promueven la mezcla de los orbitales donor-aceptor a través de interacciones de superintercambio en el estado excitado. Para avanzar en la exploración de sistemas PI-MV simétricos, en este capítulo se estudian dímeros análogos a los ya analizados, pero con un puente 4,4'-bipiridina en lugar de pirazina. Los complejos estudiados son, entonces, $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ y

$Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}$ y los monómeros **$Ru_{py}(4,4'b)^{+}$** y **$Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}$** como referencia (Figura 3.1). El puente 4,4'-bipiridina es más extenso que la pirazina, por lo que el acoplamiento metal-metal que promueve es menor y, por lo tanto, esto permite explorar un escenario en que la distribución de densidad de carga es asimétrica a pesar de la simetría estructural. Los sistemas PI-MV de estos complejos también son estados ^{3}MBCT. Está ampliamente documentado que, al reducirse, la 4,4'-bipiridina experimenta un cambio conformacional significativo, ya que pasa de una geometría torsionada, con un ángulo diedro de entre 40 y 30° entre los anillos, a una estructura semiquinoidal plana.[84–87] Se analizará de qué manera y en qué grado el cambio conformacional impacta sobre las propiedades de los sistemas PI-MV en estudio, así como también la influencia de los ligandos auxiliares.

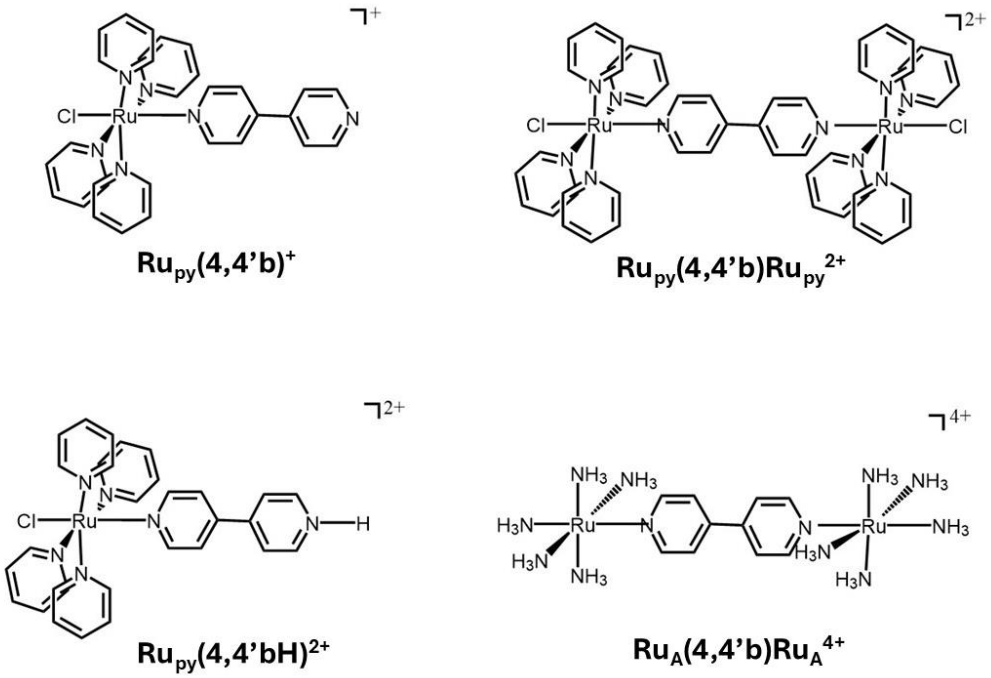


Figura 3.1. Estructuras de los complejos estudiados en este capítulo.

3.2 Resultados

3.2.1 Síntesis

El precursor $[Ru(py)_4Cl(NO)](PF_6)_2$ fue preparado de acuerdo a procedimientos publicados.[72] El ligando 4,4'-bipiridina fue adquirido comercialmente y empleado sin realizar purificaciones adicionales. Todos los solventes fueron destilados y almacenados sobre tamices moleculares bajo atmósfera de argón la noche anterior a la realización de la reacción.

***Trans*-$[Ru(py)_4Cl(4,4'\text{-}bpy)][PF_6]$ ($Ru_{py}(4,4'b)^+$).** Se siguió un procedimiento similar al de la síntesis de $[Ru(py)_4Cl(pz)](PF_6)$[72], con leves modificaciones. Una solución de *trans*-$[Ru(py)_4Cl(NO)][PF_6]_2$ (100 mg, 0.129 mmol) y NaN_3 (9 mg, 0.129 mmol) se disolvió en 2 ml de acetona previamente burbujeada con argón durante 15 minutos. Se dejó reaccionar durante 1 h bajo agitación, en atmósfera de argón y cubierto de la luz. Transcurrido ese tiempo, se añadió una solución desoxigenada con exceso de 4,4'-bpy a fin de evitar la formación del dímero (430 mg, 2.75 mmol) en 15 ml de acetona. La mezcla resultante se tornó roja luego de pocos minutos, y se dejó bajo agitación, a temperatura ambiente, en atmósfera de argón y cubierta de la luz durante 4 hs. Luego, se redujo el volumen hasta aproximadamente 5 ml y se filtró parar separar el exceso de ligando. La precipitación del complejo se llevó a cabo agregando 20 ml de dietiléter. La suspensión resultante se filtró, y el sólido rojo fue lavado con dietiléter (4 x 20 ml) para terminar de remover el ligando en exceso. La purificación se llevó a cabo mediante recristalización por difusión de dietiléter en acetona a baja temperatura, obteniéndose cristales aguja rojos, de calidad para determinación de estructura por rayos X. Rendimiento: 63.3 mg (84%). Análisis elemental: calculado para $RuC_{30}H_{28}N_6ClPF_6$: C, 47.8%; N, 11.1%; H, 3.7%. Encontrado: C: 46,5%; N, 11.5%; H, 3.5%. ^{1}H-RMN ($CDCl_3$, 500 MHz): δ (ppm): 7.32 (m, 8H), 7.61 (d, J = 6 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 6 Hz, 2 H), 7.84 (m, 4H), 8.34 (m, 8 H), 8.40 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.67 (d, J = 9 Hz, 2H).

***Trans*-$[Ru(py)_4Cl(4,4'\text{-}bpyH)]^{2+}$($Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}$).** Se preparó *in-situ*, inmediatamente antes de las mediciones, añadiendo ácido trifluoroacético a una solución de $Ru_{py}(4,4'b)^+$.

$[\{Ru(py)_4Cl\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)][PF_6]_2$ ($Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}$). Se disolvieron *trans*-$[Ru(py)_4Cl(NO)][PF_6]_2$ (50 mg, 63.7 mmol) y NaN_3 (4.5 mg, 64.7 mmol) en 2 ml de acetona previamente desoxigenada por burbujeo de argón durante 20 minutos. La solución resultante se dejó bajo agitación en atmósfera de argón cubierta de la luz y a temperatura ambiente durante 1 h. Luego de ese tiempo, se añadió una solución de **Ru(4,4'-bpy)$^+$** (48 mg, 64 mmol) en 10 ml de acetona desoxigenada. La mezcla resultante se llevó a reflujo durante 6 horas bajo atmósfera de argón en la oscuridad. Se redujo volumen por rotaevaporación hasta aproximadamente 2 ml. Se llevó a cabo la precipitación del complejo por adición de 30 ml de dietiléter. Se separó el sólido rojo por filtración y se lo lavó con dietiléter (3x15ml). La purificación se llevó a cabo mediante tres recristalizaciones sucesivas por difusión lenta de dietiléter en acetona. Rendimiento: 41 mg (48%). Análisis elemental: calculado para $Ru_2N_{10}C_{48}H_{48}Cl_2P_2F_{12}$: C, 43.4%; N 10.5%; H 3.6%. Encontrado: C, 43.2%; N, 9.9%; H, 3.7%. ^{1}H-RMN ($CDCl_3$, 500 MHz) δ (ppm): 7.31 (m, 16H), 7.83 (m, 8H), 8.29 (m, 16 H), 8.32 (d, J=7Hz, 4H), 8.38 (d, J=7Hz, 4H).

$[\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)][PTS]_4$ (**$Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}$**). Se siguió un procedimiento modificado de una síntesis previamente reportada.[88] Se suspendieron 150 mg de $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (0.512 mmol) y 174 mg de $AgNO_3$ (1.024 mmol, 2 eqs.) en 1 ml de agua y se llevó a 85 °C durante un minuto. Se filtró a través de celite para separar el AgCl y se lavó con 300 ml de agua para extraer cuantitativamente el $Ru(NH_3)_5(OH_2)^{3+}$ formado. Se redujo el volumen por rotaevaporación hasta aproximadamente 10 ml. Se añadieron 3 granallas de Zn(Hg) recién preparado y se desoxigenó burbujeando con argón durante 30 minutos. Se añadieron 40 mg de 4,4'-bipiridina (0.256 mmol, 0.5 eqs) disueltos en 5 ml de acetona previamente desoxigenada. Se dejó la mezcla de reacción en un balón de Schlenk bajo atmósfera de argón, cubierto de la luz a 45 °C durante 12 hs. Luego, se añadieron 1.5 g de *para*-toluensulfonato de sodio (NaPTS) y se filtró a través de un embudo fritado de Schlenk, bajo atmósfera de argón. Se lavó el sólido con agua desoxigenada helada (3x5 ml), acetona desoxigenada (3x10 ml) y con dietiléter desoxigenado (3x10 ml). El sólido se trasvasó a un vial, bajo atmósfera de argón, se colocó en un balón de Schlenk con sílica seca, se hizo vacío y

se guardó en el freezer, cubierto de la luz. ^{1}H-RMN ($(CD_3)_2CO$, 500 MHz) δ (ppm): 7.78 (d, J = 10 Hz, 4H), 8.90 (d, J = 10 Hz, 4H).

3.2.2 Estado fundamental

3.2.2.1 Difracción de rayos X

Fue posible obtener monocristales de **$[Ru_{py}(4,4'b)](PF_6)$** mediante recristalización por difusión a baja temperatura de dietiléter en una solución del complejo en acetona. Así, se obtuvieron cristales tipo aguja color amarillo. La estructura cristalina se determinó por difracción de rayos X de monocristal (determinación llevada a cabo por el Dr. Frank Heinemann, FAU Erlangen) y se muestra en la Figura 3.2. El tamaño del cristal analizado es de 0.28x0.22x0.08 mm, su celda unidad es monoclínica y el grupo espacial es P21/c. Los parámetros relevantes de la estructura determinada se resumen en la Tabla 3.1. La estructura en torno al Ru(II) es octaédrica levemente distorsionada, con distancias Ru-L apenas asimétricas y ángulos N-Ru-N entre 87 y 93.2°. La distancia Ru-N(py) promedio es de 2.097 Å, no es significativamente distinta de la distancia Ru-N(4,4'-bpy), de 2.108 Å, y es similar a la reportada para otros monómeros $\{Ru^{II}(py)_4Cl(L)\}$.[72] La distancia Ru-Cl, de 2.4055 Å es similar a la determinada para el complejo relacionado $[Ru(py)_4Cl(pz)](PF_6)$, unos 0.0095 Å más corta debido a la menor basicidad del ligando 4,4'-bpy respecto a la pirazina.[72] La estructura molecular muestra la típica disposición en forma de hélice del centro *trans*-$\{Ru(py)_4\}$, dada por la inclinación de los anillos de piridina respecto al plano RuN_4 para reducir las repulsiones estéricas. Por su parte, el ángulo diedro entre los anillos del ligando 4,4'-bipiridina en el complejo en estado sólido depende de tres factores: el empaquetamiento del cristal, la repulsión estérica entre los átomos de hidrógeno en las posiciones 3,3' y 5,5' y el acoplamiento electrónico entre los sistemas π de los dos anillos. La repulsión estérica se minimiza cuando el ángulo diedro es de 90° y se maximiza cuando es 0°; lo opuesto es válido para el acoplamiento electrónico entre los anillos. [84–87] El balance entre estas interacciones resulta en que la 4,4'-bipiridina en el cristal adopta una conformación no-planarizada, con un ángulo de torsión de 24.3° entre los planos definidos por los anillos. En el empaquetamiento del cristal, las unidades

monoméricas se intercalan e interactúan mediante π *stacking* entre los ligandos 4,4′-bipiridia adyacentes, que se ubican a 3.98 Å de distancia.

Los intentos para obtener cristales de **[Ru$_{py}$(4,4′b)Ru$_{py}$](PF$_6$)$_2$** no fueron exitosos. Entre las combinaciones de solventes ensayadas al realizar recristalización por difusión lenta a baja temperatura, estuvieron DMF/dietiléter, acetonitrilo/dietiléter, tolueno-metanol/hexano y metanol/dietiléter. También se intentó recristalizar por evaporación lenta a temperatura ambiente en mezclas de acetona/agua, metanol/agua y acetonitrilo/agua.

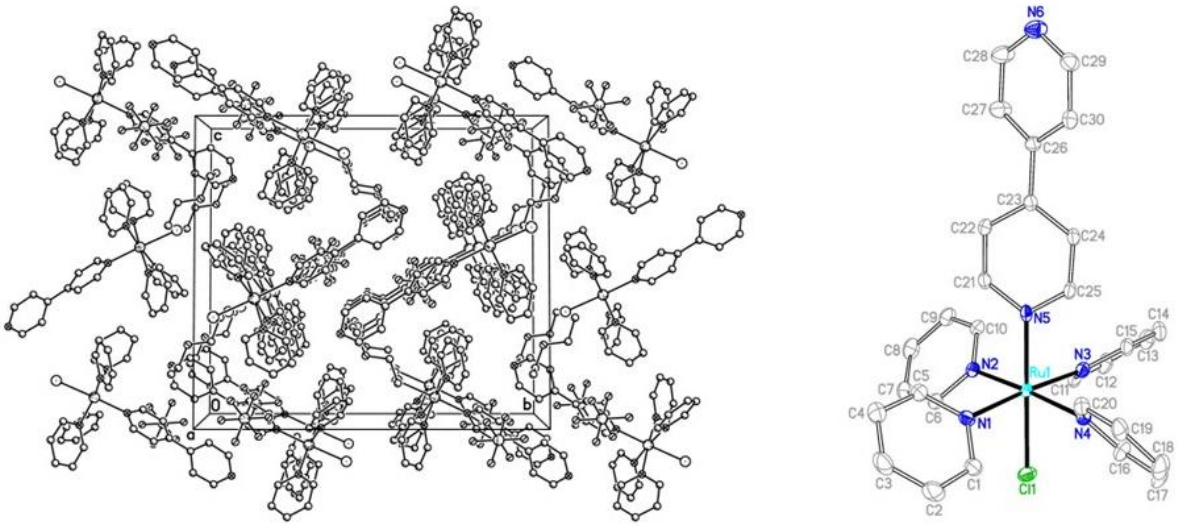


Figura 3.2. Estructura cristalina de **[Ru$_{py}$(4,4′b)](PF$_6$)**: celda unidad (izq.) y estructura del complejo (der.). Los átomos de hidrógeno y los contraiones fueron omitidos por claridad.

Datos de la estructura cristalina			
a / Å	10.3447	α / °	90
b / Å	19.820	β / °	94.268
c / Å	17.500	γ / °	90
Distancias Ru-L / Å			
Ru-N1(py)	2.098	Ru-N4(py)	2.092
Ru-N2(py)	2.089	Ru-N5(4,4'-bpy)	2.108
Ru-N3(py)	2.108	Ru-Cl	2.455
Ángulos / °			
N1-Ru-N2	91.55	N1-Ru-Cl	88.06
N2-Ru-N3	88.45	N1-Ru-N5	93.21
N3-Ru-N4	91.89	N5-Ru-Cl	178.27
N4-Ru-N1	87.85	C22-C23-C26-C27	24.3

Tabla 3.1. Parámetros relevantes de la estructura determinada por difracción de rayos X de **[Ru_{py}(4,4'b)](PF_6).**

3.2.2.2 Electroquímica

Las voltametrías de onda cuadrada y cíclicla de **Ru_{py}(4,4'b)$^{+}$**, **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}** en diclorometano y las de **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** en solución 0.1 M de ácido trifluoroacético en diclorometano se muestran en las Figuras 3.3 – 3.5. Las mediciones electroquímicas de **Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}** ya habían sido reportadas.[88] Los datos electroquímicos se resumen en la Tabla 3.2. Para **Ru_{py}(4,4'b)$^{+}$**, la oxidación del ion rutenio ocurre a 0.96 V. Para este proceso, en **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}** y **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** se observa un corrimiento catódico de 80 y 50 mV, respectivamente, como consecuencia del incremento en el carácter aceptor de la 4,4'-bipiridina al coordinar un segundo ion rutenio o unir un protón. La observación de una única onda oxidativa, de dos electrones, para el dímero, sugiere un acoplamiento electrónico metal-metal pobre. Sin

embargo, esta conclusión debe ser tomada con cautela, ya que se han reportado casos de deslocalización electrónica no despreciable en las especies MV a pesar de una separación entre las dos ondas redox determinadas tan solo por el factor estadístico (32 mV).[89] De hecho, para los complejos estructuralmente relacionados $[\{Ru(bpy)_2(py)\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]^{4+}$ y $[\{Ru(bpy)_2(Cl)\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]^{2+}$ también se ha observado una única oxidación, aunque pudieron detectarse bandas GS-IVCT débiles mediante electrólisis.[90,91] En el caso del dímero $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A}^{4+}$, también se observa una única onda oxidativa para dos electrones, pero a un potencial mucho menor debido al carácter fuertemente donor de los grupos amino.[88]

La reducción de la 4,4'-bipiridina libre ocurre a -1.91 V. El mismo proceso ocurre a potenciales menos negativos al coordinar uno o dos iones rutenio, apareciendo a -1.48 y a -1.50 V para $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)}^{+}$ y $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}}^{2+}$, respectivamente. El corrimiento anódico de la reducción es mayor para $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)}^{2+}$ que para el dímero. Para el monómero protonado, el proceso se monta sobre una onda catalítica para la reducción de protón a hidrógeno a -1.26 V. Este proceso catalítico es de gran interés en el área de combustibles solares y fotosíntesis artificial. Nuestra hipótesis es que el complejo protonado y reducido, {Ru(4,4'-bpyH$^{\bullet}$)}, produce radicales H$^{\bullet}$ que a su vez reaccionan entre sí para producir H_2. En el futuro estudiaremos este sistema más detalladamente.

Compuesto	**Solvente**	**$E_{1/2}$ vs Ag/AgCl / V**		**ΔE_{M-L} / V**
		$Ru^{II/III}$	4,4′-$bpy^{0/-}$	
$Ru_{py}(4,4'b)^{+}$ (a)	Diclorometano	0.96	-1.48	2.44
$Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}$ (a)	Diclorometano	1.04	-1.50	2.54
$Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}$ (b)	Diclorometano, 0.1 M HTFA	1.01	-1.26	2.27
$Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}$ (c)	H_2O, 0.1 M HCl	0.15	No registrada	-
4,4′-bpy (a)	Diclorometano	-	-1.91	-

Tabla 3.2. Potenciales de reducción vs. Ag/AgCl a temperatura ambiente (a) en diclorometano; (b) en una solución 0.1 M de ácido trifluoroacético en diclorometano; (c) en solución acuosa 0.1M en HCl, extraído de ref. [85].

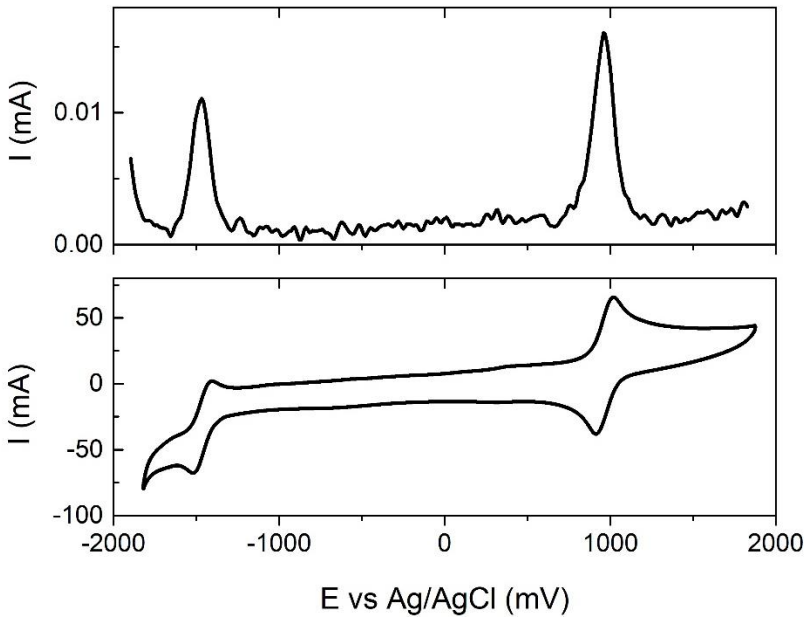


Figura 3.3. Voltametría de onda cuadrada y cíclica de **$Ru_{py}(4,4'b)^{+}$** en diclorometano.

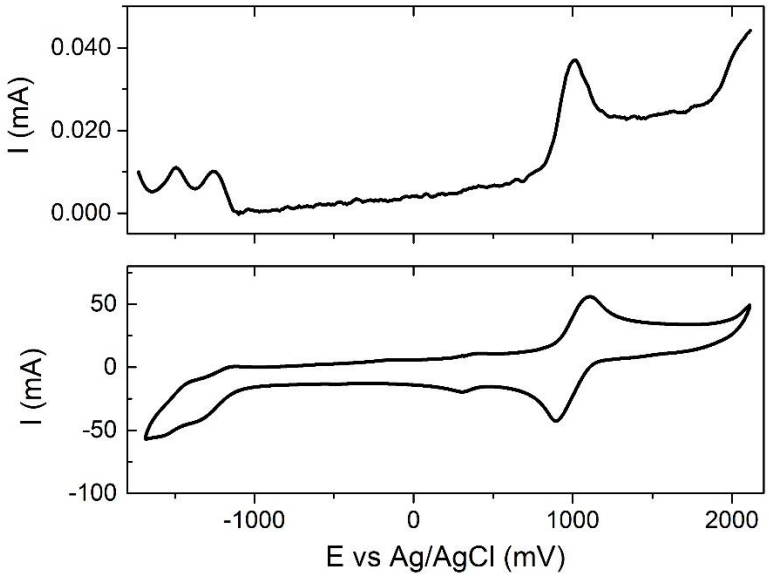


Figura 3.4. Voltametría de onda cuadrada y cíclica de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ en diclorometano.

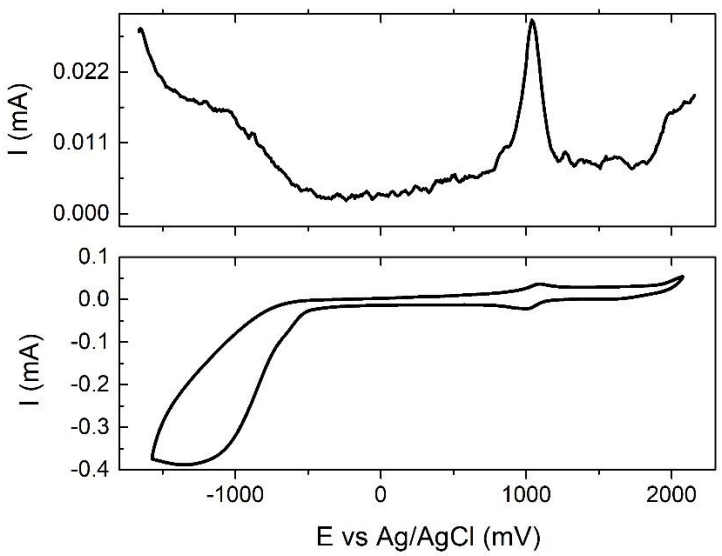


Figura 3.5. Voltametría de onda cuadrada y cíclica de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$ en solución de ácido trifuoroacético 0.1M en diclorometano.

3.2.2.3 Espectroscopía UV-vis

En la Figura 3.6 se muestran los espectros de absorción UV-vis de los complejos **$Ru_{py}(4,4'b)^{+}$** y **$Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}$** en diclorometano, de **$Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}$** en solución de ácido trifluoroacético 0.1 M en diclorometano y de **$Ru_{A}(4,4'b)Ru_{A}^{4+}$** en agua. Los datos espectroscópicos se resumen en la Tabla 3.3. El espectro de absorción de **$Ru_{py}(4,4'b)^{+}$** presenta dos bandas con máximos en 27100 y 22000 cm^{-1} que corresponden a transiciones MLCT $d\pi(Ru)\rightarrow\pi^*(py)$ y $d\pi(Ru)\rightarrow\pi^*(4,4'\text{-bpy})$, respectivamente. La asignación se basa en que la 4,4′-bipiridina es un mejor aceptor que la piridina, debido a la mayor extensión de su sistema π conjugado. Para **$Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}$**, la energía de la transición MLCT $d\pi(Ru)\rightarrow\pi^*(py)$ no se encuentra desplazada apreciablemente respecto a la del monómero asociado. Por su parte, es notable el corrimiento al rojo de la banda MBCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(4,4'\text{-bpy})$, con máximo en 20300 cm^{-1}, que se debe a la estabilización de los orbitales $\pi^*(4,4'\text{-bpy})$ al coordinar un segundo ion rutenio. Para **$Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}$**, la banda MLCT $d\pi(Ru)\rightarrow\pi^*(py)$ aparece en 27800 cm^{-1}, a energía ligeramente mayor que en el monómero no protonado. Esto resulta de la estabilización de los orbitales $d\pi(Ru)$ al protonar la bipiridina. La banda MLCT $d\pi(Ru)\rightarrow\pi^*(4,4'\text{-bpyH})$ aparece a 18600 cm^{-1}, aún más al rojo que la del dímero. Es interesante comparar esto con lo observado para la familia de complejos análogos, con pirazina en lugar de 4,4′-bipiridina (Capítulo 2), en donde el corrimiento al rojo de la banda de transferencia de carga hacia la pirazina es similar para el dímero y el monómero protonado. En ambas series, el corrimiento de las bandas MLCT se correlaciona con la diferencia redox $\Delta E_{M\text{-}L}$. Para los complejos puenteados por pirazina, $\Delta E_{M\text{-}L}$ para el dímero y el monómero protonado es similar y menor que para el monómero sin protonar; de allí el similar corrimiento al rojo para las bandas MLCT/MBCT correspondientes. En la serie aquí discutida, $\Delta E_{M\text{-}L}$ es significativamente menor para **$Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}$** que para **$Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}$**, lo cual deriva en mayor corrimiento al rojo de la banda MLCT para **$Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}$** . El dímero **$Ru_{A}(4,4'b)Ru_{A}^{4+}$** presenta una única banda de absorción con máximo en 19800 cm^{-1}, que corresponde a la transición MBCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(4,4'\text{-bpy})$. El máximo se encuentra a menor energía que el correspondiente

al dímero tetrapiridínico, lo cual resulta de la desestabilización de los orbitales dπ(Ru) debido al fuente carácter sigma-donor de los grupos amino.

Compuesto	**ν / 10^3cm^{-1} (ε / 10^{-3}M^{-1}cm^{-1})**	
	MLCT dπ(Ru) →π*(py)	MLCT / MBCT dπ(Ru) → π*(4,4′-bpy)
Ru_{py}(4,4′b)$^+$ (a)	27.1 (18.3)	22.0 (9.7)
Ru_{py}(4,4′b)Ru_{py}^{2+} (a)	27.1 (26.6)	20.3 (11.6)
Ru_{py}(4,4′bH)$^{2+}$ (a)	27.8 (16.3)	18.6 (9.0)
Ru_A(4,4′b)Ru_A^{4+} (b)	-	19.8 (31.6)

Tabla 3.3. Máximos de bandas de absorción UV-vis en (a) diclorometano a temperatura ambiente y (b) en agua, extraído de ref. [85].

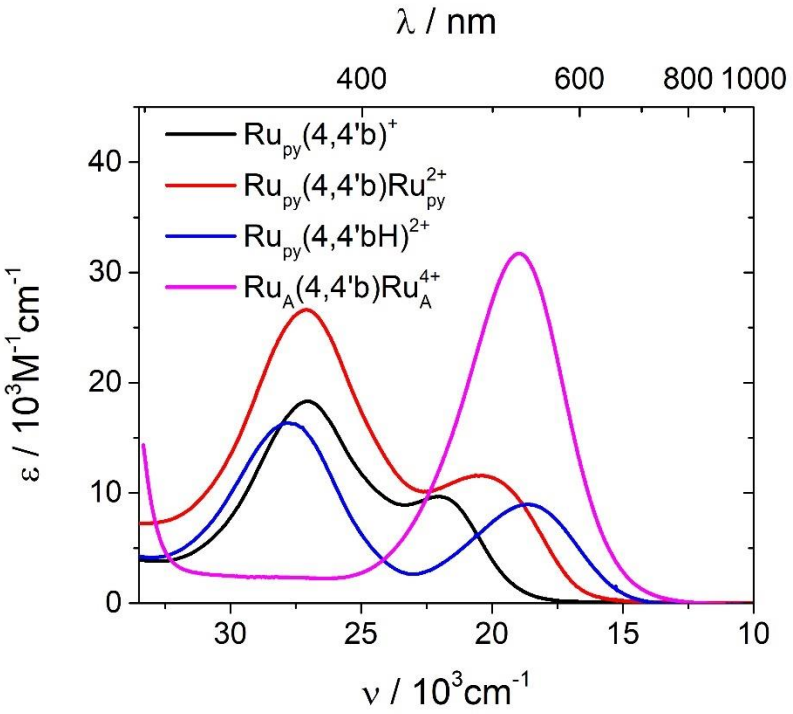


Figura 3.6. Espectros de absorción UV-vis de **Ru_{py}(4,4′b)$^+$** y **Ru_{py}(4,4′b)Ru_{py}^{2+}** en diclorometano, de **Ru_{py}(4,4′bH)$^{2+}$** en solución de ácido trifuoroacético 0.1 M en diclorometano y de **Ru_A(4,4′b)Ru_A^{4+}** en agua.

3.2.2.4 Espectroelectroquímica UV-vis-NIR

Se midieron las espectroelectroquímicas de 4,4'-bipiridina, **Ru_{py}(4,4'b)$^{+}$** y **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}** en diclorometano. Al reducir el ligando 4,4'-bipiridina libre, aparece una nueva banda con máximos en 22000 y 18000 cm^{-1} y una banda ancha e intensa a energías mayores a 25000 cm^{-1}. Estas bandas se asignan a transiciones $\pi^*\rightarrow\pi^*$ sobre el ligando reducido (Figura 3.7). Estas señales son heredadas por los complejos reducidos en un electrón, que muestran una nueva señal entre 20000 y 15000 cm^{-1} (panel derecho en las Figuras 3.8 y 3.9). Ésta aparece a menor energía que en el ligando libre por efecto de la estabilización de los orbitales π^* al coordinar uno o dos iones rutenio. El efecto que tiene la coordinación de un ion Ru(II) sobre la energía de la banda asignada a transiciones $\pi^*\rightarrow\pi^*$ sobre la 4,4'-$bpy^{\bullet-}$ es similar al que tiene la protonación, dado que la especie 4,4'-$bpyH^{\bullet}$ presenta una banda intensa entre 20000 y 14000 cm^{-1}.[57] Al reducir los complejos en un electrón, las bandas MLCT $d\pi(Ru)\rightarrow\pi^*(py)$ se desplazan a menor energía, consecuencia de la desestabilización de los orbitales $d\pi(Ru)$ por la presencia del electrón adicional sobre la 4,4'-bpy. En ambos complejos, la oxidación provoca el desvanecimiento de las bandas MLCT y MBCT (panel izquierdo en las Figuras 3.8 y 3.9). Esto es así porque, en este proceso, los iones Ru(II), de carácter donor en las transiciones MLCT, se oxidan a Ru(III), de carácter predominantemente aceptor. Concomitante con la desaparición de las bandas MLCT es un aumento de la absorción a mayor energía, que se asigna a transiciones LMCT. Es importante notar que, durante la oxidación del dímero, se mantienen dos puntos isosbésticos a 320 y 655 nm. Esto indica que hay solamente dos especies coloreadas involucradas en el proceso. Es decir, la especie oxidada por un electrón es inestable frente a la desproporción, por lo que en la práctica la oxidación de ambos centros metálicos ocurre en simultáneo. La presencia de los puntos isosbésticos también permite descartar procesos secundarios. Para este compuesto, además, se midió la espectroelectroquímica oxidativa con detección en la región NIR, en donde no se detectó ninguna transición GS-IVCT de intensidad apreciable. Así, tanto las mediciones electroquímicas como las espectroscópicas indican un acoplamiento electrónico despreciable entre los iones rutenio, acorde a un comportamiento de Clase I según Robin y Day. De todos modos, queda

pendiente intentar obtener la forma GS-MV mediante otros métodos químicos, como el utilizado para observar la banda GS-IVCT de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{5+}}$ en algunos solventes mediante la oxidación completa con exceso de Br_2 a la forma $\{Ru^{III}Ru^{III}\}$ o el agregado de un equivalente de la especie $\{Ru^{II}Ru^{II}\}$ para obtener la forma GS-MV por comproporción.[92] Como se mencionó en la Sección 3.3.1.2, se detectó una banda GS-IVCT para el dímero *cis,cis*-$[\{Ru(bpy)_2(Cl)\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]^{3+}$ a 10150 cm^{-1}, con una absortividad de 100 – 200 $M^{-1}cm^{-1}$ (el límite superior corresponde a una constante de comproporción estadística $K_C = 4$, el límite inferior está dado por el caso límite en que K_C es lo suficientemente grande como para que sólo la especie de GS-MV esté presente).[91] Aquí, en analogía a lo discutido en el Capítulo 2 al comparar $\mathbf{Ru(pz)Ru^{2+}}$ y $[\{Ru(bpy)_2(Cl)\}_2(\mu\text{-}pz)]^{2+}$, se espera un mayor acoplamiento electrónico metal-metal en $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{3+}}$ que en $[\{Ru(bpy)_2(Cl)\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]^{3+}$. Esta predicción se basa en el impacto que tiene la geometría de la esfera de coordinación en la composición de los orbitales moleculares. Cuando los ligandos Cl^- se encuentran paralelos al eje intermetálico, la contribución de sus orbitales atómicos a orbitales moleculares deslocalizados estabiliza la densidad de carga positiva del hueco. Esta contribución es menor cuando la orientación de los cloruros es perpendicular a dicho eje. Los cálculos de DFT indican que en $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{3+}}$, los orbitales p de los ligandos Cl^- contribuyen significativamente a la composición de los orbitales en que puede localizarse el hueco (*vide infra*). Así, se favorece la deslocalización electrónica y el acoplamiento metal-metal, lo cual se debería ver reflejado en una banda GS-IVCT de mayor intensidad que la reportada para $[\{Ru(bpy)_2(Cl)\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]^{3+}$.

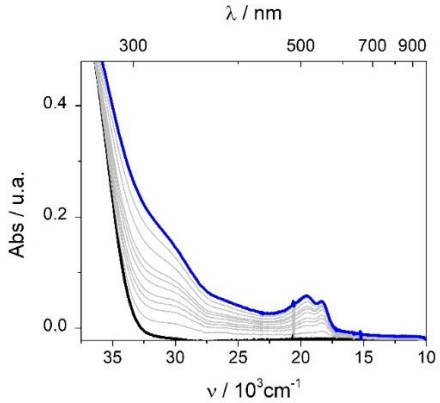


Figura 3.7. Espectroscopía reductiva del ligando 4,4'-bpy libre, medida en diclorometano a temperatura ambiente.

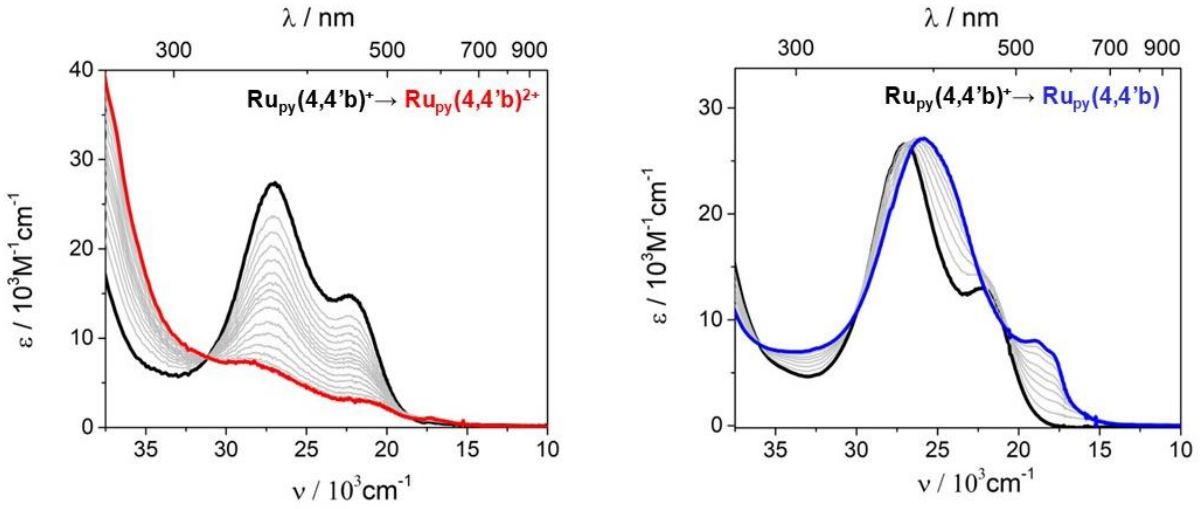


Figura 3.8. Espectroelectroquímica oxidativa (izq.) y reductiva (der.) de **$Ru_{py}(4,4'b)^{+}$** en diclorometano a temperatura ambiente.

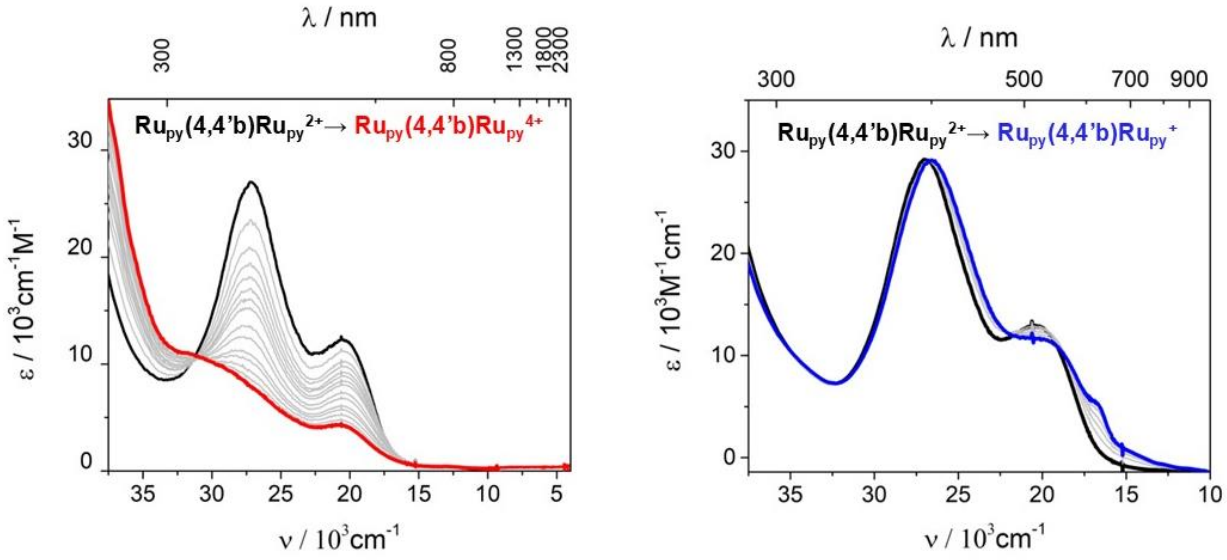


Figura 3.9. Espectroelectroquímica oxidativa UV-vis-NIR (izq.) y reductiva UV-vis (der.) de **$Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}$** en diclorometano.

3.2.2.5 Cálculos DFT y (TD)DFT

Para acceder a una descripción más detallada de la estructura electrónica de los complejos estudiados, se llevaron a cabo cálculos de DFT y (TD)DFT. En primer lugar, se optimizó la geometría del estado fundamental del monómero $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)^{+}}$ en diclorometano, empleando como punto de partida la estructura cristalina determinada mediante difracción de rayos X. La estructura optimizada se empleó para construir las estructuras de partida de las optimizaciones correspondientes a los estados fundamentales del dímero $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ y del monómero protonado. A continuación, se llevaron a cabo cálculos de (TD)DFT para simular los espectros electrónicos. En las Figuras 3.10 y 3.12 se muestran las transiciones calculadas junto a los espectros de absorción experimentales de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)^{+}}$ y $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$; la coincidencia es excelente. En el caso de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$, la energía correspondiente a la transición MLCT hacia la 4,4'-bpyH no coincide adecuadamente con la experimental (Figura 3. 47 en el Apéndice). Teniendo en cuenta que el espectro experimental fue determinado en una solución 0.1 M de ácido trifluoroacético en diclorometano, se repitieron los cálculos de optimización considerando la formación de interacciones por puente de hidrógeno. Para ello, se añadió un anión trifuoroacetato explícito con su átomo de oxígeno a 1.8 Å de distancia del protón unido a la 4,4'-bipiridina. Se optimizó la estructura y se simuló el espectro electrónico a partir del cálculo de TD-DFT. Tal como puede apreciarse en la Figura 3.14, la energía de las transiciones calculadas es notablemente más cercana a la experimental que la calculada sin considerar el puente de hidrógeno. Los mapas de diferencia de densidad electrónica correspondientes a las transiciones con fuerza de oscilador mayor a 0.01 se muestran en las figuras 3.11, 3.13 y 3.15 y confirman las asignaciones espectrales previamente realizadas. Por su parte, la estructura del estado fundamental del dímero $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ se optimizó en agua. Nuevamente, la coincidencia entre el espectro experimental y la energía calculada para las transiciones es excelente (Figura 3.16.), y los mapas de diferencia de densidad electrónica (Figura 3.17) confirman las asignaciones espectrales.

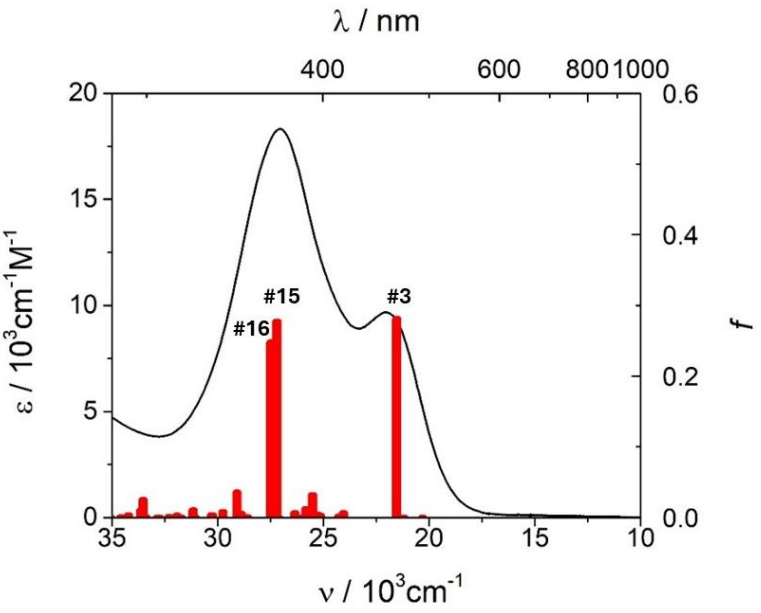


Figura 3.10. Espectro electrónico experimental de **Ru_{py}(4,4'b)$^+$** (línea negra) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para el estado fundamental (singulete) en diclorometano.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Contribuciones Mayoritarias de Orbitales**	**Asignación**
3	21530	464	0.2811	HOMO → LUMO (93%)	MLCT dπ(Ru)→π*(4,4'-bpy)
15	27203	368	0.2775	H-2 → L+2 (48%) H-2 → L+3 (21%) H-1 → L+1 (15%)	MLCT dπ(Ru)→π*(py)
16	27482	364	0.2482	H-2 → L+3 (59%) H-2 → L+2 (20%)	

Tabla 3.4. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el estado fundamental (singulete) de **Ru_{py}(4,4'b)$^+$** en diclorometano.

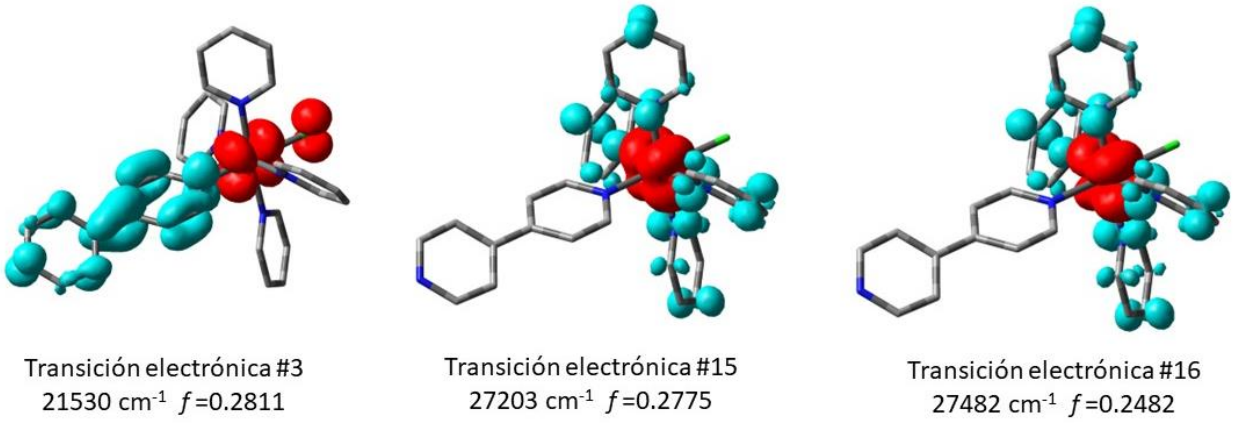


Figura 3.11. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de **Ru$_{py}$(4,4′b)**$^{+}$ en diclorometano. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

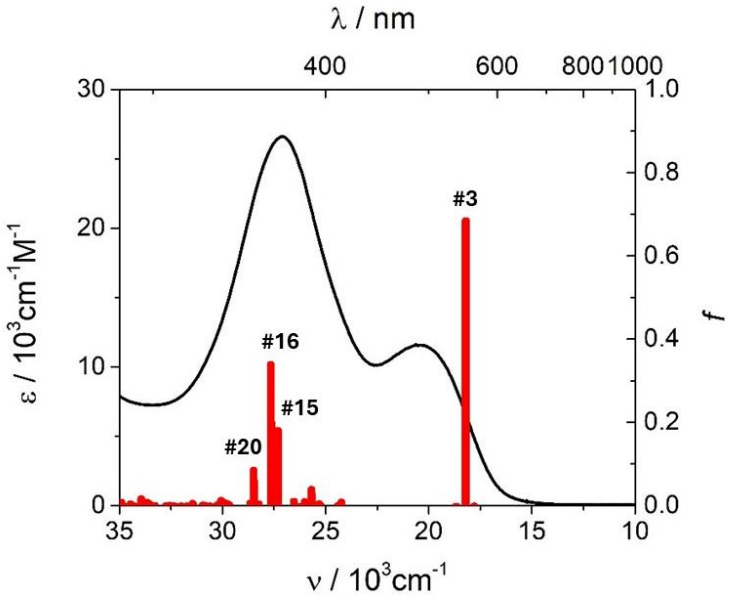


Figura 3.12. Espectro electrónico experimental de **Ru$_{py}$(4,4′b)Ru$_{py}$**$^{2+}$ (línea negra) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para el estado fundamental (singulete) en diclorometano.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Contribuciones Mayoritarias de Orbitales**	**Asignación**
3	18206	549	0.6866	HOMO → LUMO (95%)	MBCT dπ(Ru)→π*(4,4′-bpy)
15	25657	390	0.268	H-2 → L+1 (24%) H-1 → L+2 (14%) H-2 → L+2 (13%) H-1 → L+1 (10%)	MLCT dπ(Ru)→π*(py)
16	25684	389	0.405	H-1 → L+1 (24%) H-2 → L+2 (14%) H-1 → L+2 (13%) H-2 → L+1 (10%)	
20	26017	384	0.011	HOMO → L+8 (21%) HOMO → L+5 (18%) H-3 → L+8 (15%) H-4 → L+3 (11%)	

Tabla 3.5. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ en diclorometano.

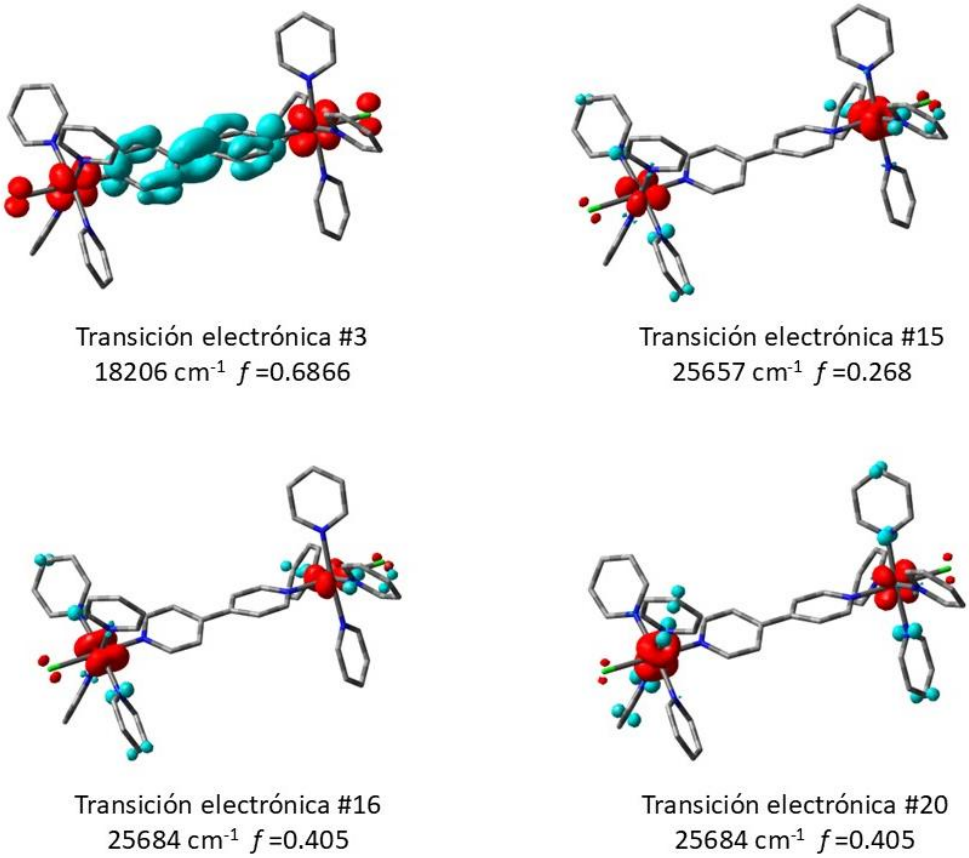


Figura 3.13. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ en diclorometano. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente. El color rojo indica la pérdida de densidad electrónica y el turquesa, la ganancia, para la transición electrónica representada.

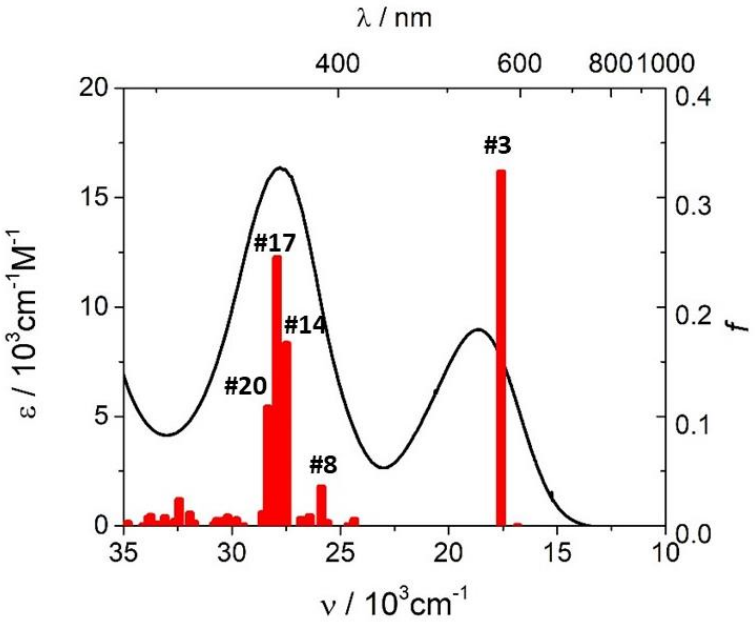


Figura 3.14. Espectro electrónico experimental del $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)H^{2+}}$ (línea negra) en solución 0.1M de TFA en diclorometano y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para el estado fundamental (singulete) en diclorometano considerando la formación de un puente de hidrógeno.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Contribuciones Mayoritarias de Orbitales**	**Asignación**
3	17586	568	0.3232	HOMO → LUMO (97%)	MLCT dπ(Ru)→π*(4,4′-bpyH)
8	25879	386	0.0356	H-1 → L+2 (35%) H-1 → L+1 (28%) H-1 → L+5 (16%)	MLCT dπ(Ru)→π*(4,4′-bpyH) dπ(Ru)→π*(py)
14	27489	364	0.1666	H-2 → L+5 (32%) H-2 → L+4 (29%) H-1 → L+1 (16%)	
17	27913	358	0.245	H-2 → L+3 (35%) H-2 → L+4 (27%) HOMO → L+5 (15%)	MLCT dπ(Ru)→ π*(py)
20	28349	353	0.1084	H-1 → L+6 (29%) H-1 → L+2 (29%) H-1 → L+1 (23%)	MLCT dπ(Ru)→π*(4,4′-bpyH) dπ(Ru)→π*(py)

Tabla 3.6. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$ en diclorometano.

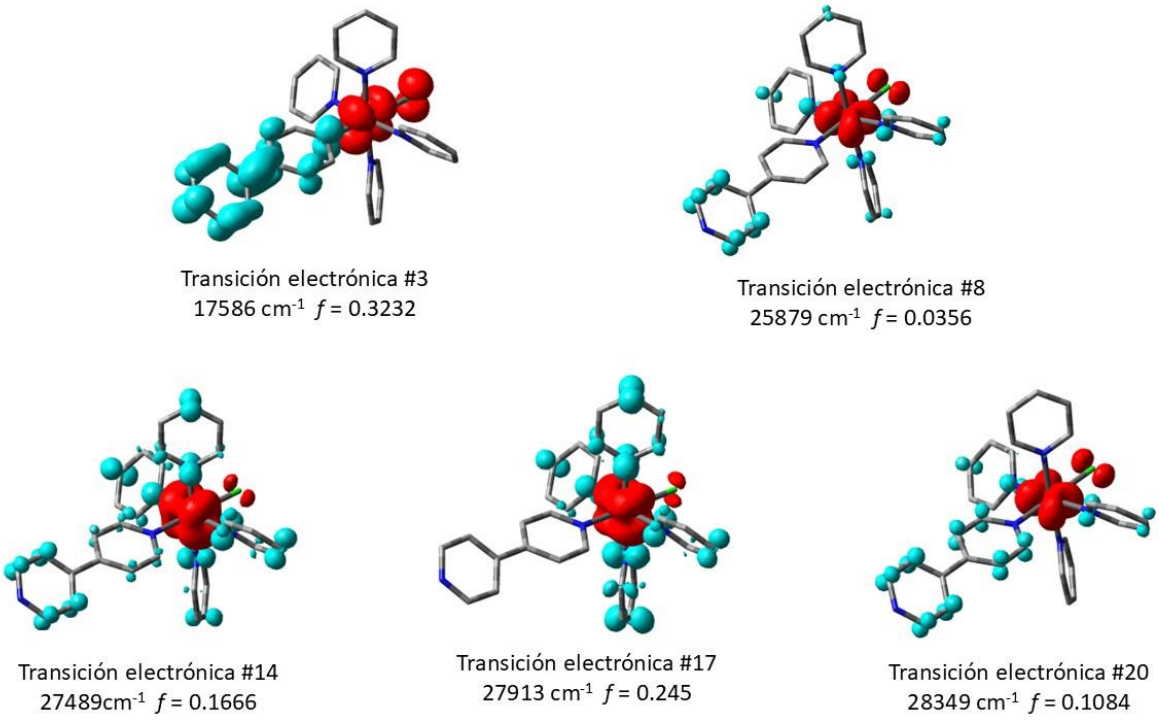


Figura 3.15. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$ en diclorometano. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente. El color rojo indica la pérdida de densidad electrónica y el turquesa, la ganancia, para la transición electrónica representada.

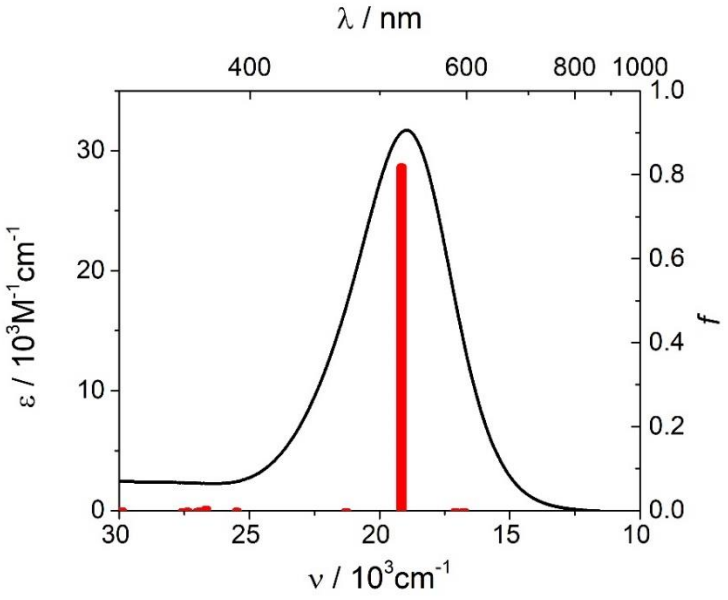


Figura 3.16. Espectro electrónico experimental de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ (línea negra) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para el estado fundamental (singulete) en agua.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Contribuciones Mayoritarias de Orbitales**	**Asignación**
11	19157	5521	0.821	HOMO → LUMO (100%)	MLCT dπ(Ru)→π*(4,4′-bpy)

Tabla 3.7. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el estado fundamental (singulete) del complejo $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ en agua.

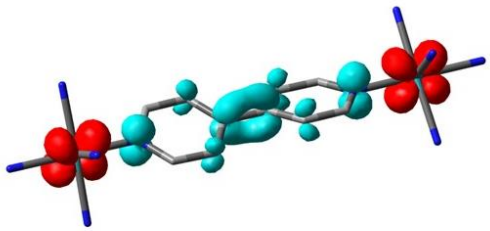


Figura 3.17. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ en diclorometano. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

Los cálculos realizados permiten obtener los diagramas de orbitales moleculares correspondientes al estado fundamental de cada complejo, que se muestran en las figuras 3.18 y 3.20. Para $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)^{+}}$ y $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$, las contribuciones de los distintos fragmentos a cada orbital molecular son similares (Tabla 3.8). La única diferencia significativa está dada por la energía del LUMO, que es 0.63 eV más cercana a la del HOMO en el monómero protonado y se debe a la estabilización de los orbitales π^* de la 4,4'-bipiridina. Por otro lado, el LUMO es de carácter enlazante para la unión C-C entre los anillos de la 4,4'-bipiridina. Esto muestra claramente por qué la reducción o la promoción de un electrón hacia este orbital, que aumenta el correspondiente orden de enlace, convierte a la conformación coplanar (quinoidal) en la más estable. Similar es el caso para el LUMO en $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ y $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$. En ambos dímeros, el HOMO es un orbital $d\pi_{xz}$ de orientación paralela al eje z intermetálico, con contribuciones similares de cada metal (Tabla 3.8). Los HOMOs de los dímeros difieren en la contribución del ligando puente, mayor para $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$. Esto se debe a que los ligandos amino son más donores que la piridina, por lo que desestabilizan los orbitales $d\pi$(Ru), que se acercan en energía a los orbitales del puente favoreciendo la mezcla. Los orbitales H-1, H-2 y H-3 de ambos complejos también tienen contribuciones similares de los orbitales de cada metal. Los orbitales H-4 y H-5, en contraste, son simétricos para $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ pero marcadamente

asimétricos para **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}**, lo cual, como se verá en la Sección 3.3.2.1, tiene influencia en la dinámica de los estados excitados.

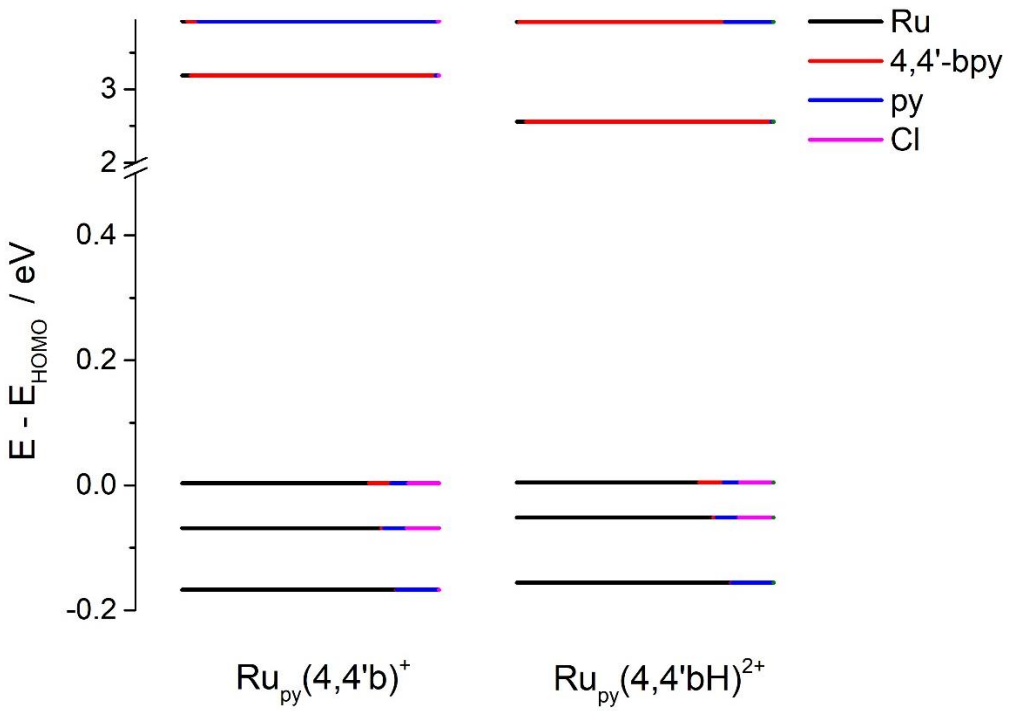


Figura 3.18. Diagrama de orbitales moleculares correspondientes al estado fundamental de **Ru_{py}(4,4'b)$^{+}$** y **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** en diclorometano.

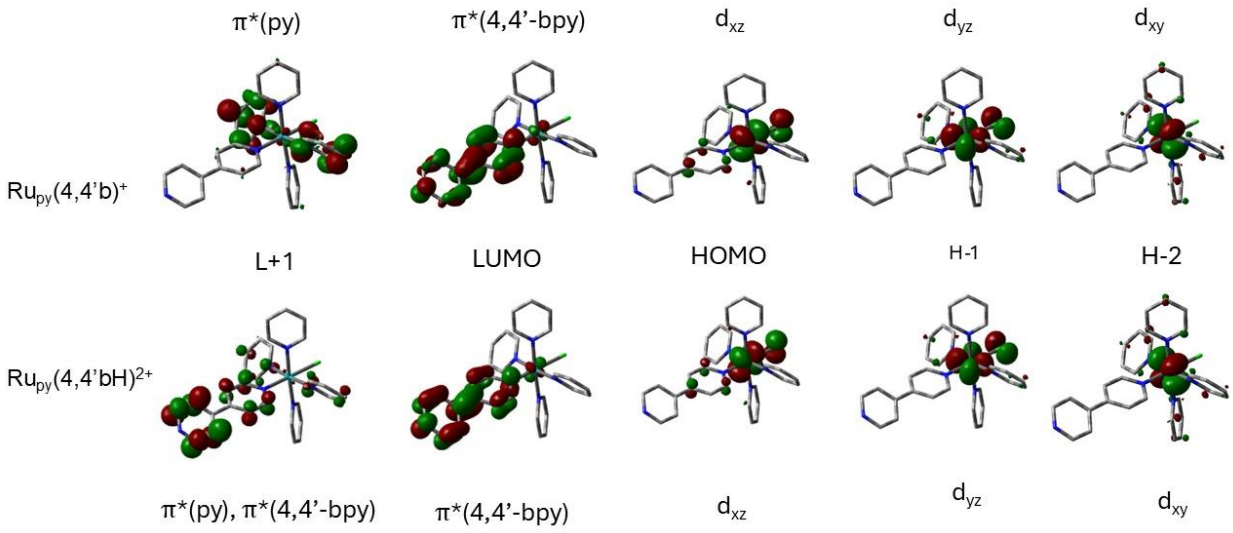


Figura 3.19. Orbitales moleculares correspondientes al estado fundamental de **$Ru_{py}(4,4'b)^{+}$** y **$Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}$** en diclorometano. El eje z coincide con el eje Ru-4,4'-bpy, el eje y con Ru-N(py) y el eje x con Ru-N(py) perpendicular al anterior.

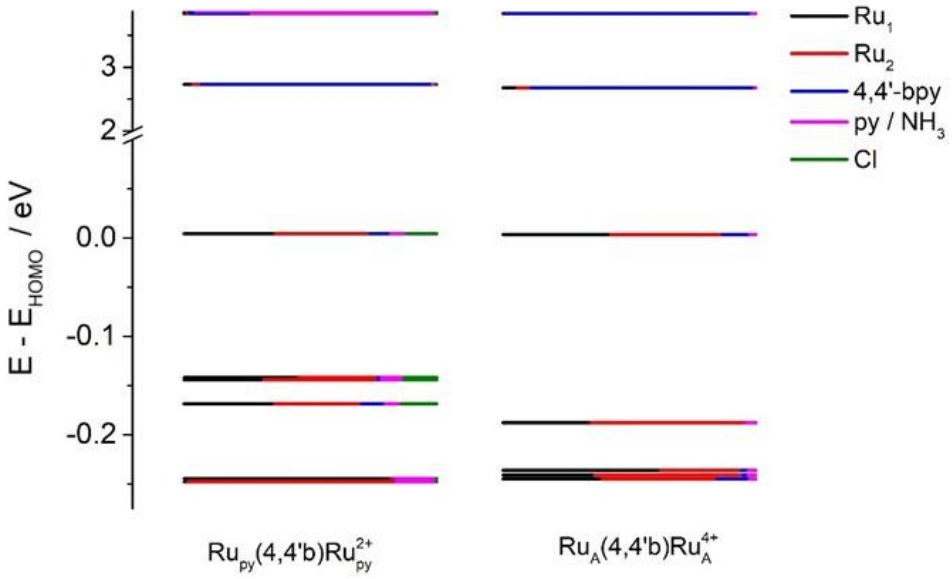


Figura 3.20. Diagrama de orbitales moleculares correspondientes al estado fundamental de **$Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}$** en diclorometano y de **$Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}$** en agua.

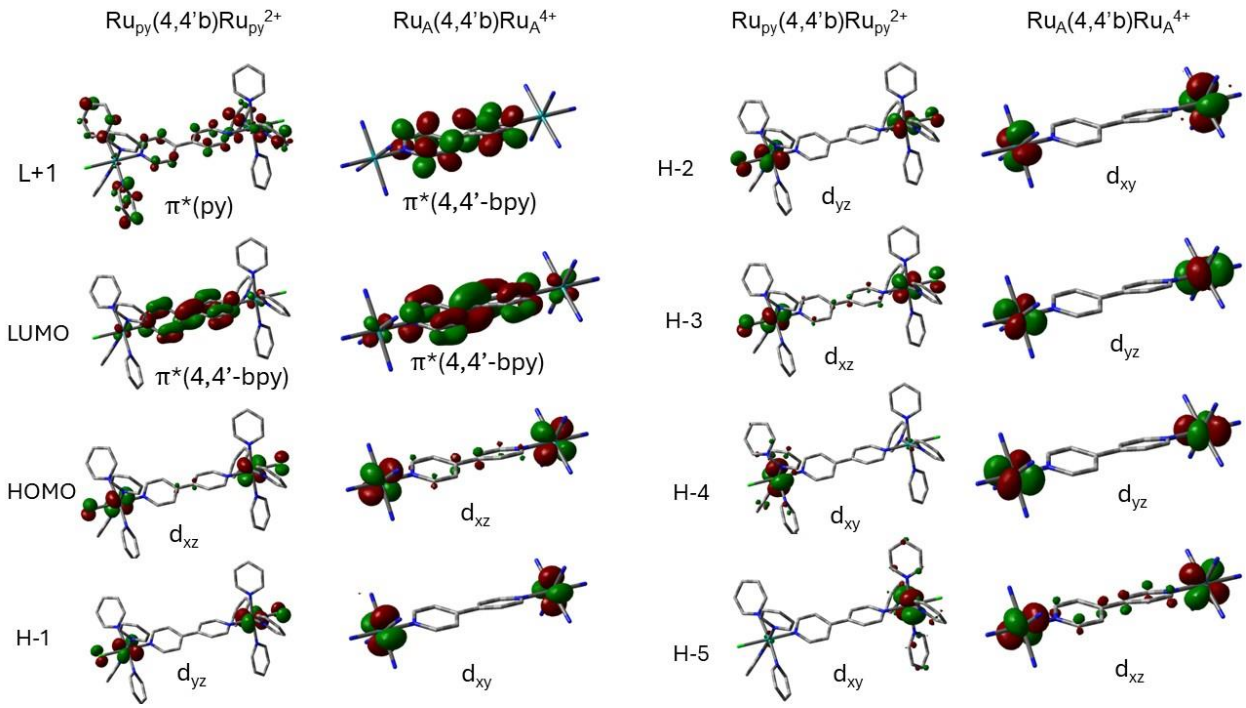


Figura 3.21. Orbitales moleculares correspondientes al estado fundamental de **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}** en diclorometano y de **Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}** en agua. El eje *z* coincide con el eje Ru-4,4'-bpy-Ru, el eje *y* con Ru-N(py/NH_3) y el eje *x* con Ru-N(py/NH_3) perpendicular al anterior. En una conformación plana del puente, el plano yz contiene al anillo de 4,4'-bpy.

Complejo	Orbital	E – E_{HOMO} / eV	Orientación Orbitales d	% Ru1	% Ru2	% 4,4′-bpy	% py o $\%NH_3$	%Cl
$\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)^{+}}$	L+1	3.93	-	2	-	4	93	0
	L	3.19	-	3	-	95	1	0
	H	0	xz	73	-	9	7	12
	H-1	-0.07	yz	78	-	1	9	12
	H-2	-0.17	x^2-y^2	84	-	0	16	0
$\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$	L+1	3.93	-	1	-	80	19	0
	L	2.56	-	4	-	96	1	0
	H	0	xz	71	-	9	6	13
	H-1	-0.05	yz	77	1	9	13	0
	H-2	-0.16	x^2-y^2	84	-	0	16	0
$\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$	L+1	3.85	-	1	1	1	24	73
	L	2.73	-	3	3	93	1	0
	H	0	xz	36	38	8	6	12
	H-1	-0.14	yz	45	31	1	9	13
	H-2	-0.17	yz	31	46	1	9	13
	H-3	-0.24	xz	36	34	9	6	14
	H-4	-0.25	x^2-y^2	82	1	0	16	0
	H-5	-0.26	x^2-y^2	1	82	0	16	0
$\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$	L+1	3.97	-	0	0	98	98	-
	L	2.62	-	6	6	88	0	-
	H	0	xz, yz	43	44	11	2	-
	H-1	-0.19	x^2-y^2	35	61	0	0	-
	H-2	-0.19	x^2-y^2	61	35	0	0	-
	H-3	-0.24	xz, yz	62	63	3	3	-
	H-4	-0.24	xz, yz	36	36	2	2	-
	H-5	-0.25	xz, yz	39	39	13	13	-

Tabla 3.8. Contribuciones porcentuales de los distintos fragmentos a los orbitales moleculares del estado fundamental de los complejos de la serie.

A continuación, se optimizaron las estructuras de los dobletes de menor energía de las formas GS-MV de los dímeros $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{3+}}$ y $\mathbf{Ru_{A}(4,4'b)Ru_{A}^{5+}}$ en diclorometano y agua, respectivamente. Las estructuras optimizadas presentan una conformación torsionada del ligando puente (Tabla 3.8), con un ángulo diedro entre 30 y 40°. Los cálculos de (TD)DFT permitieron obtener las energías de las transiciones GS-IVCT y las densidades de spin de Mulliken (Figura 3.22). Para el dímero $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{3+}}$ se calcula una transición GS-IVCT a 2737 cm^{-1}, que no fue detectada experimentalmente dado que no se midió en ese rango de energías, lo cual queda pendiente para futuros experimentos. El mapa de densidad de spin muestra una configuración marcadamente localizada de la densidad de carga, lo cual es esperable dado que el puente 4,4'-bpy es extenso, fijando una distancia donor-aceptor de 11.6 Å (Tabla 3.13), y su conformación torsionada dificulta el acoplamiento electrónico. Para $\mathbf{Ru_{A}(4,4'b)Ru_{A}^{5+}}$, la energía de la transición GS-IVCT es de 4931 cm^{-1}, mientras que la banda reportada, en el mismo solvente, tiene máximo en 10750 cm^{-1}. Es clara la sobreestimación en el grado de deslocalización, problema típico en los cálculos de dímeros de valencia mixta de Clase II.[78] En línea con esta sobreestimación, el mapa de diferencia de densidad electrónica asociado a esta transición (Figura 3.22) no muestra carácter de transferencia de carga sino es una transición entre dos orbitales deslocalizados, lo cual nuevamente es consecuencia de la sobreestimación del acoplamiento electrónico en el cálculo. Lo mismo ocurre con la distribución de la densidad de spin, que se muestra completamente deslocalizada. A pesar de esto, resulta razonable que los cálculos arrojen resultados que muestren una mayor deslocalización para $\mathbf{Ru_{A}(4,4'b)Ru_{A}^{5+}}$, pues el carácter fuertemente donor de los ligandos amino desestabiliza la energía de los orbitales $d\pi$(Ru), permitiendo una mezcla más eficiente con los orbitales π^* del ligando puente, y en consecuencia, favoreciendo la comunicación electrónica metal-metal.

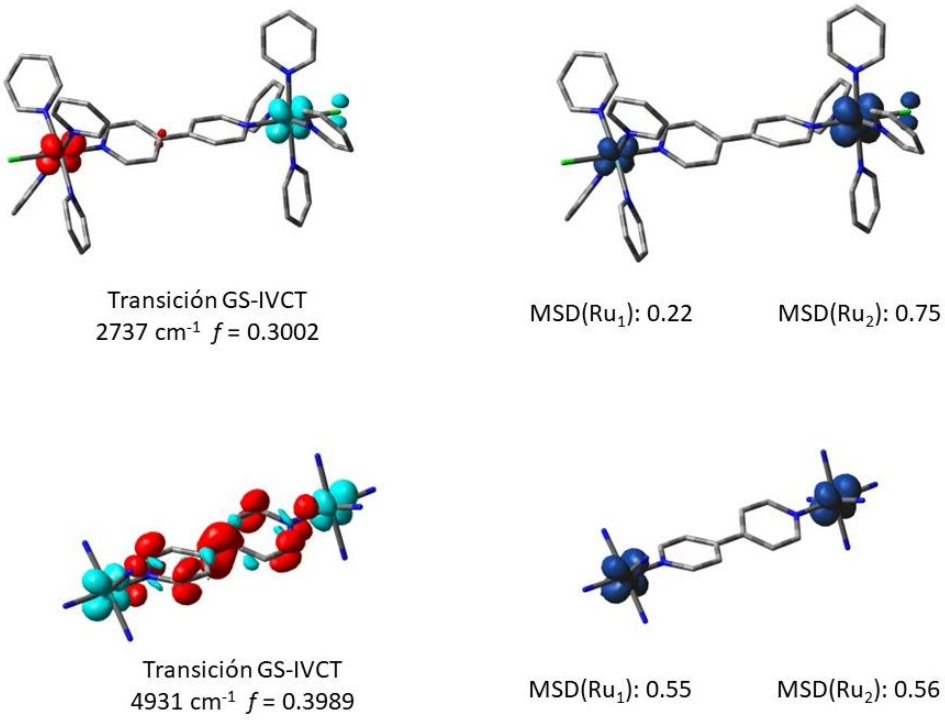


Figura 3.22. Transiciones GS-IVCT calculadas para los dobletes de menor energía (izq.) de **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{3+} (arriba)** y **Ru_A(4,4'b)Ru_A^{5+}** (abajo) y mapas de densidad de spin junto a las densidades de spin de Mulliken (der.) computadas en diclorometano y agua, respectivamente. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

Finalmente, se optimizaron las estructuras de los dobletes de menor energía de los complejos **Ru_{py}(4,4'b)**, **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{+}** y **Ru_A(4,4'b)Ru_A^{3+}**, reducidos en un electrón. Las geometrías optimizadas presentan al ligando 4,4'-bpy planarizado, con un ángulo diedro de sólo 0.3, 1.0 y 0.6° entre los anillos aromáticos. Este resultado es consistente con lo arriba discutido sobre los LUMO, de carácter enlazante respecto a la unión C-C entre los anillos. Para **Ru_{py}(4,4'b)** y **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{+}**, se calcularon las transiciones mediante (TD)DFT. Las energías obtenidas coinciden con las de las bandas observadas en las medidas espectroelectroquímicas (Figuras 3.23 y 3.25).

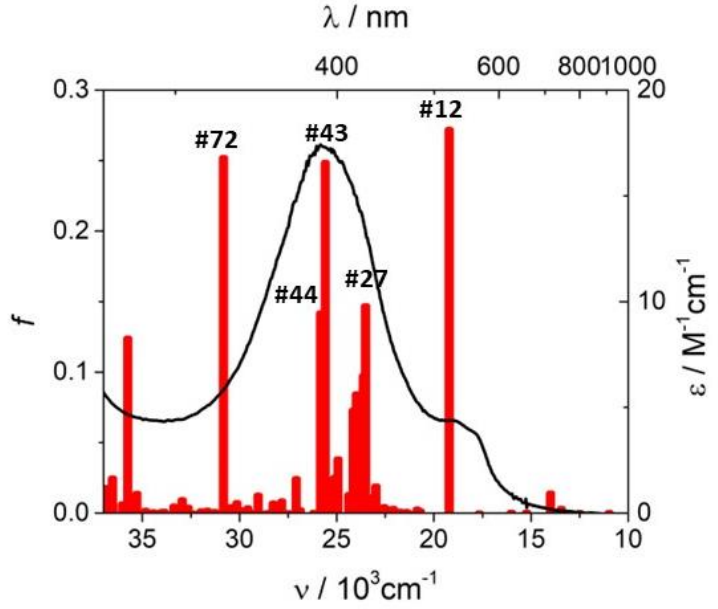


Figura 3.23. Espectro electrónico experimental de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)^{2+}}$ (línea negra) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para su estado fundamental (doblete) en diclorometano.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
12	192008	520	0.272	LC π*(4,4′-bpy) → π*(4,4′-bpy)
27	23513	425	0.147	MLCT dπ(Ru)→π*(py)
43	25581	391	0.2487	MLCT dπ(Ru)→π*(py)
44	25810	387	0.1093	MLCT dπ(Ru) → π*(py) dπ(Ru) → π*(4,4′-bpy)
72	30819	324	0.252	LL′CT π*(4,4′-bpy) → π*(py)

Tabla 3.9. Transiciones seleccionadas (f > 0.1) para el doblete de menor energía de **Ru_{py}(4,4'b)** en diclorometano.

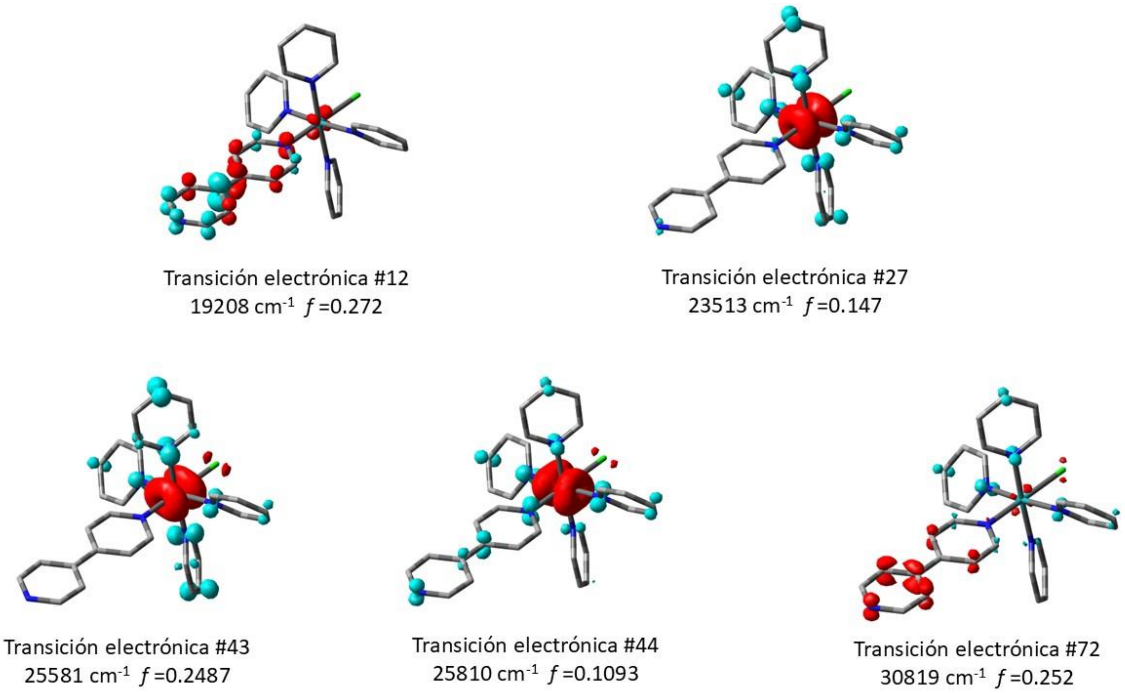


Figura 3.24. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el doblete de menor energía de **Ru_{py}(4,4'-b)** en diclorometano. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

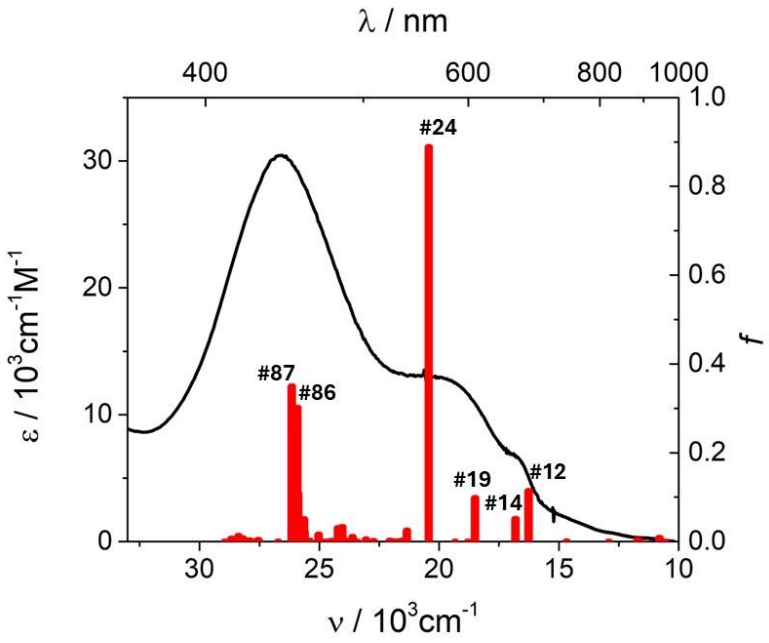


Figura 3.25. Espectro electrónico experimental de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{+2}}$ (línea negra) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para su doblete de menor energía (barras rojas) en diclorometano.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
12	16260	615	0.1142	LL'CT
14	16815	595	0.0516	π*(4,4'-bpy) → π*(py)
19	18495	541	0.0987	LC
24	20428	489	0.8890	MLCT
86	25877	386	0.1082	dπ(Ru)→π*(4,4'-bpy)
87	25910	387	0.3018	MLCT dπ(Ru)→π*(py)

Tabla 3.10. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (doblete) de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{+}}$ en diclorometano.

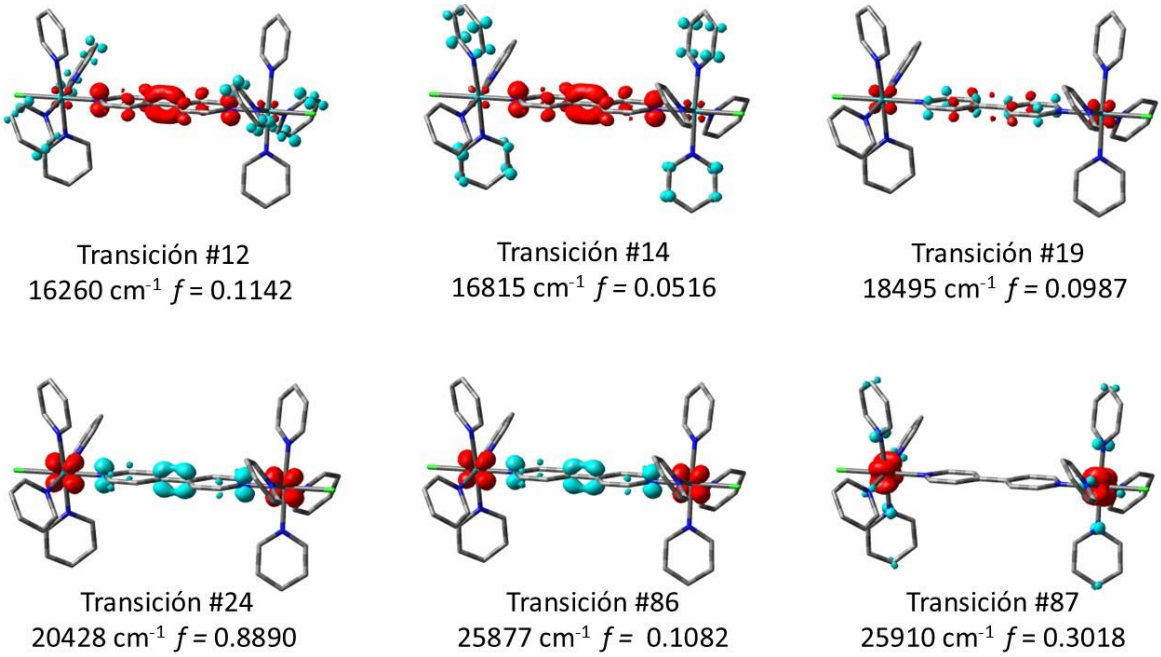


Figura 3.26. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{+}}$ en diclorometano. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

3.2.3 Estado excitado

3.2.3.1 Espectroscopía de absorción de transiente vis-NIR

No se registró emisión a temperatura ambiente para ninguno de los complejos de la serie en solución. Por lo tanto, el estudio de la dinámica de estados excitados se llevó a cabo mediante experimentos de fs-TAS con detección en las regiones visible y NIR. Se empleó una energía de excitación de 20000 cm^{-1} (500 nm), de manera de excitar selectivamente la transición de transferencia de carga hacia la 4,4'-bpy. Se utilizaron pulsos de sólo 200 nJ de intensidad para minimizar los efectos de fotólisis durante las mediciones.

Los espectros diferencia a tiempos cortos de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)^{+}}$ muestran una única señal negativa, entre 24000 y 20000 cm^{-1}, que coincide con la banda de absorción MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(4,4'\text{-bpy})$ del estado fundamental e indica la pérdida de población del estado fundamental (Figura 3.27). El ajuste global de los datos requirió incluir un proceso exponencial en la escala de los picosegundos, y adicionalmente otro para el que se fijó un tiempo de vida más largo que la ventana temporal del experimento. Este último fue necesario debido a la descomposición del complejo durante las mediciones. En la Figura 3.44. en el apéndice se muestran los espectros de absorción medidos antes y después de los experimentos de fs-TAS; la desaparición de la banda MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(4,4'\text{-bpy})$ indica que la descomposición procede con la liberación del ligando 4,4'-bpy. El análisis de las ramificaciones mostró que un modelo secuencial es adecuado. El espectro diferencia del estado excitado, con un tiempo de vida de 6 ps, muestra la señal de blanqueo MLCT y señales de absorción muy débiles al rojo. La ausencia de señales intensas en torno a 15000 cm^{-1}, asociadas al ligando 4,4'-bpy reducido, sugiere que el electrón excitado no se encuentra sobre este ligando. Además, el corto tiempo de vida y el alto grado de

fotodescomposición del complejo son típicos de estados centrados en el metal[77,93], por lo que el estado se asigna como ^{3}MC. Esta asignación es consistente con los resultados de los cálculos de DFT y (TD)DFT (*vide infra*). Un comportamiento similar fue observado para **Ru(pz)**$^+$, con un tiempo de vida de 5.2 ps (Capítulo 2). También se observaron estados ^{3}MC en la cascada de decaimiento de los monómeros relacionados $[Ru(L)_4(NCS)]^+$ donde L= py o MeOpy, con tiempos de vida en torno a los 10 ps.[94]

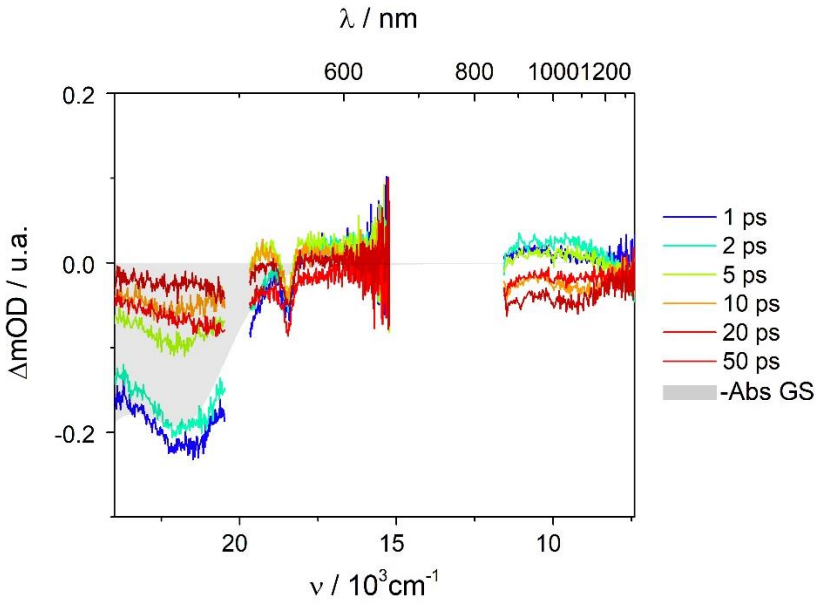


Figura 3.27. Espectros diferencia seleccionados a diferentes tiempos de retardo para los experimentos de fs-TAS de **Ru$_{py}$(4,4′b)**$^+$ en diclorometano.

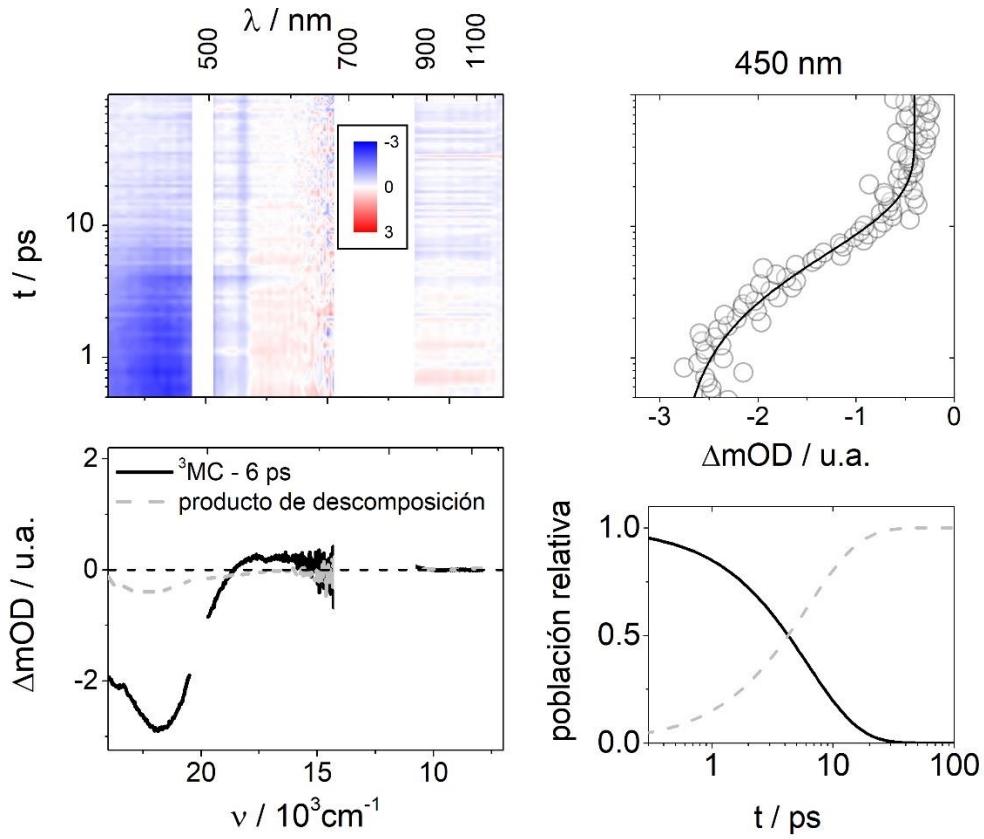


Figura 3.28. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **Ru_{py}(4,4b)$^{+}$** obtenido mediante experimentos de fs-TAS con excitación a 20000 cm^{-1} (500 nm) en diclorometano a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfil de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectro diferencia del estado ^{3}MLCT (línea negra), señal residual debida a descomposición de la muestra durante el experimento (línea a rayas gris) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

Los espectros diferencia registrados a distintos tiempos de retraso para **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** (Figura 3.29) muestran que las señales observadas persisten por tiempos más largos, permitiendo concluir, a primera vista, que la protonación extiende el tiempo de vida de los estados excitados. Además de la señal de blanqueo MLCT entre 30000 y 25000 cm^{-1}, los espectros presentan una señal positiva e intensa entre 17000 y 15000 cm^{-1} que persiste aún 5 ns después la excitación. La inspección de la traza cinética a 23256 cm^{-1} (430 nm) muestra que hay, como mínimo, dos estados

involucrados (Figura 3.30). El análisis global requirió de tres procesos exponenciales: uno con tiempo de vida en la escala de tiempo los femtosegundos, otro en los picosegundos y un tercero en los nanosegundos. La aplicación de un modelo secuencial en el análisis de las ramificaciones condujo a un ajuste satisfactorio (Figura 3.30), con tiempos de vida de 520 fs, 14 ps y 3.2 ns. De acuerdo con el principio de Frack-Condon, la escala de tiempo en que sucede la excitación electrónica es mucho más corta que la correspondiente a cambios conformacionales, tales como la rotación en torno al ángulo diedro, θ, entre los anillos de la 4,4'-bpy. Por lo tanto, la excitación directa dentro de la banda MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(4,4'\text{-bpyH})$ forma el estado excitado con θ cercano a los 30°, tomando como referencia el ángulo determinado por DRX para **$[Ru_{py}(4,4'b)](PF_6)$** (*vide supra*). De esta manera, se asigna el estado excitado con tiempo de vida más corto como un hot-$^3MLCT_{30°}$. Sin embargo, la conformación más estable para la forma reducida del ligando es aquella en la que los anillos son coplanares, ya que corresponde a un mayor orden de enlace para la unión C-C entre los anillos.[84,95] Por lo tanto, la excitación inicial es seguida por la relajación vibracional, proceso que incluye la rotación en torno a dicho enlace C-C. Esto sugiere que el primer proceso observado en este experimento es el cambio conformacional del ligando protonado, que, en 520 fs, da lugar al estado hot-$^3MLCT_{0°}$. Esto se observa experimentalmente como un corrimiento al azul de la absorción fotoinducida asignada a 4,4'-$bpy^{\bullet-}$, desde aproximadamente 15000 cm^{-1} en hot-$^3MLCT_{30°}$ hacia 16000 cm^{-1} en hot-$^3MLCT_{0°}$. El incremento de la intensidad de esta banda también es consistente con esta interpretación. El aumento de la fuerza del oscilador de las transiciones $\pi^* \rightarrow \pi^*$ refleja el incremento del momento dipolar de la transición en el estado de puente planarizado, cuyo sistema π conjugado es de mayor longitud.[96] Un comportamiento similar fue propuesto para el monómero $[Ru(NH_3)_5(4,4'\text{-bpy})]^{2+}$,[57] único dentro una familia de complejos $Ru(NH_3)_5(L)^{2+}$ que mostró un decaimiento biexponencial y, al mismo tiempo, el único con un ligando L formado por dos anillos susceptibles de experimentar un cambio conformacional. Para el monómero $[Ru(dpb)_3]^{2+}$, donde dpb = 4,4'-bifenil-2,2'-bipiridina, la dinámica de planarización de los anillos tiene dos componentes cinéticos. Uno corto, de ~ 200 fs, que se asigna a la combinación del cruce de sistemas $^1MLCT \rightarrow {}^3MLCT$ y a la rotación parcial de los anillos, y uno largo, de 2 ps, que se atribuye al enfriamiento vibracional acoplado a la

planarización completa[97]. Nuestra interpretación es consistente con aquella. Aquí, hot-^{3}MLCT$_{0°}$, en donde el ligando 4,4'-bpy$^{\bullet-}$ está en su conformación más estable, atraviesa un proceso de enfriamiento vibracional en 14 ps. La forma vibracionalmente relajada, ^{3}MLCT$_{0°}$, tiene un tiempo de vida de 3.2 ns. Los estados hot-^{3}MLCT$_{0°}$ y ^{3}MLCT$_{0°}$ presentan las señales de blanqueo de ambas bandas MLCT, y una banda de absorción intensa entre 12000 y 18000 cm^{-1} que se asigna a transiciones que involucran al ligando 4,4'-bpy$^{\bullet-}$ transitoriamente reducido. Esta asignación se valida con los resultados de DFT y (TD)DFT para el triplete de menor energía de este complejo (*vide infra*).

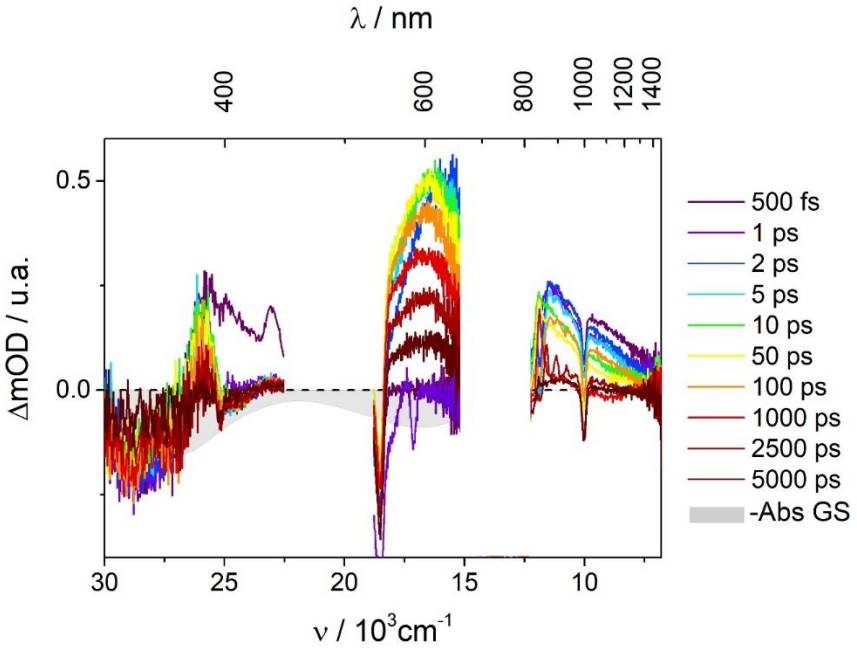


Figura 3.29. Espectros diferencia seleccionados a diferentes tiempos de retardo para los experimentos de fs-TAS de **Ru$_{py}$(4,4'bH)$^{2+}$** en diclorometano.

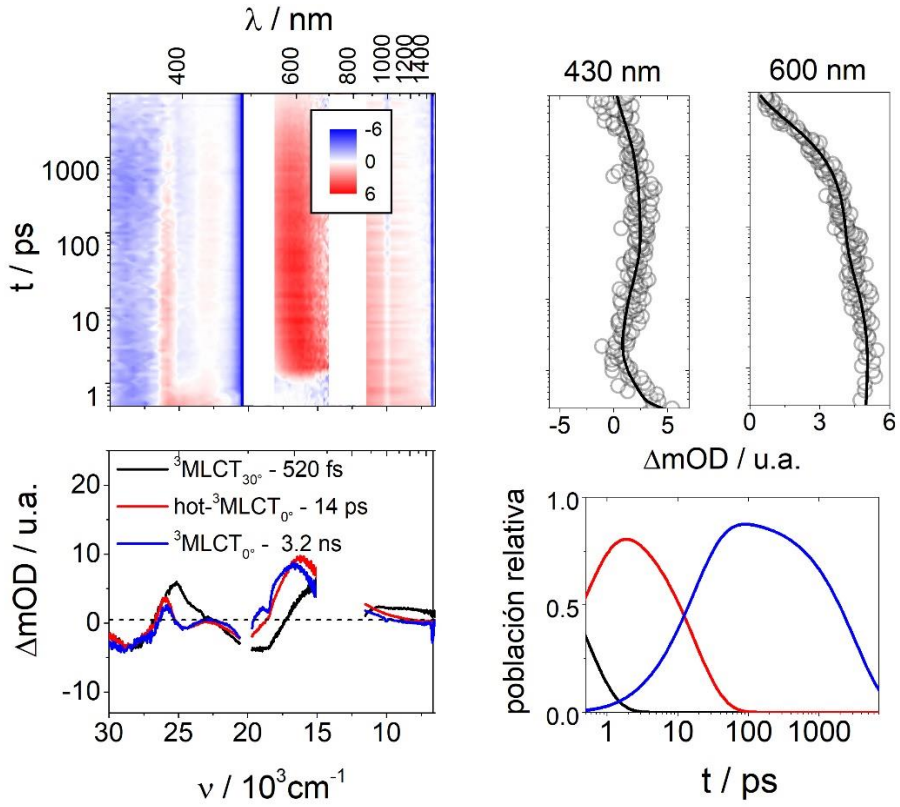


Figura 3.30. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **Ru$_{py}$(4,4'bH)$^{2+}$** obtenido mediante experimentos de fs-TAS con excitación a 20000 cm^{-1} (500 nm) en diclorometano con ácido trifluoroacético a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectro diferencia de los estados hot-^{3}MLCT$_{30°}$ (línea negra), hot-^{3}MLCT$_{0°}$ (línea roja) y ^{3}MLCT$_{0°}$ (línea azul) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

Para el dímero **Ru$_{py}$(4,4'b)Ru$_{py}^{2+}$**, tras la excitación MBCT, los espectros diferencia muestran dos bandas negativas, entre 27000 y 30000 cm^{-1}, que reflejan las bandas de absorción MLCT a las piridinas y MBCT a la 4,4'-bpy e indican la pérdida de población en el estado fundamental (Figura 3.31). La inspección de la traza a 22727 cm^{-1} (430 nm) revela que hay al menos dos estados involucrados, y el análisis global de los datos requirió de dos procesos exponenciales

con tiempos de vida en la escala de los picosegundos (Figura 3.32). El análisis de las ramificaciones mostró que un modelo paralelo resulta ser el más adecuado, con tiempos de vida de 8 y 232 ps. El espectro diferencia de la especie de menor tiempo de vida presenta el blanqueo de las bandas MLCT y MBCT del estado fundamental, lo que indica que el hueco excitado se encuentra en un orbital involucrado en ambas transiciones. Presenta, además, una banda de absorción intensa entre 17000 y 15000 cm^{-1} que se asigna a transiciones $\pi^* \rightarrow \pi^*$ sobre el ligando 4,4'-bpy$^{\bullet-}$, transitoriamente reducido, señalando una naturaleza MBCT para este estado. Los cálculos teóricos realizados para el singulete muestran que las transiciones más intensas en la región en torno a 28000 cm^{-1} (blanqueada en el espectro diferencia) parten de H–1 y H–2 hacia py, mayoritariamente, y en menor medida hacia 4,4'-bpy. Como H–1 y H–2 son combinaciones de los orbitales d_{yz} sobre los iones, el estado se asigna a un ^{3}MBCTyz. La región NIR de su espectro es silenciosa; la ausencia de absorciones PI-IVCT apunta a que la comunicación metal-metal en el estado excitado PI-MV es indetectable. Esto ocurre ya que los orbitales d_{yz} metálicos son paralelos al plano de 4,4'-bpy y por ende el solapamiento con los orbitales del puente, necesario para un mecanismo de superintercambio, es ineficiente. El estado de mayor tiempo de vida presenta, además de las señales de 4,4'-bpy$^{\bullet-}$, el blanqueo de la banda MBCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*$(4,4'-bpy), mientras que el blanqueo de la banda MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*$(py) es mucho más débil, lo cual indica que esta última transición es activa en el estado excitado. El orbital sobre el que yace el hueco excitado debe tener una orientación tal que participe en las transiciones MBCT del estado fundamental, pero no de las MLCT hacia las piridinas. Consistente con esto es un hueco sobre un orbital d_{xz}, tal como el HOMO (Figura 3.21); el estado se etiqueta como ^{3}MBCTxz. Tampoco presenta absorciones en la región NIR, por lo que no hay evidencia de acoplamiento electrónico metal-metal significativo a pesar de la simetría favorable. Sin embargo, vale destacar que los cálculos teóricos para el estado triplete de menor energía ubican la transición electrónica PI-IVCT alrededor de 4000 cm^{-1}, que escapa a nuestra ventana de detección por absorción de transiente. Los tiempos de vida de estos estados también son coherentes con las asignaciones, ya que la configuración localizada se espera que tenga una geometría más distorsionada respecto al estado fundamental, y, por lo tanto, factores de Franck-Condon más altos para el decaimiento y tiempos de vida más cortos. Notar que los orbitales de orientación yz (Tabla 3.8) tienen mayor

contribución de uno de los iones Ru, mientras que los xz tienen contribuciones parejas. Por lo tanto, el hueco excitado sobre un orbital d_{yz} radicará en una geometría más distorsionada respecto a la del estado fundamental, y, en consecuencia, un menor tiempo de vida.

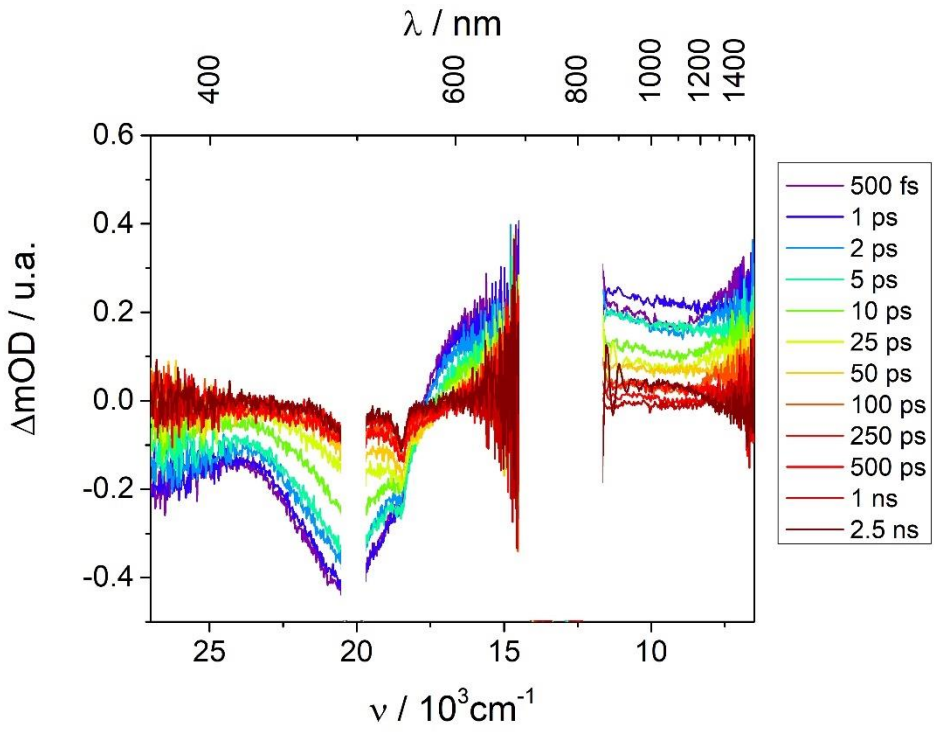


Figura 3.31. Espectros diferencia seleccionados a diferentes tiempos de retardo para los experimentos de fs-TAS de **Ru_{py}(4,4′b)Ru_{py}^{2+}** en diclorometano.

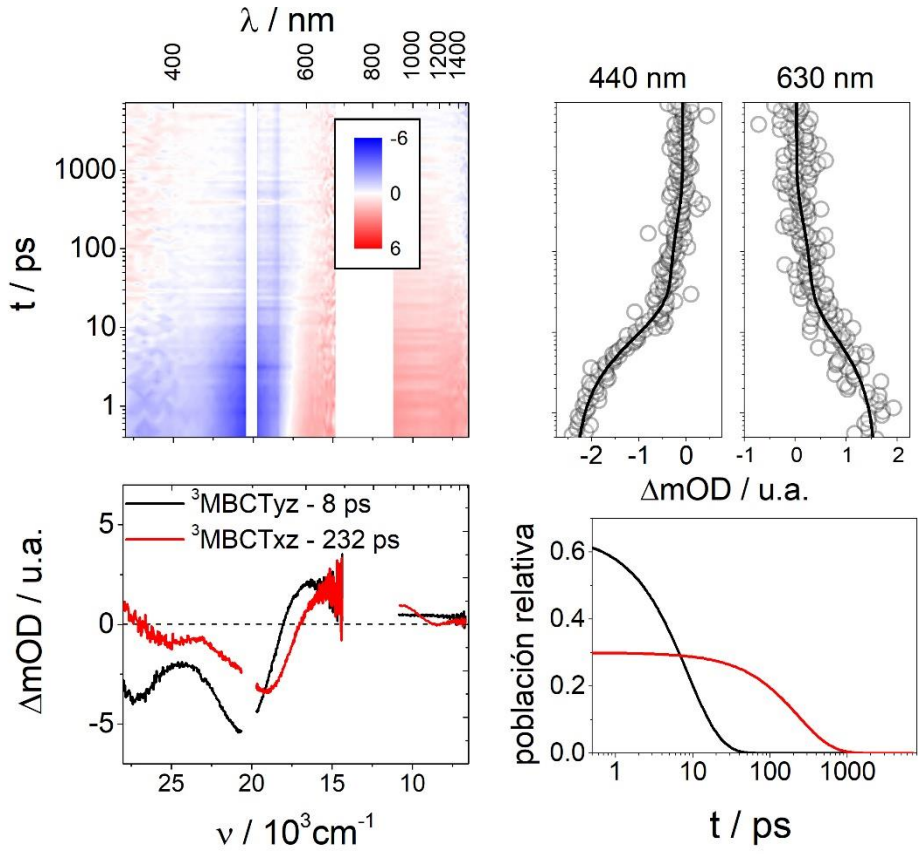


Figura 3.32. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}** obtenido mediante experimentos de fs-TAS con excitación a 20000 cm^{-1} (500 nm) en diclorometano a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfil de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectro diferencia de los estados ^{3}MBCTxz (línea negra), ^{3}MBCTyz (línea roja) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

Para **Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}**, la inspección de la traza cinética a 19083 cm^{-1} (524 nm) revela la participación de al menos tres estados excitados (Figura 3.34). El análisis global de los datos requirió de tres procesos exponenciales, dos de ellos con tiempos de vida en la escala de los picosegundos y otro en los nanosegundos. Mediante el análisis *target* de los datos cinéticos se determinó un modelo que consiste en dos estados poblados en simultáneo al inicio de la medición. Uno de ellos decae en 1.5 ps y presenta una señal de blanqueo en torno a 11000 cm^{-1}.

En esta región, el complejo $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A}^{4+}$ no presenta absorciones, pero sí lo hace la especie oxidada en un electrón, que tiene su banda GS-IVCT con máximo en 10750 cm^{-1} en agua.[98] Este estado excitado se asigna a un estado MBCT correspondiente a la forma oxidada $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A}^{5+}$, cuya presencia como contaminante es razonable si se tiene en cuenta la facilidad con que se oxida el complejo cuanto está contacto con aire. El otro estado que está poblado al inicio de la medición alimenta en 10 ps a un tercero, que a su vez tiene un tiempo de vida de 1.1 ns. Los espectros diferencia de estos dos son similares; presentan una leve señal de blanqueo MBCT en torno a 21000 cm^{-1}, una señal prominente con máximo en 16000 cm^{-1} que se asigna a transiciones centradas en la 4,4'-$bpy^{\bullet-}$ y una banda ancha en la región NIR que corresponde a transiciones PI-IVCT. La presencia de la última banda es evidencia de que el estado presenta un acoplamiento metal-metal significativo; el hueco excitado debe estar deslocalizado a lo largo del eje intermetálico. Por lo tanto, estos espectros se asignan a un estado vibracionalmente excitado, hot-^{3}MBCTz, que relaja vibracionalmente[99] hacia el estado ^{3}MBCTz.

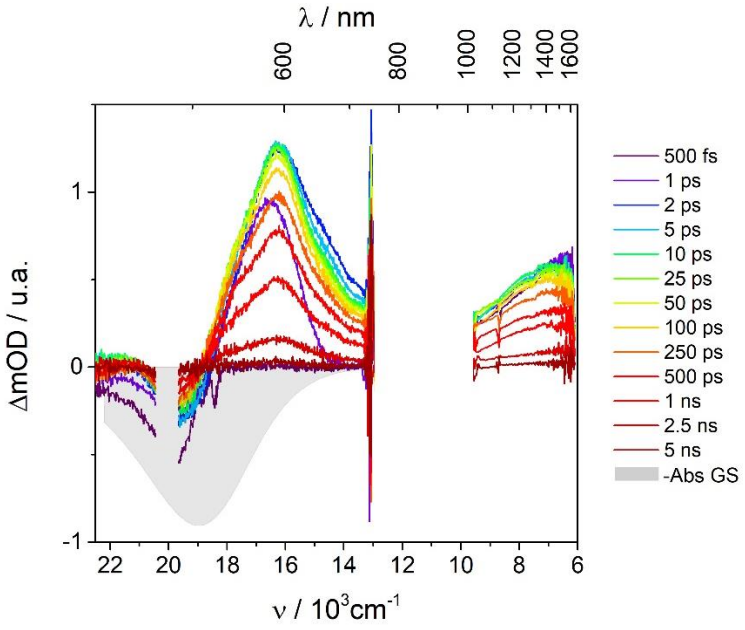


Figura 3.33. Espectros diferencia seleccionados a diferentes tiempos de retardo para los experimentos de fs-TAS de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A}^{4+}$ en agua.

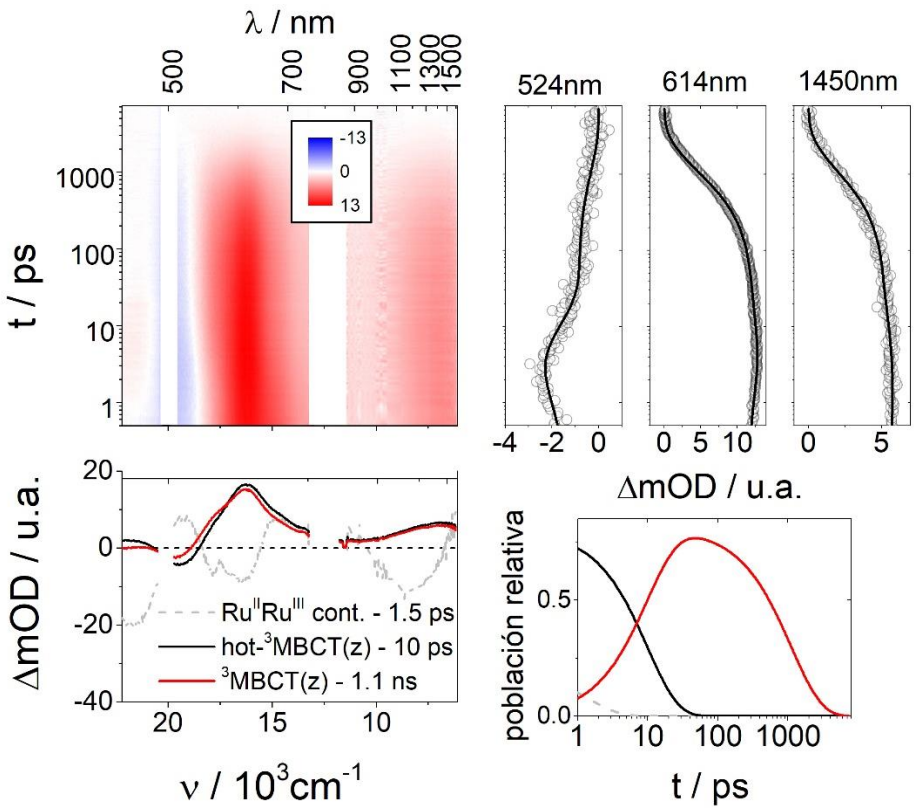


Figura 3.34. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{2+}}$ obtenido mediante experimentos de fs-TAS con excitación a 20000 cm^{-1} (500 nm) en D_2O a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectro diferencia del estado hot-^{3}MBCTz (línea negra), ^{3}MBCTz- (línea sólida roja) y señal asignada a la presencia de complejo oxidado en un electrón (línea a rayas gris) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris) Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

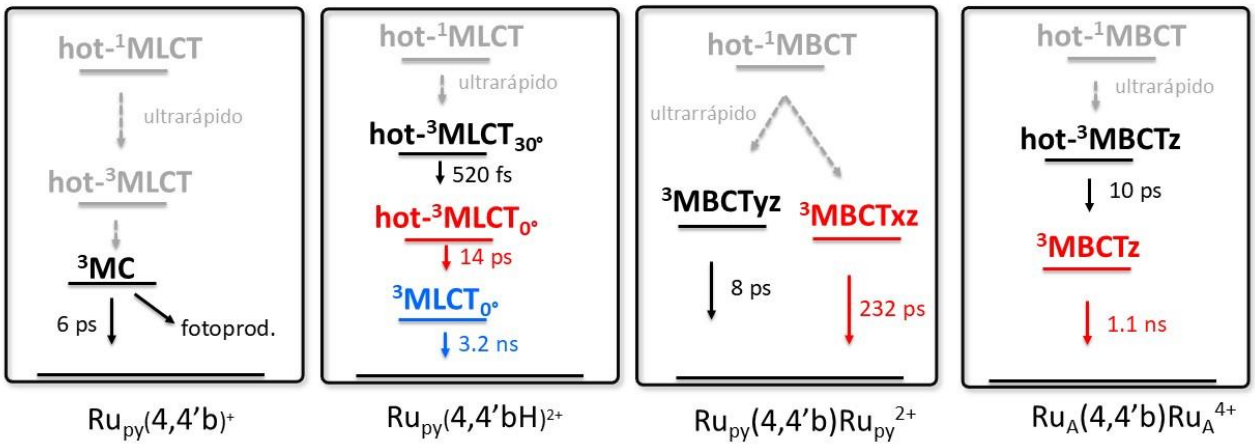


Figura 3.35. Modelos cinéticos empleados para ajustar los datos de fs-TAS.

En la figura 3.35 se reúnen los modelos cinéticos determinados mediante fs-TAS para los complejos de la serie. En cuanto a los compuestos tetrapiridínicos, tanto la protonación como la coordinación de un segundo ion rutenio tienen por efecto la extensión del tiempo de vida del estado excitado respecto a la del monómero. Sin embargo, la magnitud de esta extensión difiere en un orden de magnitud; los tiempos de vida de los estados ^{3}MBCTz de **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}** y ^{3}MLCT$_{0°}$ de **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** son 40 y 500 veces mayores, respectivamente, que el del monómero **Ru_{py}(4,4'b)$^{+}$**. Este resultado contrasta con el observado para la familia análoga de complejos puenteados por pirazina en lugar de 4,4'-bipiridina (Capítulo 2). Allí, ambas modificaciones químicas resultaron en una extensión del tiempo de vida del mismo orden de magnitud. En el caso de **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$**, al igual que para **Ru(pzH)$^{2+}$**, la extensión del tiempo de vida se puede comprender en términos de la estabilización del estado ^{3}MLCT$_{0°}$ respecto a los estados ^{3}MC, que desfavorece su población térmica. En el caso de **Ru(pz)Ru^{2+}**, el largo tiempo de vida se conceptualizó en términos de la deslocalización electrónica del estado ^{3}MBCTxz, que anida su superficie de energía potencial con la del estado fundamental. Esto resulta en un solapamiento ineficaz de las funciones de onda vibracionales, y, en consecuencia, en un decaimiento lento. Aquí, este argumento no es aplicable a los estados ^{3}MBCTxz o ^{3}MBCTyz de **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+},**

para los que no detectó una banda PI-IVCT en la región NIR que evidencie tal deslocalización. El origen de esta diferencia está en la pobre comunicación electrónica metal-metal promovida por el extenso puente 4,4'-bpy, que conduce a una distribución de carga asimétrica en el sistema PI-MV. En consecuencia, la estructura del estado excitado está significativamente distorsionada respecto a la del estado fundamental, similar a lo que ocurre en el monómero sin protonar, lo cual está asociado a factores de Franck-Condon altos para el decaimiento no radiativo del estado ^{3}MLCTz. Además, como se advierte de la espectroscopía del estado fundamental, los estados MLCT para **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}** se encuentran menos estabilizados que para **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$**, de manera que es probable que pueblen térmicamente estados ^{3}MC provocando un tiempo de vida más corto.

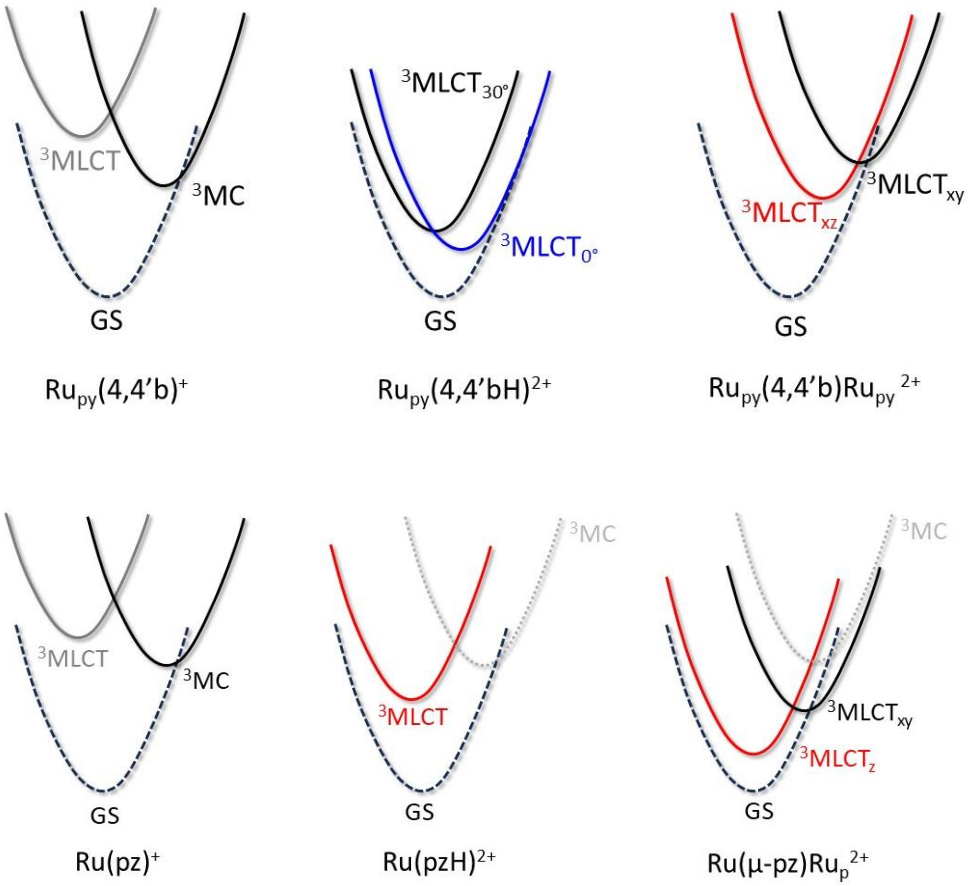


Figura 3.36. Esquema de las superficies de energía potencial de los estados excitados de **Ru_{py}(4,4'b)$^+$**, **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** y **Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}** (arriba) y de los complejos **Ru(pz)$^+$**, **Ru(pzH)$^{2+}$** y **Ru(pz)Ru^{2+}** estudiados en el Capítulo 2 (abajo).

Vale destacar que, teniendo en cuenta los resultados de electroquímica para **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$**, en donde se observó un proceso catalítico asignado a la evolución de hidrógeno, el tiempo de vida del estado excitado $^3MLCT_{0°}$ en la escala de nanosegundos lo hace atractivo para explorar propiedades fotocatalíticas. Este estado excitado es susceptible de ser interceptado por reacciones de transferencia de electrones desde donores de sacrificio, que cumplirían el rol del electrodo en reducir el complejo y activarlo para la generación de hidrógeno. Deberían utilizarse donores de electrones activos en medio ácido, como ácido ascórbico, EDTA o metanol. Las aminas comúnmente utilizadas están descartadas pues operan en medio básico. Como ventaja, **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** es fotoestable. Estas propiedades se estudiarán en el futuro.

3.2.3.2 Cálculos DFT y TD-DFT

Empleando las estructuras obtenidas para el estado fundamental singlete de los cuatro complejos, se optimizaron las de los estados excitados tripletes de menor energía. En el caso del monómero **Ru_{py}(4,4'b)$^{+}$**, la optimización culmina en una estructura en la que la 4,4'-bipiridina se encuentra disociada del centro metálico, a una distancia de 4.11 Å. Las estructuras de los anteriores pasos de la optimización presentan una distancia Ru-N(4,4'-bpy) similar. Para completar la exploración de la superficie de energía potencial, se escaneó la energía a lo largo de la coordenada dada por la distancia Ru-N(4,4'-bpy). Se partió de la última estructura de la optimización, y se realizaron 15 pasos reduciendo la distancia en 0.05 Å cada uno. Se obtuvo que la energía aumenta conforme disminuye la distancia Ru-N(4,4'-bpy) (figura 3.48 en el apéndice). Se concluye que el triplete de menor energía para **Ru_{py}(4,4'b)$^{+}$** es un estado que conduce a la disociación del ligando. Esto es típico para estados ^3MC, ya que sus geometrías suelen estar significativamente distorsionadas respecto a la del estado fundamental. Esto también es consistente con lo observado en los experimentos de fs-TAS, tanto por el corto tiempo de vida

como por la descomposición del complejo a lo largo del experimento. Más aún, el espectro diferencia no presenta ninguna señal intensa entre 15000 y 20000 cm^{-1}, indicando que el electrón excitado no se encuentra sobre la 4,4'-bipiridina. Esta situación es similar a la encontrada para el monómero **Ru(pz)**$^{+}$ en el Capítulo 2. Para el triplete de menor energía de **Ru$_{py}$(4,4'bH)**$^{2+}$, la estructura optimizada presenta al ligando 4,4'-bpy en una conformación semiquinoidal plana, con un ángulo diedro de sólo 3.2°, coherente la presencia de electrón excitado sobre este ligando. Las transiciones calculadas reproducen adecuadamente el espectro diferencia del estado ^{3}MLCT y permiten asignar sus señales (figura 3.37 y tabla 3.11). La banda positiva en torno a 26000 cm^{-1} corresponde a una transición LMCT π^*(4,4'-bpyH) → dπ(Ru), mientras que la banda intensa en torno a 17000 cm^{-1} corresponde a transiciones centradas en los ligandos.

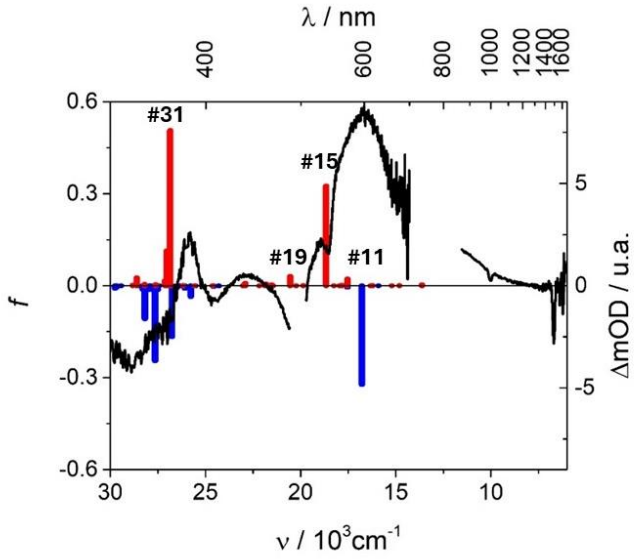
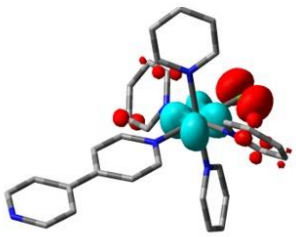


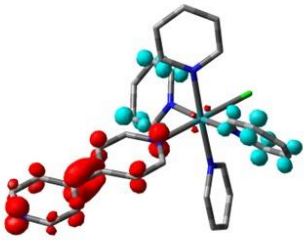
Figura 3.37. Espectro diferencia experimental del estado ^{3}MLCT de **Ru$_{py}$(4,4'bH)**$^{2+}$ (línea negra) en solución 0.1M de TFA en diclorometano y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para el estado fundamental (en azul) y el triplete de menor energía (en rojo).

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza de Oscilador	Asignación
11	17490	572	0.0227	LMCT $p(Cl^-) \rightarrow d\pi(Ru)$ $\pi^*(py) \rightarrow d\pi(Ru)$
15	18608	537	0.3256	LL'CT $\pi^*(4,4'\text{-}bpy^{-\bullet}) \rightarrow \pi^*(py)$
19	20499	488	0.0308	
31	26799	373	0.5069	LMCT $\pi^*(4,4'\text{-}bpy^{-\bullet}) \rightarrow d\pi(Ru)$

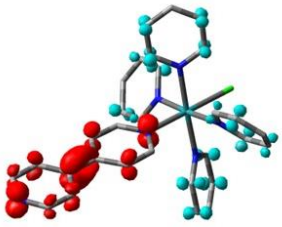
Tabla 3.11. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía del complejo $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$ en diclorometano.



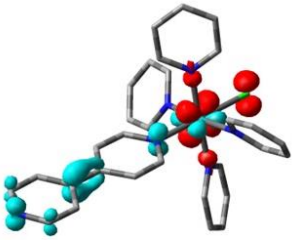
Transición electrónica #11
17490 cm^{-1} f=0.0227



Transición electrónica #15
18608 cm^{-1} f=0.3256



Transición electrónica #19
20499 cm^{-1} f=0.0308



Transición electrónica #31
26799 cm^{-1} f=0.5069

Figura 3.38. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía del complejo $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

Las optimizaciones de los tripletes de menor energía de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ y $\mathbf{Ru_{A}(4,4'b)Ru_{A}^{4+}}$ en diclorometano y en agua, respectivamente, muestran una geometría en la que el ligando puente está planarizado (Figuras 3.39 y 3.41 y Tabla 3.14). El ángulo de torsión entre los anillos de la 4,4'-bipiridina es de 1.2° en $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ y de 0.3° en $\mathbf{Ru_{A}(4,4'b)Ru_{A}^{4+}}$, similar al obtenido en la optimización del estado del doblete de menor energía de los complejos reducidos en un electrón. Es importante notar que estos estados ^{3}MBCT son sistemas PI-MV. Es esperable que el cambio conformacional del ligando puente esté acompañado por un aumento del grado de acoplamiento electrónico metal-metal respecto al de los estados GS-MV. Así lo indican las transiciones PI-IVCT calculadas, en ambos casos a mayor energía que las GS-IVCT. En el caso de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$, el mapa de densidad electrónica de dicha transición muestra claramente su carácter de transferencia de carga entre los metales. Lamentablemente, la energía de la transición calculada está fuera de la ventana de detección de las mediciones de fs-TAS, lo cual impide la comparación con resultados experimentales (figura 3.39). Para $\mathbf{Ru_{A}(4,4'b)Ru_{A}^{4+}}$, las transiciones calculadas coinciden adecuadamente con las experimentales (figura 3.41). El mapa de diferencia de densidad electrónica nuevamente muestra la naturaleza de resonancia de carga de la transición PI-IVCT, característica de sistemas fuertemente acoplados.

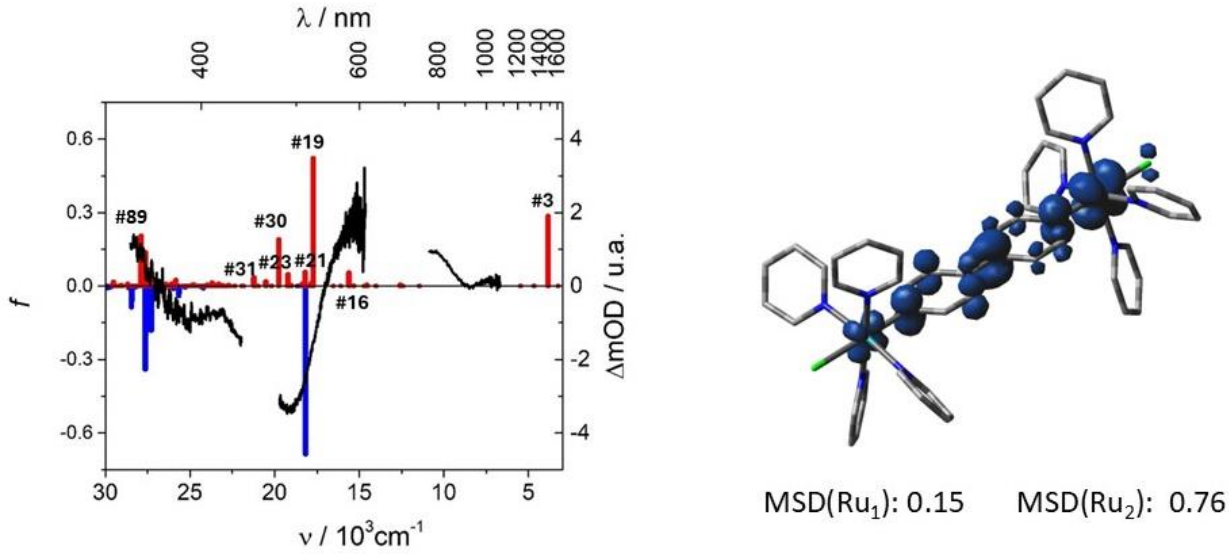


Figura 3.39. Espectro diferencia experimental del estado ^{3}MLCTz de **Ru$_{py}$(4,4′b)Ru$_{py}$$^{2+}$** (línea negra) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para el estado fundamental (en azul) y el triplete de menor energía (en rojo) en diclorometano (izq) Mapa de densidad de densidad de spin del triplete de menor energía de **Ru$_{py}$(4,4′b)Ru$_{py}$$^{2+}$** y densidades de Spin de Mulliken (der.).

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza de Oscilador**	**Asignación**
3	3816	2620	0.2856	PI-IVCT $d\pi(Ru_1)$, $p_z(Cl) \rightarrow d\pi(Ru_2)$
16	15585	642	0.0553	LMCT π^*(4,4'-bpy), $p_z(Cl) \rightarrow d\pi(Ru)$
19	17688	565	0.5221	LMCT π^*(4,4'-bpy) $\rightarrow d\pi(Ru)$
21	17799	582	0.0132	LMCT $p_z(Cl) \rightarrow d\pi(Ru)$
23	18170	550	0.0578	LMCT π^*(4,4'-bpy), $p_z(Cl) \rightarrow d\pi(Ru)$
28	19170	522	0.0485	π^*(4,4'-bpy), $d\pi(Ru_1) \rightarrow \pi^*$(py)
30	19175	521	0.1909	LMCT π^*(4,4'-bpy) $\rightarrow d\pi(Ru)$
35	21185	472	0.0355	LL' π^*(4,4'-bpy) $\rightarrow \pi^*$(py)
89	27858	359	0.2048	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*$(py)

Tabla 3.12. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía del complejo **Ru_{py}(4,4′b)Ru_{py}^{2+}** en diclorometano.

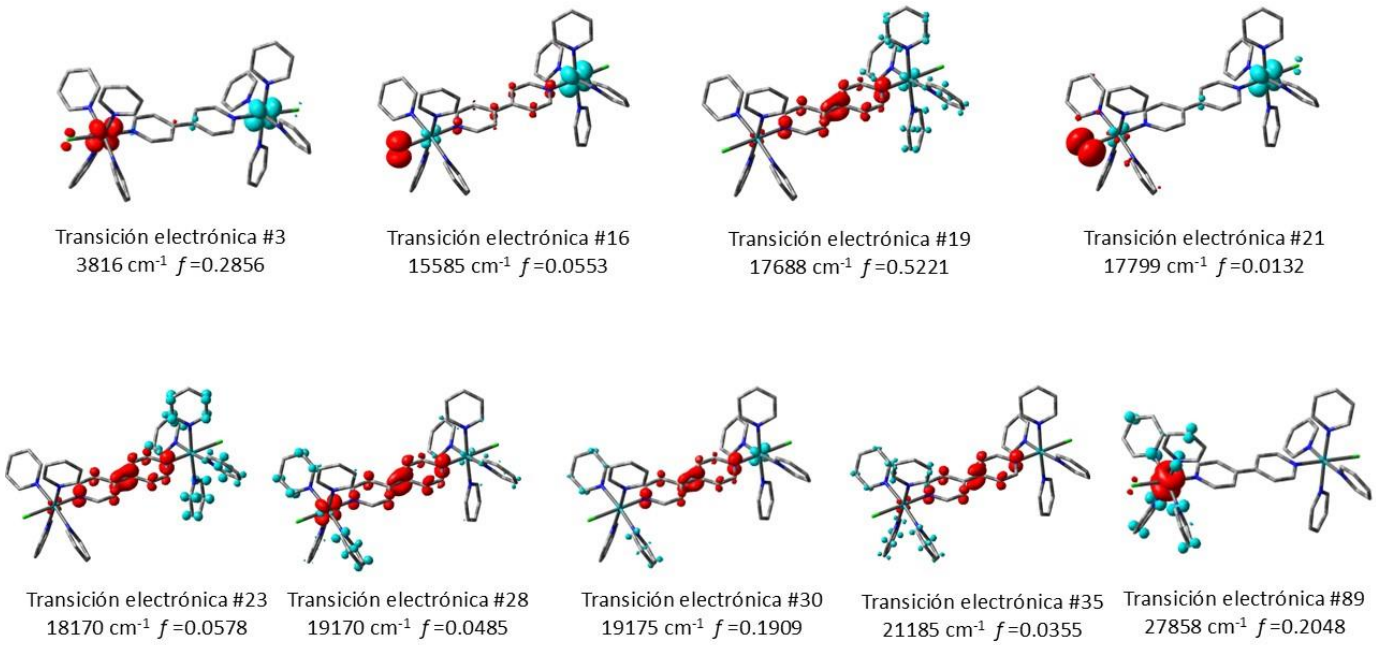


Figura 3.40. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía del complejo **Ru_{py}(4,4′b)Ru_{py}^{2+}**. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

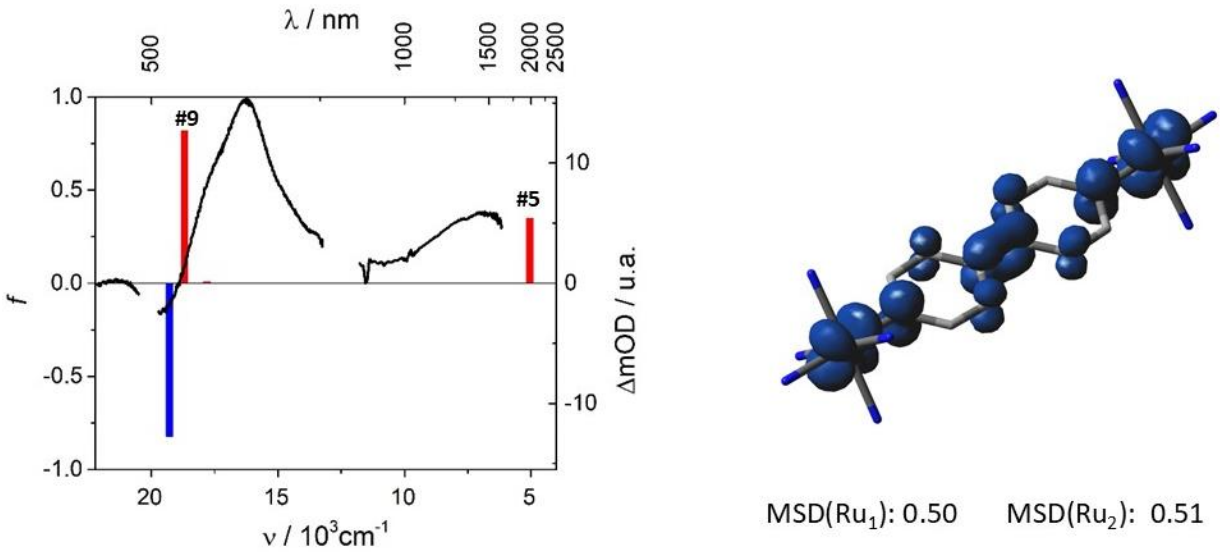


Figura 3.41. Espectro diferencia experimental del estado ^{3}MLCTz de **Ru$_A$(4,4'b)Ru$_A$$^{4+}$** (línea negra) en solución 0.1M de TFA en diclorometano y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para el estado fundamental (en azul) y el triplete de menor energía (en rojo) en agua (iqz.). Mapa de densidad de Spin para el triplete de menor energía de **Ru$_A$(4,4'b)Ru$_A$$^{4+}$** y densidades de Spin de Mulliken (der.)

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza de Oscilador**	**Asignación**
5	5176	1932	0.3495	PI-IVCT
9	18819	531	0.8156	LC π*(4,4'-bpy) → π*(4,4'-bpy)

Tabla 3.13. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía del complejo **Ru$_A$(4,4'b)Ru$_A$$^{4+}$** en agua.

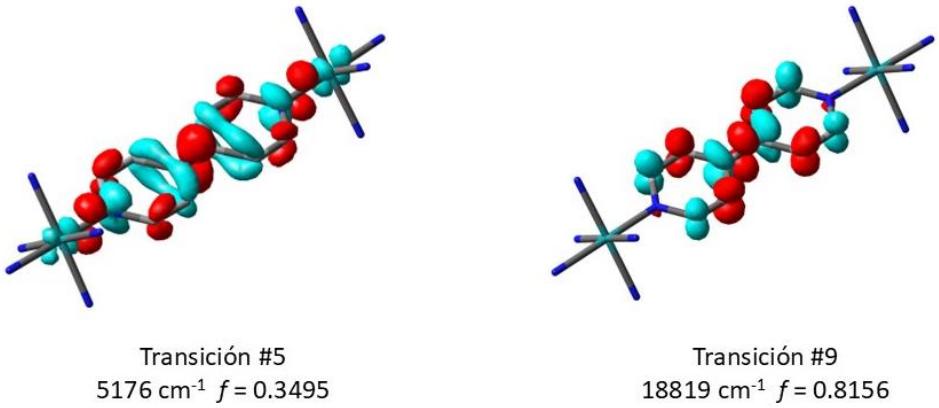


Figura 3.42. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía del complejo $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A}^{4+}$ Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

Complejo	Carga	Spin	Ángulo de torsión 4,4′-bpy	Distancia Ru-Ru / A°
Ru_{py}(4,4′b)	+1	Singulete	29°	-
	0	Doblete	0.3°	-
Ru_{py}(4,4′bH)	+2	Singulete	27.1°	-
	+2	Triplete	3.2°	-
	+1	Doblete	27 °	-
Ru_{py}(4,4′b)Ru_{py}	+2	Singulete	22°	11.49329
	+3	Doblete	20°	11.46912
	+2	Triplete	1.2°	11.47277
	+1	Doblete	1°	11.58097
Ru_A(4,4′b)Ru_A	+4	Singulete	22.5°	11.39058
	+5	Doblete	19.5°	11.35058
	+4	Triplete	0.3°	11.36994
	+3	Doblete	19.1 °	11.35058

Tabla 3.14. Parámetros estructurales relevantes en las estructuras optimizadas de los complejos de la serie.

3.3 Discusión

Los sistemas de valencia mixta de estado fundamental y excitado de los dímeros **Ru_{py}(4,4′b)$Ru_{py}^{3+/2+}$** y **Ru_A(4,4′b)$Ru_A^{5+/4+}$** tienen propiedades marcadamente diferentes. En cuanto a las especies GS-MV, sólo para **Ru_A(4,4′b)Ru_A^{5+}** se ha detectado una banda GS-IVCT, con máximo en 10750 cm^{-1}.[100] La energía de esta banda depende de la identidad del solvente, lo cual evidencia que hay localización electrónica en la escala de tiempo de reorganización del solvente, consistente con un comportamiento de Clase II. Por su parte, la oxidación simultánea de los dos centros metálicos en el dímero tetrapiridínico impidió la detección de la especie **Ru_{py}(4,4′b)Ru_{py}^{3+}** tanto

química como electroquímicamente, ubicándolo dentro de la Clase I. Las distancias Ru-Ru determinadas a través de las optimizaciones de DFT son similares (tabla 3.14), ya que poseen el mismo puente, por lo que la diferencia en el grado de acoplamiento debe ser interpretada en términos de un mecanismo de superintercambio mediado por el puente, y no por acoplamiento directo a través del espacio. Así, cuando los iones rutenio son más ricos en electrones, como en $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{5+}}$, por tener ligandos amino fuertemente sigma donores, los orbitales dπ del rutenio se desestabilizan y sus energías se acercan a las de los orbitales π^* del ligando puente, favoreciendo las interacciones de superintercambio y el acoplamiento electrónico metal-metal.[24] La excitación a 20000 cm^{-1} de las formas $\{Ru^{II}Ru^{II}\}$ puebla los estados MBCT, de configuración electrónica $\{Ru^{II}(4,4'\text{-}bpy^{\bullet-})Ru^{III}\}$. El sistema PI-MV así formado de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ es un estado ^{3}MBCTxz cuyo tiempo de vida es de tan sólo 232 ps, que no muestra absorciones PI-IVCT en la región NIR; el estado análogo de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ vive 1.1 ns y presenta una banda PI-IVCT con máximo en 6850 cm^{-1}. En conjunto, estas observaciones constituyen una evidencia fuerte de que el acoplamiento electrónico metal-metal es mayor para el dímero pentaamino tanto en los estados GS-MV como en los PI-MV.

En los estados ^{3}MBCT de ambos complejos, el puente 4,4'-bipiridina está transitoriamente reducido, tal como lo indican las intensas absorciones entre 15000 y 17000 cm^{-1}. En ligandos con anillos aromáticos adyacentes, como las polipiridinas, está ampliamente documentada la prevalencia de estructuras semiquinoides en sus formas radical aniónicas. Por ejemplo, la estructura quinoide se ha observado mediante espectroscopía de resonancia de Raman para los ligandos libres 4,4'-$bpy^{\bullet-}$[101,102], $PQ^{\bullet-}$ (forma reducida en un electrón de la N-metil-4,4'-bpy) [103] y para la forma radical aniónica del bifenilo.[87] Más aún, se ha mostrado, también mediante espectroscopía de resonancia de Raman, que el enlace C-C entre anillos de la 4,4'-bpy tiene carácter de doble enlace en estado ^{3}MLCT del monómero $[Ru(NH_3)_5(4,4'\text{-}bpy)]^{2+}$.[104] Aquí, las optimizaciones de los tripletes de menor energía de ambos dímeros reproducen ese comportamiento. El ángulo diedro entre los anillos de la 4,4'-bipiridina en los tripletes de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ y $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ es similar, con valores de 1.2° y 0.3°, respectivamente. Esto

indica que la planarización del ligando puente no es suficiente para garantizar un acoplamiento electrónico significativo. Es en este punto que entra en juego el rol de los ligandos auxiliares y la mezcla entre los orbitales dπ del metal y los π^* del ligando puente discutida en el párrafo anterior. Los resultados de los cálculos DFT son consistentes con una mezcla más efectiva para $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ que para $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$, ya que la contribución de los orbitales del ligando puente al HOMO es mayor para $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ (tabla 3.8). En el mismo sentido, el cociente entre la diferencia y la suma de las MSDs, $\Delta_{DA}MSD$, es de 0.01 para el triplete de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ mientras que tiene un valor de 0.67 para $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$. Estos valores indican una distribución simétrica de la densidad de carga para $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ y marcadamente asimétrica para $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$.

Los resultados teóricos mostrando distinto grado de mezcla son consistentes no sólo con el hecho de que únicamente el complejo pentaamino presente una banda PI-IVCT, sino también con los tiempos de vida de los estados ^{3}MBCTxz de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ y ^{3}MBCTz de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$. De manera análoga a lo discutido al comparar los tiempos de vida de los estados excitados de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ y $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$ (*vide supra*), la deslocalización electrónica está relacionada con la distorsión de la estructura del estado excitado respecto a la del fundamental. La distribución simétrica de la densidad de carga en el triplete de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ tiene asociada una estructura poco distorsionada respecto a la del singulete fundamental. En consecuencia, sus superficies de energía potencial están anidadas, el solapamiento de las funciones vibracionales es pequeño y decaimiento es lento.[105] Contrario es el caso del estado PI-MV de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$, para el que la distribución asimétrica de la densidad de carga está asociada a una estructura distorsionada del triplete, los factores de Franck-Condon para el decaimiento son mayores y, en consecuencia, el tiempo de vida es menor.

La detección de la banda PI-IVCT para el estado ^{3}MLCTz de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ posibilita la estimación de H_{DA} en el estado excitado. El empleo de la ecuación de Mulliken-Hush (ver ecuación (28) en la Introducción) requiere que sea conocida la absortividad molar en el máximo de la banda P-IVCT del estado excitado ^{3}MLCTz. Ésta se puede determinar por comparación del

espectro de absorción de transiente del estado ^{3}MLCTz con el de $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ medido bajo las mismas condiciones.[41] Esta estrategia es válida únicamente si se conocen las eficiencias cuánticas para la población de los tripletes en cuestión, η_T. Para el estado ^{3}MLCT de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ se ha determinado que $\eta_T \approx 1$.[13] Para el estado ^{3}MLCTz de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ se espera que la eficiencia cuántica para el cruce entre estados sea unitaria y, dado que la dinámica de estados excitados determinada mediante fs-TAS no involucra ramificaciones sino simplemente un enfriamiento vibracional, también se estima que $\eta_T \approx 1$. Por lo tanto, es posible la determinación precisa del coeficiente de absortividad molar de la banda PI-IVCT. Dado que el estado fundamental del complejo $\{Ru^{II}Ru^{II}\}$ es silencioso en la región NIR, se tiene que $\Delta\varepsilon = \varepsilon$ en esta región; la banda PI-IVCT así determinada se muestra en la figura 3.43. Así, se determinó un coeficiente de absortividad molar en el máximo de la banda PI-IVCT de 3020 $M^{-1}cm^{-1}$, superior al de 880 cm^{-1} de la banda GS-IVCT.[100] Esta diferencia notable es consecuencia directa de la planarización del ligando puente, que favorece la mezcla y el solapamiento de los orbitales donor y aceptor. Debe tenerse en cuenta que la aplicación de la ecuación (28) requiere el ancho de la banda a media altura, pero la ventana de detección en las mediciones de fs-TAS no permitió registrar la banda completa. Por lo tanto, fue necesario realizar la aproximación de que la banda es simétrica, generalmente válida para sistemas de Clase II. Por otro lado, es necesario conocer la distancia donor-aceptor. Como primera aproximación, podría tomarse como la separación geométrica Ru-Ru determinada mediante DFT para el triplete de menor energía, de 11.370 Å. Sin embargo, generalmente la deslocalización de la función de onda resulta en una distancia efectiva D-A acortada respecto a la geométrica.[58,106,107] En particular, para $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{5+}}$, se ha inferido mediante mediciones de espectroscopía de efecto Stark una distancia efectiva donor-aceptor mucho más corta, de 5.1 Å.[58,108] El empleo de este valor en un modelo de cavidad elipsoidal para calcular la energía de reorganización del solvente[109] fue exitoso en los solventes ensayados, mientras que la distancia geométrica no dio resultados favorables empleando dicho modelo ni tampoco el más simple de Marcus-Hush.[92] Se concluye que la distancia determinada a partir de espectroscopía de efecto Stark es una mejor aproximación a la distancia real donor-aceptor que la geométrica para el sistema GS-MV. Así, empleando d = 5.1 Å, se obtuvo un H_{DA} de 1020 cm^{-1} en el

estado fundamental.[92] Ahora bien, en el estado PI-MV, el solapamiento entre los orbitales dπ(Ru) y π*(4,4'-bpy) se ve favorecido por la planarización del ligando puente, por lo que se espera que la distancia efectiva donor-aceptor sea incluso menor que la del estado GS-MV. Empleando d < 5.1 Å, se obtuvo que $H_{DA} > 1300$ cm^{-1} para el estado ^{3}MLCTz. Los valores de H_{DA} para el estado fundamental y excitado son acordes a sistemas de Clase II con acoplamiento importante y una distribución asimétrica de la densidad de carga; los resultados de DFT evidentemente sobreestiman el grado de deslocalización para $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$.

El incremento de por lo menos un 30% en la magnitud del acoplamiento electrónico en el estado PI-MV respecto al GS-MV es consecuencia de dos factores. Por un lado, como en los compuestos puenteados por pirazina (Capítulo 2), en el estado excitado existe un mayor número de estados virtuales cercanos en energía que contribuyen a la mezcla según un mecanismo de superintercambio. En aquellos compuestos, el incremento del acoplamiento electrónico rondaba el 10%. Cuando el puente es 4,4'-bpy hay un factor adicional, de mayor peso, que es la planarización del puente en el estado ^{3}MBCTz. Si bien el cambio en el acoplamiento electrónico entre los estados fundamental y excitado es significativo, no es drástico ya que tanto la forma GS-MV como la PI-MV pertenecen a la Clase II. Es por esto que, si bien es necesario completar la exploración del sistema PI-MV en distintos solventes, se espera un comportamiento similar al del sistema GS-MV. En contraste, el estado PI-MV del dímero relacionado $[\{Ru(bpy)_2\}_2(Lp)]^{2+}$, donde el ligando del tipo bifenilo Lp = 2,2':4',4'':2'',2'''-cuaterpiridina, mostró una influencia más determinante de la conformación del ligando puente, pasando de Clase I en el estado fundamental a Clase II en el estado excitado.[65] Allí, el escenario encontrado al explorar el estado fundamental fue similar al aquí detallado para $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$: no se logró detectar la especie GS-MV debido a que no se resolvieron las oxidaciones de ambos centros metálicos, y por consiguiente no se detectaron absorciones GS-IVCT. Por eso, H_{DA} en el estado GS-MV se asumió cercano a cero. Los experimentos de ns-TAS revelaron una banda PI-IVCT con máximo en 8340 cm^{-1} a partir de la que se calculó un $H_{DA} \sim 450$ cm^{-1}. El incremento del acoplamiento electrónico se atribuyó al cambio conformacional del ligando puente al reducirse, análogo al aquí descrito para la 4,4'bpy. Su magnitud es cercana la tercera parte de la determinada para el estado PI-MV de

Ru_A(4,4'bpy)Ru_A^{4+}. El menor acoplamiento en el estado PI-MV de $[\{Ru(bpy)_2\}_2(Lp)]^{2+}$ se debe a las características de la esfera de coordinación y se puede comprender en términos de las interacciones de superinercambio. Los ligandos bipiridina son aceptores y estabilizan los orbitales $d\pi$ de los iones Ru(II), conduciendo a una diferencia de energía respecto a la de los orbitales π^* del puente mayor que en el estado excitado **Ru_A(4,4'bpy)Ru_A^{4+}**. Por lo tanto, a pesar del cambio conformacional favorable, el acoplamiento mediado por interacciones de superintercambio es menos eficiente para el estado excitado de $[\{Ru(bpy)_2\}_2(Lp)]^{2+}$ que para el de **Ru_A(4,4'bpy)Ru_A^{4+}**.

Propiedad	**GS-IVCT**	**PI-IVCT**
ν / cm^{-1}	10750[100]	6850
ε / $M^{-1}cm^{-1}$	880[97]	2980
$\Delta\nu_{1/2}$ / cm^{-1}	5200 [97] [a]	5080 [b]
d_{DA} / Å	5.1	< 5.1
H_{DA} / cm^{-1}	1020 $\pm$ 120[92] 850 (este trabajo)	> 1300

Tabla 3.15. Propiedades de las bandas GS-IVCT y PI-IVCT de **Ru_A(4,4'b)$Ru_A^{4+/5+}$** en D_2O. [a] Estimado a partir de la mitad de la banda a menor energía. [b] Estimado a partir de la mitad de la banda a mayor energía.

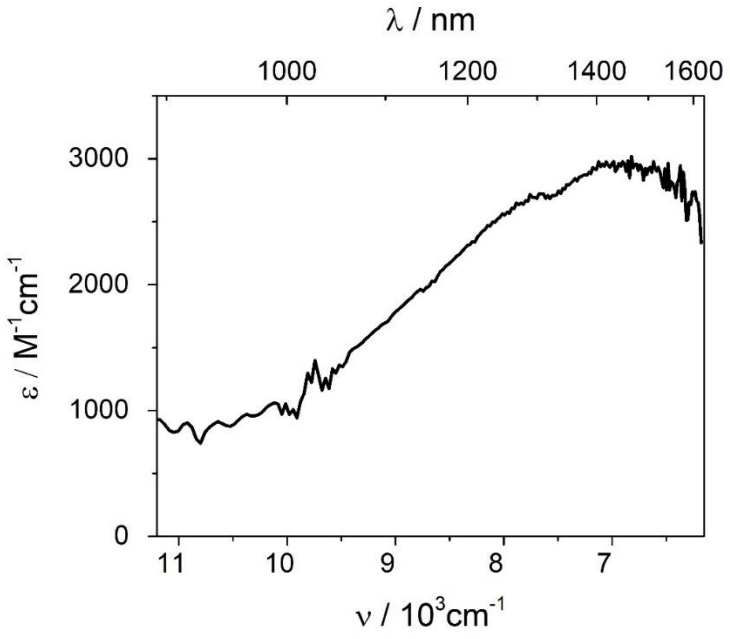


Figura 3.43. Banda de absorción PI-IVCT del estado ^{3}MBCTz de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A}^{4+}$ en agua.

3.4 Conclusiones

Se han estudiado las formas GS- y PI-MV de dos dímeros puenteados por 4,4'-bpy, $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}}^{3+/2+}$ y $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A}^{5+/4+}$. La reducción fotoinducida del ligando puente, en los estados MBCT, induce su planarización. Este cambio conformacional favorece la comunicación electrónica, aunque su impacto es limitado. Para $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A}^{5+/4+}$, la magnitud del acoplamiento electrónico H_{DA} se incrementa un 30% en el estado PI-MV respecto al GS-MV. Tanto los resultados experimentales como los teóricos indican que el acoplamiento y la deslocalización de la densidad de carga son significativamente mayores para los estados MV de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A}^{5+/4+}$ que de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}}^{3+/2+}$. Este resultado pone de manifiesto el rol fundamental de los ligandos auxiliares. Los grupos amino, donores sigma más fuertes que las piridinas, desestabilizan los orbitales $d\pi$(Ru), que quedan más cercanos en energía a los orbitales π^* del puente, favoreciendo las interacciones de superintercambio. La tendencia en los tiempos de vida de los estados

excitados ^{3}MBCT ha sido interpretada en términos del grado de deslocalización electrónica en dichos estados. Con una distribución de densidad de carga más pareja, la superficie de energía del estado PI-MV de $\mathbf{Ru_A(4,4'b)Ru_A^{4+}}$ está más anidada respecto a la de su estado fundamental que la de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$, lo cual resulta en un mayor tiempo de vida. Los tiempos de vida obtenidos se encuentran en la escala de los pocos nanosegundos, al límite de la compatibilidad con la química bimolecular difusional.

3.5 Apéndice

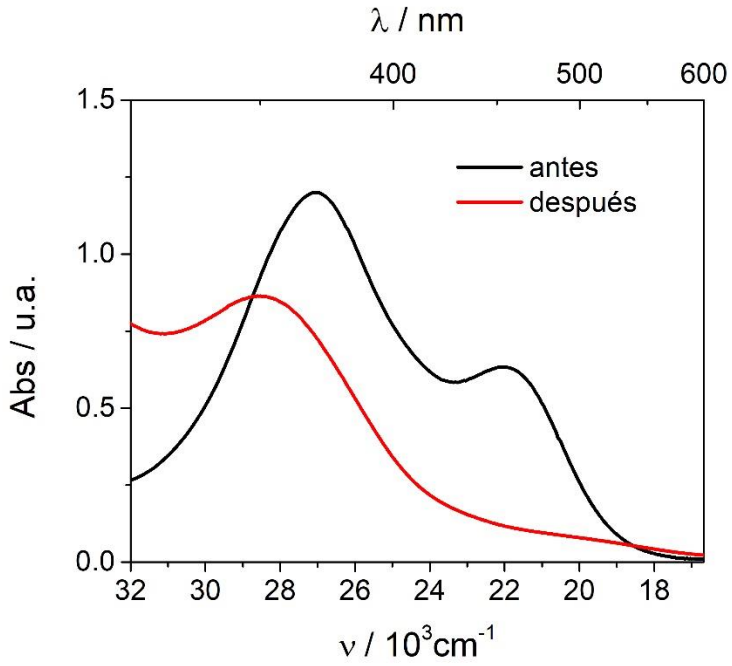


Figura 3.44. Espectros de absorción UV-vis de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)^{+}}$ en diclorometano antes y después de las mediciones de fs-TAS.

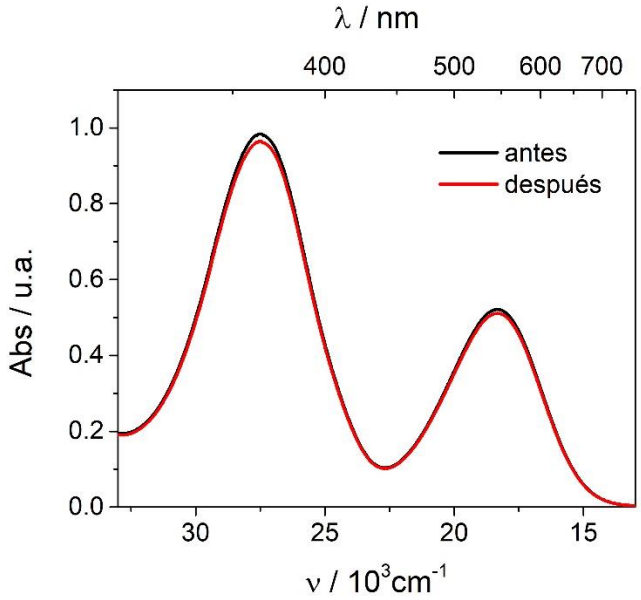


Figura 3.45. Espectros de absorción UV-vis de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'bH)^{2+}}$ en diclorometano antes y después de las mediciones de fs-TAS.

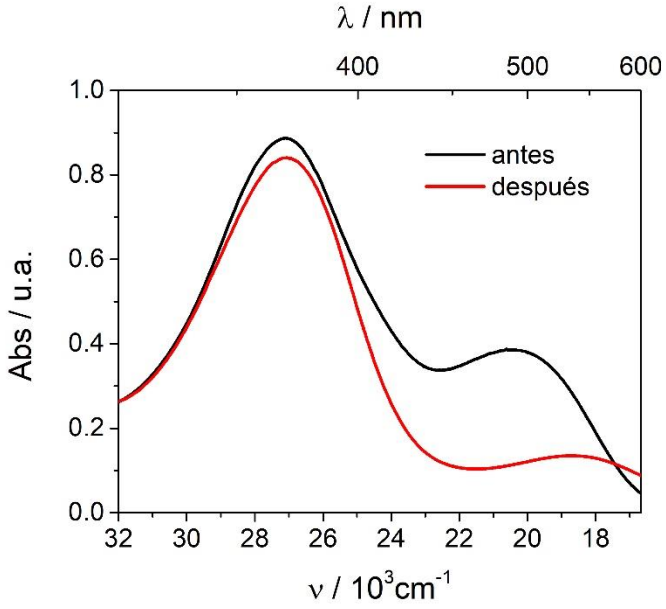


Figura 3.46. Espectros de absorción UV-vis de $\mathbf{Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}}$ en diclorometano antes y después de las mediciones de fs-TAS.

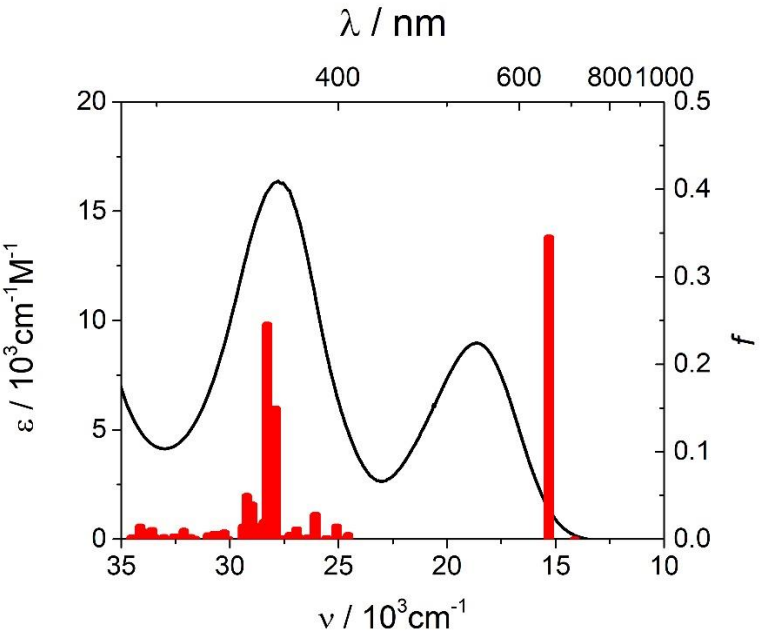


Figura 3.47. Espectro electrónico experimental del **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** (línea negra) en solución 0.1M de TFA en diclorometano y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para el estado fundamental (singulete) del complejo **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** en diclorometano.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza de Oscilador	Asignación
11	17490	572	0.0227	LMCT $p_z(Cl) \rightarrow d\pi(Ru)$
15	18608	537	0.3256	LL' $\pi^*(4,4'\text{-bpyH}) \rightarrow \pi^*(py)$
19	20499	488	0.0308	
31	26799	378	0.5069	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(4,4'\text{-bpy})$

Tabla 3.16. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía del complejo **Ru_{py}(4,4'bH)$^{2+}$** en diclorometano.

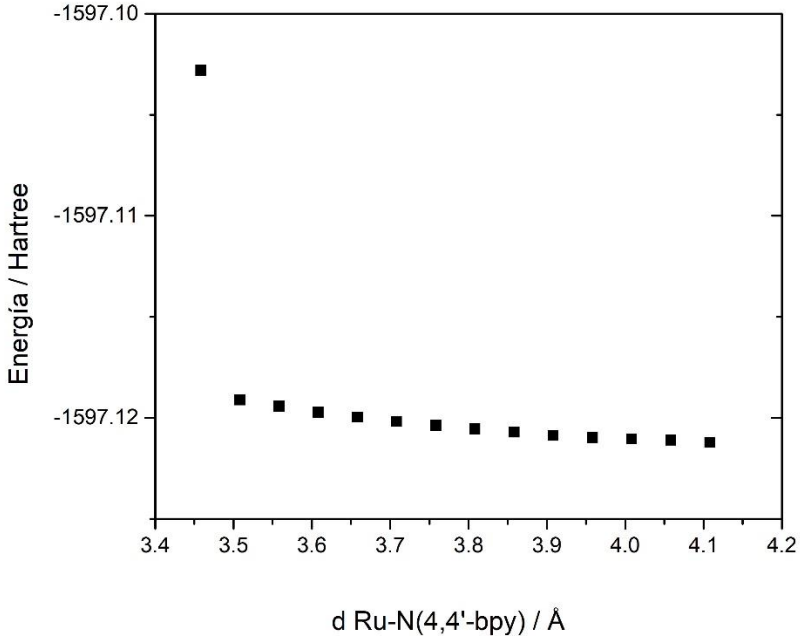


Figura 3.48. Scan de energía a lo largo de la coordenada dada por la distancia de enlace Ru-N(4,4′-bpy) para el triplete de **Ru_{py}(4,4′b)$^{+}$.**

Capítulo 4

Dos sistemas PIMV en un mismo estado

4.1 Introducción

En los Capítulos 1 y 2 se estudiaron sistemas GS-MV y PI-MV simétricos puenteados por pirazina, que promueve un acoplamiento electrónico metal-metal fuerte. En el Capítulo 3 se estudiaron dímeros puenteados por 4,4'-bipiridina, un ligando que, por ser más extenso que la pirazina, resulta en sistemas con acoplamiento débil a moderado, con influencia de la conformación plana o torsionada en que se encuentre. Así, el grado de deslocalización de la densidad de carga es mayor en los sistemas PI-MV, cuando el ligando puente se encuentra en su conformación plana por estar reducido, que en los estados GS-MV análogos con el puente torsionado. Para extender la exploración de sistemas GS- y PI-MV simétricos, en este Capítulo se propone el estudio de dímeros formados por fragmentos {$Ru(py)_4Cl$} y unidos por 1,4-dicianobenceno o 4,4'-bifenildicarbonitrilo, y de los monómeros relacionados como referencia (Figura 4.1). Notablemente, las formas reducidas de los ligandos puente son sistemas de valencia mixta orgánicos donde los nitrilos son los fragmentos redox activos susceptibles de ser reducidos.[110] Así, la excitación de las bandas MBCT produce dos sistemas PI-MV en simultáneo. Uno de ellos está dado por los centros metálicos $\{Ru^{II+\delta}\text{-}Ru^{III-\delta}\}^{\bullet+}$, y el otro por el ligando puente reducido transitoriamente $\{NC^{+\delta}\text{-}CN^{-1-\delta}\}^{\bullet-}$, que tiene dos grupos nitrilo que portan mayormente la carga. Esto permite analizar interacciones entre ambos sistemas de PI-MV coexistentes. Además, los nitrilos presentan vibraciones de estiramiento ν_{CN} alrededor de 2000 cm^{-1}, una región

limpia del IR, lo que abre la posibilidad de sensar la distribución de densidad electrónica a través de espectroelectroquímica IR o de espectroscopía IR resuelta en el tiempo (fs-TRIR), enriqueciendo el análisis.

Además, se intentó analizar la influencia de la topología del puente en el acoplamiento electrónico de estado excitado, ensayando 1,2-dicianobenceno y 1,3-dicianobenceno como puentes. Como se verá en este Capítulo, si bien los complejos monometálicos fueron preparados con éxito, no se ha logrado sintetizar los análogos bimetálicos.

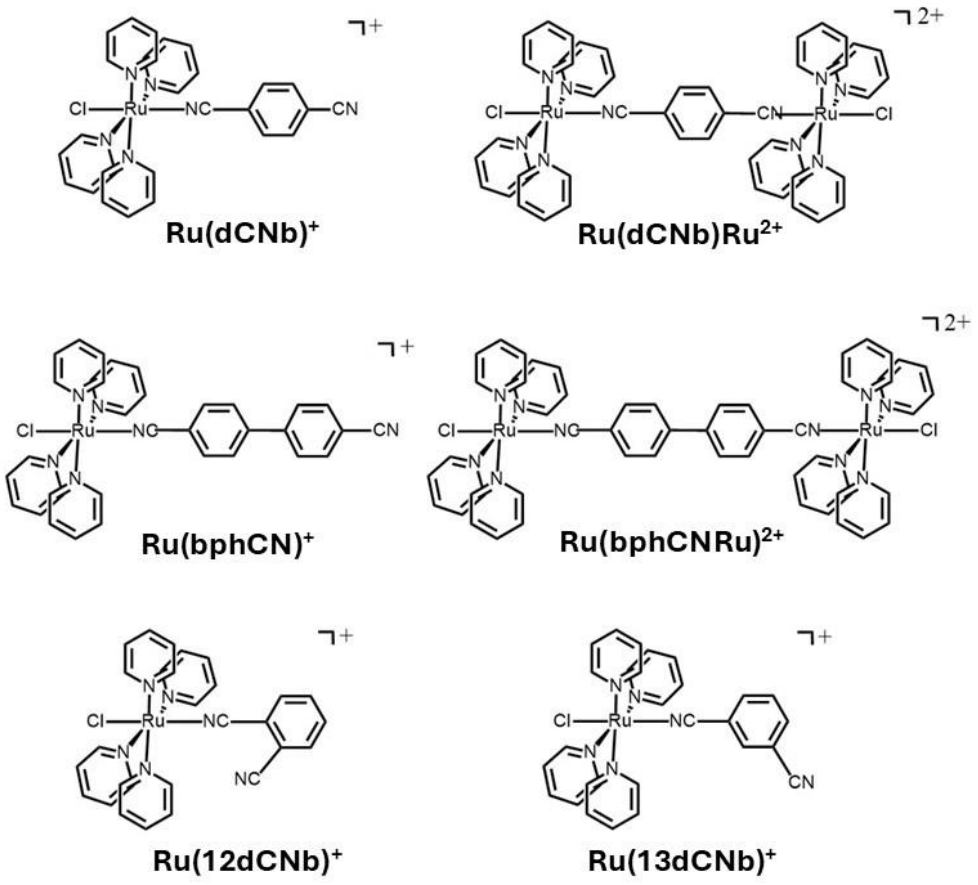


Figura 4.1. Estructuras de los compuestos estudiados en este Capítulo.

4.2 Resultados

4.2.1 Síntesis

El precursor $[Ru(py)_4Cl(NO)](PF_6)_2$ fue preparado de acuerdo a procedimientos publicados.[72] Los ligandos 1,4-dicianobenceno (**dCNb**), 1,2-dicianobenceno (**12dCNb**), 1,3-dicianobenceno (**13dCNb**) y 4,4'-bifenilodicarbonitrilo (**bphCN**) fueron adquiridos comercialmente y empleados sin llevar a cabo purificaciones adicionales.

***Trans*-[Ru(py)$_4$Cl(dCNb)](PF$_6$) [Ru(dCNb)](PF$_6$)**. Se siguió un procedimiento similar al de la síntesis reportada para $[\{Ru(py)_4Cl\}_2(\mu\text{-pz})](PF_6)_2$ con leves modificaciones. Una solución de trans-$[Ru(py)_4Cl(NO)](PF_6)_2$ (104 mg, 0.134 mmol mmol) y NaN_3 (9 mg, 0.138 mmol, 1 eq.) se disolvió en 2 ml de acetona previamente burbujeada con argón durante 15 minutos. Se dejó reaccionar durante 1 hora bajo agitación, en atmósfera de argón y cubierto de la luz. La solución cambió de color naranja a ámbar durante los primeros minutos. Transcurrida la hora , se añadió una solución desoxigenada de **dCNb** (366 mg, 2.79 mmol, 22 eqs.) en 20 ml de acetona. La mezcla resultante se tornó naranja oscuro luego de algunos minutos. Se dejó reaccionando bajo agitación, a temperatura ambiente, en atmósfera de argón y cubierto de la luz hasta el día siguiente. Luego, se redujo el volumen hasta aproximadamente 10 ml y se filtró para separar el ligando en exceso precipitado. Se volvió a reducir volumen hasta aproximadamente 3 ml y se volvió a filtrar para separar otra porción de ligando en exceso precipitado. A la solución obtenida se le agregó dietiléter y precipitó un sólido naranja. Se filtró y el sólido se lavó con dietiléter (3 x 15 ml). La purificación se llevó cabo mediante tres recristalizaciones sucesivas por difusión de dietiléter en acetona a baja temperatura. Se obtuvieron cristales planos rojos, de calidad para determinación de estructura por rayos X. Rendimiento: 64 mg (62 %). Análisis elemental: calculado para $RuC_{28}H_{24}ClN{\cdot}PF_6{\cdot}C_3H_6O$: C, 47.4%; H, 3.9 %; N, 10.7%. Hallado: C, 46,6%; H, 4.0%; N, 10.9%.^{1}H-RMN ($(CD_3)_2CO$, 500 MHz), δ (ppm): 7.44 (8 H, m), 7.95 (2H, d, J = 8 Hz), 8.01 (m, 4H), 8.22 (2 H, d, J = 8 Hz), 8.58 (8H, m).

***Trans*-[Ru(py)$_4$Cl(12dCNb)](PF$_6$)** [**Ru(12dCNb)](PF$_6$**). Se siguió un procedimiento análogo al de la síntesis de **[Ru(dCNb)](PF$_6$)**, empleando 20 equivalentes de **1,2-dCNb**. El *work-up* de la reacción es ligeramente distinto: a diferencia del **1,4-dCNb**, el **1,2-dCNb** es soluble en dietiléter, por lo que el sólido obtenido se lavó con dicho solvente hasta retirar todo el exceso de ligando. Así, se obtuvo un sólido amarillo que se recristalizó una sola vez de acetona/dietiléter, obteniendo cristales naranja rectangulares. Rendimiento: 87 mg (84%). Análisis elemental: $RuC_{28}H_{24}ClN_7 \cdot PF_6 \cdot C_3H_6O$: C, 47.4%; H, 3.9 %; N, 10.7%. Hallado: C, 46.4 %; H, 3.5 %; N, 11.5 %. RMN ($CDCl_3$, 500 MHz), δ (ppm): 7.30 (8H, m), 7.68 (1H, m), 7.76 (4H, m), 7.95 (1H, m), 8.20 (8H, m), 8.28 (1H, d, J = 8.3 Hz), 8.33 (1H, d, J = 8.3 Hz).

***Trans*-[Ru(py)$_4$Cl(13dCNb)](PF$_6$)** [**Ru(13dCNb)](PF$_6$**). Se siguió un procedimiento análogo al de la síntesis de **[Ru(dCNb)](PF$_6$)**, empleando 20 equivalentes de **1,3-dCNb**. La recristalización de acetona/dietiléter se repitió tres veces, obteniendo cristales planos amarillos. Rendimiento: 84 mg (81%). Análisis elemental: $RuC_{28}H_{24}ClN_7 \cdot PF_6 \cdot C_3H_6O$: C, 47.4%; H, 3.9 %; N, 10.7%. Hallado: C, 45.8 %; H, 4.3 %; N, 9.8 %. RMN ($(CD_3)_2CO$, 500 MHz), δ (ppm): 7.43 (8H, m), 7.85 (1H, td, J = 10 Hz, 2 Hz), 7.99 (4H, m), 8.12 (1H, dt, J = 10 Hz, 5 Hz), 8.32 (1H, dt, J = 10 Hz, 5 Hz), 8.48 (1H, td, J = 10 Hz, 2 Hz), 8.59 (8H, m).

***Trans*-[Ru(py)$_4$Cl(bphCN)](PF$_6$)** (**Ru(bphCN)$^+$**). Se siguió un procedimiento análogo al de la síntesis de **[Ru(dCNb)](PF$_6$)**, empleando 20 equivalentes de **bphCN**. Fue necesario repetir la recristalización de acetona/dietiléter cuatro veces para obtener cristales. Análisis elemental: calculado para $RuC_{34}H_{28}N_6ClPF_6$: C, 50.9%; H, 3.52 %; N, 10.5%. Hallado: C, 50.0%; H, 4.0%; N, 10.3%. ^{1}H-RMN ($(CD_3)_2CO$, 500 MHz): 7.45 (8 H, m), 7.95 (2H, d, J = 7.95 Hz), 7.97 (2H, d, J = 7.96 Hz), 7.98 (6 H, m, superposición de señales), 8.03 (2H, m), 8.14 (2H, m), 8.60 (8 H, m).

***Trans*-[{Ru(py)$_4$Cl}$_2$(μ-bphCN)](PF$_6$)** (**Ru(bphCN)Ru^{2+}**). El procedimiento seguido fue idéntico al seguido en la síntesis de **[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$**, pero empleando **[Ru(bphCN)](PF$_6$)** en lugar de **[Ru(dCNb)](PF$_6$)**. Rendimiento: 32%. Análisis elemental: calculado para $Ru_2C_{48}H_{44}Cl_2N_{10}P_2F_{12}$: C,

46.3%; H, 3.6%; N, 10.0%. Hallado: C, 46.1%; H, 3.8%; N 9.6%. ^{1}H-RMN (CD_3Cl, 500 MHz): 7.35 (16 H, m), 7.8 (16 H, m, superposición de señales), 7.40 (16 H, m).

***Trans*-[{Ru(py)$_4$Cl}$_2$(μ-dCNb)](PF$_6$)$_2$ (Ru(dCNb)Ru^{2+})**. Se siguió un procedimiento similar al de la síntesis reportada para [{Ru(py)$_4$Cl}$_2$(μ-pz)](PF$_6$)$_2$ con leves modificaciones.[72] Una solución de trans-[Ru(py)$_4$Cl(NO)](PF$_6$)$_2$ (50.3 mg, 0.065 mmol) y NaN_3 (4.4 mg, 0.068 mmol) se disolvió en 2 ml de acetona previamente burbujeada con argón durante 15 minutos. Se dejó reaccionar durante 1 hora bajo agitación, en atmósfera de argón y cubierto de la luz. Transcurrido ese tiempo, se añadió una solución desoxigenada de **Ru(dCNb)(PF$_6$)**. (49.7 mg, 0.063 mmol) en 10 ml de acetona. La mezcla resultante se llevó a reflujo bajo atmósfera de argón y cubierto de la luz durante 6 horas. Transcurrido ese tiempo, se redujo el volumen a aproximadamente la mitad y se precipitó el complejo añadiendo dietiléter. Se enfrió en la heladera un par de horas, se filtró y se lavó con dietiléter (3 x 15 ml). La purificación se llevó cabo mediante recristalización por difusión de dietiléter en acetona a baja temperatura. Los cristales precipitaron junto a un sólido amorfo que se separó cuidadosamente con una espátula pequeña, y se repitió la recristalización. Así, se aislaron cristales chatos rojos de calidad para medir por difracción de rayos X. Rendimiento: 29.2 mg, 35 % Análisis elemental: calculado para $Ru_2C_{48}H_{44}Cl_2N_{10}P_2F_{12}$: C, 43.5%; H, 3.4%; N, 10.6%. Hallado: C, 42.6%; H, 3.7%; N, 10.2%. ^{1}H-RMN ($(CD_3)_2CO$, 500 MHz), δ (ppm): 7.36 (16 H, m), 7.01 (8 H, m), 8.10 (4 H, s), 8.47 (16 H, m).

***Trans*-[{Ru(py)$_4$Cl}$_2$(μ-bphCN)](PF$_6$) (Ru(bphCN)Ru^{2+})**. El procedimiento seguido fue idéntico al seguido en la síntesis de **[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$**, pero empleando **[Ru(bphCN)](PF$_6$)** en lugar de **[Ru(dCNb)](PF$_6$)**. Rendimiento: 32%. Análisis elemental: calculado para $Ru_2C_{48}H_{44}Cl_2N_{10}P_2F_{12}$: C, 46.3%; H, 3.6%; N, 10.0%. Hallado: C, 46.1%; H, 3.8%; N 9.6%. ^{1}H-RMN (CD_3Cl, 500 MHz): 7.35 (16 H, m), 7.8 (16 H, m, superposición de señales), 7.40 (16 H, m).

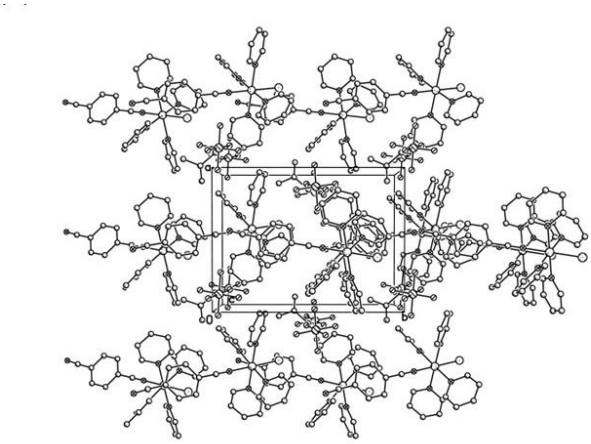
Se intentaron preparar los dímeros **Ru(12dCNb)Ru^{2+}** y **Ru(13dCNb)Ru^{2+}** siguiendo un procedimiento análogo al empleado para preparar **Ru(dCNb)Ru^{2+}**. En ambos casos, se obtuvo un sólido mezcla de al menos tres compuestos diferentes, tal como fue analizado por cromatografía de capa delgada en placa de Al_2O_3. La separación por columna no fue posible dado que, al igual que otras tetrapiridinas de rutenio tales como los análogos con pirazina estudiados en el Capítulo 2, se descomponen rápidamente durante la corrida. Se llevaron a cabo también recristalizaciones por difusión lenta empleando distintas combinaciones de solventes (acetona/dietiléter, tolueno:acetona 3:1/hexano, DMF/dietiléter, metanol:acetona 3:1/dietiléter), sin éxito. También se intentó recristalizar por evaporación a temperatura ambiente de una solución acetona-agua 1:1, que no dio resultados favorables.

4.2.2 Estado fundamental

4.2.2.1 Difracción de rayos X

Se obtuvieron monocristales de **[Ru(dCNb)](PF$_6$)**, **[Ru(bphCN)](PF$_6$)**, **[Ru(12dCNb)](PF$_6$)**, **[Ru(13dCNb)](PF$_6$)** y **[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$** mediante difusión lenta de vapor de dietiléter en soluciones de los complejos en acetona a baja temperatura. La determinación de las estructuras cristalinas fue llevada a cabo por el Dr. Frank Heinemann, FAU Erlangen) Se llevaron a cabo recristalizaciones en distintas combinaciones de solventes (acetona/dietiléter, tolueno/hexano, DMF/dietiléter, ACN/dietiléter) para obtener cristales de **[Ru(bphCN)Ru](PF$_6$)$_2$**, aunque sin éxito. **[Ru(dCNb)](PF$_6$)** (Figura 4.2) forma cristales tipo aguja color naranja, de celda unidad monoclínica con una molécula de dietiléter por celda. Los cristales obtenidos de **[Ru(12dCNb)](PF$_6$)** son color naranja intenso y rectangulares, para los que se también determinó una estructura monoclínica (Figura 4.3). **[Ru(13dCNb)](PF$_6$)** formó cristales amarillos de estructura ortorómbica $C222_1$ (Figura 4.4). Los cristales de **[Ru(bphCN)](PF$_6$)** (Figura 4.5) son amarillos y chatos, de estructura triclínica. El dímero **[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$** forma cristales marrón oscuro, tipo aguja, también de estructura triclínica. Los datos cristalográficos se listan en las Tabla

4.23 y 4.24 en el apéndice. Los cinco complejos muestran la típica disposición en forma de hélice de los fragmentos trans-{Ru(py)$_4$} que se origina en la inclinación de los anillos de piridina respecto al plano RuN$_4$ para minimizar las repulsiones.[72,111–113] La distancia Ru-N(py) promedio es de 2.086, 2.083, 2.082, 2.084 y 2.087 Å para **[Ru(dCNb)](PF$_6$)**, **[Ru(12dCNb)](PF$_6$)**, **[Ru(13dCNb)](PF$_6$)**, **[Ru(bphCN)](PF$_6$)**, y **[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$**, respectivamente. Las distancias Ru-NC son ligeramente más cortas, en torno a 1.97 Å para todos los complejos de la serie sugiriendo una considerable retrodonación dπ(Ru) → π* y un enlace Ru-N más fuerte. En todos los casos, los átomos Cl-Ru-N(dCNb/bphCN) están unidos de manera aproximadamente lineal, formando un ángulo entre 177 y 179°. Las distancias Ru-Cl, de 2.401 Å en **[Ru(dCNb)](PF$_6$)**, 2.418 Å en **[Ru(bphCN)](PF$_6$)** y 2.389 y 2.399Å en **[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)** son relativamente largas debido al carácter fuertemente σ-donor del cloruro. En **[Ru(bphCN)](PF$_6$)**, el ángulo diedro entre los anillos aromáticos del ligando **bphCN** es de 7°, menor al esperado en solución, en torno a 30° para minimizar la repulsión estérica. Tal como se discutió en el Capítulo 3, la conformación adoptada por este tipo de ligandos depende del empaquetamiento del cristal y del balance entre las repulsiones estéricas, que se minimizan con un ángulo diedro de 90°, y del acoplamiento electrónico entre los sistemas π de los anillos, que se maximiza con un ángulo de 0°. En este caso, es evidente que predomina una conformación más cercana a la planarizada pues permite las interacciones π *stacking* entre anillos adyacentes. Esto se puede observar en la Figura 4.3, donde se ve que los ligandos **bphCN** se orientan de manera paralela, con una distancia entre planos de 3.7 Å, típica para este tipo de interacciones.[114]



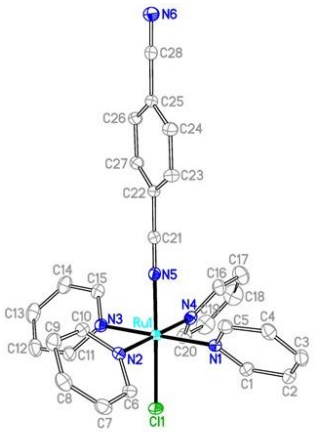


Figura 4.2. Empaquetamiento cristalino (izq.) y estructura de **[Ru(dCNb)](PF$_6$) (der.)** determinada por difracción de rayos X. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

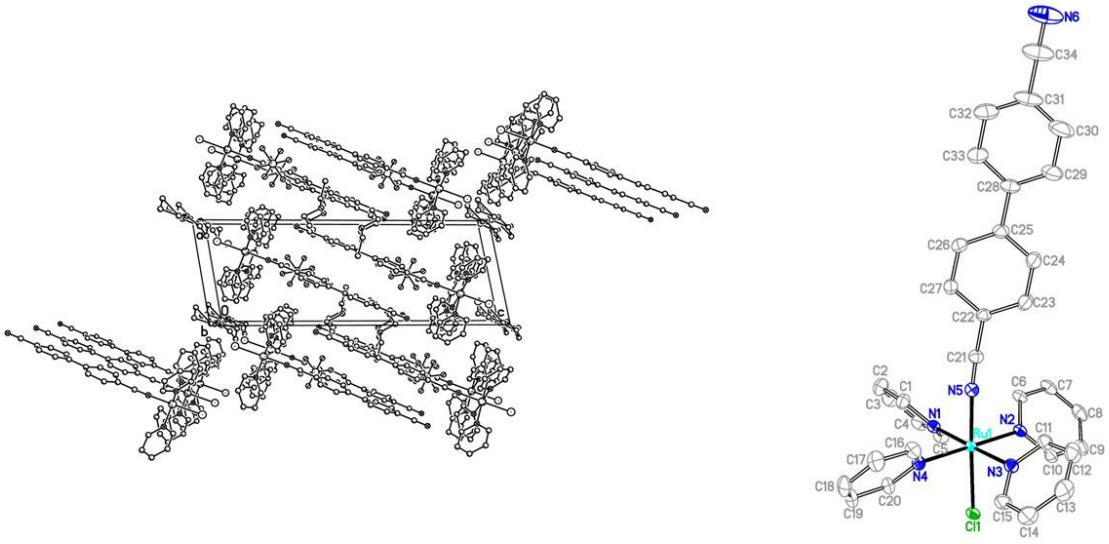


Figura 4.3. Empaquetamiento cristalino (izq.) y estructura de **[Ru(bphCN)](PF$_6$)** (der.) determinada por difracción de rayos X. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

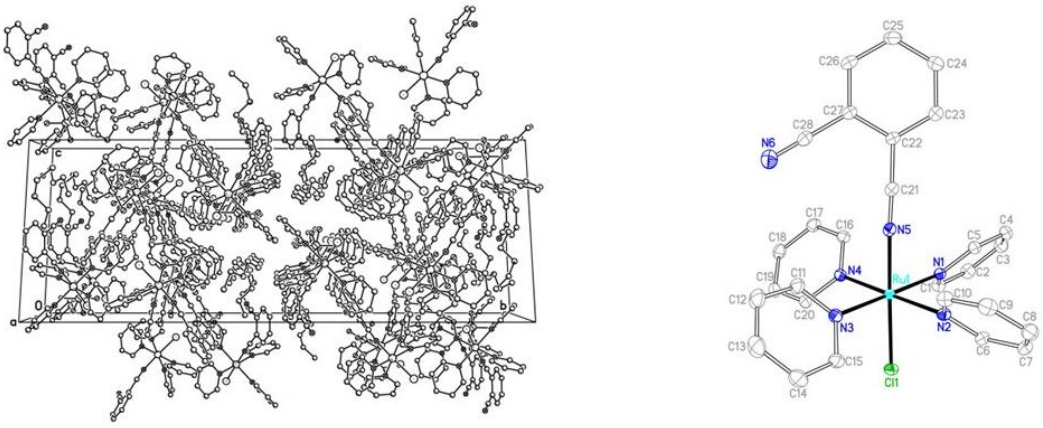


Figura 4.4. Empaquetamiento cristalino (izq.) y estructura de **[Ru(1,2-dCNb)](PF$_6$)** (der.) determinada por difracción de rayos X. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

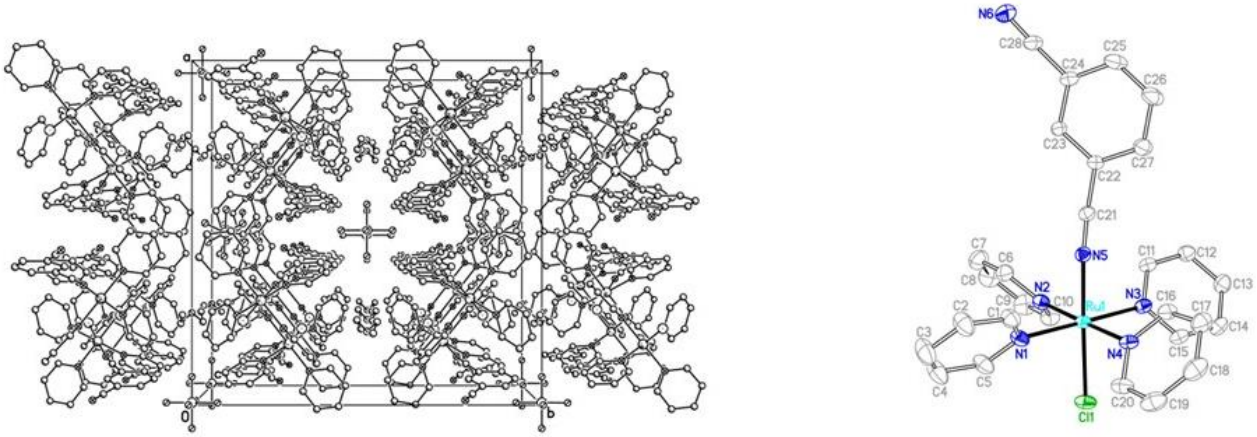


Figura 4.5. Empaquetamiento cristalino (izq.) y r estructura de **[Ru(1,3-dCNb)](PF$_6$) (der.)** determinada por difracción de rayos X. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

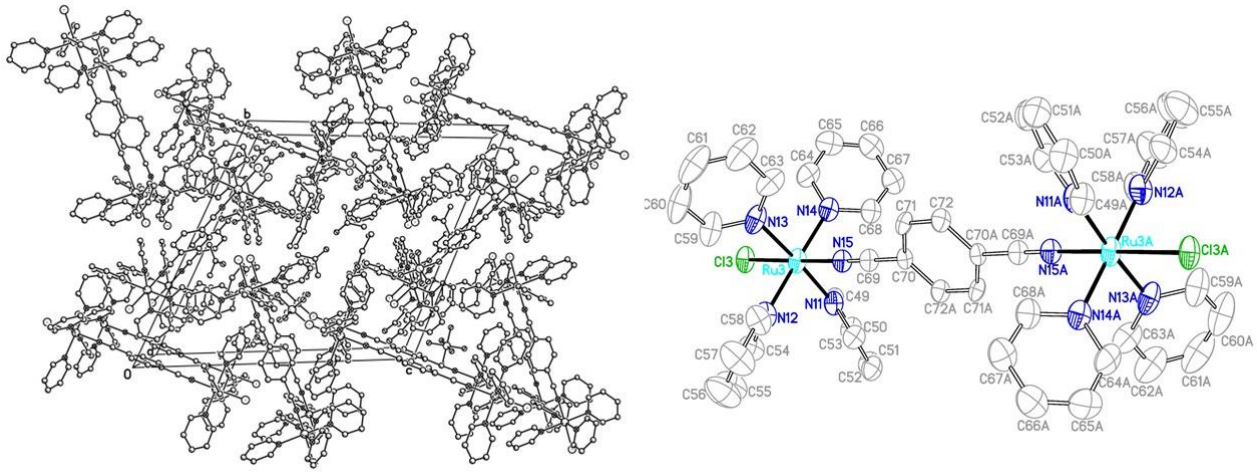


Figura 4.6. Empaquetamiento cristalino (izq.) y n estructura de **[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$** (der.) determinada por difracción de rayos X. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

4.2.2.2 Electroquímica

Se midieron voltametrías cíclicas de los complejos de la serie en DMF a temperatura ambiente. Los resultados se resumen en la Tabla 4.1 y los voltagramas se muestran en la Figura

4.7. La oxidación $Ru^{II/III}$ en los monómeros **Ru(dCNb)$^+$** y **Ru(bphCN)$^+$** ocurre a 990 y 1100 mV, respectivamente. La pequeña diferencia se origina en el levemente mayor carácter aceptor del ligando **bphCN** en comparación al **dCNb** por tener un sistema π conjugado más extendido. Las oxidaciones de los dos iones Ru en los dímeros **Ru(dCNb)Ru^{2+}** y **Ru(bphCN)Ru^{2+}** no se resuelven. Presentan una única onda oxidativa, de dos electrones, a 1080 y 950 mV, respectivamente. Esto es similar a lo observado para el dímero análogo puenteados por 4,4'-bpy en el Capítulo 3, y evidencia un acoplamiento pobre entre los iones metálicos. En todos los casos, la reducción de ligando **dCNb** o **bphCN** ocurre a potencial menos negativo en los complejos que para el ligando libre. Por lo tanto, la reducción se ve favorecida por la coordinación de uno o dos iones Ru(II), que estabiliza los orbitales en que se ubica el electrón adicional.

Compuesto	**$E_{1/2}$ vs Ag/AgCl / V**			**ΔE_L / V**	**ΔE_{M-L} / V**
	$Ru^{III/II}$	$L^{0/-}$	$L^{-/2-}$		
Ru(dCNb)$^+$	0.99	-1.37	-1.75	0.38	2.36
Ru(dCNb)Ru^{2+}	1.08 (2 e^-)	-1.17	-1.63	0.46	2.25
Ru(bphCN)$^+$	1.10	-1.37	-1.70	0.33	2.47
Ru(bphCN)Ru^{2+}	0.95 (2 e^-)	-1.46	-1.72	0.26	2.41
dCNb[110]	-	-2.00	-2.79	0.79	-
bphCN[107]	-	-2.08	-2.54	0.46	-

Tabla 4.1. Potenciales de reducción vs Ag/AgCl a temperatura ambiente en solución 0.1 M TBA(PF_6) de DMF destilada, registrados con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

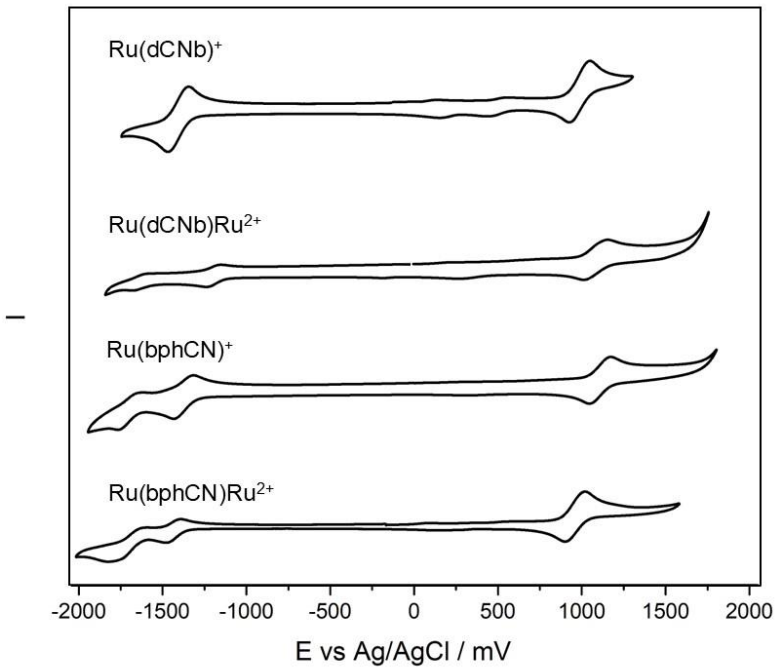


Figura 4.7. Voltametrías cíclicas de **Ru(dCNb)$^{+}$**, **Ru(dCNb)Ru^{2+}**, **Ru(bphCN)$^{+}$** y **Ru(bphCN)Ru^{2+}** en DMF.

4.2.2.3 Espectroscopía UV-visible

Los espectros de absorción UV-visible en DMF se muestran en la Figura 4.8. y sus máximos se resumen en la Tabla 4.2. En todos los casos, los espectros están dominados por dos bandas MLCT. La de mayor energía se asigna a una transición MLCT dπ(Ru) $\rightarrow\pi^*$(py), y la que se encuentra al rojo se atribuye a una transición MLCT/MBCT dπ(Ru) $\rightarrow$ π^*(dCNb/bphCN). La asignación se basa en el mayor carácter aceptor de los ligandos **dCNb** y **bphCN** frente a piridina. La banda MLCT dπ(Ru) $\rightarrow\pi^*$(py) se halla a energía ligeramente menor para los monómeros que para sus respectivos dímeros, lo cual es efecto de la estabilización de los orbitales dπ(Ru) al volverse más aceptor el ligando puente por estar unido a dos iones Ru(II). Por su parte, la banda MLCT/MBCT dπ(Ru) $\rightarrow$ π^*(dCNb/bphCN) muestra un corrimiento al rojo en los dímeros respecto a los correspondientes monómeros. Esto es consecuencia de la estabilización de los orbitales π^*(dCNb/bphCN) al coordinar un segundo ion Ru(II). Es notable que dicho corrimiento al rojo es mucho más pronunciado para **Ru(dCNb)Ru^{2+}** que para **Ru(bphCN)Ru^{2+}**. Esto se debe a

que la coordinación de un segundo ion metálico impacta más cuando los dos nitrilos están unidos al mismo anillo, y menos cuando cada nitrilo está unido a un anillo y el ángulo de torsión entre ellos dificulta la deslocalización electrónica a lo largo de todo el ligando.

Compuesto	**ν / 10^3cm^{-1} (ε / 10^{-3}M^{-1}cm^{-1})**	
	MLCT dπ(Ru) $\rightarrow\pi^*$(py)	MLCT / MBCT dπ(Ru) $\rightarrow$ π^*(dCNb/bphCN)
Ru(dCNb)$^+$	28.3 (17.4)	23.5 (10.5)
Ru(bphCN)$^+$	27.8 (15.2)	24.4 (10.3)
Ru(dCNb)Ru^{2+}	28.6 (22.2)	21.4 (15.0)
Ru(bphCN)Ru^{2+}	28.2 (20.6)	23.2 (14.1)

Tabla 4.2. Máximos de bandas de absorción UV-vis de **Ru(dCNb)$^+$**, **Ru(dCNb)Ru^{2+}**, **Ru(bphCN)$^+$** y **Ru(bphCN)Ru^{2+}** en DMF a temperatura ambiente.

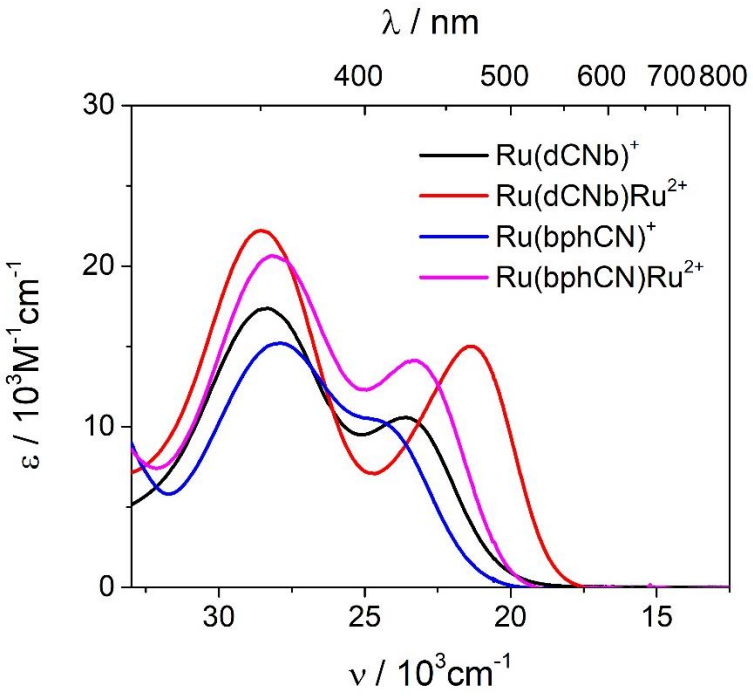


Figura 4.8. Espectros de absorción UV-vis de **Ru(dCNb)$^+$**, **Ru(dCNbRu)$^{2+}$**, **Ru(bphCN)$^+$** y **Ru(bphCN)Ru^{2+}** en DMF a temperatura ambiente.

4.2.2.4 Espectroscopía FTIR

Los espectros FT-IR en DMF de los complejos de la serie se muestran en la Figura 4.9 y los picos relevantes se listan en la Tabla 4.3. La unión de uno o dos iones Ru(II) al nitrilo desplaza su frecuencia de estiramiento ν_{CN} / cm^{-1} a menor energía, lo cual usualmente se explica en términos de la retrodonación π hacia el N.[115,116] En los monómeros, los grupos CN del ligando no son equivalentes y, en consecuencia, los espectros IR muestran dos picos entre 2200 y 2240 cm^{-1}, que se asignan a estiramientos de cada CN. La coordinación del segundo fragmento $\{Ru(py)_4Cl\}$ vuelve a ambos grupos CN indistinguibles; ambos dímeros muestran un único pico asignable al modo asimétrico del estiramiento CN, a la misma frecuencia que la señal más intensa en los monómeros. Esto permite asignar la banda ν_{CN} de mayor energía en los monómeros al CN terminal, y la más intensa y de menor energía al grupo CN coordinado.

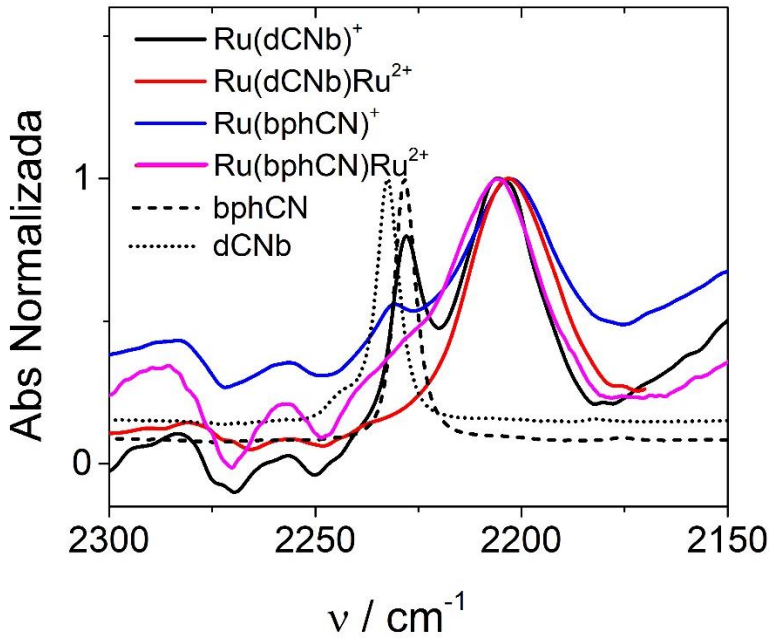


Figura 4.9. Espectros de absorción IR de los ligandos libres y complejos de la serie en DMF a temperatura ambiente. Por encima de 2250 cm^{-1} las ondulaciones corresponden a defectos de la línea de base, visibles dada la baja concentración de la muestra.

Compuesto	ν_{CN} / **cm^{-1}**	
	CN coordinado	CN libre
Ru(dCNb)$^{+}$	2205	2228
Ru(bphCN)$^{+}$	2206	2231
Ru(dCNb)Ru^{2+}	2203	-
Ru(bphCN)Ru^{2+}	2205	-
dCNb	-	2233
bphCN	-	2228

Tabla 4.3. Frecuencias de estiramiento CN de los complejos y ligandos libres en DMF.

4.2.2.5 Espectroelectroquímica UV-vis, NIR e IR

Se realizaron mediciones de espectroelectroquímica de todos los complejos y ligandos libres en DMF, con detección en las regiones UV-vis, NIR e IR. Los resultados obtenidos en la región UV-vis-NIR se muestran en las Figuras 4.10 - 4.14

La reducción de los ligandos **dCNb** y **bphCN** libres produce sus formas de valencia mixta, donde la carga está mayormente localizada sobre los grupos CN mientras que el anillo benceno o bifenilo actúa como puente. Los espectros de **dCNb$^{-\bullet}$** y **bphCN$^{-\bullet}$** muestran nuevas bandas de absorción en la región visible en donde las de menor energía se atribuyen a transiciones GS-IVCT (Figura 4.10). Con máximo en 23200 cm^{-1} para **dCNb$^{-\bullet}$**, esta banda se desplaza a menor energía al aumentar la longitud del puente, apareciendo en 13200 cm^{-1} para **bphCN$^{-\bullet}$**. Conforme aumenta la longitud del puente que une los grupos C≡N, disminuye el acoplamiento electrónico, lo cual se refleja en la energía de las bandas GS-IVCT y confirma su asignación. Además, la estructura vibracional que presentan estas bandas y la independencia de su posición respecto a la identidad del solvente indica que los sistemas son de Clase III.[110]

Estas señales GS-IVCT son heredadas por las formas reducidas de los monómeros, **Ru(dCNb)** y **Ru(bphCN)** (panel derecho en las Figuras 4.10 y 4.11), aunque desplazadas a menor energía como consecuencia de la estabilización de los orbitales π* de los ligandos al unir un ion

Ru(II) (Tabla 4.4). La reducción en un electrón de **Ru(dCNb)$^{-\bullet}$** desplaza su banda MLCT dπ(Ru) → π*(py) a menor energía. Esto se debe a la desestabilización de los orbitales dπ(Ru) ocasionada por la presencia del electrón adicional sobre el ligando 1,4-dicianobenceno. De esta forma, las bandas MLCT dπ(Ru) → π*(py) y GS-IVCT centrada en el ligando superponen para **Ru(dCNb**) , resultando en una banda ancha y asimétrica, con máximo en 24450 cm^{-1}. En el caso de **Ru(bphCN)**, también se observa el corrimiento al rojo de la banda MLCT dπ(Ru) → π*(py), con máximo en 25840 cm^{-1}. Se resuelven las bandas de absorción correspondientes a las transiciones centradas en el ligando reducido, que conservan la estructura observada para bphCN$^{-\bullet}$, con máximos en 20160 y 12720 cm^{-1}. Notablemente, la banda GS-IVCT del ligando en el complejo **Ru(bphCN)** conserva la estructura y ocurre a 12850 cm^{-1}, muy similar a la del ligando libre. Esto indica que, a pesar de tratarse ahora de un sistema asimétrico con un único ion Ru, sigue perteneciendo a la Clase III. Dado que se espera un acoplamiento menor para el sistema con bphCN$^{\bullet-}$ que en el que contiene dCNb$^{\bullet-}$ se sigue que el segundo también pertenece a Clase III. Debe considerarse que la coordinación de un único ion Ru(II) implica la pérdida de degeneración del sistema GS-MV centrado en el ligando puente. Como se ha detallado en la Introducción, en sistemas de Clase III con estados degenerados, la energía de la transición GS-IVCT corresponde a $2H_{DA}$ (ec. (29) en la Introducción). En el caso de sistemas de Clase III con estados no degenerados, se tiene $\nu_{IVCT} > 2H_{DA}$ (ec. (30) en la Introducción). Por lo tanto, como la energía de la banda es prácticamente idéntica, el acoplamiento electrónico entre los grupos C≡N de los ligandos disminuye junto a la pérdida de degeneración debido a la coordinación del ion Ru(II).

Por otro lado, la oxidación de Ru(II) a Ru(III) de los monómeros procede con el desvanecimiento de ambas bandas MLCT, confirmando su asignación como tales. Además, aparecen absorciones en torno a 35000 cm^{-1} que se asignan a transiciones LMCT. Durante la oxidación, en ambos casos se mantienen dos puntos isosbésticos, en 32690 y 19996 cm^{-1} para **Ru(dCNb)$^{+}$** y en 30959 y 19960 cm^{-1} para **Ru(bphCN)$^{+}$**. Esto indica que las oxidaciones son limpias, sin procesos secundarios.

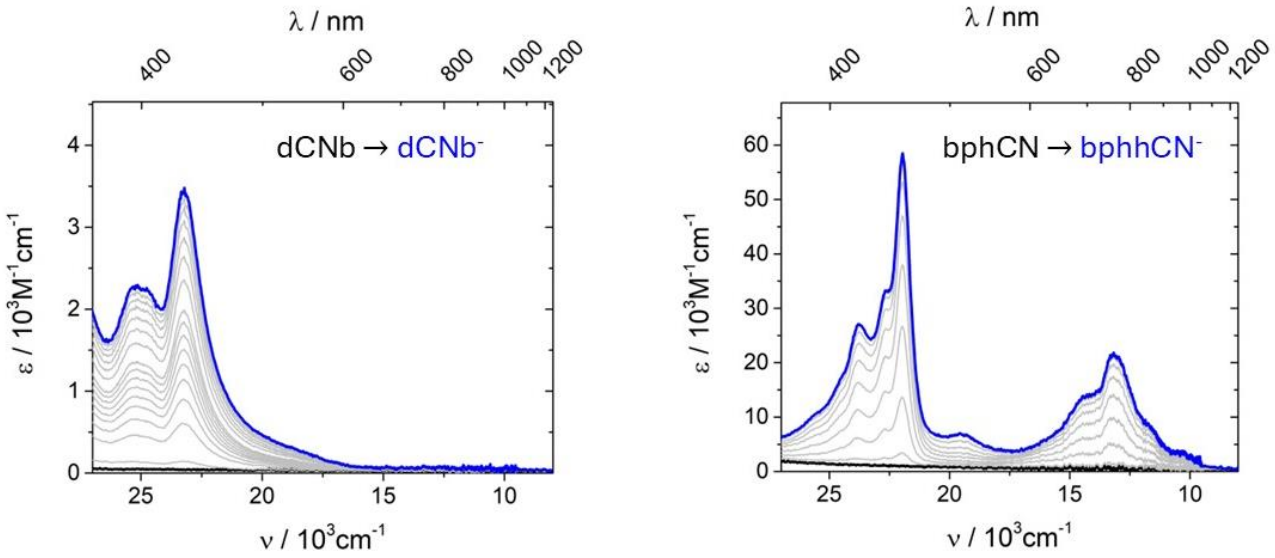


Figura 4.10. Espectroelectroquímica reductiva de 1,4-dCNb (izq.) y de bphCN (der.) en DMF a temperatura ambiente.

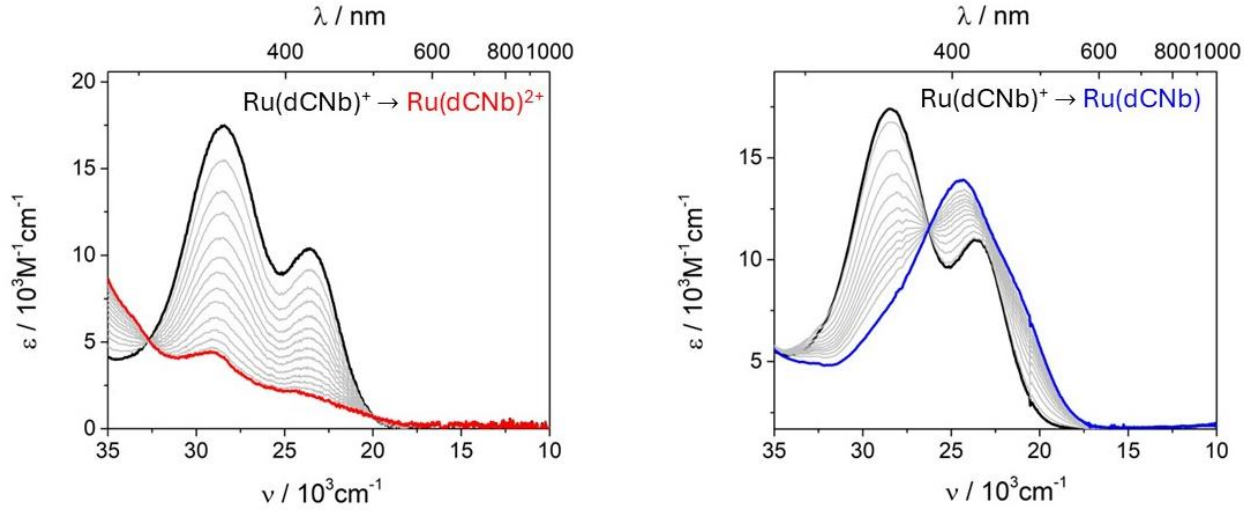


Figura 4.11. Espectroelectroquímica oxidativa (izq.) y reductiva (der.) de **Ru(dCNb)⁺** en DMF a temperatura ambiente.

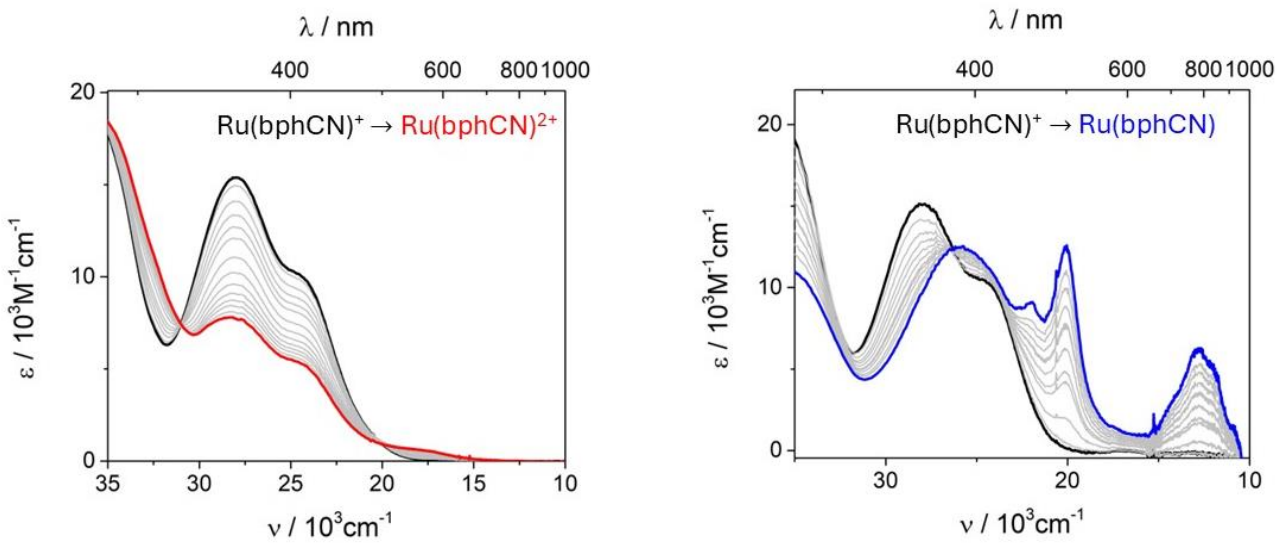


Figura 4.12. Espectroelectroquímica oxidativa (izq.) y reductiva (der.) de **Ru(bphCN)⁺** en DMF a temperatura ambiente.

Durante la oxidación de **Ru(dCNb)Ru²⁺** no se retiene el punto isosbéstico en torno a 32000 cm^{-1} que sí se observó para el monómero correspondiente (panel izquierdo de la figura 4.13). Esto debe analizarse teniendo en cuenta lo observado por electroquímica, donde se registró una única onda oxidativa por dos electrones. La aplicación del potencial oxidativo no provoca una única reacción. Por el contrario, la primera oxidación, que forma la especie GS-MV centrada en los metales **Ru(dCNb)Ru³⁺**, sucede concomitante a la segunda, que resulta en la especie **Ru(dCNb)Ru⁴⁺**. La separación entre estos dos potenciales debe ser, al menos, la dada por el factor estadístico de 32 mV. No es lo suficientemente grande como para permitir la resolución completa de los procesos mencionados bajo las condiciones de trabajo disponibles, pero se observaron evidencias de la especie intermedia oxidada por un único electrón. La inspección de la región entre 15000 y 10000 cm^{-1} (*inset* en el panel izquierdo de la figura 4.13) permite observar el aumento de la absorción hacia el rojo de esta ventana espectral, que parece ser una banda GS-IVCT con máximo < 10000 cm^{-1} (espectro naranja en la Figura 4.13). La forma de esta incipiente absorción se pierde al continuar la oxidación (espectro rojo en la Figura 4.13), lo cual es consistente con la asignación realizada. En el caso del dímero **Ru(bphCN)Ru²⁺**, la oxidación tampoco procede con

la retención de puntos isosbésticos, lo cual nuevamente es consistente con la ocurrencia de dos procesos sucesivos de oxidación y la presencia significativa de la especie intermedia oxidada por un electrón. En este caso, la inspección de la región entre 15000 y 10000 cm^{-1} no revela la aparición de ninguna absorción que pueda ser atribuible a transiciones GS-IVCT. Resulta razonable por la mayor longitud del puente, que dificulta el acoplamiento metal-metal. Las reducciones de ambos dímeros ocurren con cambios espectrales similares a los observados para los monómeros correspondientes (panel derecho en las figuras 4.13. y 4.14)

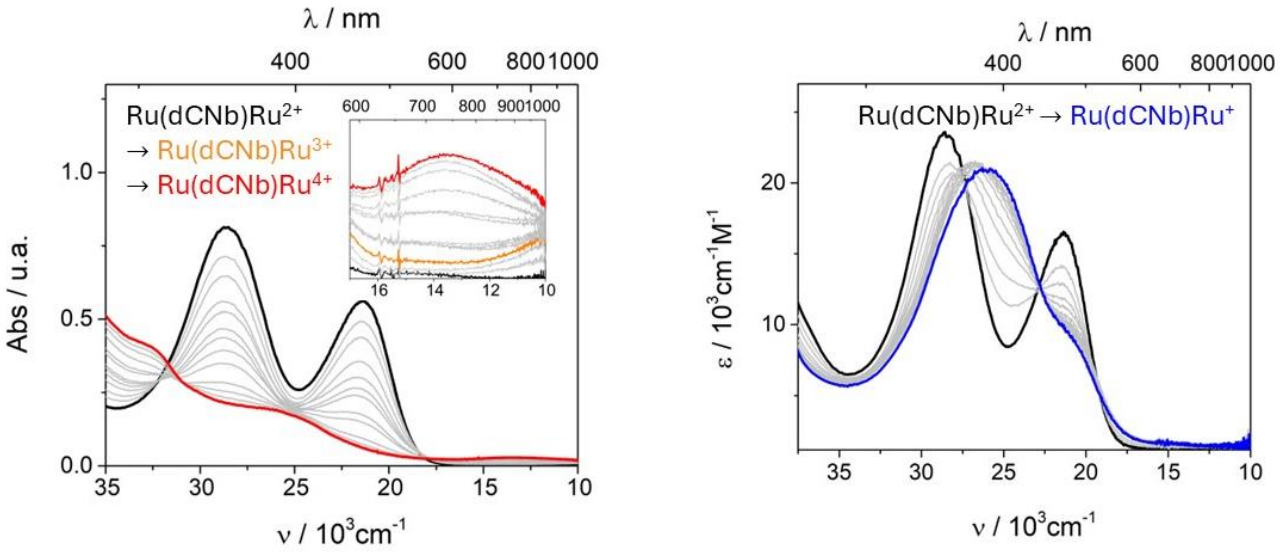


Figura 4.13. Espectroelectroquímica oxidativa (izq.) y reductiva (der.) de **Ru(dCNb)Ru²⁺** en DMF a temperatura ambiente. Para mayor detalle, se muestra ampliada, en el *inset*, la región entre 15000 y 10000 cm^{-1} para la oxidación.

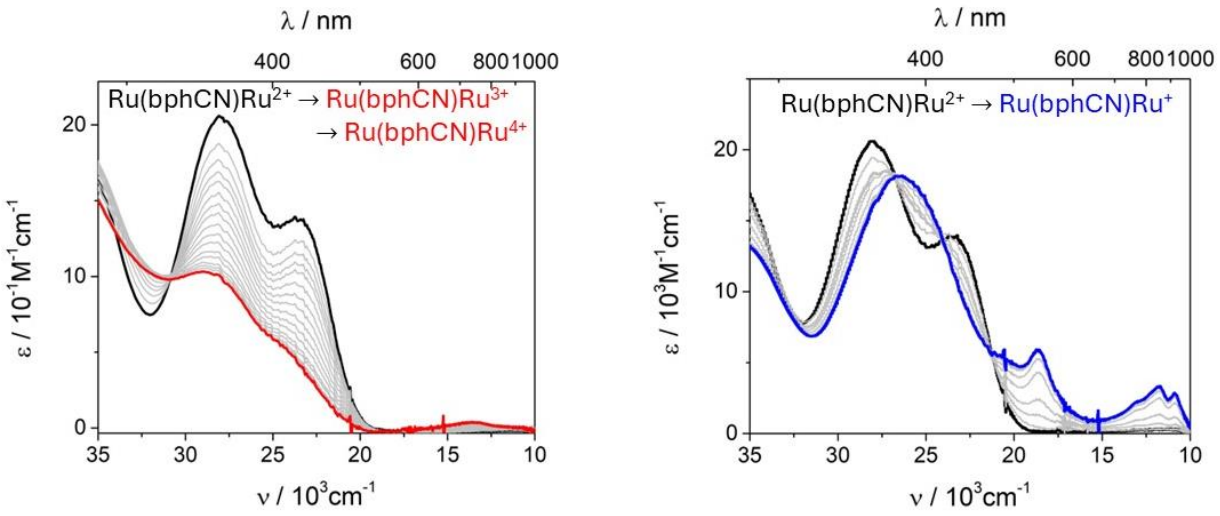


Figura 4.14. Espectroelectroquímica oxidativa (izq.) y reductiva (der.) de **Ru(bphCN)Ru²⁺** en DMF a temperatura ambiente.

Compuesto	$\nu_{GS-IVCT}$ **/ cm⁻¹ (**$\varepsilon_{GS-IVCT}$ **/ M⁻¹cm⁻¹)**
dCNb⁻•	23200 (3430)
Ru(dCNb)	21000 (9800) *
Ru(dCNb)Ru⁺	21000 (9800) *
bphCN⁻•	13200 (21300)
Ru(bphCN)	12850 (7000)
Ru(bphCN)Ru⁺	11700 (4000)

Tabla 4.4. Energía e intensidad de las bandas GS-IVCT de los sistemas $[(NC)^{-1+\delta}(CN)^{-1-\delta})]$. *Las bandas GS-IVCT se superponen con las MLCT/MBCT dπ(Ru) →π*(py).

También se midieron las especroelectroquímicas oxidativas en DMF de todos los complejos con detección en la región NIR extendida (Figura 4.15). Las especies **Ru(dCNb)²⁺**, **Ru(bphCN)²⁺** y **Ru(bphCN)Ru⁴⁺** son silenciosas en esta región. Distinto es el caso de **Ru(dCNb)Ru²⁺**, cuya oxidación está acompañada por la aparición de una banda con máximo en 10500 cm^{-1} que desaparece al continuar la aplicación del potencial oxidativo. Por lo tanto, esta

banda se asigna a una transición GS-IVCT centrada en los metales, confirmando la asignación realizada para los espectros intermedios en la región visible y evidencia la existencia de un acoplamiento metal-metal significativo. Esta banda claramente no presenta el corte abrupto del lado de menor energía, lo cual apunta a un caso de acoplamiento leve a moderado consistente con su pertenencia a la Clase II. Dado que no se determinó la constante de comproporción correspondiente a la reacción

$$Ru(dCNb)Ru^{2+} + Ru(dCNb)Ru^{4+} \rightarrow Ru(dCNb)Ru^{3+}$$

no es posible determinar el coeficiente de absortividad molar de dicha banda. La energía de esta banda es menor que la reportada para $[\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu\text{-}dCNb)]^{5+}$, a 11600 cm^{-1}, para el que se calculó un acoplamiento electrónico de 350 cm^{-1}.[115] Tal como se verificó en el Capítulo 3, los ligandos amino, al ser donores más fuertes que las piridinas, desestabilizan los orbitales $d\pi(Ru)$, volviéndolos más cercanos en energía a los del puente y promoviendo una mezcla más eficiente entre ellos. En este caso se espera un comportamiento similar, lo cual es consistente con las posiciones relativas de las bandas GS-IVCT de $[\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu\text{-}dCNb)]^{5+}$ y **Ru(dCNb)Ru^{3+}** y un acoplamiento H_{DA} en **Ru(dCNb)Ru^{3+}** inferior a 350 cm^{-1}.

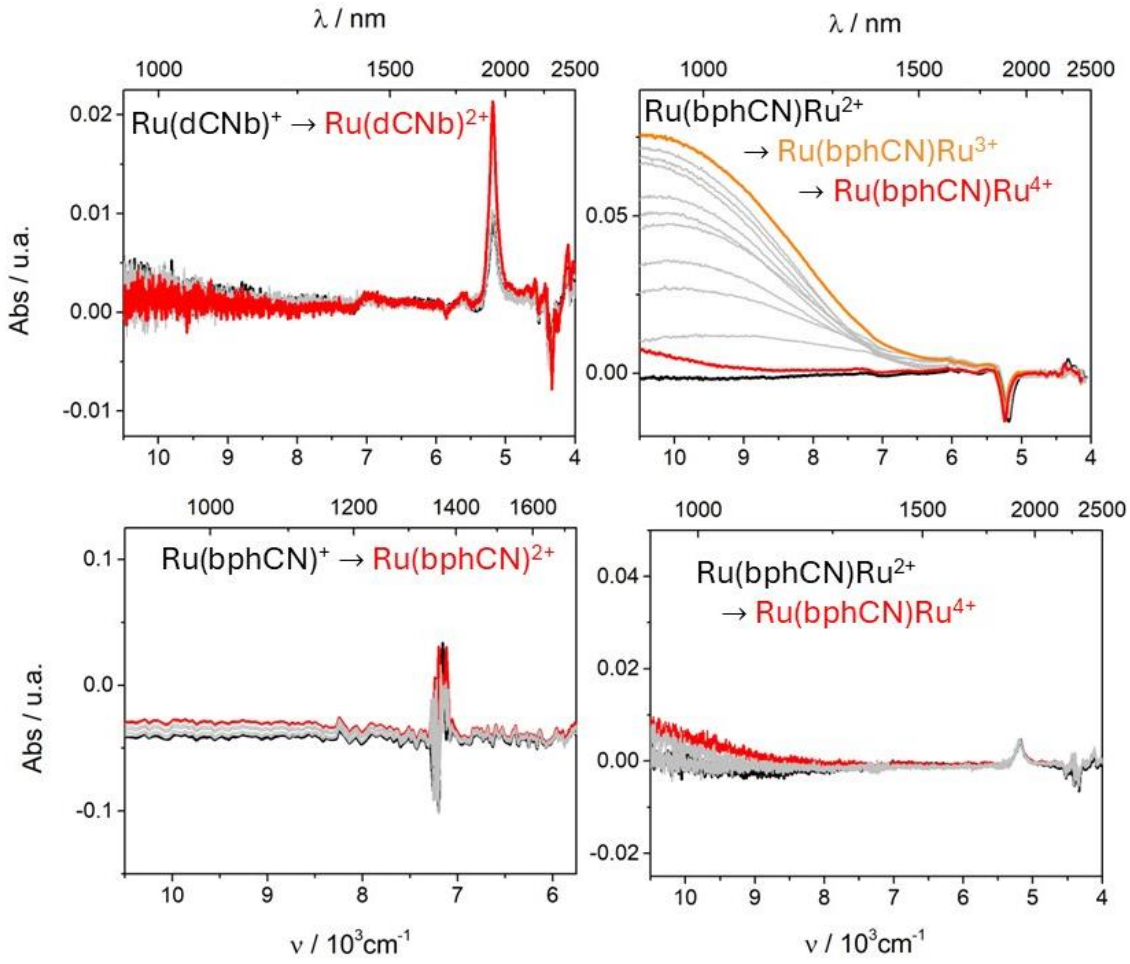


Figura 4.15. Espectroelectroquímica oxidativa con detección en la región NIR de los complejos de la serie en DMF.

Los complejos de la serie poseen un ligando con dos grupos CN, que típicamente presentan señales en la región IR, entre 2000 y 2300 cm^{-1}. Las frecuencias de los modos normales de vibración dependen del entorno químico del grupo CN, por lo que su corrimiento al oxidar o reducir provee información acerca de la distribución de la densidad de carga en los centros metálicos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el sentido en que se desplazan las señales de estiramiento ν_{CN} depende de la combinación de varios efectos. Entre ellos, se encuentran: (i) el acoplamiento vibrónico[117], que tiende a desplazar los estiramientos ν_{CN} a menores frecuencias al oxidarse el centro metálico; (ii) la retrodonación π desde el metal unido al carbono del grupo CN,

que disminuye conforme se oxida el metal y tiende a desplazar ν_{CN} a mayores frecuencias[118] ; (iii) la retrodonación π hacia el nitrógeno del grupo CN, cuando éste se halla unido a un grupo rico en electrones y contribuye al corrimiento a menores frecuencias. Más relevante, entonces, resulta el análisis del número de señales, que aporta información acerca de la equivalencia entre los grupos nitrilo, y, por lo tanto, sobre la localización o deslocalización de la carga.

En primer lugar, se midieron las espectroelectroquímicas reductivas IR de los ligandos **dCNb** y **bphCN** libres en DMF (Figura 4.16). Al reducir electroquímicamente, los espectros son dominados por la aparición de una nueva señal muy intensa a menor energía. La presencia de una única señal es consistente con su pertenencia a Clase III. El electrón adicional en un orbital π^* del ligando debilita el enlace C≡N, por lo que, en ambos ligandos, la frecuencia ν_{CN} se corre a menor energía al reducir. La magnitud de corrimiento es menor para **bphCN** que para **dCNb**. Para una serie de compuestos aromáticos de distinta longitud con un grupo CN, se ha mostrado que el corrimiento $\Delta\nu_{CN}$ disminuye al aumentar el número de anillos bencénicos.[119] Más aún, se encontró una relación lineal entre $\Delta\nu_{CN}$ y el cambio en las cargas sobre los grupos CN determinadas computacionalmente, $\Delta\nu_{carga} = (q_N + q_C)_{anion} - (q_N + q_C)_{neutro}$. Del mismo modo, aquí, el menor cambio en $\Delta\nu_{CN}$ para **bphCN** refleja un menor $\Delta\nu_{carga}$ al reducir, como consecuencia de la parcial deslocalización de la carga sobre los anillos, más eficiente para el ligando que tiene dos anillos aromáticos que para el que tiene uno sólo. En línea con este resultado, los cálculos de DFT para el ligando **bphCN** reducido indican que la estructura se planariza (*vide infra).* Además, se observan experimentalmente en el espectro IR dos pequeños hombros a mayor y menor energía, que son asignadas tentativamente como señales isotópicas. Estos resultados son consistentes con sistemas de valencia mixta de Clase III y confirman la ausencia total de barreras para la transferencia electrónica en la escala de tiempo vibracional.

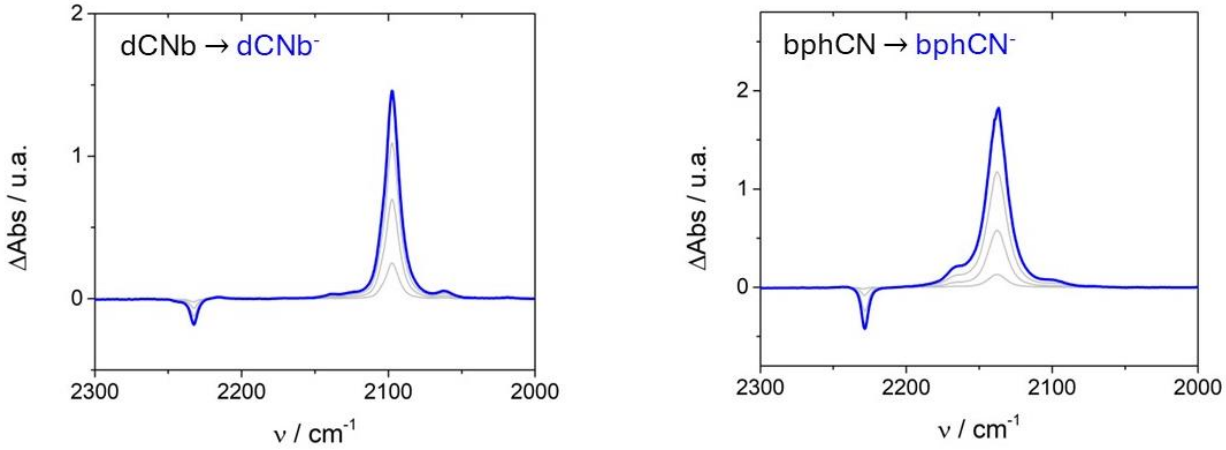


Figura 4.16. Espectros IR diferencia determinados mediante electroquímica reductiva IR de los ligandos libres **dCNb** y **bphCN** en DMF.

La reducción de los monómeros a las formas **Ru(dCNb) y Ru(bphCN)** desplaza las dos bandas ν_{CN} a menor energía (tabla 4.17) y aumenta su intensidad, del mismo modo en que fue observado para los ligandos libres. La reducción no modifica el número de señales, indicando una distribución asimétrica de la carga negativa.

Lamentablemente, el potencial necesario para oxidar los complejos también ocasiona cambios en el perfil espectral del solvente en la región de interés (Figura 4.17.), lo cual dificulta la interpretación de los espectros. Para facilitar la visualización de los cambios espectrales, en las figuras 4.18 – 4.21 se muestran los espectros diferencia obtenidos al sustraer a cada espectro el inicial, registrado antes de aplicar el potencial oxidante o reductor. Al oxidar los monómeros **Ru(dCNb)**$^+$ y **Ru(bphCN)**$^+$ en un electrón, los espectros diferencia muestran un blanqueo de las bandas de vibración ν_{CN} y la aparición de dos nuevas señales a mayor energía. La oxidación de Ru(II) a Ru(III) disminuye las interacciones de retrodonación dπ(Ru) → π*(CN), lo que fortalece el enlace C≡N y, consecuentemente, ν_{CN} se desplaza a mayor energía. El número de señales no cambia al oxidar, consistente con la presencia de dos grupos CN no equivalentes.

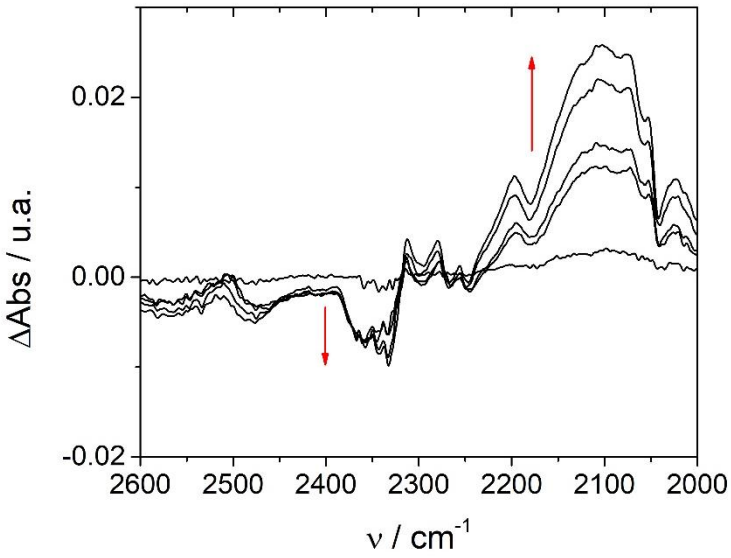


Figura 4.17. Espectroelectroquímica oxidativa del solvente en una solución TBA(PF_6) 0.1M en DMF.

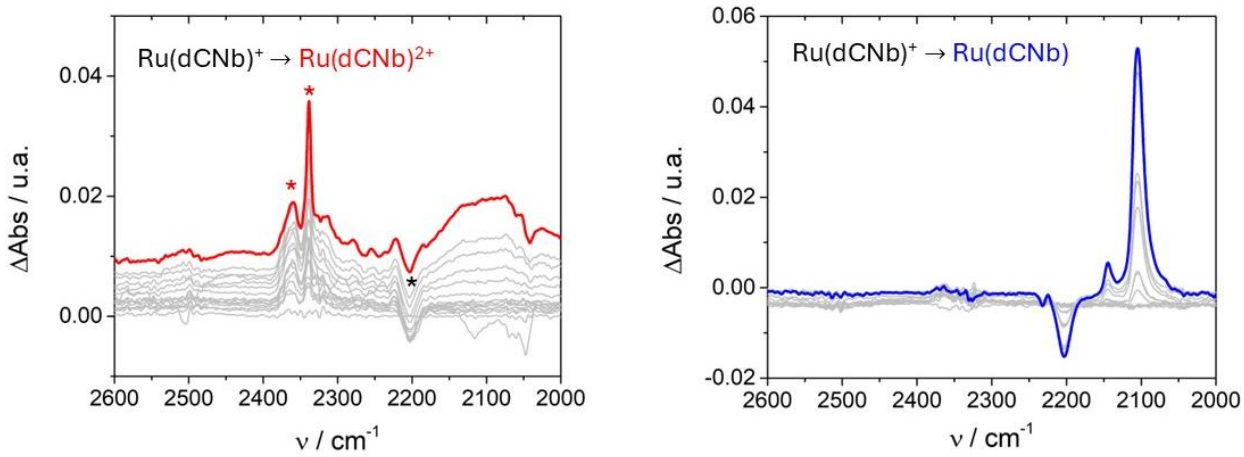


Figura 4.18. Espectros diferencia IR obtenidos mediante espectroelectroquímica oxidativa (izq.) y reductiva (der.) de **Ru(dCNb)**$^+$ en DMF. Los asteriscos rojos señalan las señales asignadas al complejo oxidado y el asterisco negro señala el blanqueo de la señal del complejo sin oxidar.

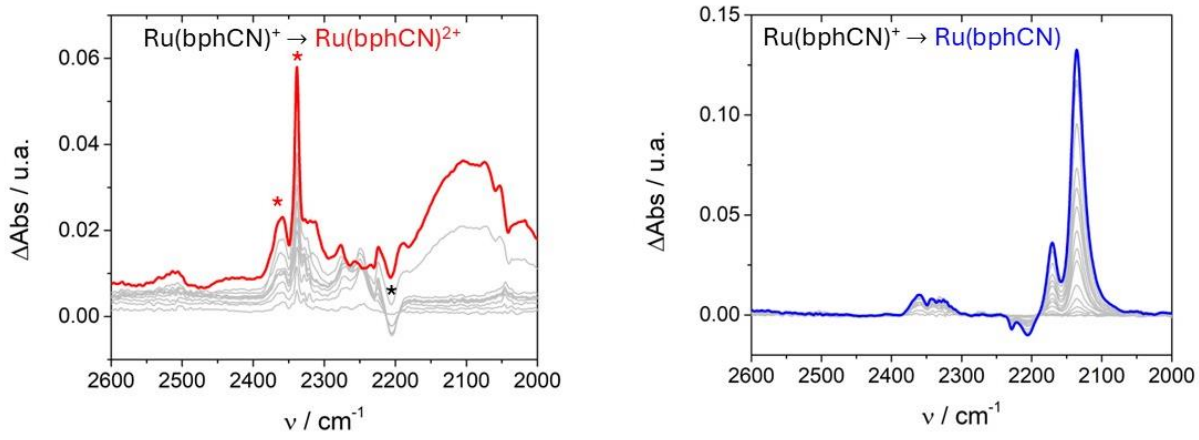


Figura 4.19. Espectros diferencia IR obtenidos mediante espectroelectroquímica oxidativa (izq.) y reductiva (der.) de **Ru(bphCN)**$^{+}$ en DMF. Los asteriscos rojos señalan las señales asignadas al complejo oxidado y el asterisco negro señala el blanqueo de la señal del complejo sin oxidar.

Por su parte, la reducción de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ y **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$ procede con el corrimiento de la banda ν_{CN} a mayor energía, tal como sucede en los ligandos libres y los monómeros (Tabla 4.17). El ligando puente reducido en estos dímeros es un sistema de valencia mixta; la detección de una única banda en esta región indica que los grupos CN son indistinguibles. Se conserva la deslocalización electrónica observada para los ligandos libres reducidos y estos sistemas también pertenecen a la Clase III según Robin y Day.

El escenario que plantea la oxidación de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ es consistente con lo observado en la región NIR durante la oxidación. Los espectros IR diferencia obtenidos al oxidar muestran, inicialmente, el blanqueo de la señal ν_{CN} a 2205 cm^{-1} junto a la aparición de dos nuevas bandas a 2360 cm^{-1} y 2338 cm^{-1} (panel izquierdo en la figura 4.20). La señal que aparece a 2315 cm^{-1} corresponde a la oxidación de impurezas presentes en la DMF ya que también se observa al aplicar el potencial oxidativo sobre una solución de TBA(PF_6) en DMF (Figura 4.17). El corrimiento de ν_{CN} a mayor energía es consistente con la oxidación de Ru(II) a Ru(III). Además, la oxidación en un electrón da lugar a la formación de la especie GS-MV centrada en los metales, de configuración {$Ru^{III-\delta}$(dCNb)$Ru^{II+\delta}$}. La distribución asimétrica de la densidad de carga en esta

especie vuelve a los grupos CN no equivalentes, por lo que esta especie tiene dos bandas ν_{CN}. Esto indica que hay localización electrónica en la escala de tiempo vibracional. Al continuar el proceso oxidativo, la banda menos intensa desaparece y sobrevive una única señal, en concordancia con la formación de la especie **Ru(dCNb)Ru^{4+}**, cuya configuración {Ru^{III}(dCNb)Ru^{III}} es simétrica (panel derecho en la figura 4.20) y contiene, consecuentemente, grupos CN equivalentes. En el caso de **Ru(bphCN)Ru^{2+}**, como en la espectroelectroquímica vis-NIR, no se resuelve la primera oxidación y, en cambio, el espectro diferencia muestra una única banda nueva, a 2246 cm^{-1} que se asigna a la banda ν_{CN} de la especie totalmente oxidada por 2 electrones **Ru(bphCN)Ru^{4+}**.

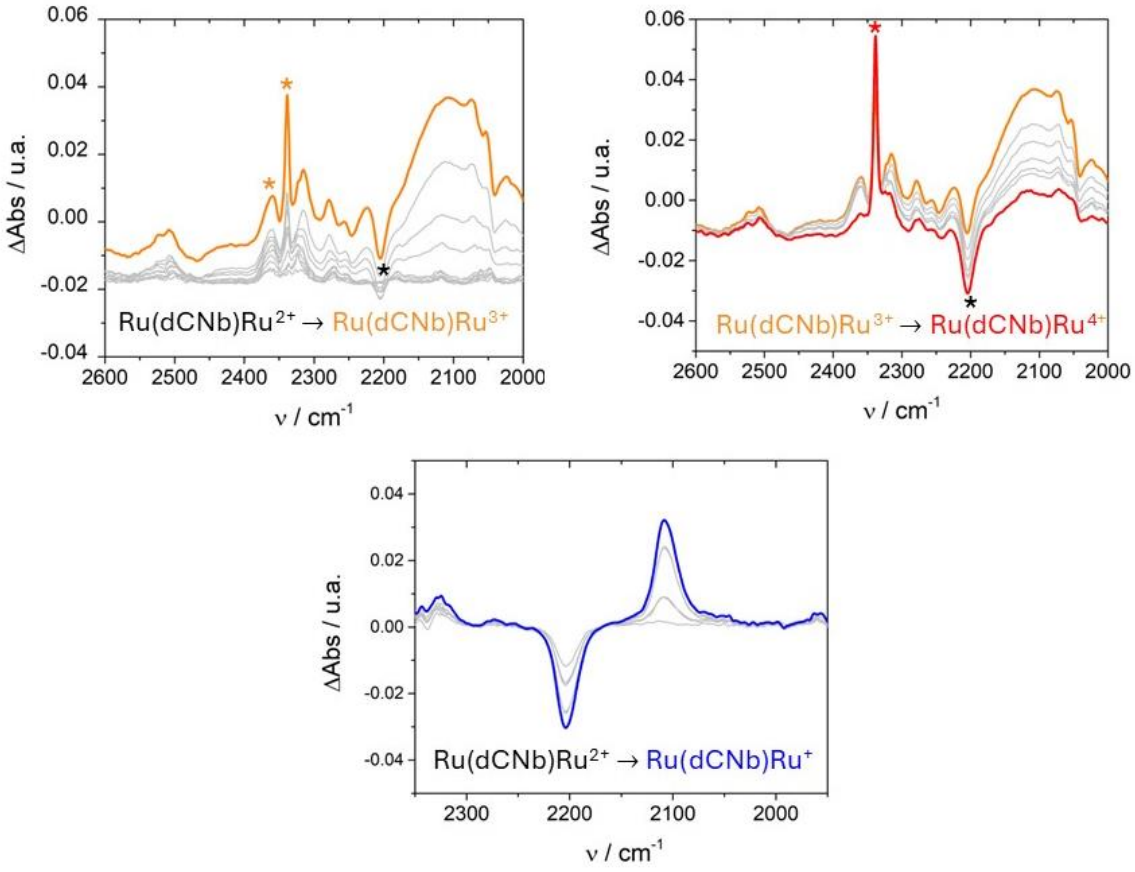


Figura 4.20. Espectros diferencia IR obtenidos mediante espectroelectroquímica oxidativa (arriba) y reductiva (abajo.) de **Ru(dCNb)Ru^{2+}** en DMF. Los asteriscos naranjas indican las señales asignadas al

complejo oxidado en un electrón, el rojo las asignadas al complejo oxidado en dos electrones y los negros al blanqueo de la señal del complejo sin oxidar.

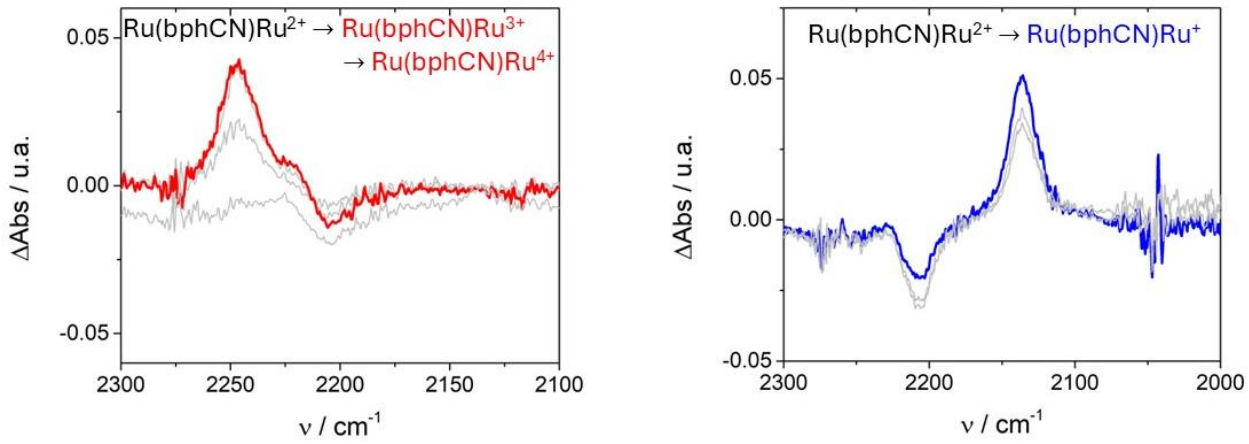


Figura 4.21. Espectros diferencia IR obtenidos mediante espectroelectroquímica oxidativa (arriba) y reductiva (abajo.) de **Ru(bphCN)Ru²⁺** en DMF.

4.2.2.5 Cálculos DFT y (TD)DFT

Se optimizaron las estructuras del estado fundamental (singulete) de **Ru(dCNb)⁺**, **Ru(bphCN)⁺** y **Ru(dCNb)Ru²⁺** en DMF usando, como punto de partida, las determinadas mediante difracción de rayos X. Para el dímero **Ru(bphCN)Ru²⁺**, del cual no se dispone estructura cristalina, la geometría inicial se construyó a partir de la del monómero correspondiente. Una vez optimizadas las estructuras, se realizaron cálculos de (TD)DFT. En todos los casos, las energías de las transiciones predichas por los cálculos muestran excelente coincidencia con los espectros electrónicos experimentales (Figuras 4.21, 4.23, 4.25 y 4.27) y confirman las asignaciones previamente realizadas. En las tablas 4.5 – 4.8 se listan las transiciones con fuerza de oscilador mayor a 0.01, y sus mapas de diferencia de densidad electrónica se muestran en las figuras 4.22, 4.24, 4.26 y 4.28.

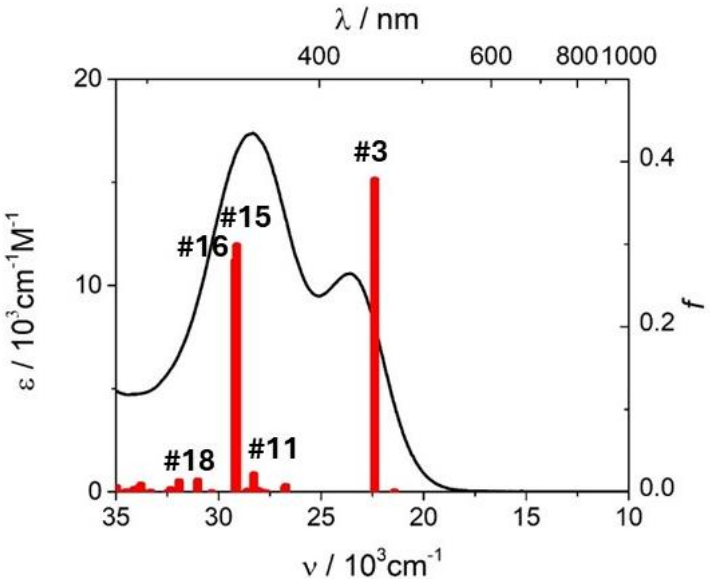


Figura 4.21. Espectro electrónico experimental de **Ru(dCNb)**$^{+}$ (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su estado fundamental (singulete).

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**Longitud de onda / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
3	22385	447	0.3785	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(dCNb)$
11	28277	354	0.0218	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$
15	29108	343	0.2988	
16	29192	342	0.2803	
18	31012	322	0.0144	MC $d\pi(Ru) \rightarrow d\pi(Ru)$

Tabla 4.5. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(dCNb)**$^{+}$.

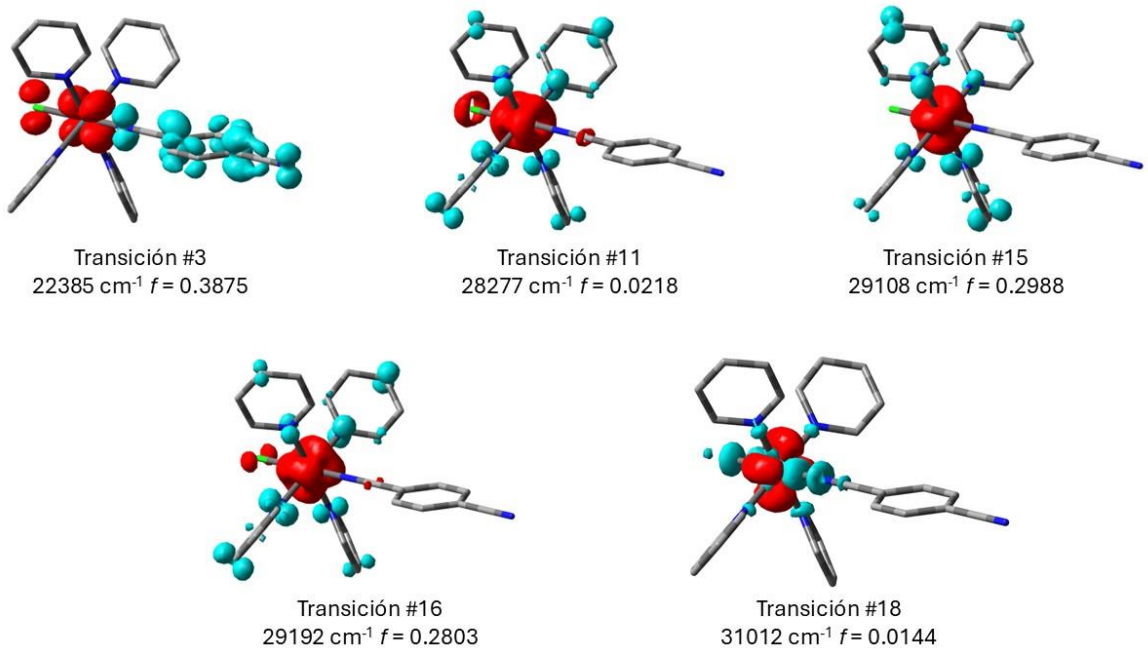


Figura 4.22. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(dCNb)**$^{+}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

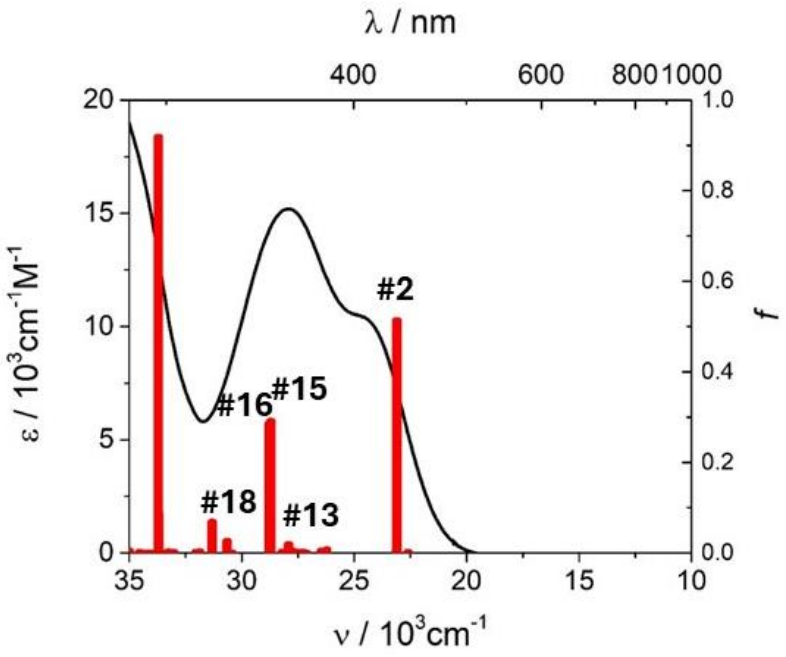


Figura 4.23. Espectro electrónico experimental de **Ru(bphCN)**$^{+}$ (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su estado fundamental (singulete).

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**Longitud de onda / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
2	23107	433	0.5142	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(bphCN)$
13	27915	358	0.0196	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$
15	28708	348	0.2919	
16	28777	347	0.2866	
18	30657	3256	0.0271	MC

Tabla 4.6. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(bphCN)**$^{+}$.

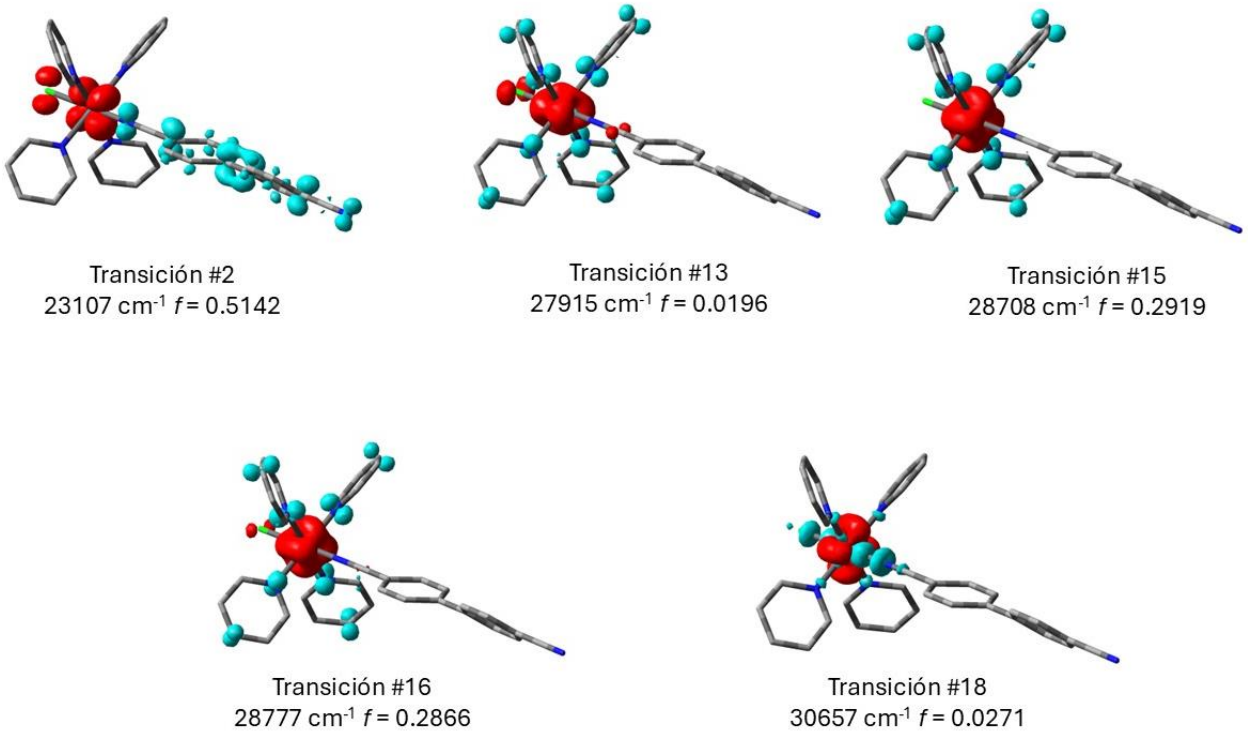


Figura 4.24. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(bphCN)**$^{+}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

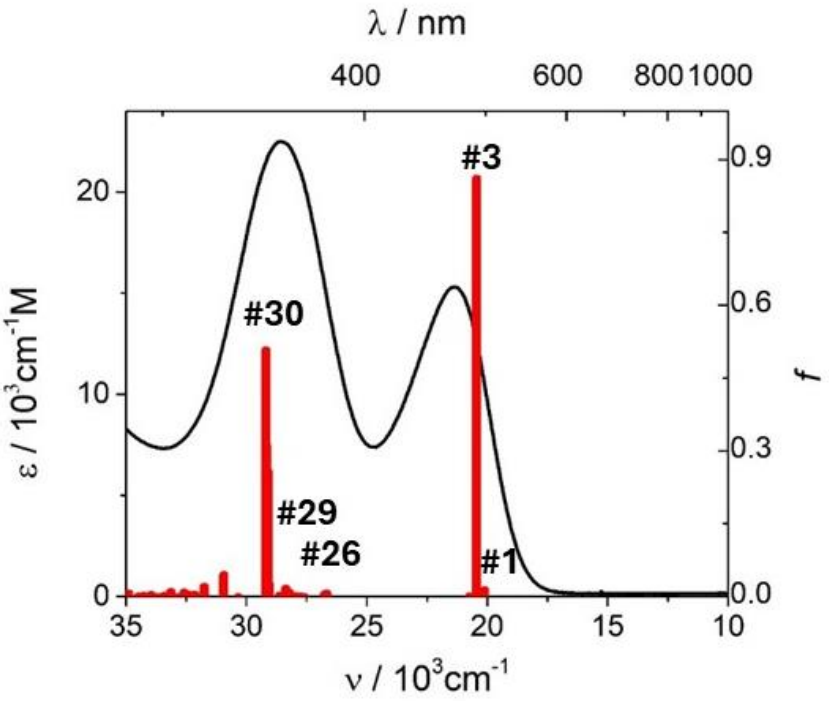


Figura 4.25. Espectro electrónico experimental de **Ru(dCNb)Ru²⁺** (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su estado fundamental (singulete).

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
1	20115	497	0.0146	MLCT
3	20444	489	0.8624	dπ(Ru) → π*(dCNb)
26	28363	352	0.0177	MLCT
29	29069	344	0.0263	dπ(Ru) → π*(py)
30	29105	343	0.2585	

Tabla 4.7. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(dCNb)Ru²⁺**.

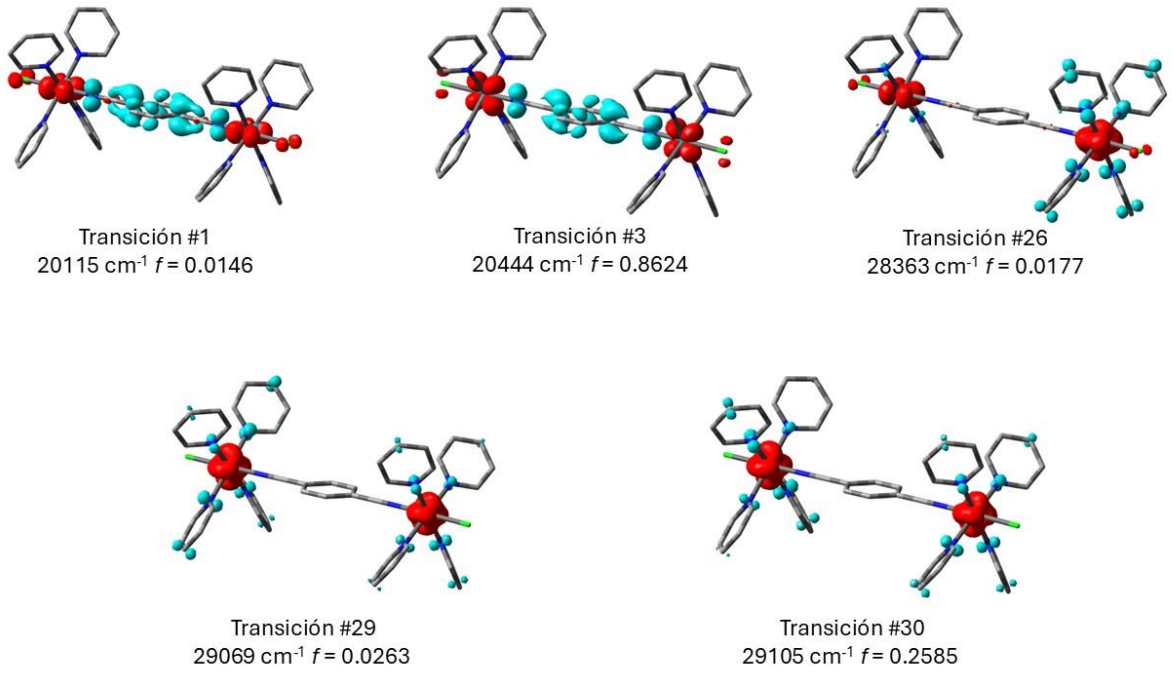


Figura 4.26. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$.

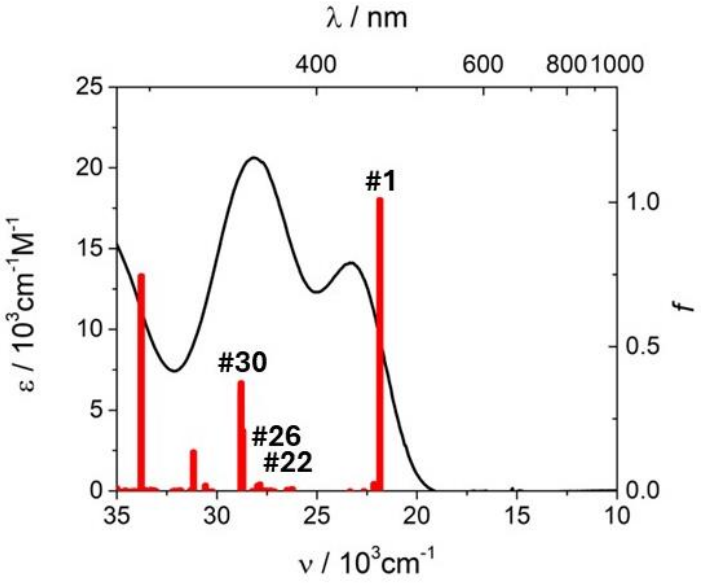


Figura 4.27. Espectro electrónico experimental de **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$ (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su estado fundamental (singulete).

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
1	21850	458	1	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(bphCN)$
22	27851	359	0.0242	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$
26	27959	359	0.0203	
29	28710	348	0.2075	

Tabla 4.8. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(bphCN)Ru²⁺**.

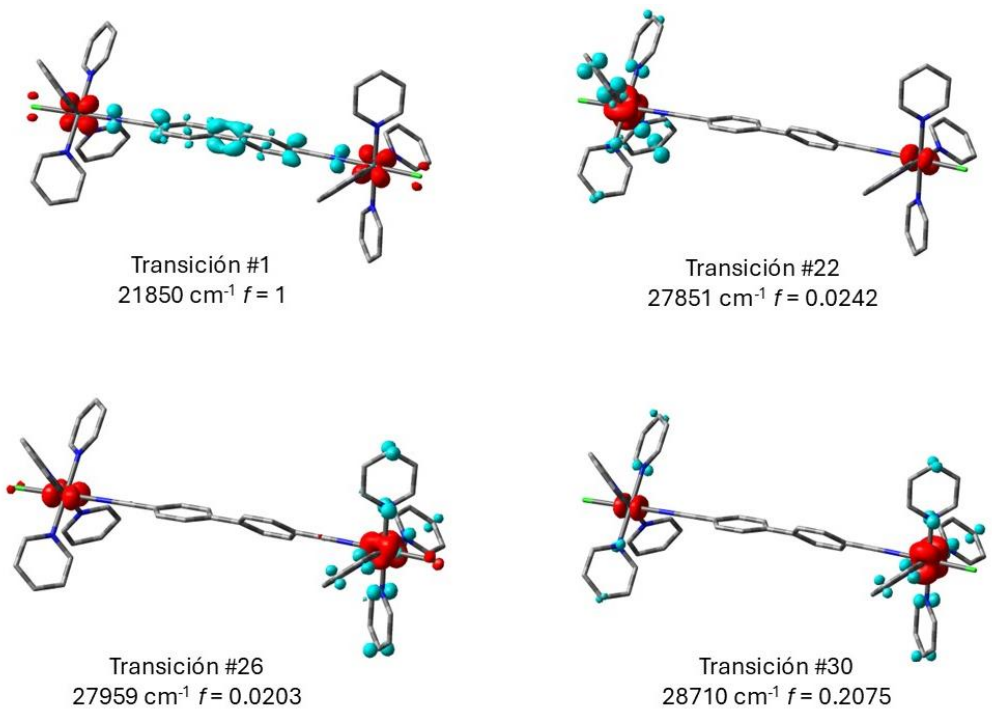


Figura 4.28. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el singulete fundamental de **Ru(bphCN)Ru²⁺**. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

Se analizaron las contribuciones fraccionarias de los distintos fragmentos de cada complejo a sus orbitales moleculares. Los diagramas de orbitales moleculares correspondientes se muestran en las Figuras 4.30 y 4.32. En los monómeros de la serie, la composición de los orbitales es similar. Los orbitales centrados en el metal de los dos monómeros muestran la misma simetría y orientación (Figura 4.31), se resalta que los orbitales H-1 y H-2, de simetría d_{xy} y d_{xz}, están alrededor de 50 meV más estabilizados respecto al HOMO para **Ru(bphCN)**$^{+}$ que para **Ru(dCNb)**$^{+}$. En los dímeros, el HOMO de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ está desestabilizado respecto a los orbitales inferiores en unos 50 meV más que el de **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$. Su composición es similar en los dímeros, con contribuciones similares de cada Ru(II). Los orbitales H-1 también tienen contribuciones parejas por parte de ambos iones, pero difieren en la orientación, siendo d_{yz} para **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$**,** que no solapa con los orbitales aromáticos del puente, y d_{xz} para **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$, que sí lo hace. Los orbitales H-2, son similares, de orientación d_{yz}. Los H-3 y H-4, de simetrías d_{x2-y2} y d_{xz} de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ y H-4 y H-5, ambos d_{x2-y2}, de **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$ están mayormente localizados sobre uno de los iones Ru.

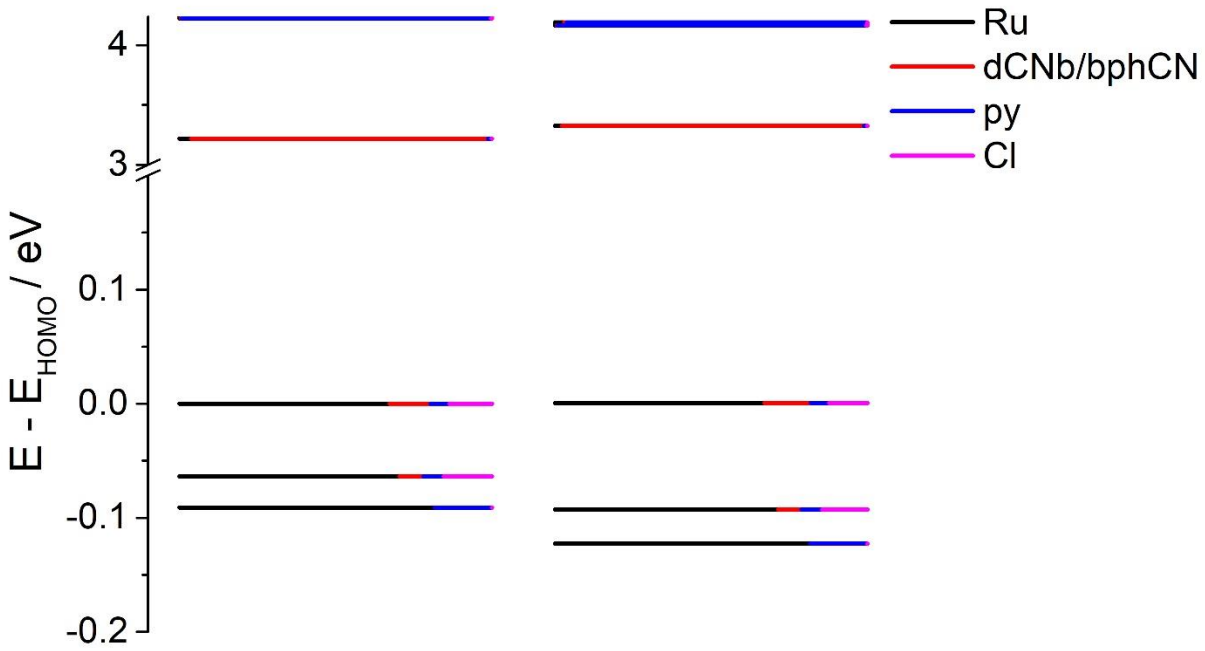


Figura 4.29. Diagrama de orbitales moleculares de **Ru(dCNb)**$^{+}$ (izq.) y **Ru(bphCN)** (der.) y sus composiciones fraccionales de sus distintos fragmentos, computados en DMF.

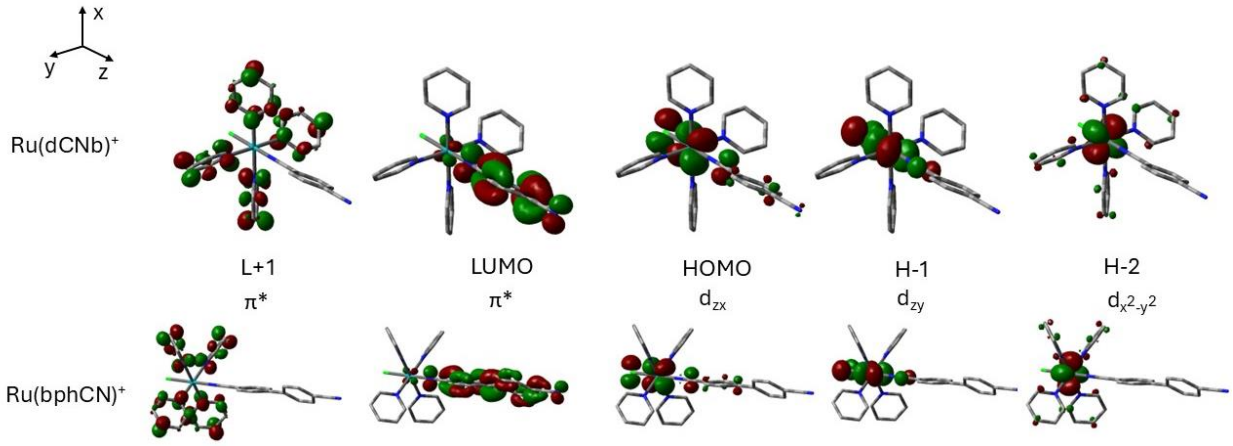


Figura 4.30. Orbitales moleculares de **Ru(dCNb)**$^{+}$ (izq.) y **Ru(bphCN)**$^{+}$ (der.) computados en DMF.

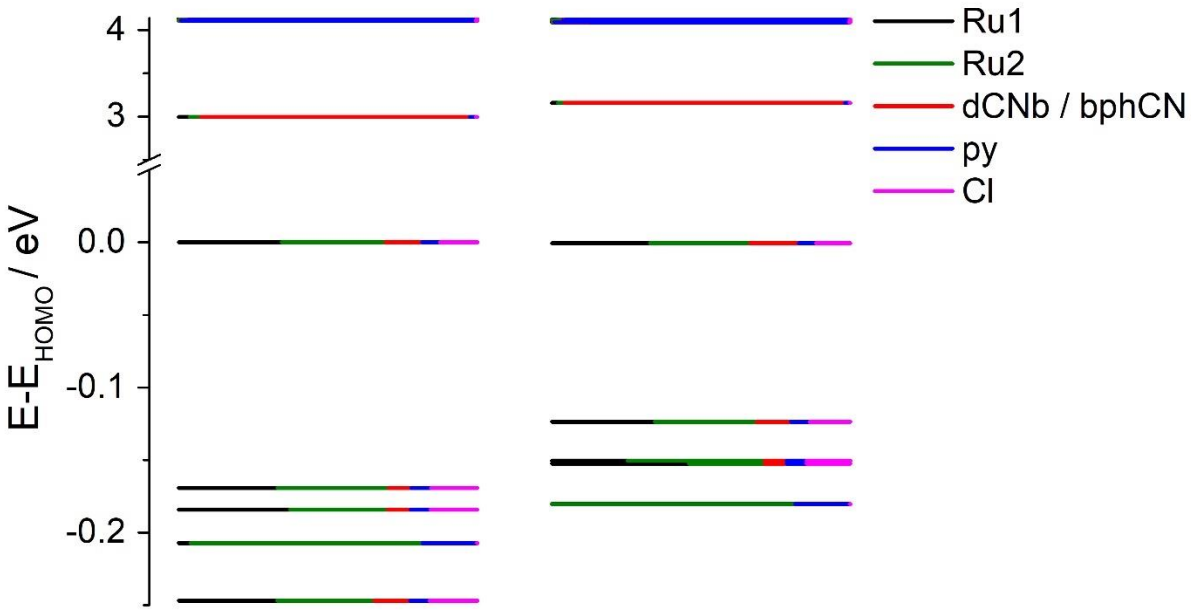


Figura 4.31. Diagrama de orbitales moleculares y sus composiciones fraccionales de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ (izq.) y **Ru(bphCN)** (der.) computados en DMF.

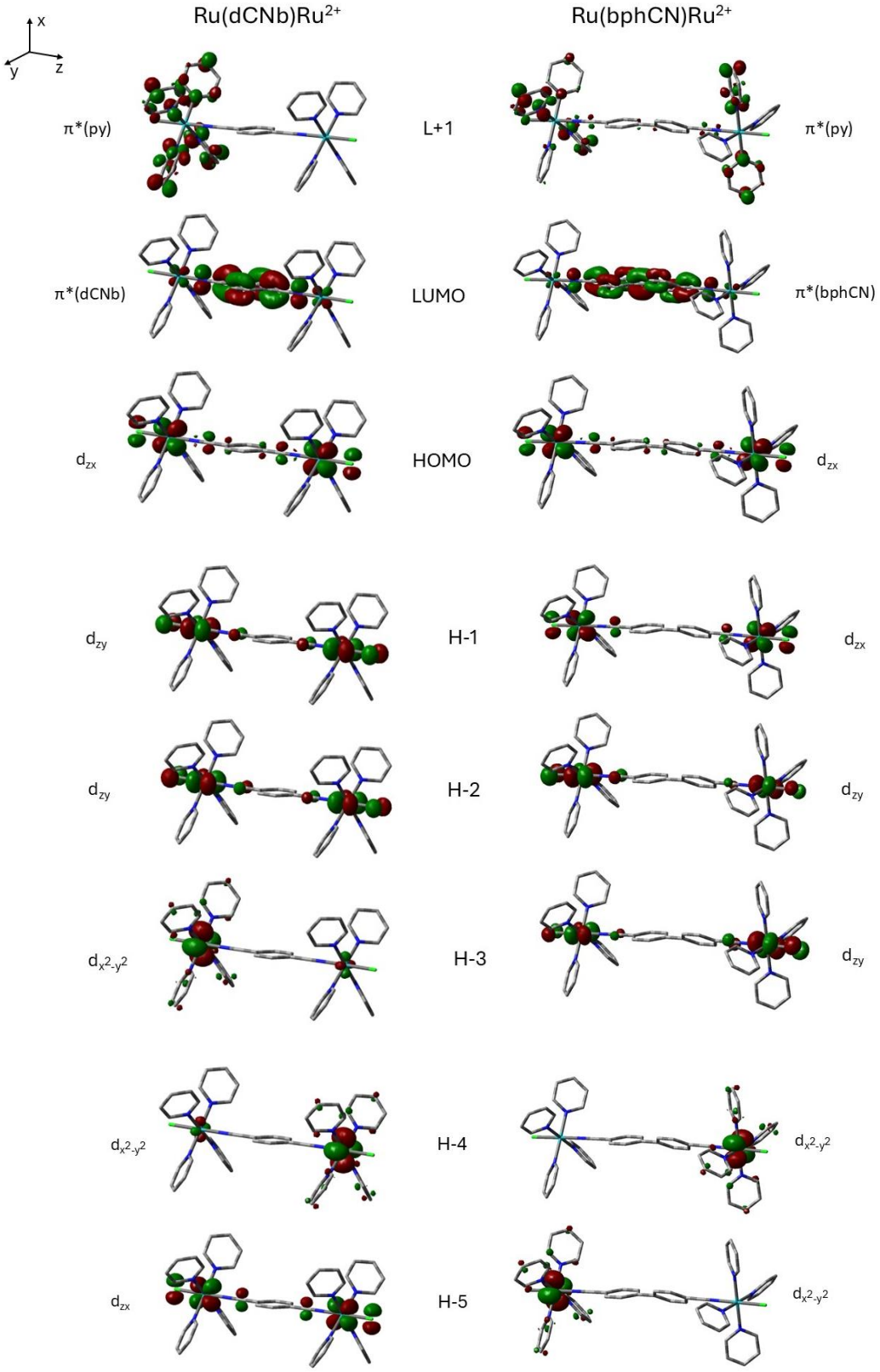
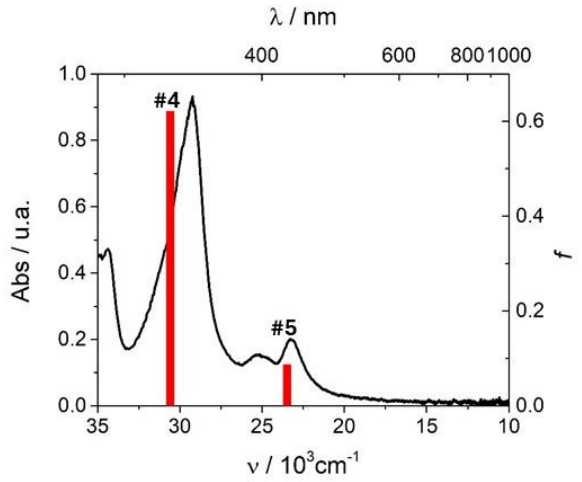
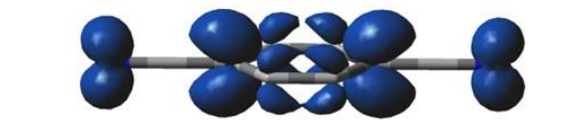

x
y
z
Ru(dCNb)Ru2+
Ru(bphCN)Ru2+
π*(py)
L+1
π*(py)
π*(dCNb)
LUMO
π*(bphCN)
dzx
HOMO
dzx
dzy
H-1
dzx
dzy
H-2
dzy
dx2-y2
H-3
dzy
dx2-y2
H-4
dx2-y2
dzx
H-5
dx2-y2

Figura 4.32. Orbitales moleculares de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ (izq.) y **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$ (der.) computados en DMF.

Partiendo de las geometrías optimizadas para el estado fundamental, se optimizaron las de los ligandos libres y complejos reducidos en un electrón y se calcularon las transiciones electrónicas mediante (TD)DFT. Para los ligandos, las transiciones calculadas coinciden adecuadamente con las bandas experimentales (Figuras 4.33 y 4.35 y tablas 4.9 y 4.10). Se trata de transiciones entre orbitales π^* deslocalizados a lo largo de toda la molécula, consistente con la naturaleza completamente deslocalizada de estos sistemas de valencia mixta que define transiciones GS-IVCT de resonancia de carga, en lugar de transferencia de carga. Las densidades de spin de Mulliken sobre los grupos C≡N son equivalentes en ambos ligandos reducidos. Por su parte, como se esperaba, la estructura de **bphCN**$^{-\bullet}$ está planarizada, a raíz de un cambio conformacional similar al estudiado para el ligando 4,4'-bpy al reducirse (Capítulo 3). En los monómeros reducidos, las densidades de spin de Mulliken sobre los grupos CN son apenas distintas (Figuras 4.37 y 4.39) debido a la pérdida de simetría estructural por la coordinación de un único fragmento {Ru(py)$_4$Cl}. La simetría se recupera con la coordinación de un segundo fragmento equivalente, y las densidades de spin de Mulliken vuelven a equipararse (Figuras 4.41 y 4.43)





MSD(CN1) = 0.2034 MSD(CN2) = 0.2034

Figura 4.33. Espectro electrónico experimental de **dCNb$^{-\bullet}$** (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su doblete de menor energía (izq), y mapa de densidad de spin junto a las densidades de spin de Mulliken computadas sobre los grupos C≡N

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
4	23479	426	0.0868	GS-IVCT
5	30581	327	0.6216	$\pi \rightarrow \pi^*$

Tabla 4.9. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de dCNb$^{-\bullet}$.

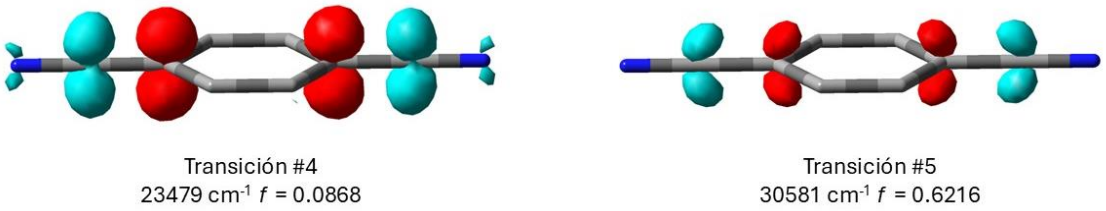


Figura 4.34. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de dCNb$^{-\bullet}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

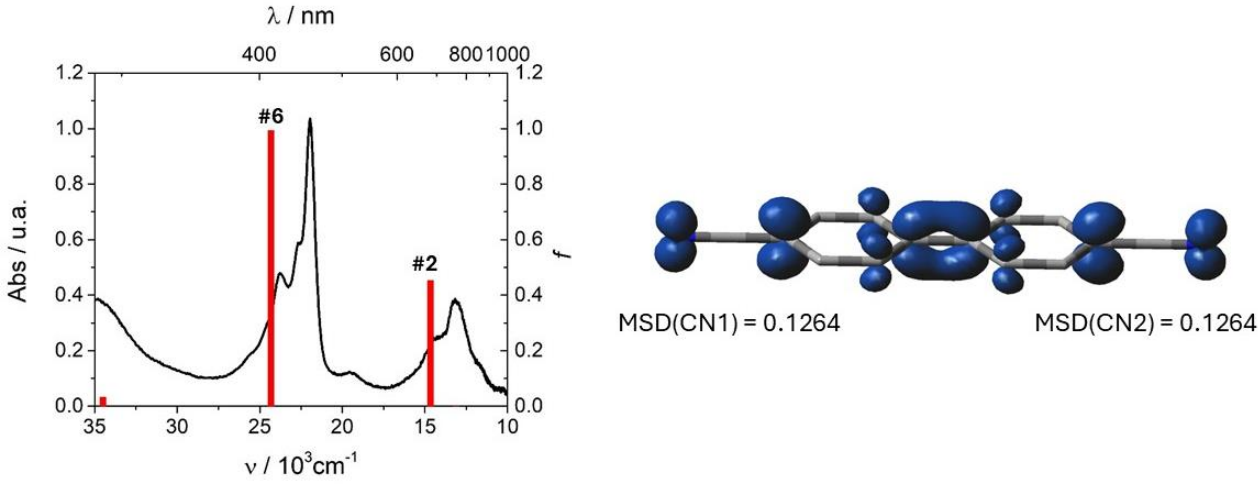


Figura 4.35. Espectro electrónico experimental de bphCN$^{-\bullet}$ (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su doblete de menor energía.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
2	14659	682	0.4536	GS-IVCT
6	24326	411	0.9939	

Tabla 4.10. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de bphCN$^{-\bullet}$.

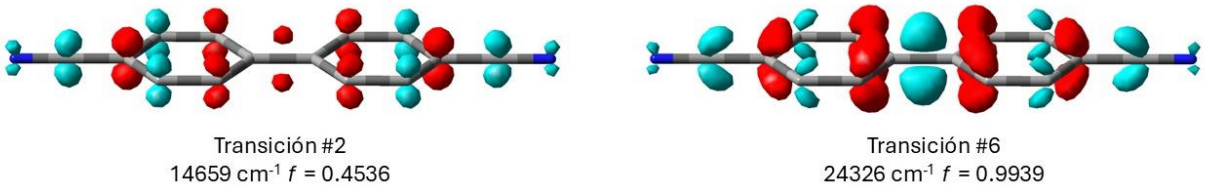


Figura 4.36. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de bphCN$^{-\bullet}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

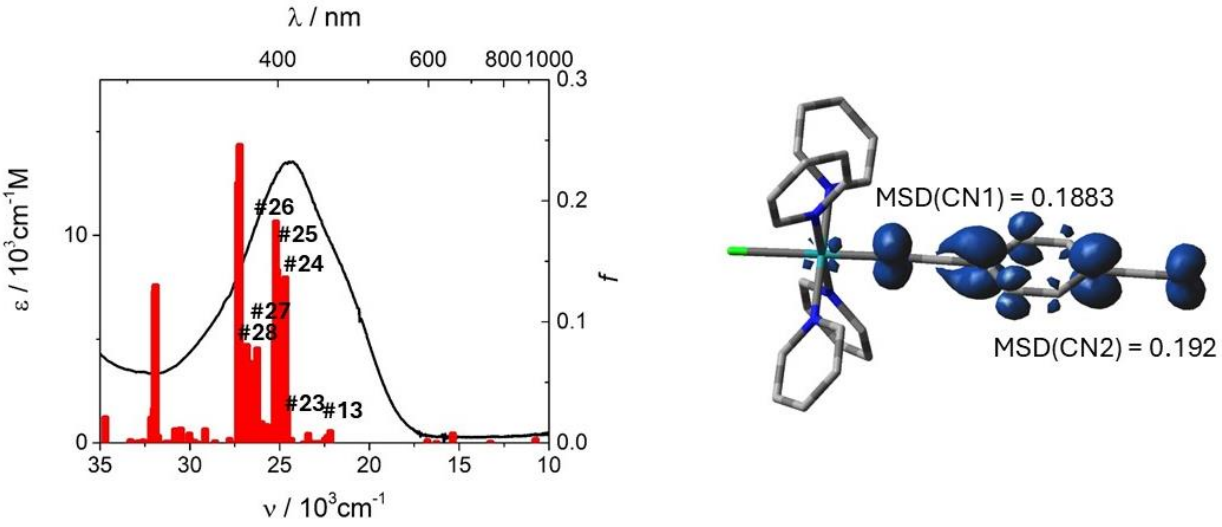


Figura 4.37. Espectro electrónico experimental de **Ru(dCNb)** (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su doblete de menor energía (izq), y mapa de densidad de spin junto a las densidades de spin de Mulliken computadas sobre los grupos C≡N.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
13	22170	451	0.0100	LMCT $\pi^*(dCNb) \rightarrow d\pi(Ru)$
23	24571	407	0.0352	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$
24	24677	405	0.1366	
25	24973	400	0.0188	
26	25140	398	0.01427	
27	25206	397	0.1828	
28	25262	396	0.0952	

Tabla 4.12. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(dCNb)**.

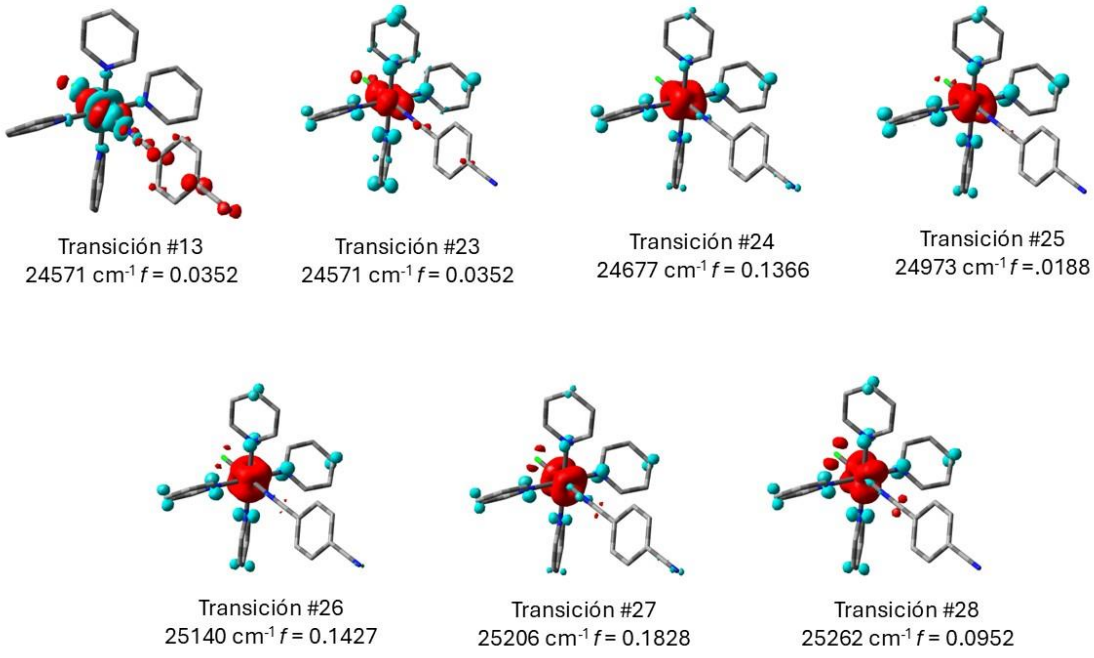


Figura 4.38. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(dCNb)**. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

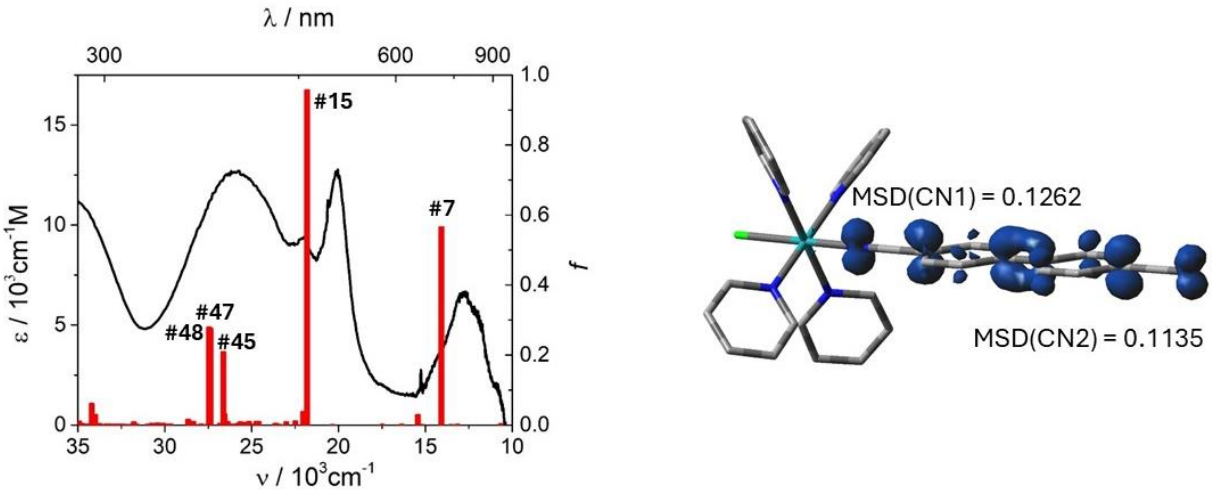


Figura 4.39. Espectro electrónico experimental de **Ru(bphCN)** (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su doblete de menor energía (izq), y mapa de densidad de spin junto a las densidades de spin de Mulliken computadas sobre los grupos C≡N (der.).

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
7	14080	710	0.5651	LL′ $\pi^*(bphCN) \rightarrow \pi^*(py)$
15	21810	458	0.9563	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(bphCN)$
45	26632	375	0.2079	
47	27361	365	0.2747	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$
48	2747	364	0.2783	

Tabla 4.12. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(bphCN)**.

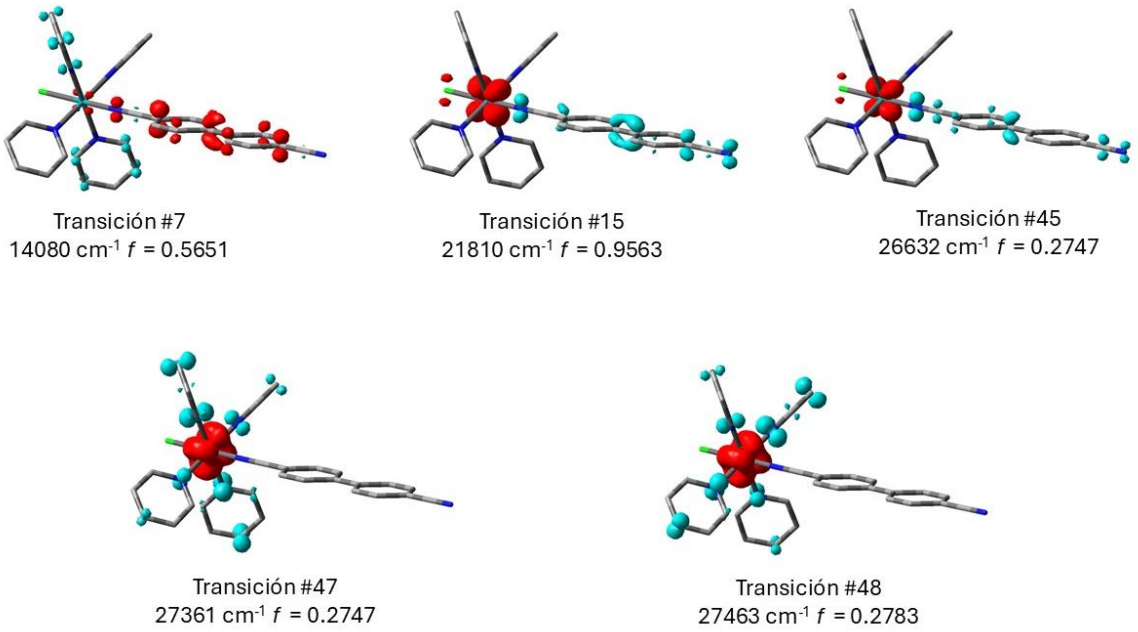


Figura 4.40. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(bphCN)**. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

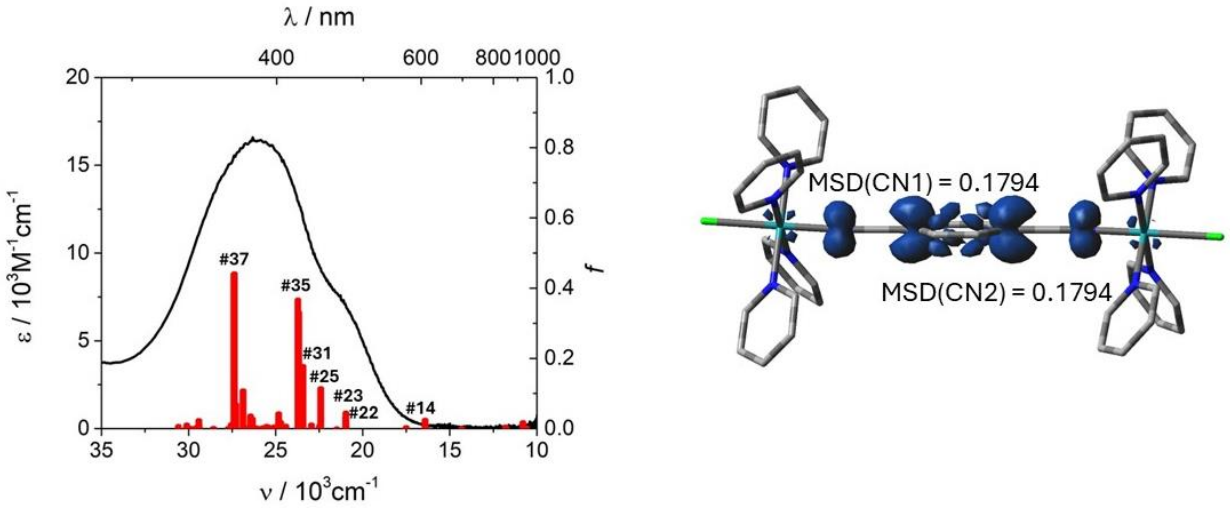


Figura 4.41. Espectro electrónico experimental de **Ru(dCNb)Ru**$^{+}$ (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su doblete de menor energía (izq), y mapa de densidad de spin junto a las densidades de spin de Mulliken computadas sobre los grupos C≡N (der.)

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
14	16409	609	0.0247	LL‘ $\pi^*(dCNb) \rightarrow \pi^*(py)$
22	20961	477	0.0451	MC $d\pi(Ru) \rightarrow d\pi(Ru)$
23	20970	476	0.0329	
25	22413	446	0.1143	LMCT $\pi^*(dCNb) \rightarrow d\pi(Ru)$
31	23427	427	0.1776	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$
35	23535	423	0.0592	
37	23674	422	0.3306	LMCT $\pi^*(dCNb) \rightarrow d\pi(Ru)$

Tabla 4.13. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(dCNb)Ru**$^+$.

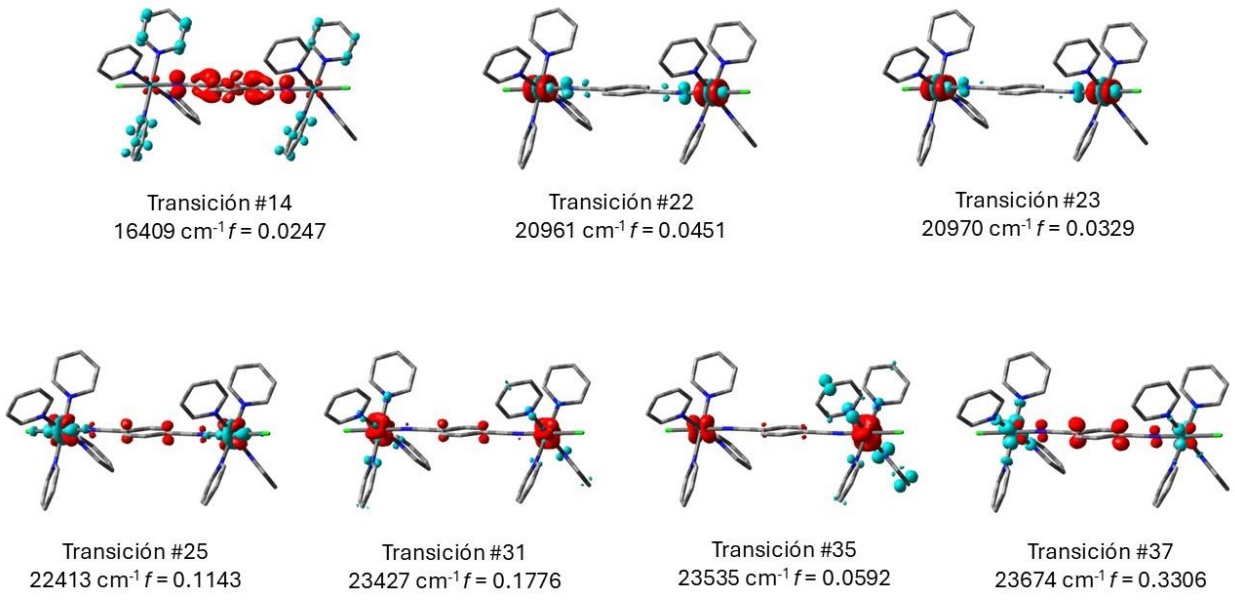


Figura 4.42. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(dCNb)Ru**$^+$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

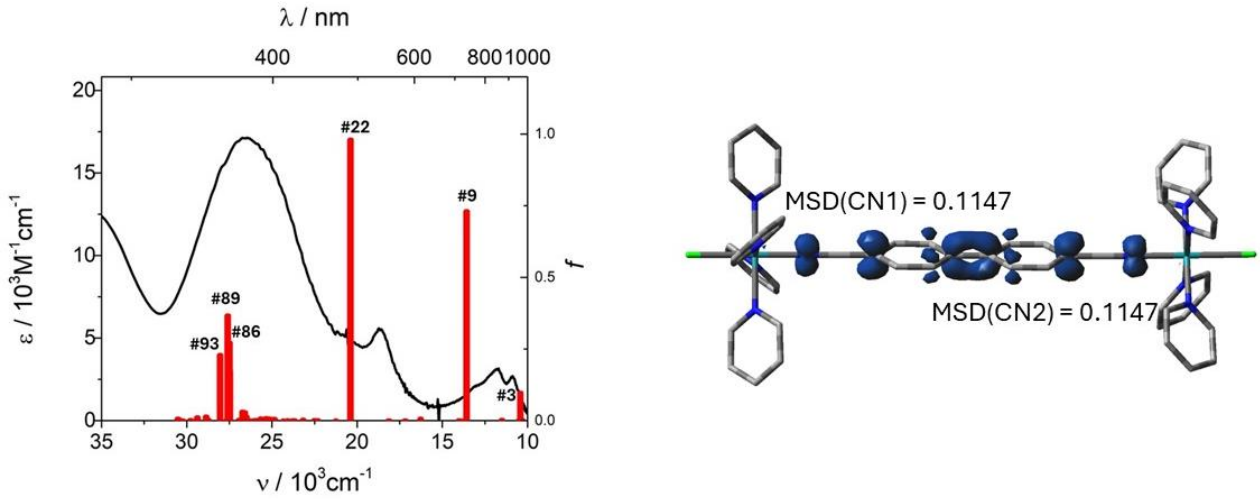


Figura 4.43. Espectro electrónico experimental de **Ru(bphCN)Ru**$^{+}$ (línea negra) y fuerzas de oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante (TD)DFT para su doblete de menor energía (izq), y mapa de densidad de spin junto a las densidades de spin de Mulliken computadas sobre los grupos C≡N (der.)

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**Longitud de onda / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
3	10416	960	0.0969	LMCT π*(bphCN) → dπ(Ru)
9	13574	737	0.7306	LC (GS-IVCT) π*(bphCN) → π*(bphCN)
22	20390	490	0.980	MLCT π(Ru) → π*(py)
86	27462	364	0.1729	
87	27489	363	0.2716	
89	27586	362	0.3665	

Tabla 4.14. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el doblete de menor energía de **Ru(bphCN)Ru**$^{+}$.

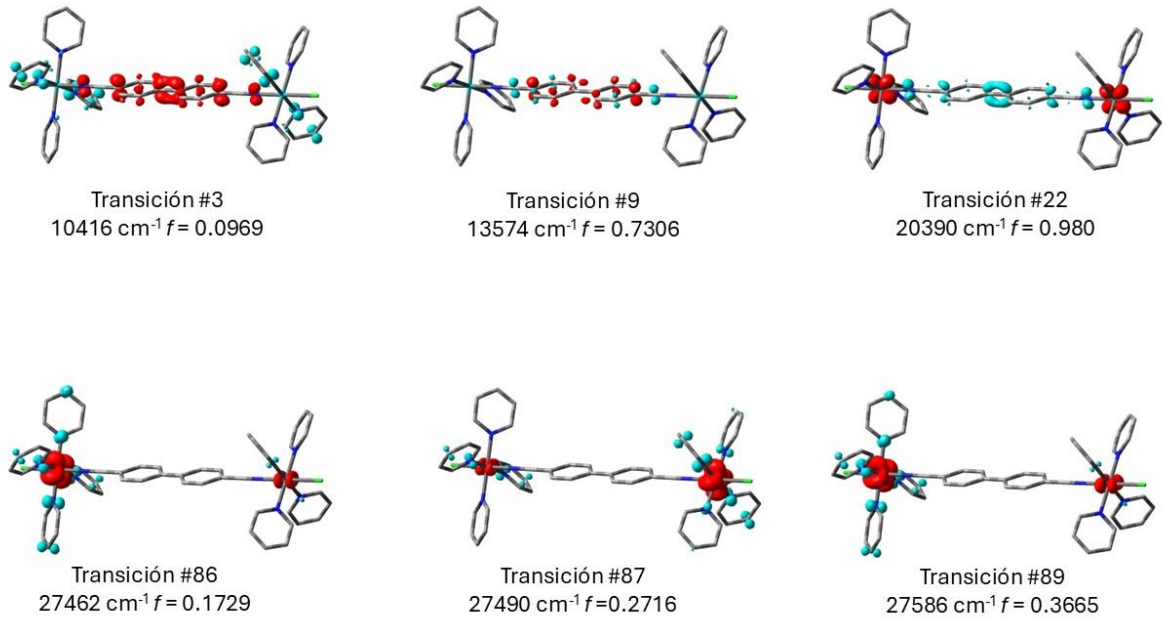


Figura 4.44. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(bphCN)Ru**$^{+}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

A continuación, partiendo de las geometrías obtenidas para el estado fundamental de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ y **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$, se optimizaron las correspondientes a los complejos oxidados en un electrón, formas GS-MV centrada en los metales. Para **Ru(dCNb)Ru**$^{3+}$, el cálculo (TD)DFT predice una transición GS-IVCT a 17336 cm^{-1}, notoriamente alejada de la determinada experimentalmente, a 10500 cm^{-1}. Se repitieron los cálculos empleando el funcional CAM-b3lyp, pero no se logró una mejora; se obtuvo una transición GS-IVCT a 18695 cm^{-1}. La sobreestimación en el grado de deslocalización que conduce a una energía GS-IVCT mayor a la experimental es un problema típico en los cálculos de DFT de sistemas de valencia mixta. Para **Ru(bphCN)Ru**$^{3+}$, el cálculo predice una transición GS-IVCT a 3925 cm^{-1}, pero no es posible comparar con el valor experimental ya que no se logró detectar esta especie.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
3	17336	577	0.0723	GS-IVCT
7	21487	465	0.0619	LMCT $\pi^*(py) \rightarrow d\pi(Ru)$
8	21828	458	0.1656	GS-IVCT

Tabla 4.15. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(dCNb)Ru**$^{3+}$.

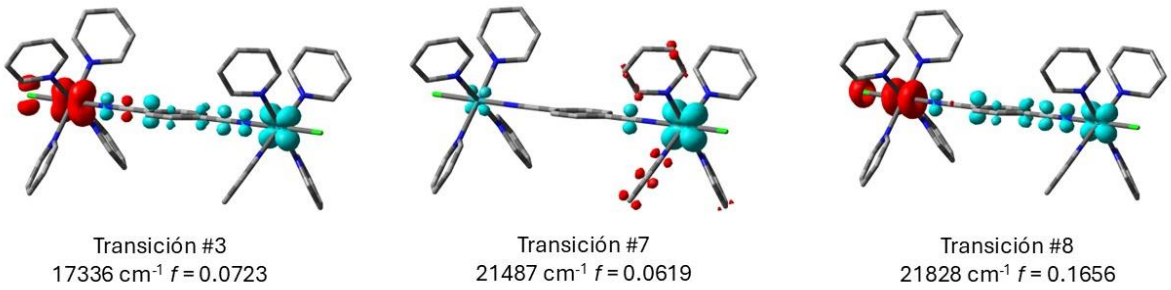


Figura 4.45. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(dCNb)Ru**$^{3+}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
3	3925	2547	0.1231	GS-IVCT dπ(Ru2) → dπ(Ru1)
6	14349	697	0.1438	LMCT p(Cl2) → dπ(Ru1) π*(bphCN) →dπ(Ru1)
8	16075	622	0.0449	
12	17854	560	0.0236	MLCT dπ(Ru2) → π*(bphCN)
18	20010	500	0.0344	LMCT p(Cl1) → dπ(Ru1)
24	20770	481	0.4041	MLCT dπ(Ru2) → π*(bphCN)

Tabla 4.16. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(bphCN)Ru^{3+}**.

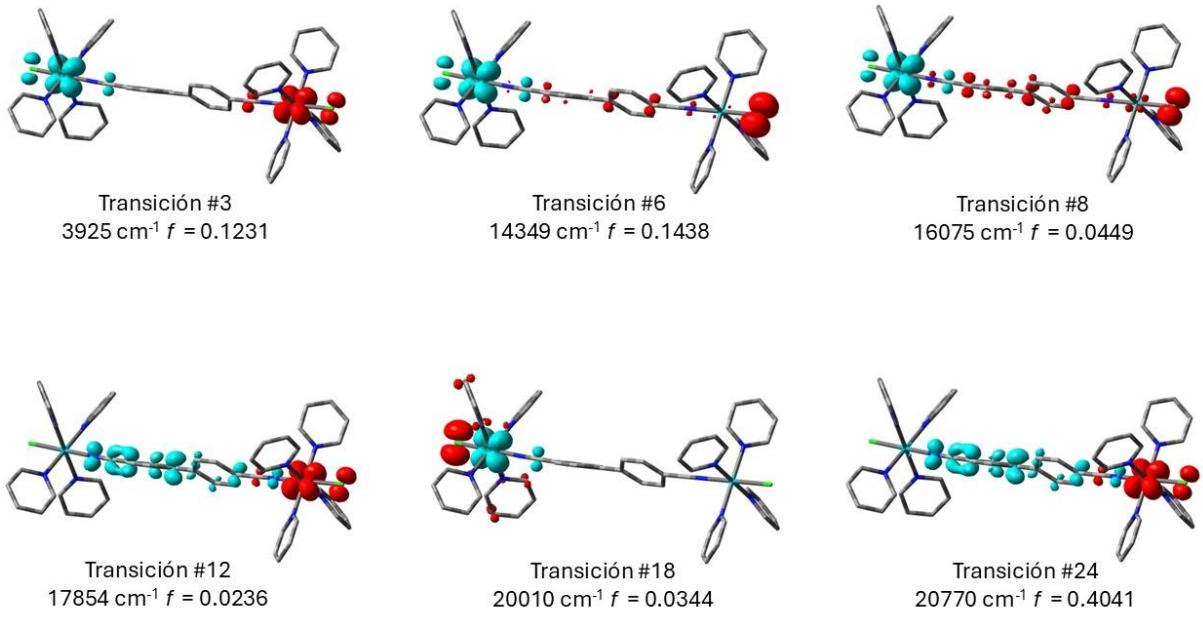


Figura 4.46. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **Ru(bphCN)Ru**$^{3+}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

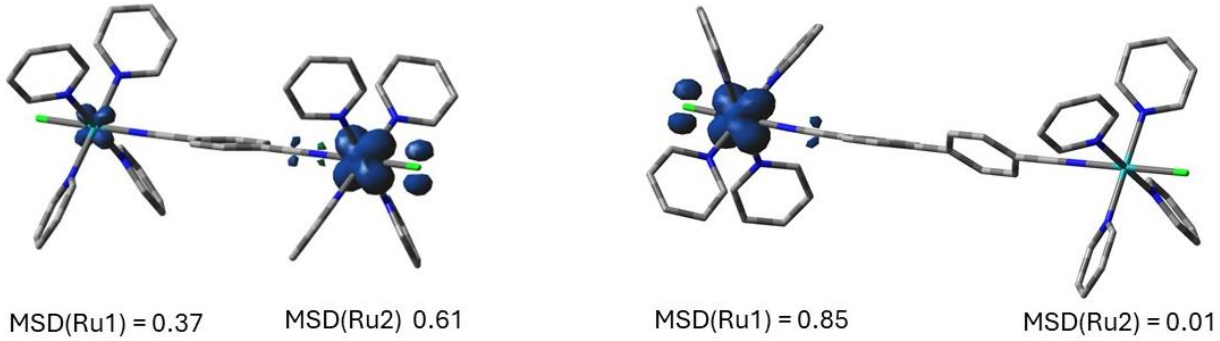


Figura 4.47. Mapas de densidad de spin para los dobletes de menor energía de **Ru(dCNb)Ru**$^{3+}$ (izq.) y **Ru(bphCN)Ru**$^{3+}$ (der.) y densidades de spin de Mulliken computadas en DMF.

De las optimizaciones se extrajeron también las frecuencias de vibración de los modos normales en los distintos estados de oxidación, que se listan en la tabla 4.17 . En todos los casos, el número de señales predichas coincide con las experimentales, como también lo hace el sentido en que se desplazan las frecuencias al oxidar o reducir. En particular, se obtuvieron dos frecuencias ν_{CN} para los estados GS-MV de los dímeros, consistente con la configuración localizada del electrón desapareado. En el caso de los ligandos libres reducidos, se obtiene una única frecuencia, lo cual añade evidencia a la configuración totalmente deslocalizada de estos sistemas de valencia mixta orgánicos. Esta configuración se retiene en los dímeros reducidos, en donde la coordinación de los iones Ru(II) no afecta el grado de deslocalización de la carga en el ligando reducido.

Compuesto	Carga	ν_{CN} calc. / cm^{-1}	ν_{CN} exp. / cm^{-1}
Ru(dCNb)	0	2102 2176	2105 2144
	+1	2256 2263	2203 2232
	+2	2268 2280	2238 2360
Ru(bphCN)	0	2140 2188	2136 2171
	+1	2252 2257	2205 2228
	+2	2355 2358	2339 2359
Ru(dCNb)Ru	+1	2138	2108
	+2	2258	2203
	+3	2333 2364	2338 2359
Ru(bphCN)Ru	+1	2165	2137
	+2	2257	2210
	+3	2253 2257	 nd
dCNb	-1	2073	2097
	0	2263	2233
bphCN	-1	2117	2135
	0	2251	2229

Tabla 4.17. Frecuencias de estiramiento ν_{CN} calculadas y experimentales para los complejos y ligandos libres en sus distintos estados de oxidación.

4.2.3 Estado excitado

4.2.3.1 Espectroscopía de absorción de transiente

Ninguno de los complejos de la serie mostró emisión a temperatura ambiente, por lo que se estudió la dinámica de estados excitados mediante espectroscopía de absorción de transiente en DMF. Debido a los cortos tiempos de vida, resultó adecuado medir en la escala de los femtosegundos (fs-TAS). Se excitó a 23300 cm^{-1} (430 nm), dentro de la banda MLCT/MBCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*$(dCNb/bphCN), con una potencia de 500 nJ.

Para **Ru(dCNb)$^+$**, los espectros iniciales muestran la señal de blanqueo en torno a 22500 cm^{-1}, que refleja la banda de absorción MLCT e indica la pérdida de población en el estado fundamental (Figura 4.48). Esta señal persiste durante decenas de picosegundos. Además, se observa una banda positiva, ancha y débil, entre 20000 y 17000 cm^{-1}, que desaparece totalmente a los 2 ps. Por lo tanto, hay más de un estado excitado involucrado en la cascada de decaimiento. El análisis global de los datos requirió de dos procesos exponenciales. Se obtuvo un ajuste favorable de los datos empleando un modelo cinético secuencial, con tiempos de vida de 750 fs y 9.5 ps (Figura 4.49). El espectro diferencia de la especie de menor tiempo de vida presenta la señal de blanqueo MLCT y la absorción al rojo, que se asigna a transiciones centradas en el ligando dCNb reducido; esta especie se asigna a un estado ^{3}MLCT. La especie de mayor tiempo de vida presenta el blanqueo en 22500 cm^{-1}, pero no la absorción positiva. Esto es consistente con un estado excitado centrado en el metal; se asigna la etiqueta ^{3}MC. Se encontró un escenario similar para el monómero **Ru(bphCN)$^+$**. Los espectros iniciales presentan la señal de blanqueo MLCT y una banda de absorción intensa en torno a 14500 cm^{-1} que se extiende hacia el NIR (Figura 4.50). Tras un picosegundo, sólo persiste la señal negativa. Nuevamente esto indica que hay al menos dos estados involucrados. Resultó exitosa la aplicación de un modelo cinético de dos pasos secuenciales, con tiempos de vida de 216 fs y 13 ps (Figura 4.51). El de menor tiempo de vida presenta, además del blanqueo MLCT, las absorciones intensas en torno a 14500 cm^{-1} que se atribuyen transiciones PI-IVCT centradas en el ligando bphCN. Por lo tanto, es un estado ^{3}MLCT. El estado de mayor tiempo de vida presenta únicamente la señal de blanqueo MLCT y ninguna

señal positiva. Por lo tanto, se asigna a un estado ^{3}MC. Los resultados de DFT para el triplete de menor energía de ambos monómeros son consistentes con esta asignación, pues en ambos casos indican que el estado de menor energía es uno centrado en el metal (*vide infra*).

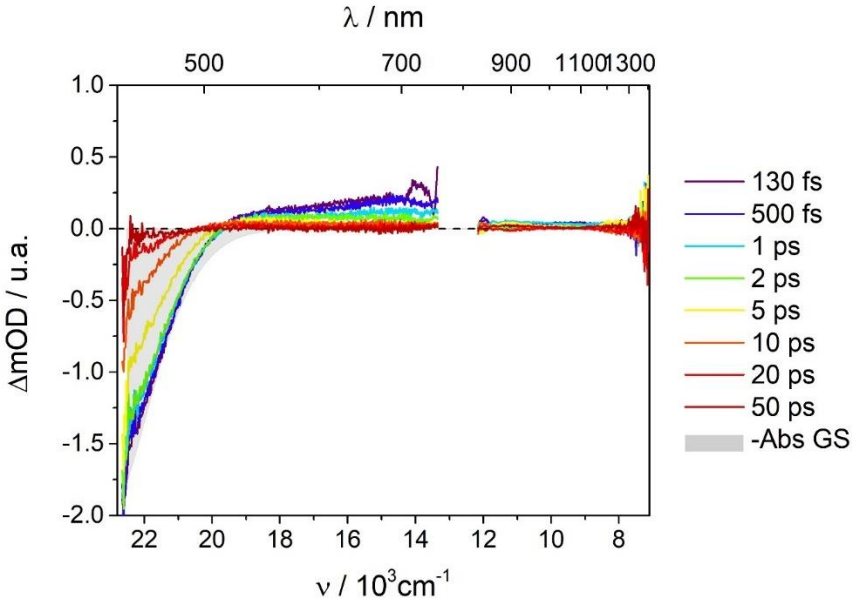


Figura 4.48. Espectros diferencia de **Ru(dCNb)**$^+$ en DMF a temperatura ambiente, a tiempos de retardo seleccionados.

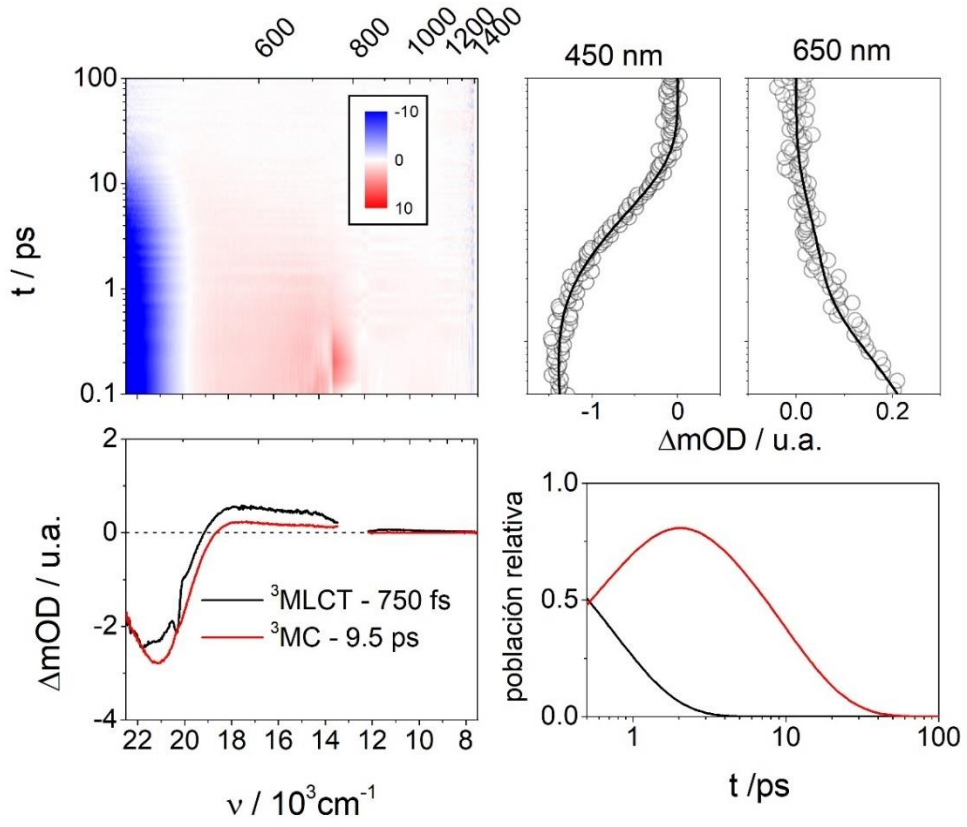


Figura 4.49. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **Ru(dCNb)**$^+$ obtenido mediante experimentos de fs-TAS con excitación a 23256 cm^{-1} (430 nm) en DMF a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfil de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCT (línea negra) y ^{3}MC (línea roja) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

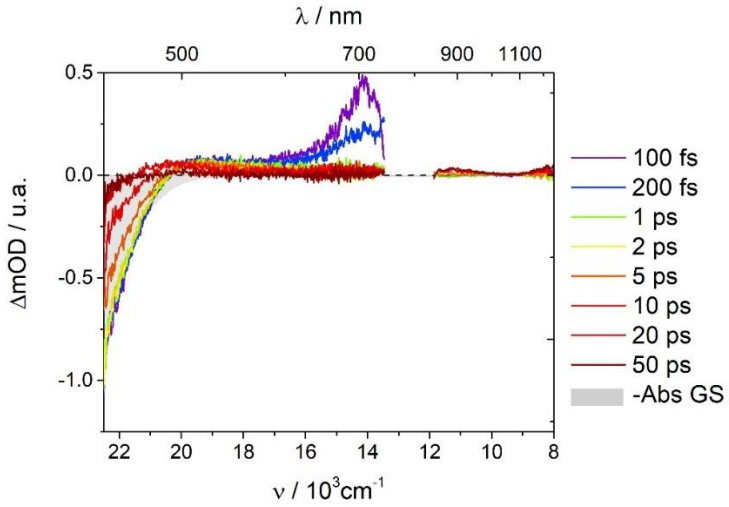


Figura 4.50. Espectros diferencia de **Ru(bphCN)**$^{+}$ a tiempos de retardo seleccionados.

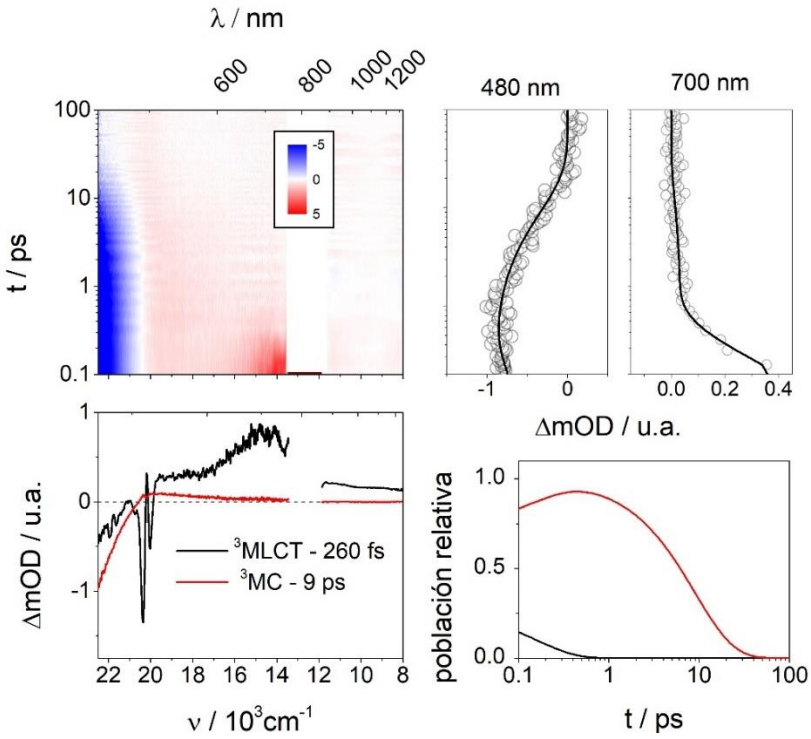


Figura 4.51. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **Ru(bphCN)**$^{+}$ obtenido mediante experimentos de fs-TAS con excitación a 23256 cm^{-1} (430 nm) en DMF a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfil de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCT (línea

negra) y ^{3}MC (línea roja) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

Para **Ru(dCNb)Ru^{2+}**, los espectros diferencia iniciales muestran tres señales (Figura 4.52). En primer lugar, el blanqueo de la banda MBCT, que indica la pérdida de población en estado fundamental. En segundo lugar, presentan una absorción ancha y positiva entre 20000 y 14000 cm^{-1} que se atribuye a transiciones centradas en el ligando **dCNb** reducido. La tercera señal es una banda positiva en la región NIR, que se atribuye a transiciones PI-IVCT entre los centros metálicos. Esta última desaparece completamente tras pocos picosegundos, mientras que la señal de blanqueo persiste algunas decenas de picosegundos, indicando la presencia de más de un estado excitado. El análisis global de los datos requirió de dos procesos exponenciales para ajustar apropiadamente los datos cinéticos, con un tiempo de vida en la escala de los femtosegundos y otro en los picosegundos. El análisis de las ramificaciones mostró que un modelo cinético consecutivo, igual al aplicado en los monómeros, resulta apropiado. Se obtuvieron así tiempos de vida de 583 fs y 12 ps. Únicamente la especie de menor tiempo de vida es la que presenta la banda PI-IVCT, que evidencia una comunicación electrónica metal-metal significativa. Dado que la absorción de luz de 430 nm gatilla una transferencia electrónica del Ru(II) al ligando puente, inmediatamente después de la excitación el hueco debe localizarse sobre un orbital d de orientación xz, que solape apropiadamente son los orbitales π^* del **dCNb** (HOMO en la figura 4.53); se asigna a un estado ^{3}MBCTxz. Por mostrar una banda ancha y relativamente débil, se trata de un sistema PI-MV de Clase II, de configuración electrónica $\{Ru^{III-\delta}(dCNb^{-\bullet})Ru^{II+\delta}\}$. La especie de mayor tiempo de vida es silenciosa en la región NIR, lo cual indica que no hay comunicación electrónica metal-metal apreciable. Su corto tiempo de vida y la similitud de su espectro diferencia con el asignado al estado centrado en el metal para el monómero relacionado, permite atribuirlo a un estado ^{3}MC, cuya participación en la cascada de decaimiento explica el corto tiempo de vida el estado ^{3}MBCTxz.

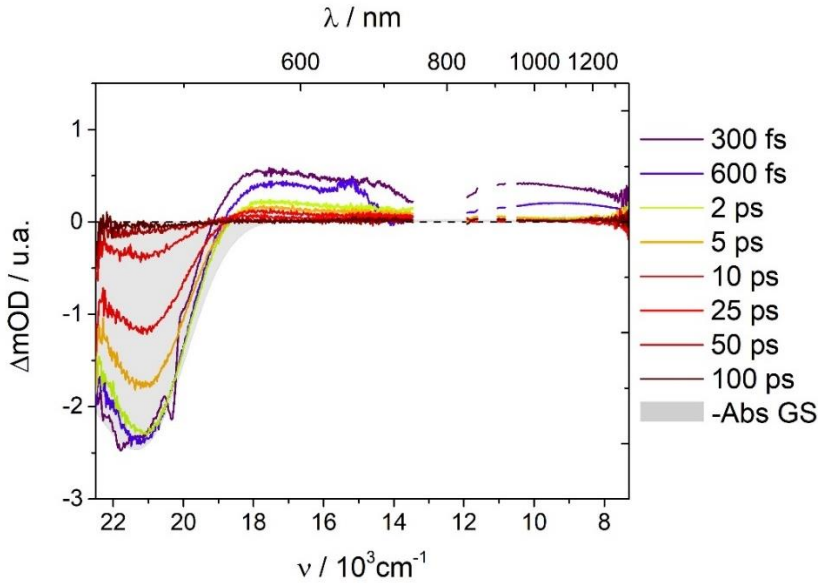


Figura 4.52. Espectros diferencia de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ a tiempos de retardo seleccionados.

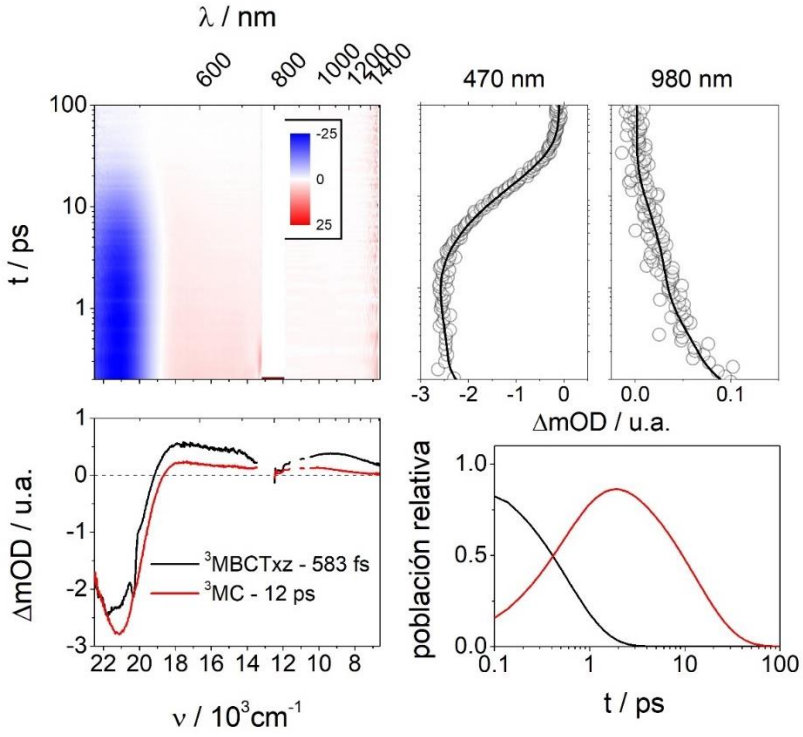


Figura 4.53. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ obtenido mediante experimentos de fs-TAS con excitación a 23256 cm^{-1} (430 nm) en DMF a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfil de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MBCTxz (línea

negra) y ^{3}MC (línea roja) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

En el caso de **Ru(bphCN)Ru^{2+}**, los espectros diferencia son similares a los observados para el monómero relacionado: se observa el blanqueo de la banda MBCT, que persiste algunos picosegundos, y una señal positiva en torno a 15000 cm^{-1} que desaparece totalmente al cabo de un picosegundo (Figura 4.54). Por lo tanto, se aplicó un modelo cinético que considera dos procesos exponenciales secuenciales. Se obtuvo una especie con un tiempo de vida de 260 fs, cuyo espectro presenta la banda en 15000 cm^{-1}, que alimenta a un segundo estado que vive 9 ps y es silencioso en esta región (Figura 4.55). El estado de menor tiempo de vida es un estado ^{3}MBCT, con el electrón excitado localizado sobre el ligando puente. Se asigna entonces a un estado ^{3}MBCTxz. Para el estado de mayor tiempo de vida, la ausencia de la señal atribuible al ligando reducido indica que no se trata de un estado MBCT sino de un estado centrado en el metal, ^{3}MC. La población del estado ^{3}MC a expensas del ^{3}MBCTxz indica que el primero es accesible térmicamente a partir del segundo, por lo que debe ser el estado de menor energía.

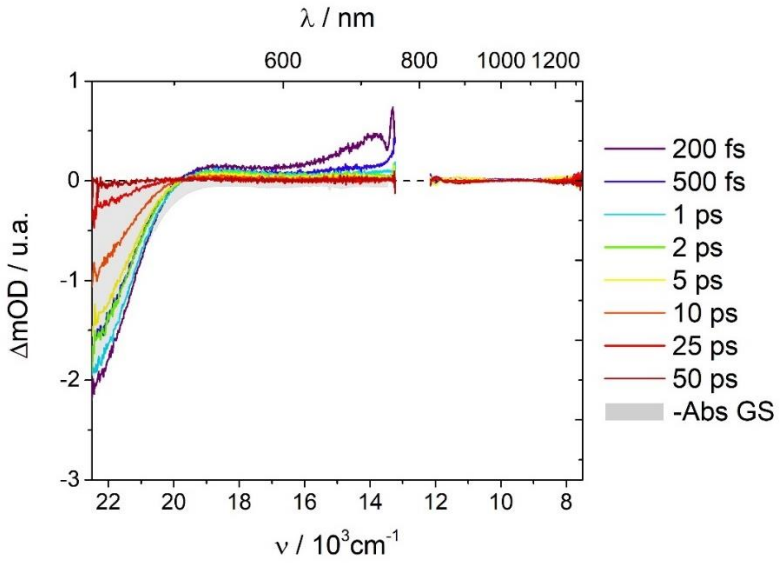


Figura 4.54. Espectros diferencia de **Ru(bphCN)Ru^{2+}** a tiempos de retardo seleccionados.

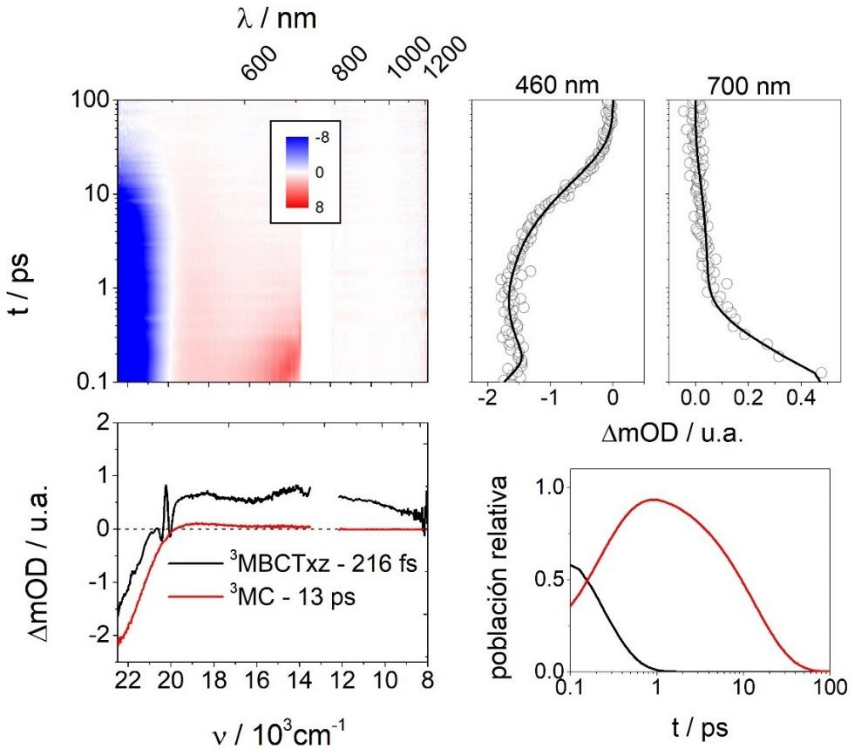


Figura 4.55 Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$ obtenido mediante experimentos de fs-TAS con excitación a 23256 cm^{-1} (430 nm) en DMF a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfil de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MBCTxz (línea negra) y ^{3}MC (línea roja) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

4.2.3.2 Espectroscopía IR resuelta en el tiempo

Tal como se observó mediante espectroelectroquímica IR para el estado fundamental, la frecuencia de las vibraciones ν_{CN} del ligando puente es sensible al estado de oxidación de los complejos en estudio. Por lo tanto, las mediciones de espectroscopía de absorción de transiente con detección en la región IR (TRIR, por sus siglas en inglés) pueden aportar información para enriquecer la caracterización de la distribución de densidad de carga en los estados excitados. Para eso, se realizaron experimentos de fs-TRIR, con excitación a 23300 cm^{-1} (430 nm). Por tratarse de experimentos más demandantes de tiempo y de cantidad de muestra, sólo se estudiaron los

dímeros de la serie. Dado que las absortividades molares en esta región del espectro electromagnético son bajas, fue necesario emplear, además de soluciones muy concentradas, una potencia alta, de 3000 nJ, para mejorar la relación señal/ruido. Como consecuencia indeseada pero inevitable, a lo largo de la medición ocurrió la descomposición parcial de las muestras.

Los espectros diferencia a tiempos cortos en ambos complejos presentan el blanqueo de la única banda ν_{CN} del estado fundamental, y la aparición de dos nuevas señales a menor energía. Los datos se ajustaron empleando los mismos modelos cinéticos que los previamente aplicados en la región vis-NIR. Los resultados así obtenidos se muestran en las figuras 4.56 y 4.57. Para ambos complejos, los tiempos de vida obtenidos son similares a los determinados mediante fs-TAS. Esto permite asignar los estados de menor y mayor tiempo de vida a estados ^{3}MBCTxz y ^{3}MC, respectivamente. Los espectros diferencia de estos estados muestran características similares en ambos complejos. En ambos casos, el espectro del estado ^{3}MBCTxz presenta el blanqueo de la banda ν_{CN} del estado fundamental y, a menor energía, dos bandas nuevas. Esto se debe a que en estados ^{3}MLCTxz, la distribución asimétrica de la densidad de carga en el sistema PI-MV dado por los metales implica la pérdida de simetría en el sistema PI-MV centrado en el ligando puente. En consecuencia, en el estado excitado los grupos C≡N no son equivalentes. También es consistente con los resultados de DFT, que indican una distribución asimétrica de la densidad de spin en ambos centros de valencia mixta (*vide infra*). El sentido del desplazamiento de la energía de las bandas de estiramiento ν_{CN} respecto al estado fundamental en los estados MBCT no es trivial, sino que depende del balance de dos factores contrapuestos. Por un lado, estos estados poseen al ligando puente transitoriamente reducido, lo cual debilita el enlace C≡N y, en consecuencia, conduce a disminuir la frecuencia ν_{CN}. Por el otro, la oxidación del Ru(II) a Ru(III) disminuye la retrodonación π, lo cual conduce a fortalecer el enlace C≡N y, por lo tanto, desplazar la frecuencia de vibración a mayor energía. Las frecuencias observadas indican que prevalece el efecto de la oxidación del centro metálico.

Por su parte, los espectros diferencia de los estados ^{3}MC de ambos complejos únicamente muestran el blanqueo de la banda del estado fundamental, pero ninguna nueva señal, cuando los resultados de DFT indican que la frecuencia ν_{CN} debería desplazarse a mayor energía (*vide infra*).

Sin embargo, debe notarse que, a pesar de que la reducción del ligando implica un aumento notable en la intensidad de la banda ν_{CN}, la intensidad de las bandas observadas para los estados ^{3}MLCTxz es muy débil, incluso menor a la del blanqueo. Por lo tanto, para los estados ^{3}MC, en los que el ligando puente no está reducido, se esperaría una intensidad aún menor. Tan débil intensidad, en una medición con una relación señal/ruido tan baja, pudo haber impedido su observación.

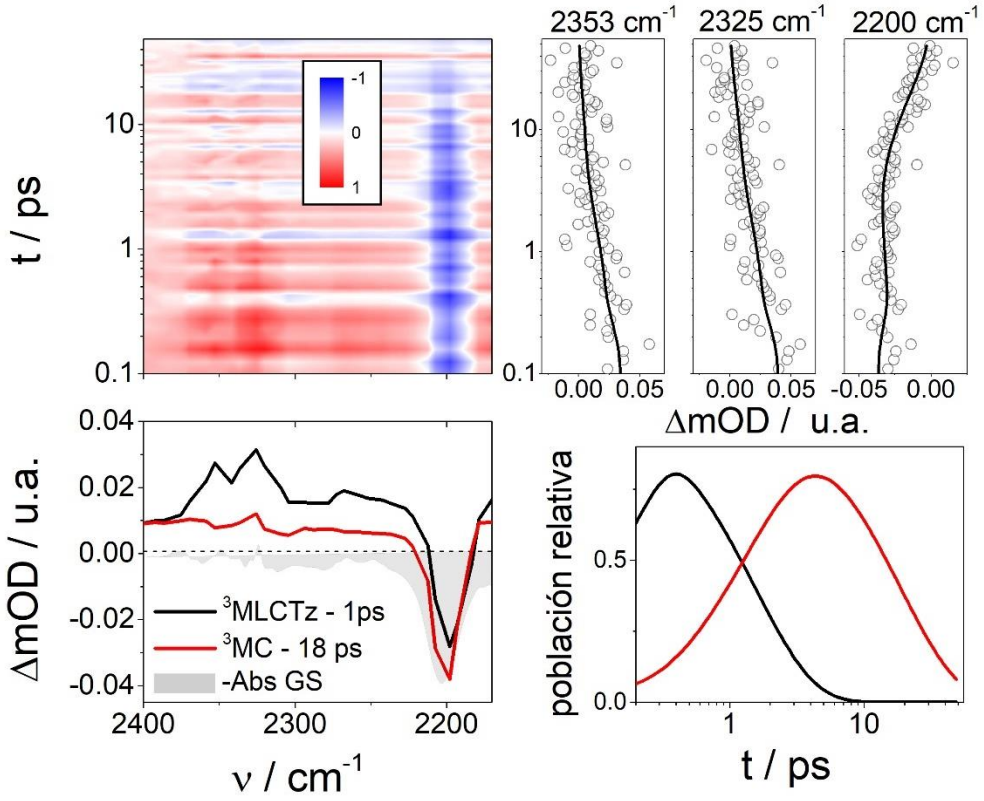


Figura 4.56. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **Ru(dCNb)Ru^{2+}** obtenido mediante experimentos de fs-TRIR con excitación a 23256 cm^{-1} (430 nm) en DMF a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfil de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MBCTxz (línea negra) y ^{3}MC (línea roja) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

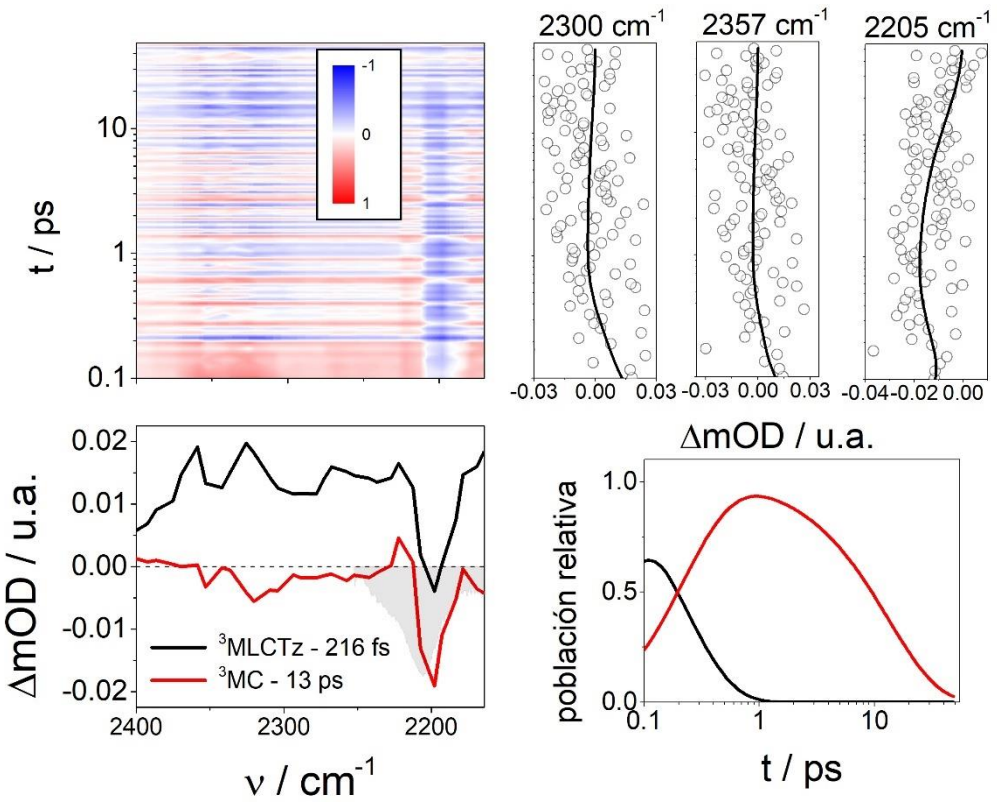


Figura 4.57. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$ obtenido mediante experimentos de fs-TRIR con excitación a 23256 cm^{-1} (430 nm) en DMF a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfil de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajuste correspondiente mediante análisis *target* (línea sólida negra). Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MBCTxz (línea negra) y ^{3}MC (línea roja) y espectro de absorción invertido del estado fundamental (sombreado gris). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

4.2.3.3 Cálculos DFT y (TD)DFT

Partiendo de las estructuras optimizadas para el estado fundamental de cada complejo, se optimizaron las de los tripletes de menor energía y se calcularon las transiciones electrónicas mediante (TD)DFT. Para ambos monómeros, las transiciones calculadas para el triplete son poco intensas y se superponen con la de la banda de absorción MLCT del estado fundamental, lo cual impide su detección experimental por espectroscopía de absorción de transiente (Figuras 4.57 y 4.59 y Tablas 4.18 y 4.19). La geometría obtenida para el triplete de **Ru(bphCN)**$^+$ presenta un

ángulo diedro de 31° entre los anillos fenilo del puente. Esta estructura no es compatible con un estado en el que el ligando está reducido. Además, en ambos monómeros se halló que las densidades de spin se encuentran localizadas sobre los iones Ru(II), sin contribuciones del ligando **dCNb** o **bphCN**. Estos resultados son consistentes con la asignación de los estados triplete de menor energía como ^{3}MC en **Ru(dCNb)**$^+$ y **Ru(bphCN)**$^+$.

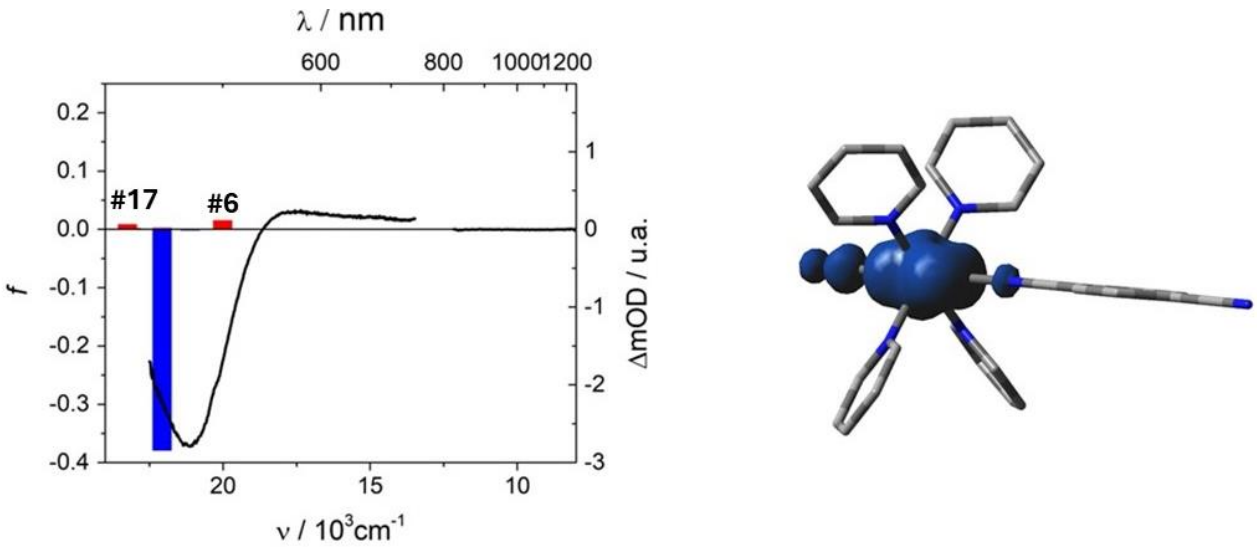


Figura 4.57. Espectro diferencia experimental del estado ^{3}MC de **Ru(dCNb)**$^+$ y transiciones calculadas para el triplete de menor energía (barras rojas) y para el singulete fundamental (barras azules invertidas) y mapa de densidad de spin para el triplete de menor energía.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
6	19708	507	0.04250	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(dCNb)$
17	24627	406	.015	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$

Tabla 4.18. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **Ru(dCNb)**$^+$.

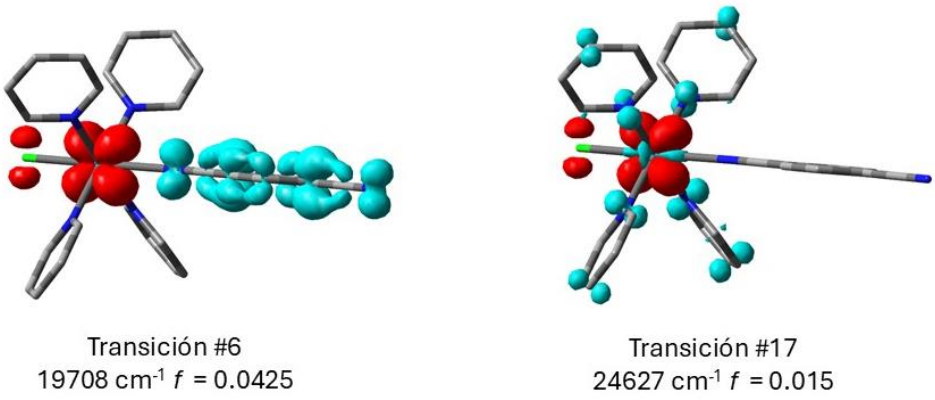


Figura 4.58. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **Ru(dCNb)**$^{+}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

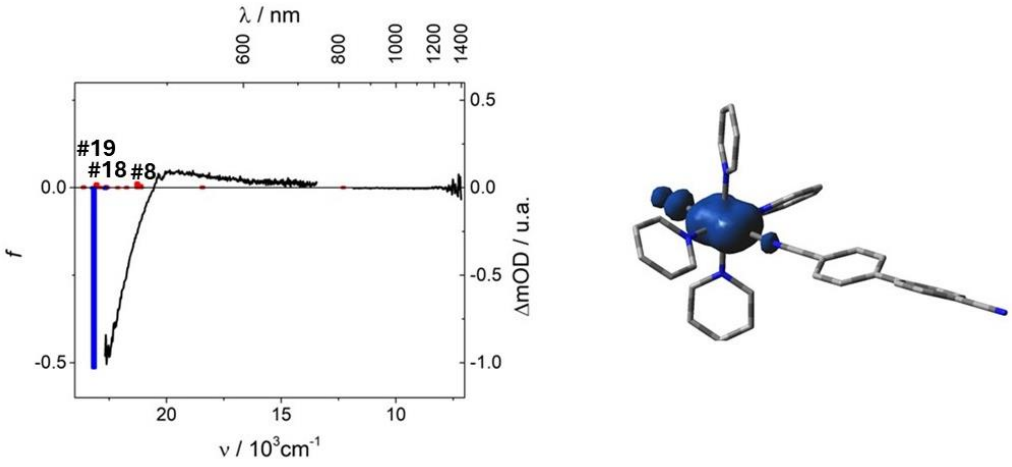


Figura 4.59. Espectro diferencia experimental del estado ^{3}MC de **Ru(bphCN)**$^{+}$ y transiciones calculadas para el triplete de menor energía (barras rojas) y para el singulete fundamental (barras azules invertidas) y mapa de densidad de spin para el triplete de menor energía.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	Longitud de onda / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
8	21336	469	0.0135	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(bphCN)$
18	24319	411	0.0286	MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(py)$
19	24567	407	0.0201	

Tabla 4.19. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **Ru(bphCN)**$^+$.

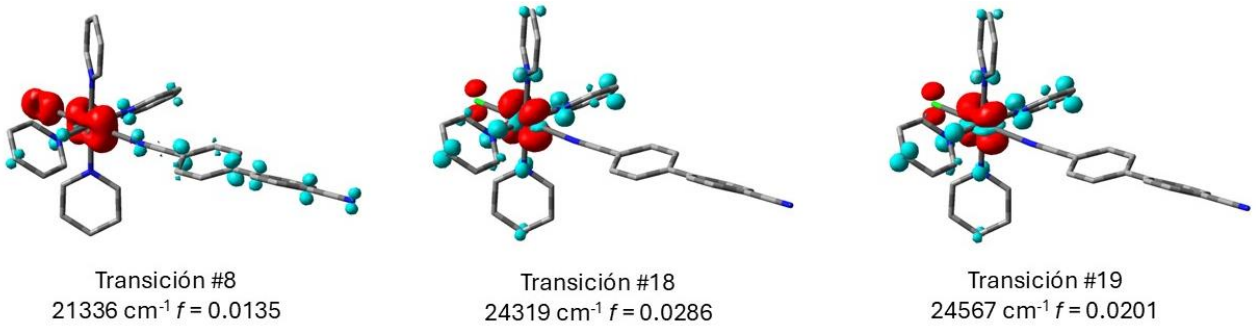


Figura 4.60. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **Ru(bphCN)**$^+$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

Para **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$, entre las transiciones calculadas se obtuvo una intensa a 3990 cm^{-1} cuyo mapa de diferencia de densidad electrónica permite asignarla como una PI-IVCT de los metales (Tabla 4.20. y Figura 4.61). Esta transición indica que el estado obtenido es el ^{3}MBCTxz. En el mismo sentido, el mapa de densidad de spin muestra la simetría de los orbitales d involucrados, y que el electrón excitado se encuentra sobre el ligando puente. La distribución de la densidad de spin es más pareja que la obtenida para el estado GS-IVCT, con un valor para Δ_{DA}MSD de 0.034. Los cálculos de DFT tienden a sobreestimar el grado de deslocalización; por lo tanto, la energía del estado PI-MV es subestimada. Esta puede ser la razón por la que en este caso se obtuvo el estado ^{3}MBCT como el triplete de menor energía, y no el ^{3}MC tal como se observó

experimentalmente por fs-TAS. En el sistema PI-MV dado por el ligando puente reducido, la distribución de la densidad de carga es levemente asimétrica, tal como lo evidencian las densidades de spin de Mulliken sobre los grupos CN, de 0.001 y 0.003. Esto demuestra la pérdida de simetría en el estado excitado. En el caso de **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$, la estructura obtenida para el triplete presenta un ángulo diedro de 27° entre los anillos del ligando puente. Al igual que en monómero relacionado, esto indica que el electrón excitado no se encuentra sobre dicho ligando, por lo que no es un estado ^{3}MBCT. La densidad de spin se encuentra casi totalmente localizada sobre uno de los iones Ru, consistente con una asignación ^{3}MC para estos estados. Este resultado indica que el estado de menor energía es el ^{3}MC, lo cual da origen al corto tiempo de vida determinado para el estado ^{3}MBCTxz por fs-TAS.

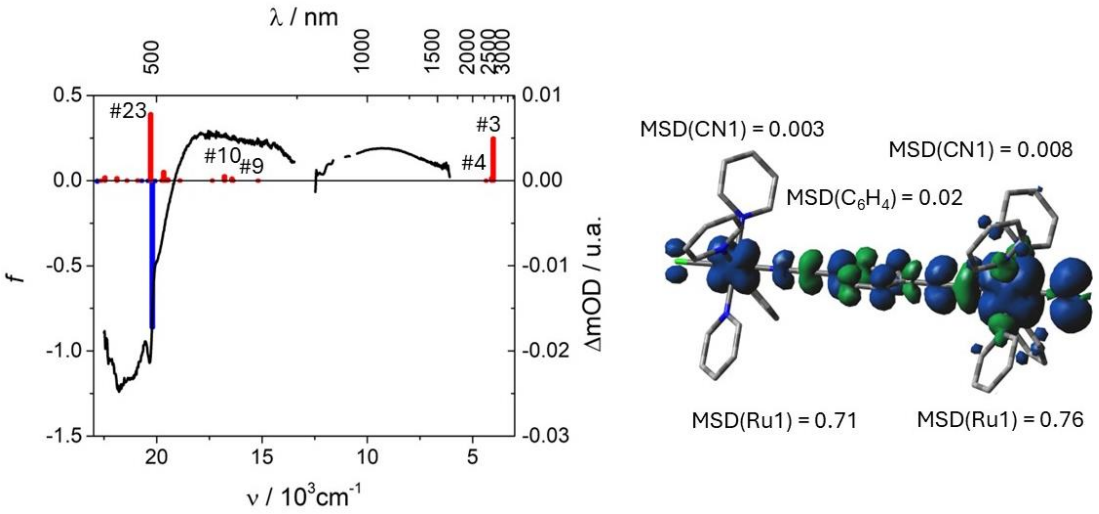


Figura 4.61. Espectro diferencia experimental del estado ^{3}MBCTxz de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ y transiciones calculadas para el triplete de menor energía (barras rojas) y para el singulete fundamental (barras azules invertidas) y mapa de densidad de spin (isovalor 0.0004) para el triplete de menor energía (izq). y mapa de densidad de spin junto a las densidades de spin de Mulliken computadas sobre los grupos C≡N (der.)

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**Longitud de onda / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
3	3990	2505	0.2473	PI-IVCT $d\pi(Ru1) \rightarrow d\pi(Ru2)$
4	4061	2461	0.0154	
9	16398	610	0.0122	MLCT $d\pi(Ru1) \rightarrow \pi^*(dCNb)$ PI-IVCT $d\pi(Ru1) \rightarrow d\pi(Ru2)$
10	16750	597	0.0259	LMCT $\pi^*(py) \rightarrow d\pi(Ru)$
23	20256	494	0.3905	MLCT $d\pi(Ru1) \rightarrow \pi^*(dCNb)$

Tabla 4.20. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$.

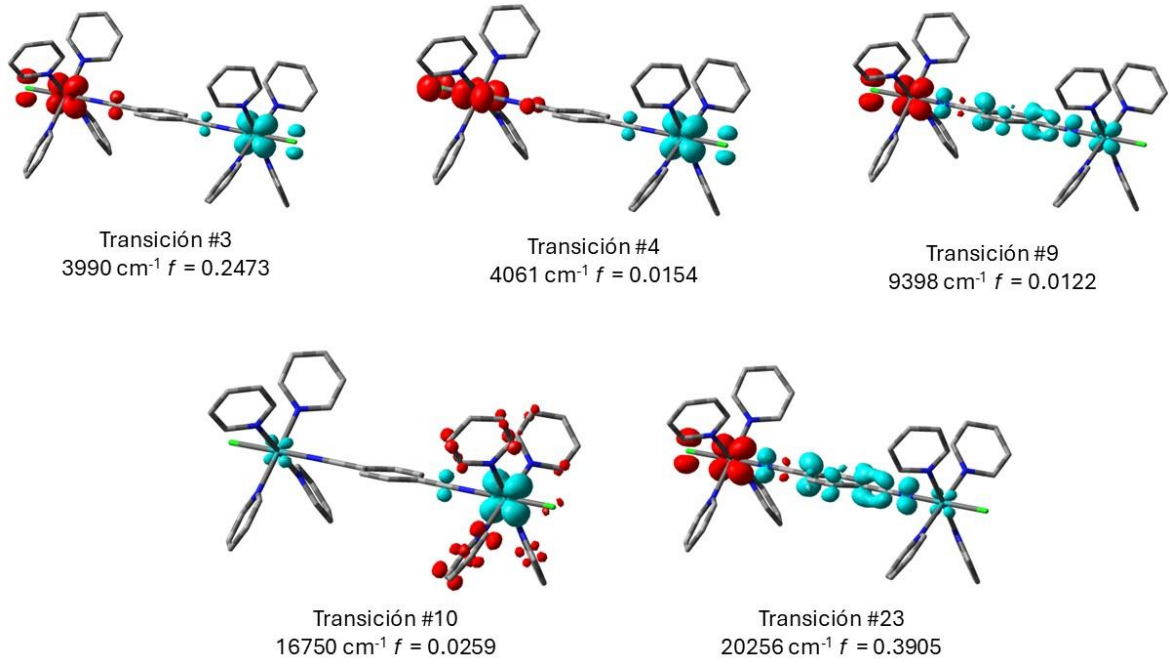


Figura 4.62. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

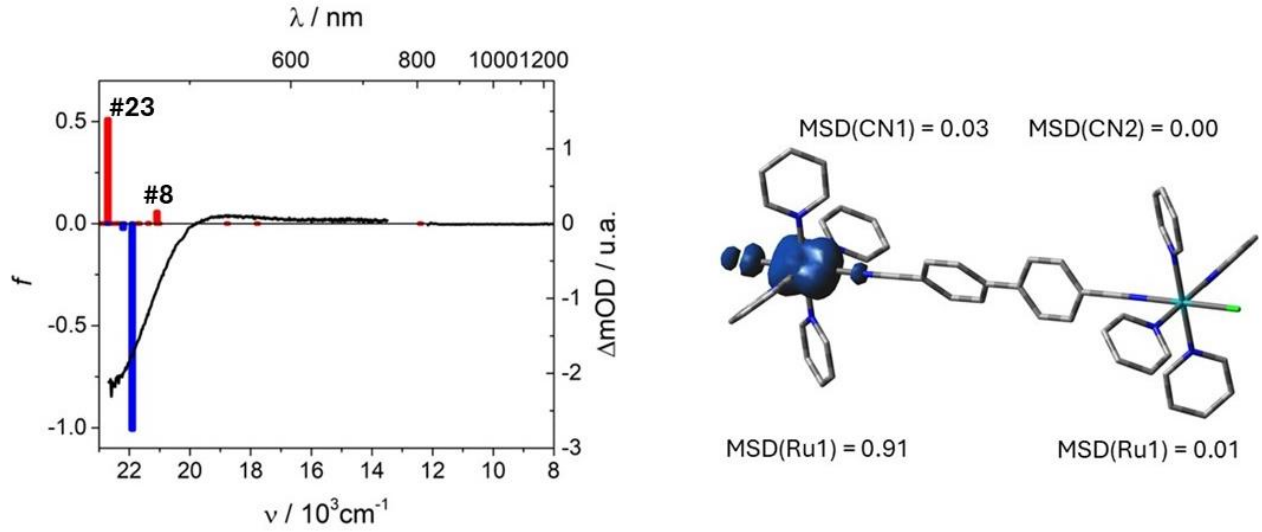


Figura 4.63. Espectro diferencia experimental del estado ^{3}MC de **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$ y transiciones calculadas para el triplete de menor energía (barras rojas) y para el singulete fundamental (barras azules invertidas) y mapa de densidad de spin para el triplete de menor energía (izq), y mapa de densidad de spin junto a las densidades de spin de Mulliken computadas sobre los grupos C≡N (der.)

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**Longitud de onda / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
8	21139	473	0.0578	PI-IVCT dπ(Ru2) → dπ(Ru1)
23	22758	440	0.511	MLCT dπ(Ru2) → π*(bphCN)

Tabla 4.21. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$.

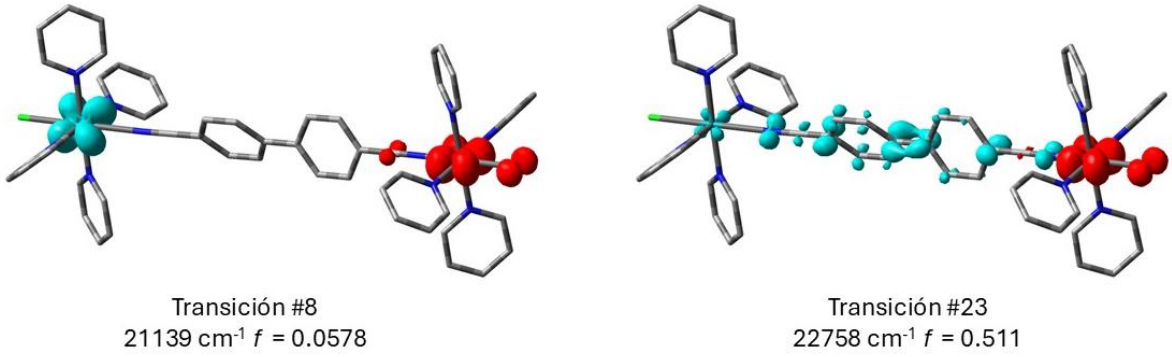


Figura 4.64. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **Ru(bphCN)Ru²⁺**. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

Compuesto	ν_{CN} calc. / cm^{-1}	ν_{CN} exp. / cm^{-1}
Ru(dCNb)⁺	2265 2276	 nd
Ru(bphCN)⁺	2252 2265	nd
Ru(dCNb)Ru²⁺	1977 2138	2325 2353
Ru(bphCN)Ru²⁺	2257 2264	2325 2358

Tabla 4.22. Frecuencias de estiramiento ν_{CN} determinadas mediante cálculos de DFT y experimentalmente.

4.3 Discusión

4.3.1 Sistemas GS-MV centrados en los metales

Las mediciones electroquímicas revelaron una única onda oxidativa, de dos electrones, para los dímeros **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ y **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$. La imposibilidad para resolver las oxidaciones de los centros metálicos sugiere un acoplamiento metal-metal débil, y dificulta el acceso a las especies GS-MV. Sin embargo, para **Ru(dCNb)Ru**$^{3+}$ se ha detectado una banda GS-IVCT con máximo en 10500 cm^{-1}, con lo cual el acoplamiento electrónico entre los iones metálicos es significativo. La forma de la banda, Gaussiana, sugiere un comportamiento de Clase II. También se registraron, a través de espectroelectroquímica oxidativa en el IR, dos bandas nuevas a 2338 y 2359 cm^{-1}, que se atribuyen a estiramientos ν_{CN}. La presencia de dos bandas indica que los grupos nitrilo no son equivalentes, por lo que la distribución de densidad electrónica es localizada, tal como se espera para un sistema de Clase II. En el caso del dímero puenteado por **bphCN**, no se detectó ninguna señal atribuible a la especie oxidada por un único electrón **Ru(bphCN)Ru**$^{3+}$. Los cálculos de DFT proveen distribuciones de densidad de spin asimétricas. Las densidades de spin de Mulliken sobre los iones rutenio obtenidas para **Ru(dCNb)Ru**$^{3+}$ son de 0.37 y 0.61, mientras que están casi exclusivamente localizadas sobre uno de los centros metálicos para **Ru(bphCN)Ru**$^{3+}$, con valores de 0.85 y 0.01. Esta marcada diferencia se atribuye a la diferencia de longitud de los puentes sumada a la conformación torsionada del ligando puente bphCN. Para **Ru(dCNb)Ru**$^{3+}$, la distancia Ru-Ru calculada es de 12.02 Å, similar a la hallada en el Capítulo 3 para $Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}$, mientras que la determinada para **Ru(bphCN)Ru**$^{3+}$ es que 16.38 Å, con un ángulo diedro de 29° que, de manera análoga a lo observado para $Ru_{py}(4,4'b)Ru_{py}^{2+}$, impide la conjugación del sistema π a lo largo del puente. Estas observaciones permiten clasificar al sistema GS-MV de **Ru(dCNb)Ru**$^{3+}$ dentro de la Clase II, y a **Ru(bphCN)Ru**$^{3+}$ dentro de la Clase I según Robin y Day.

4.3.2 Sistemas GS-MV centrados en los ligandos puente

La reducción en un electrón de los ligandos **dCNb** y **bphCN** libres produce sus formas de valencia mixta, para las cuales se ha informado un comportamiento típico de Clase III.[110] Nuestras mediciones reproducen correctamente las previamente reportadas. En los sistemas GS-MV dados por el puente reducido en **Ru(dCNb)** y **Ru(bphCN),** las bandas GS-IVCT conservan su estructura, indicando su pertenencia a Clase III. La presencia de dos bandas ν_{CN} en la región IR para **Ru(dCNb)** y **Ru(bphCN)** es debida a la coordinación un único ion Ru(II), aunque la pérdida de simetría no altera significativamente las propiedades del sistema GS-MV pues las bandas de absorción GS-IVCT permanecen casi inalteradas. Las bandas GS-IVCT de ligandos puente reducidos en **Ru(dCNb)Ru**$^{+}$ y **Ru(bphCN)Ru**$^{+}$ muestran un comportamiento similar al de los monómeros. La observación de una única banda de estiramiento ν_{CN} implica que los grupos C≡N son equivalentes y la distribución de densidad electrónica, simétrica. Este resultado es similar al obtenido para las formas radical aniónica de los ligandos libres, lo cual indica que la coordinación de dos fragmentos {$ClRu^{II}(py)_4$} no afecta significativamente las propiedades de estos sistemas GS-MV orgánicos.

4.3.3 Dos sistemas PI-MV en una única especie

La excitación de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ y **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$ dentro de sus bandas MBCT genera especies de configuración electrónica {$Ru^{II+\delta}[(NC)^{-1+\delta}(CN)^{-1-\delta})]Ru^{III-\delta}$}, es decir, dos sistemas PI-MV en simultáneo, cada uno de ellos formado por un par D-A independiente y de distinta naturaleza. Este fenómeno es propio del estado excitado. En el estado fundamental resulta imposible la coexistencia de ambos sistemas MV, ya que uno requiere la oxidación en un electrón de los centros metálicos y el otro, la reducción del ligando puente, y no existe potencial termodinámico al cual ambas condiciones ocurran a la vez. Vale destacar que este es el primer caso conocido donde se ha notado la presencia de dos sistemas de MV en uno, con pares D-A independientes. Los trímeros relacionados $[ClRu^{II}(py)_4(\mu\text{-}NC)Ru^{II}(L)_4(\mu\text{-}CN)Ru^{III}(py)_4Cl]^{3+}$ con L = py o MeOpy

también presentan dos sistemas GS-MV en uno[120], pero, a diferencia de los casos presentados en este Capítulo, aquellos sistemas son D-D'-A, es decir, allí ambos sistemas MV comparten un mismo aceptor.

Otra característica esencial de los sistemas de PI-MV es la naturaleza mono-fotónica de la excitación. Esto permite observar la especie PI-MV centrada en los metales, en contraste con los métodos electroquímicos en donde la oxidación por un único electrón está dificultada debido a la cercanía en los potenciales de reducción de los iones metálicos. Así, a diferencia de lo observado para el estado GS-MV de **Ru(dCNb)Ru^{3+}**, cuyo espectro de absorción no es accesible debido a la dificultad para aislar esta especie de las formas **Ru(dCNb)Ru^{2+}** y **Ru(dCNb)Ru^{4+}**, el análisis de los datos cinéticos permitió obtener el espectro diferencia vis-NIR-IR del estado PI-MV. El espectro del estado ^{3}MBCTxz de **Ru(dCNb)Ru^{2+}** presenta una banda en la región NIR, con máximo en 9400 cm^{-1} que se asigna a transiciones PI-IVCT centrada en los metales. Por eso se pudo determinar, empleando Ru(bpy)$_3^{2+}$ como actinómetro, un coeficiente de absortividad molar de 2500 M^{-1}cm^{-1} en el máximo de esta banda PI-IVCT. La banda completa se encuentra dentro de la ventana de detección del experimento, por lo que se pudo aplicar la ecuación generalizada de Mulliken-Hush (28) (ver Introducción) para determinar el acoplamiento electrónico H_{DA} de 600 cm^{-1}. Se trata de un valor moderado para sistemas de MV de Clase II. A pesar de mostrar una distancia Ru-Ru de 12.01 Å calculada para el triplete, apenas mayor a la calculada para el complejo análogo puenteado por 4,4'-bpy analizado en el Capítulo 3 de 11.47 Å. Este resultado indica un mayor acoplamiento para el estado PI-MV de **Ru(dCNb)Ru^{2+}** que el del análogo puenteado por 4,4'-bpy, para el que no fue detectada una banda PI-MV. Esto puede deberse a que el puente 1,4-dCNb conecta a los iones rutenio a través de un menor número de enlaces que el puente 4,4'-bpy. En los trímeros [ClRu^{II}(py)$_4$(μ-NC)Ru^{II}(L)$_4$(μ-CN)Ru^{III}(py)$_4$Cl]$^{3+}$ antes mencionados[120], que poseen un fragmento rutenio-diciano análogo a los dicianos orgánicos estudiados en este capítulo, se observan dos bandas GS-IVCT en la región NIR, una que se asigna a la transferencia de carga entre iones rutenio adyacentes, y otra entre los iones metálicos periféricos. El acoplamiento metálico entre ambos pares, D-A y D'-A, es de 1100 cm^{-1} entre el ion central y el oxidado, y de 800 y 700 cm^{-1} entre los iones de los fragmentos {Ru(py)$_4$Cl} de los complejos con L = MeOpy y py,

respectivamente. Este último valor es ligeramente superior al aquí obtenido para el estado PI-MV de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$, lo que es esperable dado que la distancia Ru-Ru del dímero es de 12 Å, mientras que en los trímeros la distancia entre los iones metálicos terminales es de 10.4 Å y están separados por un menor número de enlaces. De todos modos, estos trímeros, al igual que los sistemas GS-MV y PI-MV de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+/3+}$, muestran localización en la escala de tiempo vibracional, ya que también presentan dos bandas de estiramiento ν_{CN}. En el caso de **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$, se detectan absorciones anchas en la región NIR, que podrían atribuirse a la cola de una banda PI-IVCT. La superposición de los espectros de las especies ^{3}MBCTxy del **Ru(bphCN)Ru**$^{2+}$ y ^{3}MLCT de **Ru(bphCN)Ru**$^{+}$ (Figura 4.67 en el apéndice) apoya esta hipótesis.

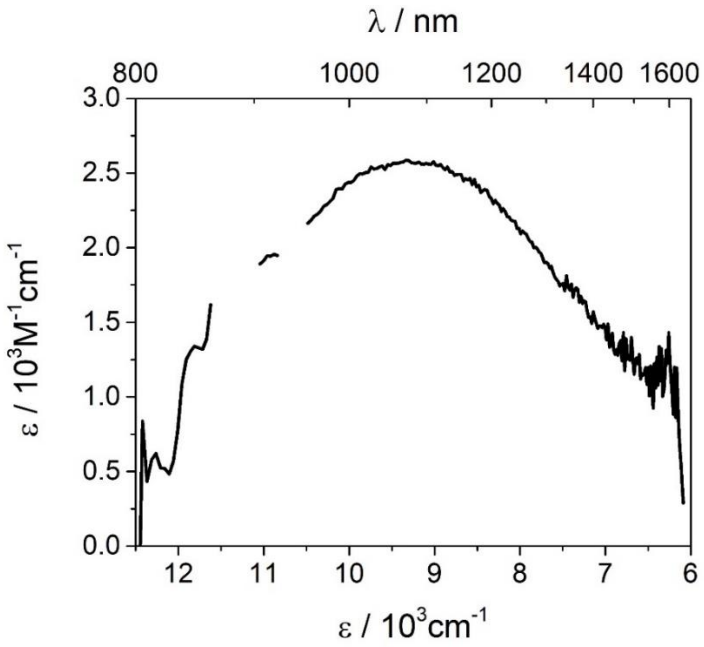


Figura 4.65. Banda de absorción PI-IVCT del estado ^{3}MLCTxz de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$ en DMF.

Los ligandos puente reducidos son, en sí mismos, sistemas de valencia mixta. En su forma radical aniónica libre, son sistemas GS-MV Clase III simétricos con estados degenerados, con una única banda de estiramiento ν_{CN} en el estado fundamental. La reducción fotoinducida del ligando por transferencia de un electrón desde un ion rutenio ocurre con pérdida de simetría. La

distribución asimétrica de la densidad de carga positiva del hueco excitado induce, a su vez, una distribución asimétrica de la densidad de carga negativa sobre el puente en el estado ^{3}MBCTxz, tal como lo evidencia la observación de dos bandas ν_{CN} mediante los experimentos de TRIR. La pérdida de simetría en el estado excitado en otras moléculas orgánicas con dos o más sitios aceptores iguales ha sido reportada, y la elección de sistemas con grupos C≡C o C≡N permitió su seguimiento por TRIR.[121]

Otros sistemas estructuralmente relacionados son los dímeros de hierro simétricos {Fe(dppe)(C_5Me_5)}$_2$(μ-C≡C-(C_6H_4)$_n$-C≡C) con n = 1 o 2, es decir, con puentes similares a los estudiados en este capítulo pero con C≡C en lugar de C≡N.[122] Allí, los sistemas GS-MV, tal como los PI-MV y los GS-MV centrados en los metales aquí discutidos, presentan dos señales de estiramiento $\nu_{C\equiv C}$ en el IR, lo cual indica que también hay localización electrónica en la escala de tiempo vibracional. Sin embargo, la deslocalización electrónica es sustancialmente mayor en ambos complejos respecto a sus análogos presentados en este capítulo. El sistema GS-MV [{Fe(dppe)(C_5Me_5)}$_2$(μ-C≡C-(C_6H_4)-C≡C)]$^+$ está en el límite entre las Clases II y III; presenta una banda GS-IVCT asimétrica, a partir de la que se obtuvo un H_{DA} de 1700 cm^{-1}. Si bien la introducción de un segundo anillo en el puente reduce la comunicación electrónica, el dímero [{Fe(dppe)(C_5Me_5)}$_2$(μ-C≡C-(C_6H_4)$_2$-C≡C)]$^+$ también mostró una banda GS-IVCT, con claras características de Clase II y a partir de la que se calculó un H_{DA} de 150 cm^{-1}. La mayor deslocalización electrónica respecto a los dímeros aquí estudiados puede tener origen en la naturaleza del enlace entre el metal y el carbono, más corto y de mayor carácter covalente que el enlace Ru-NC.. En el complejo análogo con rutenio, [{Ru(dppe)(C_5Me_5)}$_2$(μ-C≡C-(C_6H_4)-C≡C)]$^+$,[123] y en el clorado [{Ru(dppe)(Cl)}^{2}(μ-C≡C-(C_6H_4)-C≡C)]$^+$,[124] los orbitales dπ(Ru) son de menor energía que los basados en Fe. Por esta razón, el carácter metálico del HOMO es menor y presenta mayor contribución de los orbitales del ligando puente. Como consecuencia, se observó la coexistencia entre los sistemas con la carga positiva sobre el puente y el GS-MV. Los sistemas de valencia mixta, también en estos casos, presentan dos bandas $\nu_{C\equiv C}$ que prueban la localización electrónica en la escala de tiempo de IR.

4.4 Conclusiones

Se ha detectado la forma GS-MV de **Ru(dCNb)Ru**$^{3+}$, sistema de Clase II, aunque no fue posible aislarla debido a la cercanía en los potenciales de reducción de los centros metálicos. No fue posible observar la especie GS-MV **Ru(bphCN)Ru**$^{3+}$, y el conjunto de las observaciones realizadas permiten clasificarlo dentro de la Clase I. El acceso a los sistemas PI-MV es más directo, pues la absorción de luz desencadena la transferencia de un único electrón desde el Ru(II) hacia el puente. De esta forma, para el sistema PI-MV de **Ru(dCNb)Ru**$^{2+}$, un estado ^{3}MBCTxz, se accedió a la banda PI-IVCT a partir de la cual se calculó un H_{DA} de 600 cm^{-1}. Este sistema también es de Clase II, y los cálculos de DFT indican una mayor deslocalización electrónica que el análogo GS-MV, presumiblemente debido a un mayor número de estados virtuales capaces de mediar interacciones de superintercambio. Se ha mostrado que el número de señales de estiramiento C≡N en la región IR da cuenta de la simetría de la distribución de densidad de carga, tanto en el estado fundamental, a través de mediciones de espectroelectroquímica IR, como en el excitado, mediante fs-TRIR. La observación de una única señal de estiramiento ν_{CN} comprueba que simetría de los estados GS-MV centrados en los ligandos puente en **Ru(dCNb)Ru**$^{+}$ y **Ru(bphCN)Ru**$^{+}$ no se ve alterada por la coordinación de los fragmentos {Ru(py)$_4$Cl}. En contraste, la presencia de dos señales de este tipo, registradas por TRIR, indica que la distribución asimétrica de la densidad de carga en los sistemas PI-MV centrados en los metales produce la pérdida de simetría en el estado excitado de los sistemas MV centrados en los ligandos puente. Este resultado es el primer reporte de coexistencia de dos sistemas MV independientes.

4.5 Apéndice

Parámetro cristalino	**[Ru(dCNb)](PF$_6$)**	**[Ru(12dCNb)](PF$_6$)**	**[Ru(13dCNb)](PF$_6$)**	**[Ru(bphCN)](PF$_6$)**	**[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$**
a / Å	10.4292	12.7841	21.3065	8.7063	13.8036
b / Å	13.9159	39.154	21.7659	10.4376	20.5184
c / Å	11.8209	14.8904	14.3332	23.997	21.4354
V/ Å^3	1714.1	7039.7	6647.1	2096.6	5066.7
α / °	-	-	-	95.457	67.780
β / °	92.379	109.177	--	99.391	71.839
γ / °	-		-	100.653	74.057

Tabla 4.23. Parámetros cristalinos de **Ru(dCNb)](PF$_6$)**, **[Ru(bphCN)](PF$_6$)** y **[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$**.

Distancias Ru-L / Å			
[Ru(dCNb)](PF$_6$)			
Ru-N1(py)	2.083	Ru-N4(py)	2.089
Ru-N2(py)	2.084	Ru-N5(dCNb)	1.967
Ru-N3(py)	2.089	Ru-Cl	2.401
[Ru(12dCNb)](PF$_6$)			
Ru-N1(py)	2.078	Ru-N4(py)	2.083
Ru-N2(py)	2.085	Ru-N5(dCNb)	1.956
Ru-N3(py)	2.091	Ru-Cl	2.401
[Ru(13dCNb)](PF$_6$)			
Ru-N1(py)	2.082	Ru-N4(py)	2.085
Ru-N2(py)	2.080	Ru-N5(13dCNb)	1.965
Ru-N3(py)	2.084	Ru-Cl	2.400
[Ru(bphCN)](PF$_6$)			
Ru-N1(py)	2.075	Ru-N4(py)	2.083
Ru-N2(py)	2.094	Ru-N5(dCNb)	1.974
Ru-N3(py)	2.087	Ru-Cl	2.418
[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$			
Ru1-N1(py)	2.090	Ru1-N4(py)	2.094
Ru1-N2(py)	2.087	Ru1-N5(dCNb)	1.979
Ru1-N3(py)	2.078	Ru1-Cl1	2.389
Ru2-N6(py)	2.087	Ru2-N9(py)	2.075
Ru2-N7(py)	2.084	Ru2-N10(dCNb)	1.975
Ru2-N8(py)	2.085	Ru2-Cl2	2.399
Ru1-Ru2	11.858		
Ángulos / °			

[Ru(dCNb)](PF$_6$)			
N1-Ru-N2	90.94	N1-Ru-Cl	90.36
N2-Ru-N3	91.14	N1-Ru-N5	90.50
N3-Ru-N4	88.54	N5-Ru-Cl	178.91
N4-Ru-N1	89.39		
[Ru(12dCNb)](PF$_6$)			
N1-Ru-N2	87.57	N1-Ru-Cl	90.31
N2-Ru-N3	91.35	N1-Ru-N5	87.14
N3-Ru-N4	89.93	N5-Ru-Cl	90.31
N4-Ru-N1			
[Ru(13dCNb)](PF$_6$)			
N1-Ru-N2	90.80	N1-Ru-Cl	90.41
N2-Ru-N3	91.03	N1-Ru-N5	91.25
N3-Ru-N4	88.95	N5-Ru-Cl	178.32
N4-Ru-N1	91.34	N1-Ru-N3	179.45
[Ru(bphCN)](PF$_6$)			
N1-Ru-N2	90.75	N1-Ru-Cl	89.11
N2-Ru-N3	90.61	N1-Ru-N5	89.11
N3-Ru-N4	89.38	N5-Ru-Cl	177.81
N4-Ru-N1	89.27	Ángulo diedro bphCN	7.80
[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$			
N1-Ru1-N2	89.81	N1-Ru1-Cl1	89.81
N2-Ru1-N3	88.40	N1-Ru1-N5	91.1
N3-Ru1-N4	90.71	N5-Ru1-Cl1	178.48
N4-Ru1-N1	90.69		
N6-Ru2-N7	91.8	N10-Ru2-Cl	178.82
N7-Ru2-N8	88.4	N6-Ru2-N10	91.82

N8-Ru2-N9	90.7	N6-Ru2-Cl2	88.97
N9-Ru2-N10	90.7		

Tabla 4.24. Parámetros estructurales relevantes de **Ru(dCNb)](PF$_6$)**, **[Ru(bphCN)](PF$_6$)** y **[Ru(dCNb)Ru](PF$_6$)$_2$**.

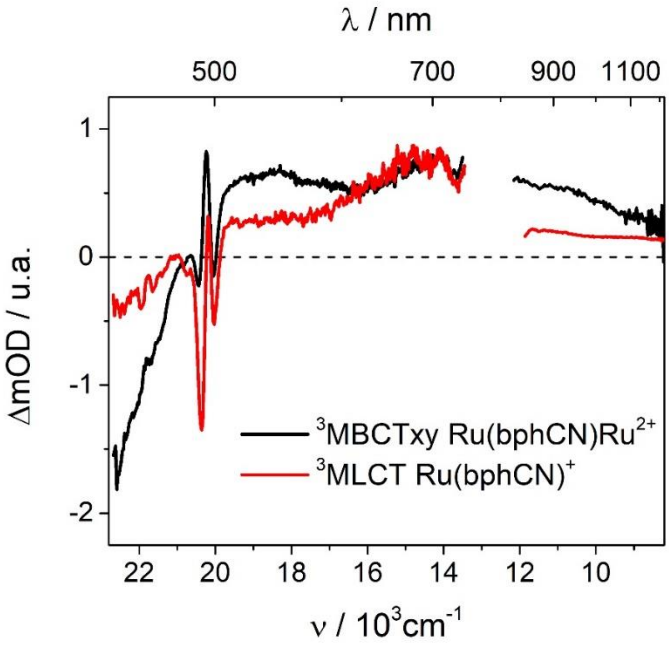


Figura 4.67. Superposición de los espectros diferencia de los estados excitados de **Ru(bphCN)Ru^{2+}** y **Ru(bphCN)$^+$**.

Parte II

Sistemas PI-MV estructuralmente asimétricos

Capítulo 5

Un antecedente clave: inversión de roles donor-aceptor

5.1 Introducción

En este capítulo se presenta el estudio de una familia de complejos bimetálicos de fórmula $[Ru(tpy)(bpy)(\mu\text{-}CN)M(CN)_5]^{2-}$ con M = Ru(II), Os(II) o Fe(II) (Figura 5.1) y de su referencia monomérica $[Ru(tpy)(bpy)(NCS)]^{+}$. En estos complejos estructuralmente asimétricos entra en juego una nueva variable que influye en la magnitud del acoplamiento electrónico metal-metal: la asimetría redox entre los iones metálicos. En los capítulos de la primera parte de esta Tesis se han explorado sistemas en los que la absorción de un fotón desencadena la transferencia de un electrón hacia el ligando puente que une los centros metálicos. Allí, la influencia de CTC, diferencia esencial entre un sistema de valencia mixta de estado fundamental y su análogo de estado excitado, es simétrica sobre los fragmentos donor y aceptor. Sin embargo, también es posible que, tras la absorción de luz, un electrón sea transferido a un ligando que se encuentra unido a sólo uno de los iones metálicos. En esos casos, su influencia será asimétrica, pues tendrá mayor impacto sobre la energía de los orbitales del ion al cual se halla unido. Esto es lo que ocurre en los sistemas analizados en este Capítulo, que producen sistemas PI-MV de configuración $\{(tpy^{-\bullet})Ru^{III-\delta}\text{-}NC\text{-}M^{II+\delta}\}$, en los que CTC es el ligando radical aniónico $tpy^{-\bullet}$. La comparación entre las propiedades de los sistemas GS-MV y PI-MV de estos complejos permitió a nuestro grupo la

introducción del concepto de *inversión de roles donor-aceptor*. Esto es, como consecuencia de la presencia de CTC, {Ru(tpy$^{-\bullet}$)} se convierte en el aceptor las interacciones PI-MV, invirtiendo su rol como donor en las interacciones GS-MV. Mi participación en el desarrollo del trabajo aquí presentado fue limitada dado que en aquel momento era estudiante de grado y recién me había incorporado al grupo. Sin embargo, se decidió incluirlo en esta Tesis porque fue un antecedente crucial para comprender las investigaciones que se presentan en los siguientes capítulos.

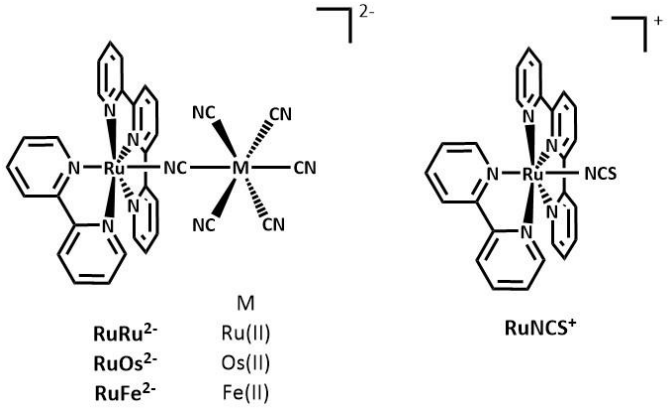


Figura 5.1. Estructuras de los complejos estudiados en este Capítulo.

5.2 Resultados

5.2.1 Estado fundamental

Los potenciales de reducción de los complejos **RuM^{2-}** en agua se listan en la Tabla 5.1. Variando la identidad del metal d^6 del fragmento {M(CN)$_5$} se obtuvo un rango de diferencias redox, desde 0.33 V para M = Ru(II) hasta 0.70V para M = Fe(II).

Complejo	**$E_{1/2}$ / V**		**$\Delta E_{1/2}$ / V**	**$\nu_{GS-IVCT}$ / 10^3 cm^{-1}**
	$M_{CN}^{III/II}$	$Ru_{tb}^{III/II}$		
RuRu^{2-}	0.61[125]	0.94[122]	0.33	6.7
RuOs^{2-}	0.32[122]	0.96[122]	0.64	8.8
RuFe^{2-}	0.18[126]	0.88[123]	0.70	9.7

Tabla 5.1. Potenciales de reducción de **RuRu^{2-}**, **RuOs^{2-}** y **RuFe^{2-}** en agua a temperatura ambiente.

Los espectros de absorción visible de las especies [II,II] de los tres dímeros se muestran en la Figura 5.2, junto al de la referencia monometálica **RuNCS**$^{+}$. Están dominados por transiciones MLCT en torno a 20500 cm^{-1} centradas en el fragmento {Ru(tpy)(bpy)}. Al oxidar en un electrón se obtienen las especies GS-MV, que presentan bandas de absorción en la región NIR que se asignan a transiciones GS-IVCT (Tabla 5.1 y Figura 5.3). Sus energías se correlacionan con la diferencia redox: mientras más fácil es reducir al fragmento {$M^{III}(CN)_5$}, menor es la energía de la banda GS-IVCT. Esto indica que estas interacciones GS-MV involucran al fragmento {Ru^{II}(tpy)(bpy)} como donor y al {$M^{III}(CN)_6$} como aceptor.

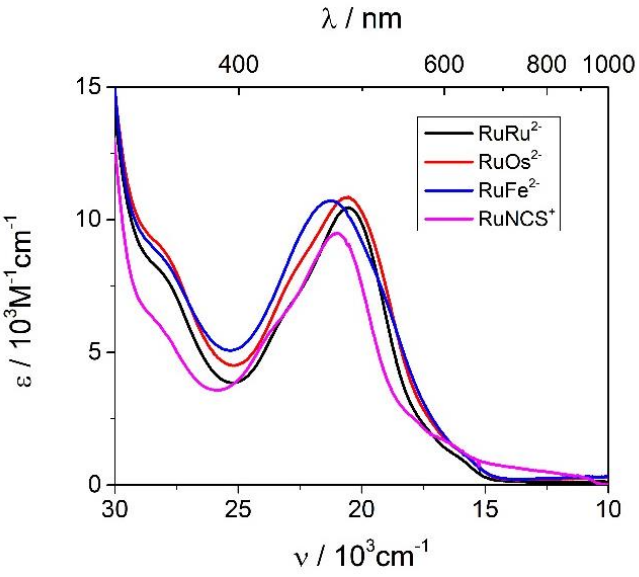


Figura 5.2. Espectros de absorción UV-vis de **RuRu**$^{2-}$, **RuOs**$^{2-}$, **RuFe**$^{2-}$ y **RuNCS**$^{+}$ en agua a temperatura ambiente.

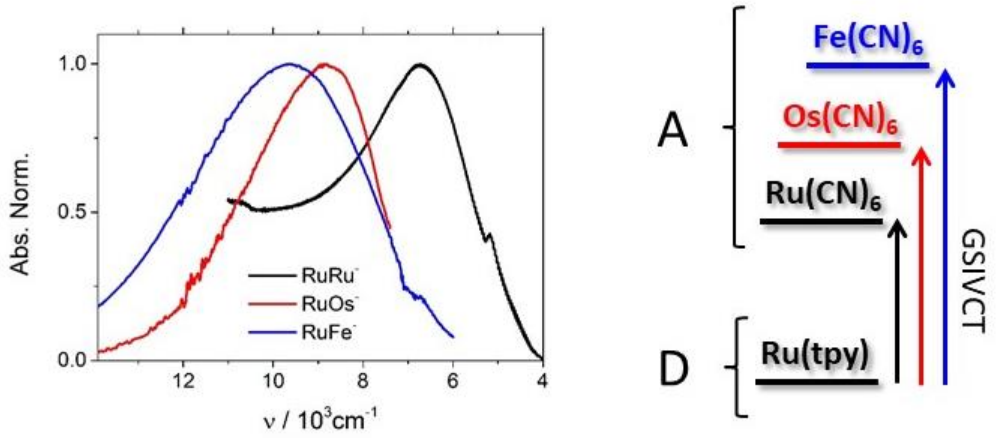


Figura 5.3. Bandas de absorción GS-IVCT en agua normalizadas.

5.2.2 Estado excitado

5.2.2.1 Espectroscopía de emisión

Los complejos **RuRu**$^{2-}$, **RuOs**$^{2-}$ y la referencia monometálica **RuNCS**$^{+}$ son emisivos en agua a temperatura ambiente[125], mientras que no se detectó emisión para **RuFe**$^{2-}$.[126] Las propiedades fotofísicas se resumen en la Tabla 5.2. Los tiempos de vida y rendimientos cuánticos de emisión de **RuRu**$^{2-}$ y **RuOs**$^{2-}$ son mayores que los de **RuNCS**$^{+}$, lo cual indica que la adición de un segundo centro metálico no introduce vías competitivas de decaimiento no-radiativas. Para el complejo estructuralmente relacionado [Ru(tpy)(bpy)(μ-CN)Cr(CN)$_5$]$^-$ se observó que, al excitar dentro de la banda MLCT del fragmento {Ru(tpy)(bpy)}, la energía, tiempo de vida y rendimiento cuántico de emisión fueron similares a las reportadas para el monómero [Cr(CN)$_6$]$^{3-}$.[127] Eso permitió afirmar que allí la excitación dentro de la banda MLCT es seguida por una transferencia de energía hacia el estado ^{2}MC centrada en el fragmento {Cr(CN)$_5$}. Se propuso un mecanismo de *quenching* similar para **RuFe**$^{2-}$, donde existe una transferencia de energía hacia estados MC centrados en el ion Fe(II) que decaen de manera no radiativa.

Complejo	ν_{abs} / **10³ cm⁻¹** (λ_{abs} / **nm**)	ν_{em}/ **10³ cm⁻¹** (λ_{em} / **nm**)	$\phi_{em} \times 10^3$	τ_{em} / **ns**
RuRu²⁻ [122]	20.6 (486)	14.1 (707)	1.42	16.6
RuOs²⁻ [125]	20.6 (485)	13.8 (725)	0.63	9.3
RuFe²⁻ [123]	21.3 (470)	-	-	-
RuNCS⁺ [128]	21.0 (476)	14.5 (692)	0.10	5.4

Tabla 5.2. Propiedades fotofísicas de **RuRu²⁻**, **RuOs²⁻**, **RuFe²⁻** y **RuNCS⁺**.

5.2.2.2 Espectroscopía de absorción de transiente

Se estudiaron los sistemas PI-MV mediante experimentos de absorción de transiente con excitación a 19800 cm^{-1} (505 nm). Para **RuRu²⁻** y **RuOs²⁻** se empleó ns-TAS con detección vis-NIR. En ambos casos, se requirió un único proceso exponencial para obtener ajustes satisfactorios (Figuras 5.4 y 5.5). Los tiempos de vida, de 17.5 y 10.0 ns para **RuRu²⁻** y **RuOs²⁻** respectivamente, son consistentes con los obtenidos por TCSPC.

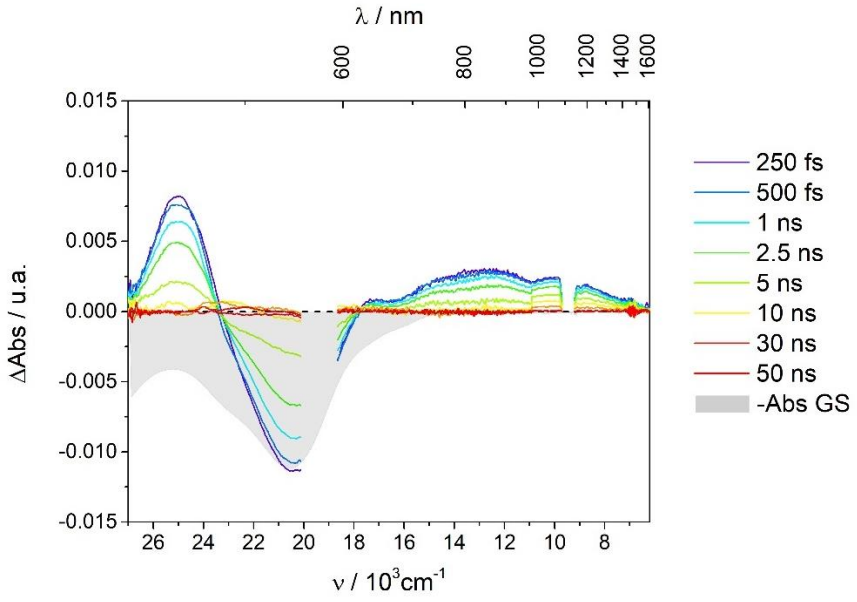


Figura 5.4. Espectros diferenciales obtenidos en mediciones de ns-TAS a distintos tiempos tras la excitación de **RuRu²⁻** a 19800 cm^{-1} (505 nm) en D_2O a temperatura ambiente.

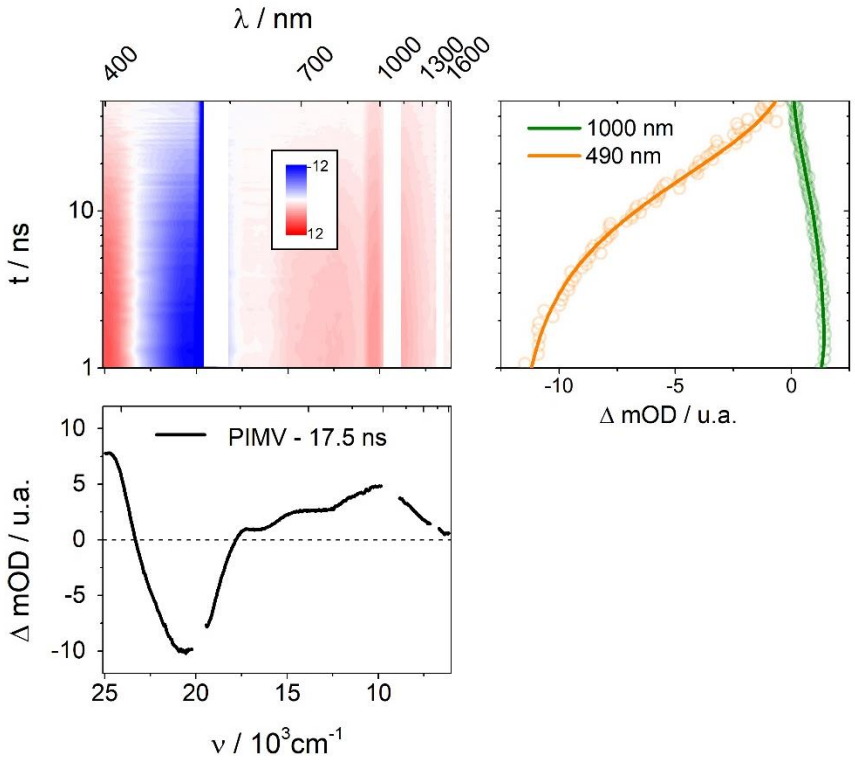


Figura 5.5. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuRu**$^{2-}$ bajo excitación a 19800 cm^{-1} (505 nm) en D_2O a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos naranjas y verdes) y ajustes correspondientes (líneas sólidas) empleando un único decaimiento exponencial. Abajo a la izquierda: espectro diferencia del estado PI-MV.

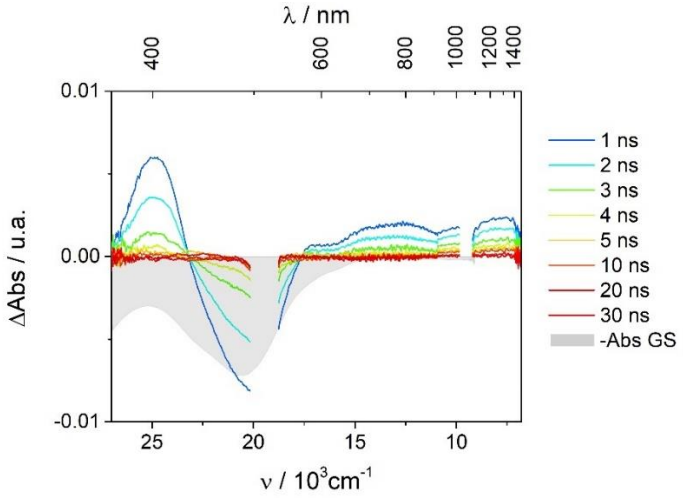


Figura 5.6. Espectros diferenciales obtenidos mediante ns-TAS a distintos tiempos tras la excitación de **RuOs**$^{2-}$ a 19800 cm^{-1} (505 nm) en D_2O a temperatura ambiente.

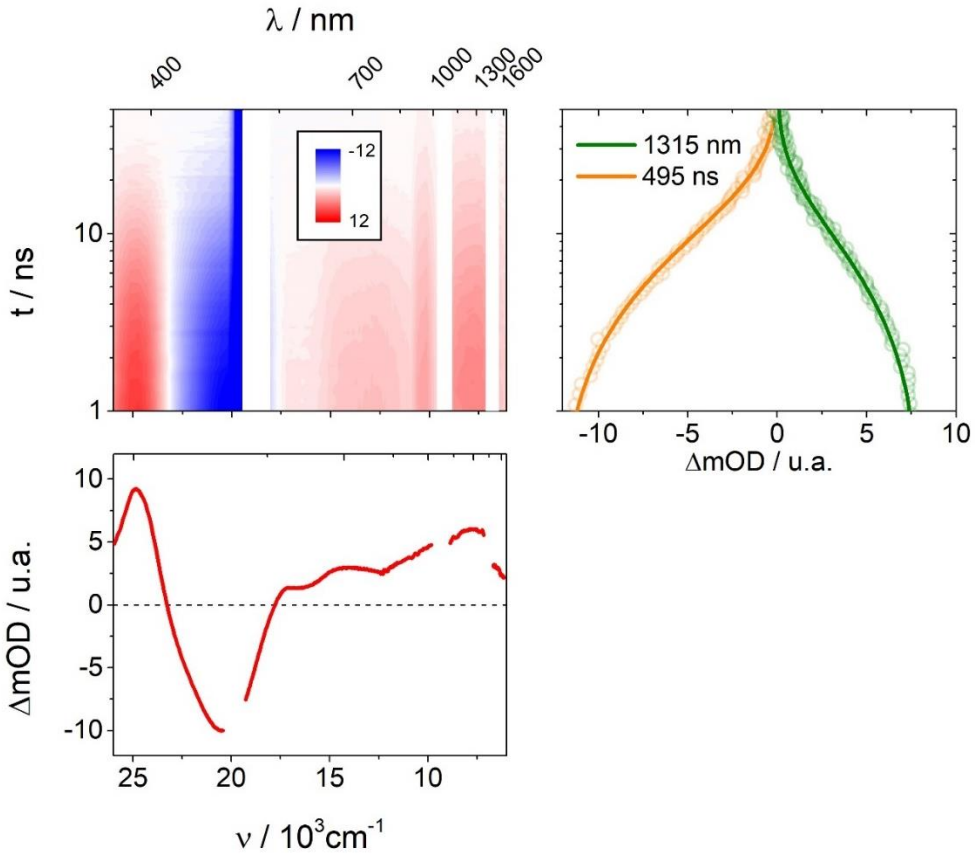


Figura 5.7. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuOs**$^{2-}$ bajo excitación a 19800 cm^{-1} (505 nm) en D_2O a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos naranjas y verdes) y ajustes correspondientes obtenidos (líneas sólidas) empleando un único decaimiento exponencial. Abajo a la izquierda: espectro diferencia del estado PI-MV.

Por su menor tiempo de vida, el estudio **de RuFe**$^{2-}$ requirió inspección en la escala de los femtosegundos (fs-TAS). El análisis global de los datos requirió de dos procesos exponenciales. En el análisis de las ramificaciones se empleó un modelo consecutivo. Los espectros diferencia así obtenidos son similares, y se interpreta en términos de un estado MLCT vibracionalmente

excitado que se relaja en 1.9 ps hacia el estado PI-MV, que decae en 59 ps. Su corto tiempo de vida, en comparación a los estados PIMV de **RuRu**$^{2-}$ y **RuOs**$^{2-}$ puede deberse a la población de estados ^{3,5}MC bajos en energía centrados en el ion Fe(II). Éstos decaen térmicamente y más rápido de lo que se pueblan, por lo que no son detectados mediante emisión ni fs-TA.

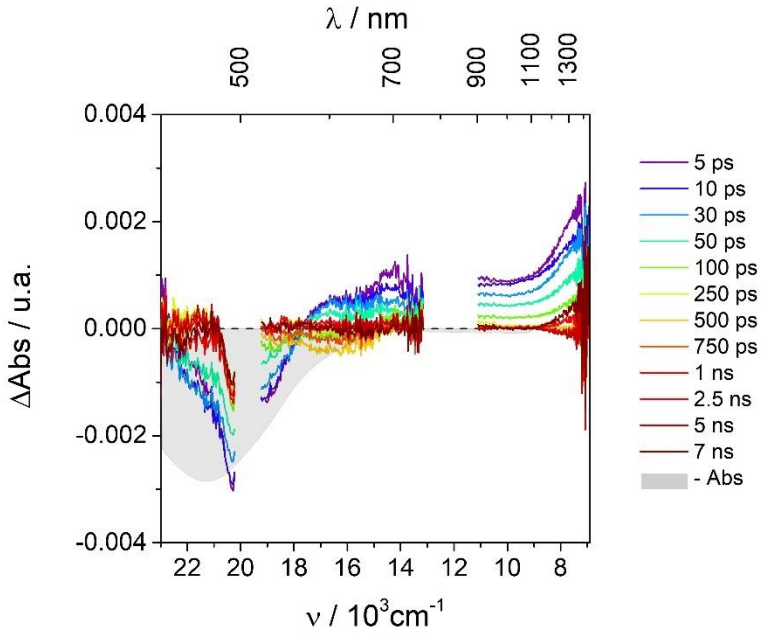


Figura 5.8. Espectros diferenciales obtenidos mediante fs-TAS a distintos tiempos tras la excitación de **RuFe**$^{2-}$ a 19800 cm^{-1} (505 nm) en D_2O a temperatura ambiente.

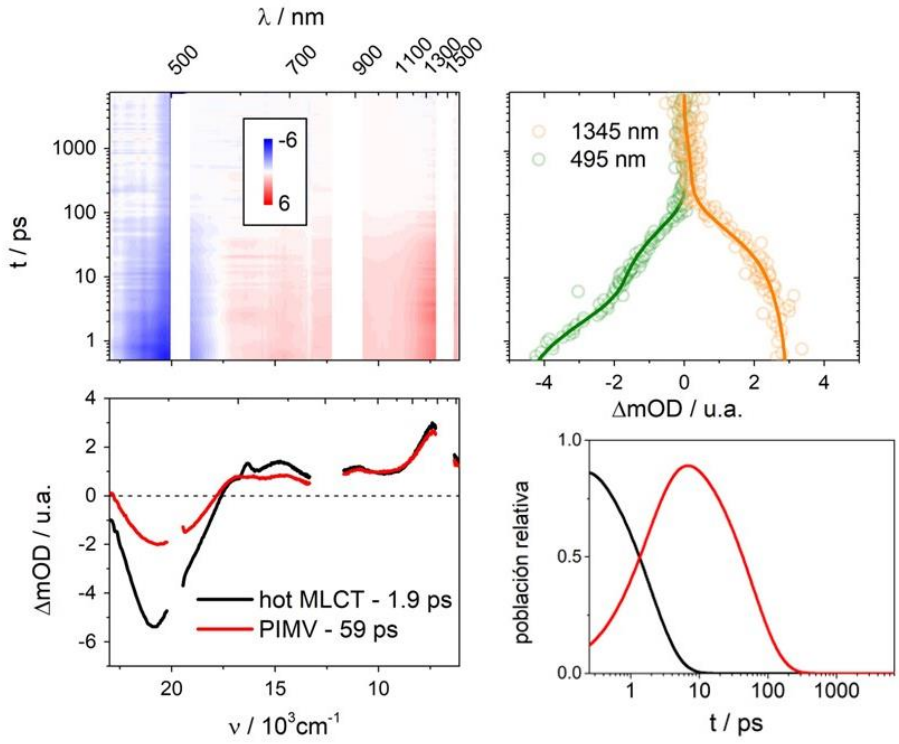


Figura 5.9. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de fs-TAS en **RuFe**$^{2-}$ bajo excitación a 19800 cm^{-1} (505 nm) en D_2O a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos naranjas y verdes) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas sólidas) empleando un modelo consecutivo. Abajo a la izquierda: espectro diferencia del estado PI-MV. Abajo a la derecha: evolución de las poblaciones a través del tiempo.

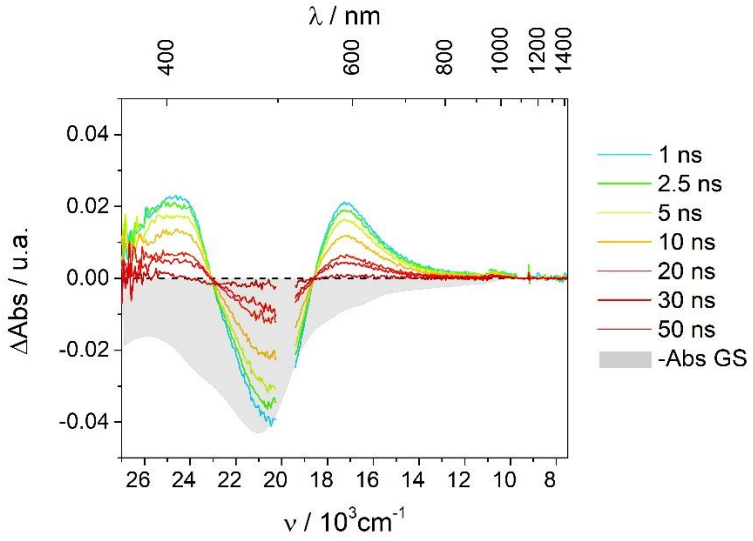


Figura 5.10. Espectros diferenciales obtenidos mediante ns-TAS a distintos tiempos tras la excitación de **RuNCS**$^{+}$ a 19800 cm^{-1} (505 nm) en D_2O a temperatura ambiente.

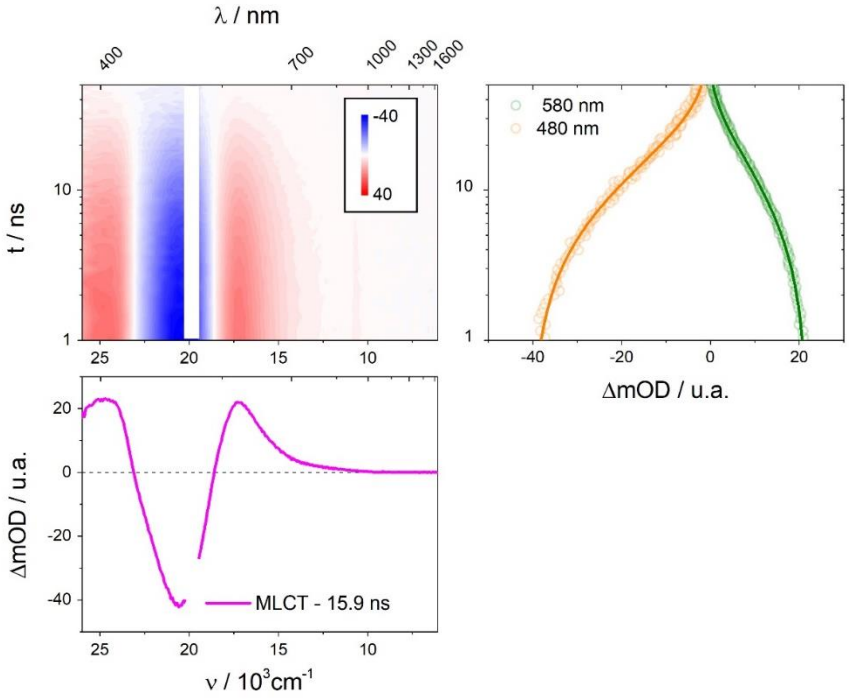


Figura 5.11. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuNCS**$^{+}$ bajo excitación a 19800 cm^{-1} (505 nm) en D_2O a temperatura ambiente. Arriba a la

derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos naranjas y verdes) y ajustes correspondientes obtenidos (líneas sólidas) empleando un único decaimiento exponencial. Abajo a la izquierda: espectro diferencia del estado MLCT.

Debido a su similitud estructural, los espectros diferencia de los estados excitados de los tres dímeros presentan un set de señales análogas. Los tres dímeros, como también el monómero **RuNCS**$^{+}$ (Figura 5.11), presentan una señal negativa en torno a 20000 cm^{-1}, que refleja la absorción MLCT del estado fundamental. También se observan varias señales positivas. En los experimentos de ns-TAS, una de ellas es la absorción fotoinducida a energías mayores que 23000 cm^{-1}, que se asigna a transiciones $\pi^* \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando transitoriamente reducido tpy$^{-\bullet}$.[129] Las señales positivas entre 13000 y 17000 cm^{-1} corresponden a transiciones centradas en tpy$^{-\bullet}$ y a bandas LMCT $\pi^* \rightarrow d\pi$(Ru).[94,130] La energía de estas transiciones no depende de la identidad del ion M. En esta región, se detecta una señal particularmente intensa para **RuFe**$^{2-}$, con máximo en 16450 cm^{-1}. Se asigna a una transición π(CN) $\rightarrow d\pi$(Ru) desde el puente, que aparece a menor energía que para **RuRu**$^{2-}$ y **RuOs**$^{2-}$ porque el fragmento {Fe(CN)$_5$} es el mejor donor de la serie. Una banda similar aparece para el monómero **RuNCS**$^{+}$ a 17200 cm^{-1}, que corresponde a una transición π^*(NCS) $\rightarrow d\pi$(Ru). Por último, los tres dímeros presentan intensas señales fotoinducidas en la región NIR. La energía de esta banda depende de la identidad del ion M, con máximos en 10000, 7800 y 7500 cm^{-1}. Éstas bandas son similares a las observadas en la región NIR para dímeros relacionados en los que se crea una configuración de valencia mixta al excitar en su banda MLCT.[118] Además, el espectro diferencia de la referencia monomérica **RuNCS**$^{+}$ es silencioso en la región NIR, por lo que esta banda se atribuye a una transición PI-IVCT.

5.3 Discusión

La energía de las bandas PI-IVCT muestra una correlación con la diferencia redox inversa a la observada para la de las bandas GS-IVCT: mientras menor es el potencial de reducción del

ion M(II), menor es la energía PI-IVCT. Esto evidencia que, en las interacciones PI-MV, el ion M(II) actúa como donor, y el Ru_{tb} actúa como aceptor. Es decir, los roles donor-aceptor están invertidos respecto a los del estado GS-MV. El origen de este fenómeno es la desestabilización selectiva de los orbitales dπ de Ru_{tb} debido a la presencia del electrón excitado en el ligando $tpy^{\bullet-}$. La intensidad relativa de las bandas PI-IVCT aumenta en el orden **RuRu**$^{2-}$ < **RuOs**$^{2-}$ < **RuFe**$^{2-}$, (Figura 5.12). Esto sugiere que en ese orden aumentan el acoplamiento electrónico entre los iones metálicos y la deslocalización de la densidad de carga, como consecuencia del acercamiento en energía de los orbitales involucrados en las transiciones PI-IVCT, que favorece su mezcla. En particular, para **RuFe**$^{2-}$, la intensidad de esta banda es cercana a la de la señal de blanqueo MLCT. La intensidad y la forma asimétrica de su banda PI-IVCT sugieren un acoplamiento electrónico fuerte, con alto grado de deslocalización del hueco excitado. La insolubilidad de **RuFe**$^{2-}$ en solventes orgánicos impidió el estudio de sus estados excitados en distintos solventes, lo cual podría haber aportado información para clasificarlo de acuerdo a Robin y Day. Por otro lado, los ligandos cianuro terminales del fragmento $\{M(CN)_5\}$ establecen interacciones específicas con el solvente ,[131] que son intensas para solventes de alto número aceptor como el agua. Como será discutido en mayor detalle en el Capítulo 7, el modelo comúnmente empleado en los cálculos por DFT y TD-DFT considera al solvente como un medio continuo caracterizado por su constante dieléctrica. Esto limita la precisión de cálculos teóricos para describir adecuadamente la estructura electrónica de los estados excitados, que contribuiría a la hora de caracterizar la distribución de la densidad de carga.

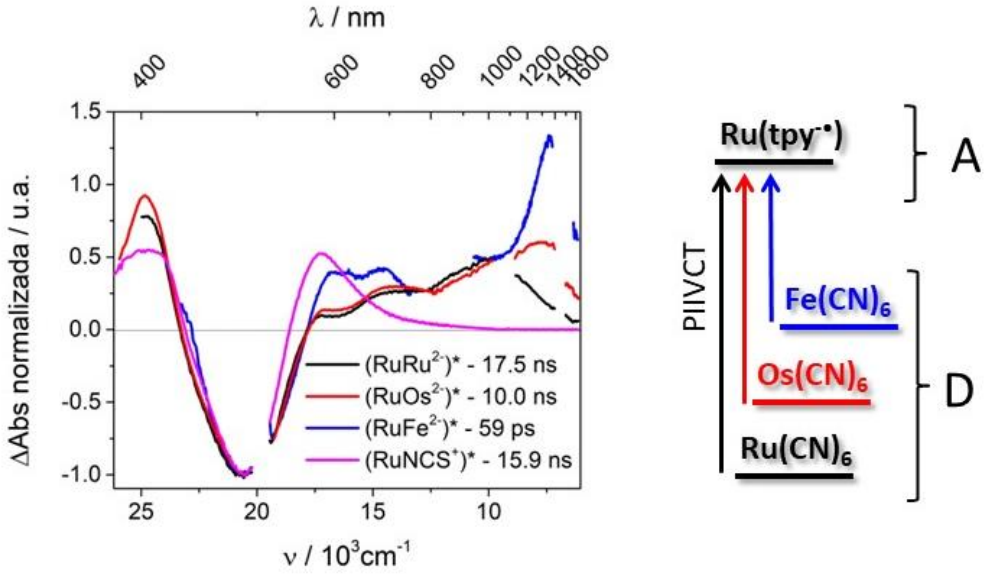


Figura 5.12. Espectros diferencia de los estados excitados de **RuRu²⁻**, **RuOs²⁻**, **RuFe²⁻** y **RuNCS⁺** en agua (der.) y esquema de las energías de los orbitales involucrados en las transiciones PI-IVCT (izq.).

La comunicación electrónica en los estados excitados permite comprender las propiedades emisivas de los dímeros estudiados. Por un lado, la mezcla de los orbitales dπ de los iones Ru y M permite la deslocalización, al menos parcial, de la densidad de carga positiva a lo largo del eje intermetálico. Así, los estados PI-MV están tanto más estabilizados respecto al estado MLCT del monómero **RuNCS⁺** en cuanto mayor sea el grado de mezcla. Esto explica por qué **RuOs²⁻**, para el cual la mezcla de orbitales dπ en el estado PI-MV es más eficiente que para **RuRu²⁻**, emite a menor energía que el último a pesar de tener espectros de absorción similares. En esta línea, **RuFe²⁻** debería emitir a energía más baja que **RuOs²⁻**, pero su emisión no es detectada debido a que opera un mecanismo de *quenching* rápido. Por otro lado, la deslocalización del hueco implica una geometría poco distorsionada del estado PI-MV respecto al estado fundamental. Esto anida la superficie de energía potencial del estado PI-MV con la del estado fundamental, lo cual disminuye el solapamiento entre las funciones de onda vibracionales, extendiendo el tiempo de vida y aumentando el rendimiento cuántico de emisión de los estados PI-MV en comparación al estado MLCT de **RuNCS⁺**. En consecuencia, **RuRu²⁻** tiene un rendimiento cuántico de emisión un

orden de magnitud más alto que **RuNCS^{+}** y un tiempo de vida tres veces más grande, a pesar de los posibles caminos de decaimiento adicionales introducidos por la presencia del segundo ion metálico. El rendimiento de emisión de **RuOs^{2-}** y su tiempo de vida son sólo el doble que los de **RuNCS^{+}** porque, en este caso, el mayor acoplamiento spin-órbita favorece los caminos de decaimiento no radiativos hacia el estado fundamental.

5.4 Conclusiones

Se ha mostrado que, para la serie de complejos bimetálicos analizados, los fragmentos donor-aceptor que participan de interacciones de valencia mixta en el estado fundamental, también lo hacen en el estado excitado, pero invirtiendo sus roles. La intensidad del acoplamiento y la deslocalización de la densidad de carga, evidenciada por sus absorciones PI-IVCT, puede tener un efecto favorable en sus propiedades fotofísicas, al estabilizar los estados PI-MV y extender sus tiempos de vida. Además, se observó que, cuando hay inversión de roles donor-aceptor, la intensidad de la banda aumenta, y su energía disminuye junto a la diferencia redox. La correlación entre $\Delta E_{1/2}$ y el grado de acoplamiento electrónico aquí insinuado abre la puerta a la exploración de estrategias para modular la diferencia redox con el objetivo de obtener sistemas con la distribución de densidad de cargas deseada, por ejemplo, para favorecer la reactividad de interés.

Capítulo 6

Modulación de la distribución de densidad de cargas en sistemas PI-MV asimétricos a través de la sustitución de ligandos

6.1 Introducción

En la fotosíntesis natural, la separación primaria de cargas forma un sistema PI-MV dado por las dos clorofilas del par especial $[Chl_{1A}{\cdot}Chl_{1B}]^{\bullet+}$. Debido a que CTC es $Chl_{2A}^{\bullet-}$, una clorofila auxiliar de la rama A que se ubica más próxima a Chl_{1A} que a Chl_{1B},[8] se estabiliza una distribución de densidad de cargas asimétrica. Así, la densidad de carga positiva se localiza mayormente sobre Chl_{1A}, lo cual es de crucial importancia ya que determina la subsecuente reactividad de transferencia del hueco.[32] En este Capítulo se propone estudiar los estados excitados de transferencia de carga en dímeros puenteados por cianuro de la forma $\{Ru(tpy)(bpy)(\mu\text{-}CN)RuL_5\}$ (**RuRuL**$^{2+/3+}$) con L = Cl^-, SCN^-, DMAP y ACN, que son excelentes modelos del sistema PI-MV fotosintético. Al igual que en el Capítulo anterior, sus sistemas PI-MV son estados MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi(tpy)$, donde CTC es el ligando reducido $tpy^{\bullet-}$. Como en el Fotosistema II, CTC está asimétricamente localizada, más próxima al ion Ru al cual se halla unido.

En el capítulo anterior (Capítulo 5), se analizó la modulación de interacciones PI-MV mediante el uso de diferentes metales de transición. Aquí, el estudio de **RuRuL**$^{2+/3+}$ permite evaluar la estrategia basada en el uso de interacciones de primera esfera para modular la

distribución de densidad de carga en sistemas PI-MV. Así, la elección de ligandos auxiliares L con distinto carácter donor o aceptor permite modular la diferencia redox entre los centros metálicos, $\Delta E_{1/2}$, y, con ello, la distribución de la densidad de carga. Los estados PI-MV se caracterizaron mediante TCSPC y el análisis de sus bandas de emisión a temperatura ambiente y a 80 K. También se llevaron a cabo experimentos de TAS con resolución en las escalas de los nanosegundos y picosegundos. Los datos espectroscópicos así obtenidos fueron complementados por resultados de cálculos de DFT y TD-DFT.

Para analizar el impacto de la presencia de CTC, se estudiaron también los estados GS-MV de los complejos oxidados en un electrón. La influencia de CTC se pone de manifiesto al comparar los estados GS-MV y sus análogos excitados, que provocará o no la inversión de los roles donor-aceptor en función de la magnitud de la diferencia redox $\Delta E_{1/2}$

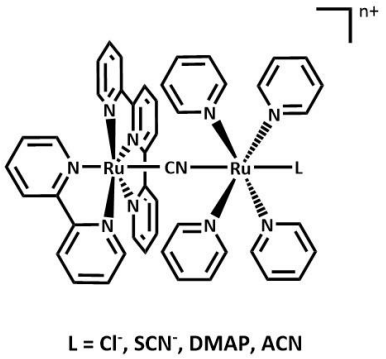


Figura 1. Estructura de los complejos estudiados en este capítulo.

6.2 Resultados

6.2.1 Estado fundamental

Los resultados que se presentan en esta sección fueron obtenidos por la Dra. Sofía Domínguez y el Lic. Luciano Sánchez Merlinsky,[132] pero se traen aquí para rediscutirlos en el contexto de la presente Tesis y contextualizar los resultados obtenidos para el estado excitado (*vide infra*).

Los resultados de las mediciones de electroquímica en acetonitrilo se encuentran resumidos en la tabla 6.1. Todos los miembros de la serie muestran dos procesos reversibles de un electrón en la región anódica. La oxidación a menor potencial, asignada a la cupla $Ru_L^{II/III}$ es más sensible frente a la identidad de L. Su potencial de reducción aumenta conforme L se vuelve más aceptor desde L = Cl^- a ACN. De este modo, se obtiene un valor decreciente para la diferencia redox, desde 0.87 V para L = Cl^- hasta 0.44 V para L = ACN.

Complejo	$E_{1/2}$ /mV		$\Delta E_{1/2}$ / V
	$Ru_L^{II/III}$	$Ru_{tb}^{II/III}$	
RuRuCl^{2+}	730	1600	0.87
RuRuNCS^{2+}	760	1510	0.75
RuRuDMAP^{3+}	990	1600	0.61
RuRuACN^{3+}	1240	1680	0.44

Tabla 6.1. Potenciales de reducción de las cuplas $Ru^{III/II}$ en acetonitrilo y diferencia redox.

La espectroscopía electrónica de los complejos **RuRuL$^{2+/3+}$** en sus estados redox [II,II] está dominada por dos sets de bandas de absorción MLCT (Figura 6.2). Los datos espectroscópicos se resumen en la tabla 6.2. La energía de la banda MLCT correspondiente a la transición $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(py)$ aumenta junto al carácter aceptor de L, siguiendo el orden $Cl^- < NCS^- <$ DMAP < ACN. El origen de esta tendencia es la desestabilización de los orbitales $d\pi(Ru_{tb})$ debido al carácter electrodonor de L. Por su parte, las bandas MLCT asociadas a las transiciones $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow \pi^*$(tpy/bpy) se observan como hombros en torno a 22500 cm^{-1} a excepción del complejo **RuRuACN^{3+}** para el cual se resuelve y aparece en 21300 cm^{-1}. La influencia de la identidad de L sobre la energía de esta banda no resulta clara en estos experimentos. Al oxidar por un electrón, desaparece la banda MLCT de mayor energía en todos los casos y, para los complejos **RuRuSCN^{3+}** y **RuRuDMAP^{4+}**, aparecen bandas LMCT $\pi(L) \rightarrow d\pi(Ru_L)$ en 15000 y 12100 cm^{-1}, respectivamente,

típicamente asociadas a Ru(III) en presencia de ligandos donores como NCS^- y DMAP (Figura 6.2).[94,133–135] Esto indica que el hueco se encuentra predominantemente sobre el fragmento Ru_L. Además, al oxidar por un electrón aparece en todos los casos una nueva absorción en la región NIR, que se corre al rojo al disminuir la diferencia redox entre los iones metálicos. Se trata de una absorción GS-IVCT que en principio involucra la transferencia de un electrón $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow d\pi(Ru_L)$.

Complejo	ν_{max} / 10^3 cm^{-1} (ε_{max} / 10^3 M^{-1} cm^{-1})			
	MLCT $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*$(py)	MLCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow \pi^*$(tpy/bpy)	LMCT π(L) $\rightarrow d\pi(Ru_L)$	GS-IVCT
RuRuCl^{2+}	26.6 (19.1)	22.8 (10.1) (h)	-	
RuRuCl^{3+}	-	23.2 (7.8)	-	10.4 (3.9)
RuRuNCS^{2+}	27.4 (18.1)	22.9 (8.5) (h)	-	-
RuRuNCS^{3+}	-	23.4 (7.4)	15.0 (2.2)	9.7 (3.8)
RuRuDMAP^{3+}	28.3 (23.2)	22.2 (h)	-	-
RuRuDMAP^{4+}	-	23.4 (7.0)	12.1 (3.8)	8.9 (7.5)
RuRuACN^{3+}	28.8 (20.7)	21.4 (8.1) 23.6 (7.8) (h)	-	-
RuRuACN^{4+}	-	25.6 (6.6)	-	6.8 (9.5)

Tabla 6.2. Máximos de absorción de bandas de la región vis-NIR en acetonitrilo a temperatura ambiente.

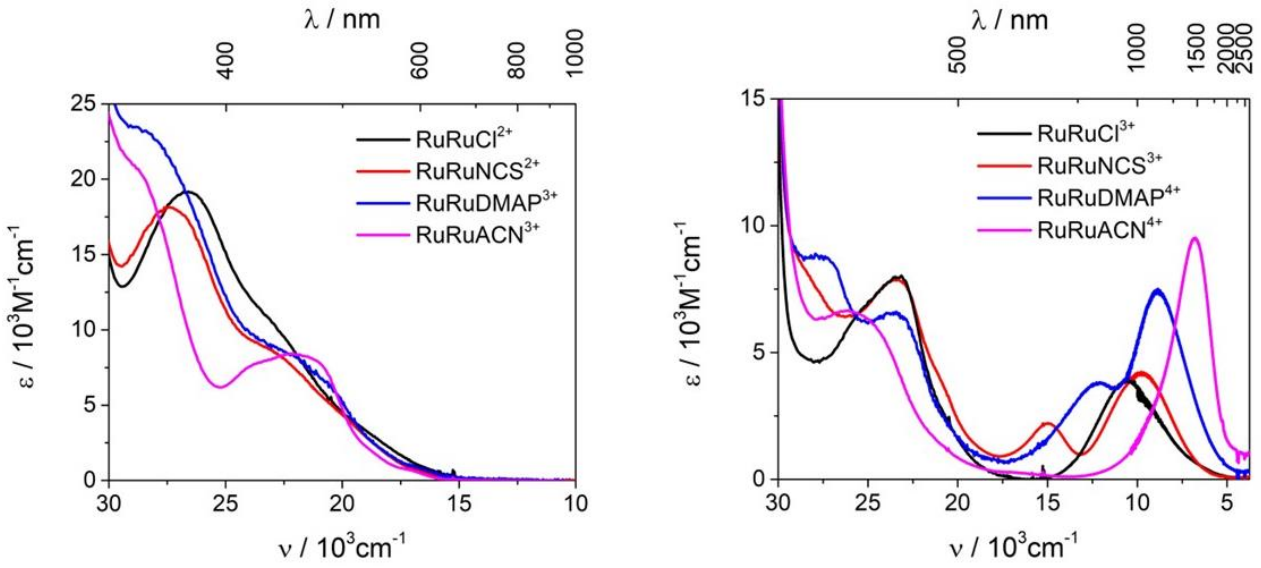


Figura 6.2. Espectros de absorción de **RuRuL^{n+}** en sus estados de oxidación [II,II] (izq.) y [II,III] (especies GS-MV, der.) en acetonitrilo a temperatura ambiente.

Si bien los cálculos DFT y (TD)DFT ya habían sido realizados,[136] se decidió repetirlos para unificar los criterios (por ejemplo, criterios de convergencia, modelo empleado para considerar las interacciones con el solvente, etc.) con los cálculos a realizar para los tripletes. Se optimizaron las geometrías y se simularon los espectros electrónicos del estado fundamental (singulete) de las formas {Ru^{II}Ru^{II}}. En todos los casos, las transiciones calculadas muestran una coincidencia excelente con las observadas experimentalmente y confirman las asignaciones realizadas (Figuras 6.34 -6.41 en el Apéndice). Los cálculos realizados permiten extraer los diagramas de orbitales moleculares, que se muestran en la Figura 3.6. La diferencia de energía HOMO-LUMO aumenta conforme lo hace el carácter aceptor de L; se debe a la estabilización de los orbitales dπ(Ru$_L$). La contribución al HOMO por parte de los orbitales dπ de Ru$_{tb}$ y Ru$_L$ (Tabla 6.3) se vuelve más pareja avanzando a lo largo de la serie en el mismo sentido y se explica de igual manera. Al incrementar el carácter donor de L, la energía de los orbitales dπ(Ru$_L$) se acerca a la de los dπ(Ru$_{tb}$), favoreciendo la mezcla. Esto influye en las propiedades de los sistemas GS-MV. Conforme el

HOMO tiene contribuciones más parejas por parte de los orbitales de ambos iones metálicos, se incrementa el grado de deslocalización de la carga y el acoplamiento electrónico metal-metal.

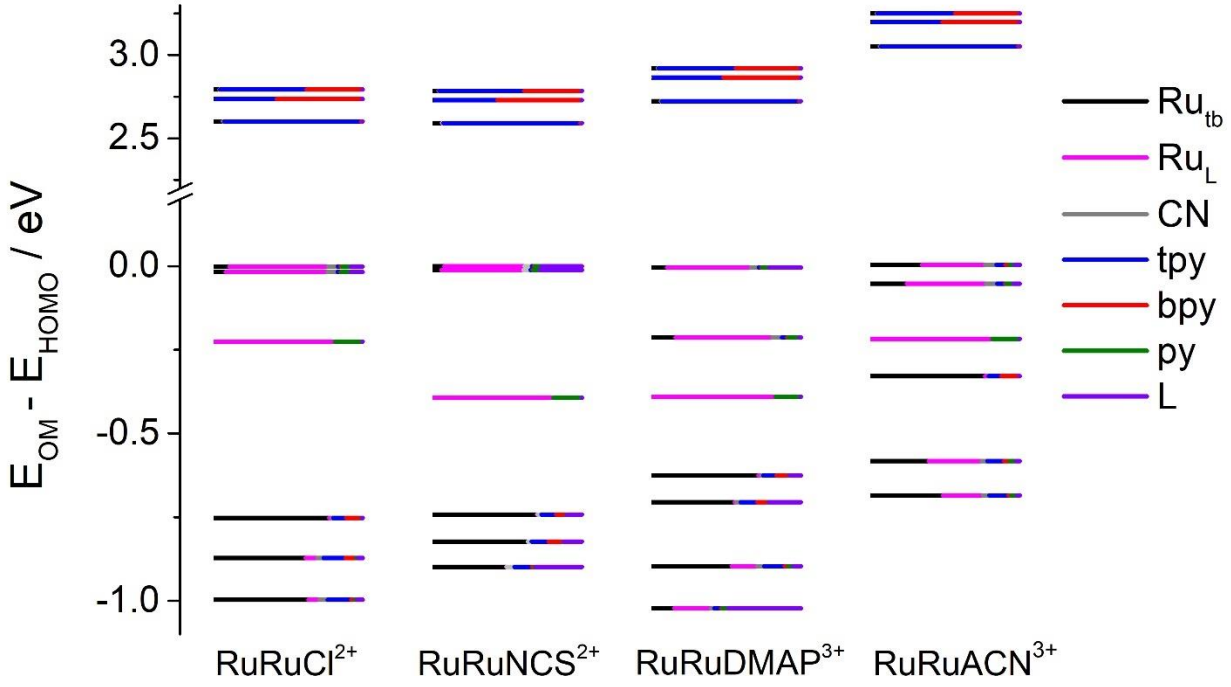


Figura 6.3. Diagramas de orbitales moleculares y contribuciones fraccionarias de los distintos fragmentos calculados para el estado fundamental (singulete) de los complejos **RuRuL**$^{2+/3+}$ en acetonitrilo.

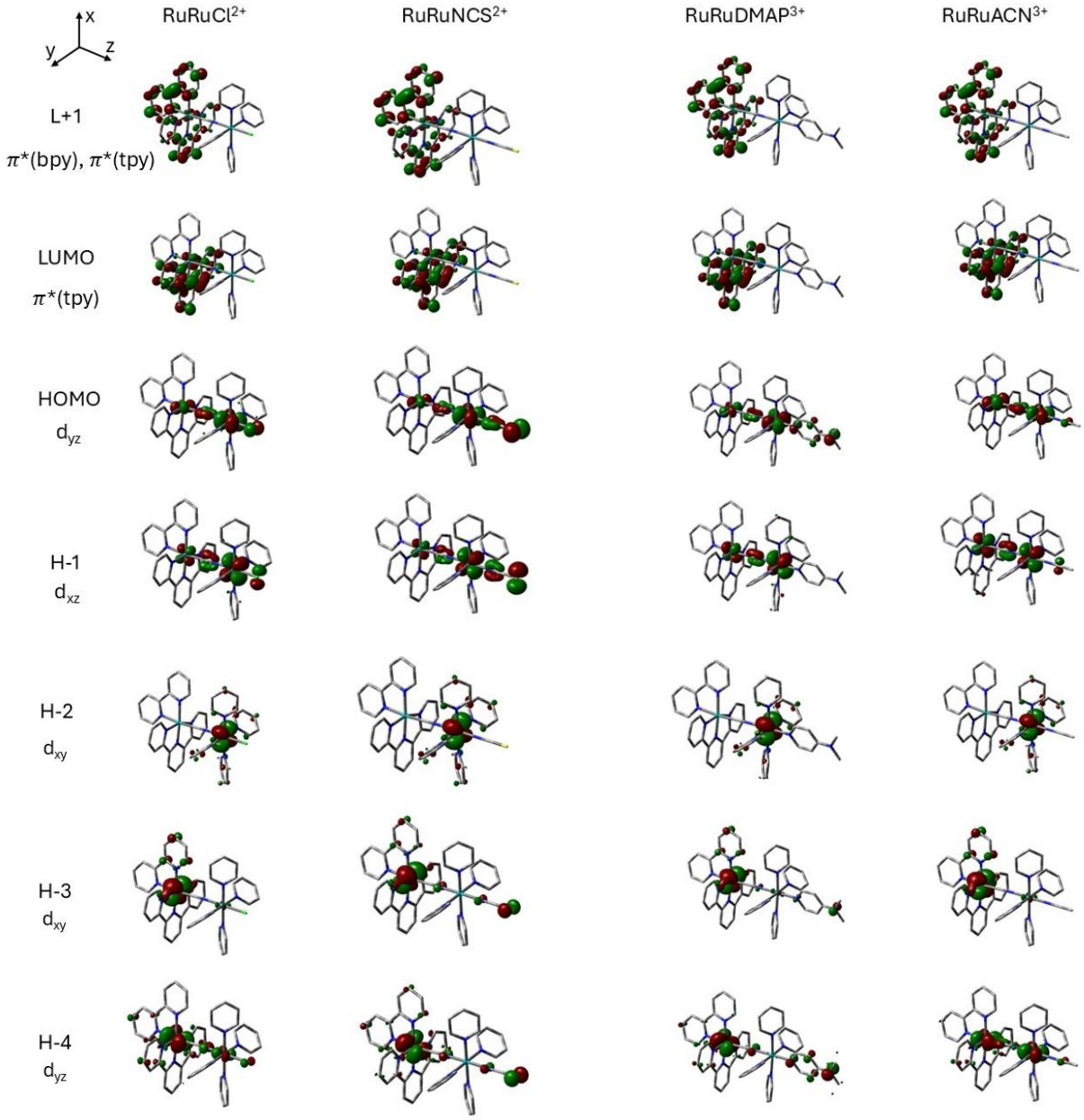


Figura 6.4. Orbitales moleculares computados para el estado fundamental (singulete) de los complejos **RuRuL**$^{2+/3+}$ en acetonitrilo.

Complejo	OM	E – E_{HOMO} / eV	Orientación orbitales d	% Ru_{tb}	% Ru_{L}	% CN	% tpy	% bpy	% py	% L
RuRuCl^{2+}	L+1	2.74	-	2	0	0	41	57	0	0
	LUMO	2.6	-	7	0	1	92	1	0	0
	HOMO	0	yz	11	66	7	2	1	6	8
	H – 1	-0.02	xz	8	68	7	2	0	6	8
	H – 2	-0.23	xy	0	81	0	0	0	19	0
	H – 3	-0.75	xy	77	2	1	9	10	0	1
	H - 4	-0.87	yz	62	8	4	15	7	1	3
RuRuNCS^{2+}	L+1	2.73	-	2	0	0	42	56	0	0
	LUMO	2.59	-	6	0	1	92	1	0	0
	HOMO	0	yz	8	54	4	1	1	4	27
	H – 1	-0.01	xz	6	55	5	1	0	5	28
	H – 2	-0.39	xy	0	81	0	0	0	19	0
	H – 3	-0.74	xy	70	0	2	10	7	0	10
	H - 4	-0.82	yz	64	0	3	11	10	0	12
RuRuDMAP^{3+}	L+1	2.87	-	2	0	0	47	52	0	0
	LUMO	2.72	-	6	0	1	92	1	0	0
	HOMO	0	yz	10	56	5	2	1	4	21
	H – 1	-0.21	xz	16	65	7	3	1	7	1
	H – 2	-0.39	xy	0	83	0	0	0	17	0
	H – 3	-0.63	xy	72	2	1	9	8	0	7
	H - 4	-0.7	yz	56	1	3	11	7	0	21
RuRuACN^{3+}	L+1	3.2	-	2	0	0	46	52	0	0
	LUMO	3.05	-	6	0	1	92	1	0	0
	HOMO	0	yz	34	42	7	6	2	4	3
	H – 1	-0.05	xz	24	53	8	5	1	5	4
	H – 2	-0.22	xy	0	82	0	0	0	18	0
	H – 3	-0.33	xy	77	2	0	8	12	0	0
	H - 4	-0.58	yz	39	35	4	11	4	4	3

Tabla 6.3. Contribuciones fraccionarias a los orbitales moleculares por parte de los distintos fragmentos químicos en los complejos $RuRuL^{2+/3+}$.

6.2.2 Estado excitado

6.2.2.1 Espectroscopías de emisión

Todos los compuestos son emisivos en acetonitrilo a temperatura ambiente. Los espectros de excitación y emisión se muestran, junto a los de absorción, en la figura 6.5. En el apéndice (Figuras 6.30 – 6.33) se muestran los mapas de emisión/excitación y los espectros de emisión normalizados. Los resultados se resumen en la tabla 6.4. No se observa dependencia significativa del máximo de emisión respecto a la longitud de onda de excitación. Se encuentra una correlación entre los máximos de emisión y los potenciales de reducción de la cupla $Ru_{tb}^{II/III}$, consistente con la emisión desde un estado ^{3}MLCT localizado mayormente sobre el fragmento {Ru(tpy)(bpy)}.

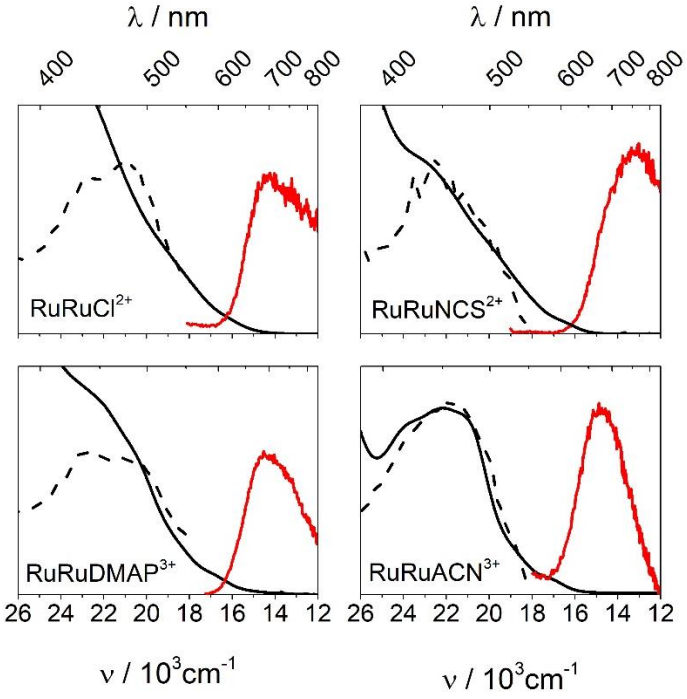


Figura 6.5. Espectros de absorción (línea sólida negra), excitación (línea a rayas negra) y emisión (λ_{exc}= 450 nm, línea sólida roja) de los complejos **RuRuL$^{2+/3+}$** en acetonitrilo a temperatura ambiente

Complejo	Emisión (λ_{exc} = 450 nm)			
	ν_{max} / 10^3cm^{-1}	Φ_{em} x10^{-4}	τ_1 / ns	τ_2 / ns
RuRuCl^{2+}	14.4	0.2	2.7	6.9
RuRuNCS^{2+}	13.1	0.3	2.9	7.1
RuRuDMAP^{3+}	14.3	0.3	3.1	9.4
RuRuACN^{3+}	14.7	0.3	1.0	6.5

Tabla 6.4. Máximos, rendimientos cuánticos y tiempos de vida de emisión determinados en acetonitrilo a temperatura ambiente.

Los rendimientos cuánticos de emisión bajo excitación a 450 nm se encuentran entre 0.0002 y 0.0003, similares a reportados para complejos relacionados.[66,126] Los tiempos de vida de emisión fueron determinados por TCSPC bajo las mismas condiciones. En todos los casos, para ajustar satisfactoriamente los datos se requirió el empleo de una función biexponencial, con un tiempo de vida en torno a 1 ns y otro en torno a 10 ns (figura 6.6 y tabla 6.5).

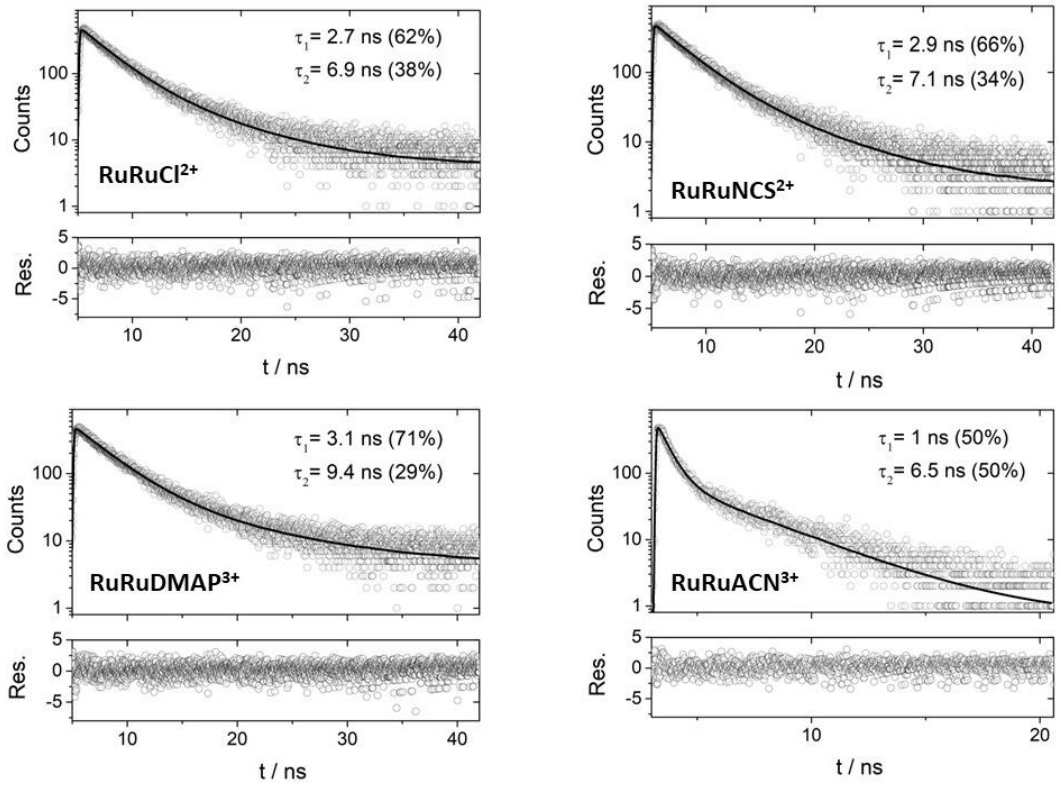


Figura 6.6. Decaimientos registrados a ν_{max} (círculos abiertos), ajustes biexponenciales (líneas solidas negras) y tiempos de vida obtenidos excitando a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente.

Con el objetivo de resolver las bandas de emisión correspondientes a los dos estados observados mediante TCSPC, se exploró la emisión a 80K en una matriz congelada de butironitrilo. El análisis de Franck-Condon no permitió resolver las bandas de emisión en ningún caso, posiblemente debido a la proximidad en energía de los estados emisores o a un rendimiento cuántico de emisión demasiado pequeño para uno de ellos. Se obtuvieron ajustes satisfactorios considerando un único estado emisor (figura 6.7 y tabla 6.5). Los valores de E_{00} extraídos del ajuste disminuyen siguiendo la misma tendencia que la diferencia redox. El factor de Huang-Rhys, S, es una medida del desfasaje entre las configuraciones nucleares de equilibro de los estados emisor y fundamental; cuando toma valores pequeños indica que sus geometrías son similares. El aumento de S a lo largo de la serie en el sentido L = Cl^- < SCN^- < DMAP < ACN indica un aumento

progresivo de la distorsión de la geometría del estado emisor respecto a la del estado fundamental. . Esto sugiere que el carácter localizado del hueco excitado se vuelve más pronunciado conforme disminuye la diferencia redox y es consistente con las conclusiones extraídas de los experimentos de absorción de transiente (*vide infra*). Los valores obtenidos para $\hbar\omega$, entre 1200 y 1300 cm^{-1} para **RuRuNCS**$^{2+}$, **RuRuDMAP**$^{3+}$ y **RuRuACN**$^{3+}$**,** son típicos para los modos aceptores de estiramiento C-C y C-N en polipiridinas de rutenio[15,137–139], mientras que para **RuRuCl**$^{2+}$ es un poco más alto. Se observó un comportamiento similar para $\Delta\nu_{1/2}$, que resultó estar en torno a 1200-1400 cm^{-1} excepto para **RuRuCl**$^{2+}$, para el cual es cercano a 1900 cm^{-1}. Este comportamiento puede tener origen en una mayor contribución a la emisión a 80K por parte del estado emisivo minoritario en **RuRuCl**$^{2+}$.

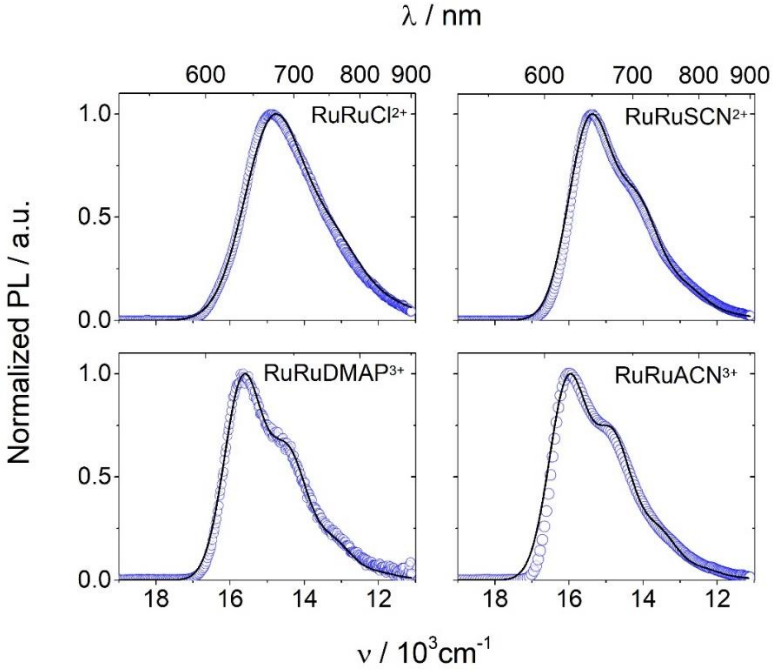


Figura 6.7. Espectros de emisión excitando a 450 nm (círculos azules) registrados a 80 K en butironitrilo y sus correspondientes ajustes (líneas sólidas negras) obtenidos mediante análisis de Franck-Condon para los dímeros **RuRuL**$^{n+}$.

Complejo	E_{00} / cm^{-1}	$\hbar\omega$ / cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$ / cm^{-1}	S
RuRuCl^{2+}	14795	1765	1862	0.48
RuRuNCS^{2+}	15441	1288	1360	0.72
RuRuDMAP^{3+}	15654	1217	1200	0.78
RuRuACN^{3+}	15974	1211	1195	0.88

Tabla 6.5. Parámetros obtenidos mediante el análisis de Franck-Condon de las bandas de emisión registradas a 80 K en butironitrilo. E_{00} es la diferencia de energía entre los niveles vibracionales de orden cero de los estados emisor y excitado, $\hbar\omega$ es espaciamiento cuántico entre los niveles vibracionales, $\Delta\nu_{1/2}$ es el ancho de la banda a media altura y S es el factor de Huang-Rhys.

6.2.2.2 Espectroscopía de absorción de transiente

La naturaleza de los estados emisores se exploró mediante ns-TAS con detección en la región vis-NIR y excitación a 450 nm a temperatura ambiente en acetonitrilo. En la figura 6.8 se muestran los espectros de absorción diferenciales a tiempos de retardo seleccionados para los cuatro complejos. En todos los casos, a tiempos cortos, los espectros exhiben tres señales. En primer lugar, un blanqueo de la banda MLCT a las polipiridinas, entre 25000 y 18000 cm^{-1}, que indica la pérdida de población en el estado fundamental. Al rojo del blanqueo, una señal ancha de absorción fotoinducida entre 18000 y 10000 cm^{-1}, que se asigna transiciones centradas en la terpiridina transitoriamente reducida.[129,140,141] Para **RuRuNCS^{2+}** y **RuRuDMAP^{3+}**, esta banda se superpone con la correspondiente a transiciones fotoiducidas PI-LMCT $\pi(L) \rightarrow d\pi(Ru_L)$, presentes en los espectros de absorción de las especies GS-MV cuya asignación se verifica por TD-DFT (*vide infra*). Finalmente, se observa también una banda intensa de absorción fotoiducida en la región NIR entre 6000 y 11000 cm^{-1} que se asigna a transiciones PI- IVCT.

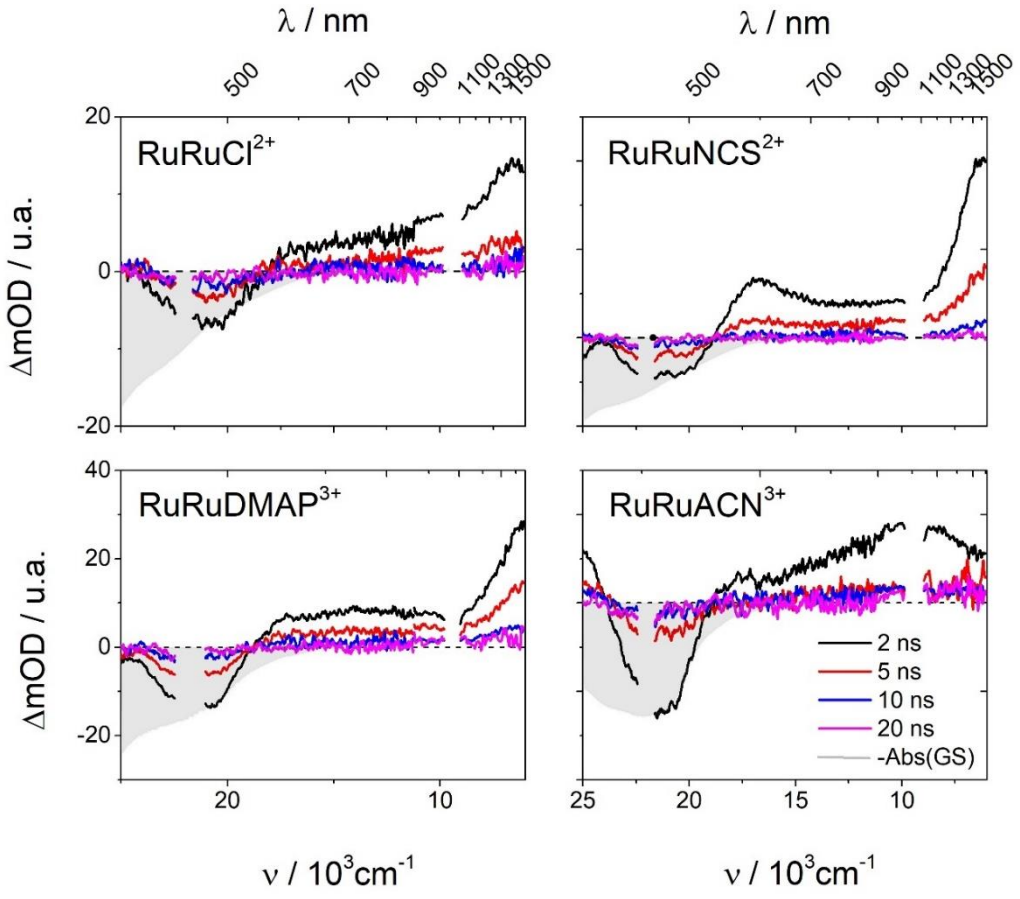


Figura 6.8. Espectros de absorción diferenciales a tiempos de retardo seleccionados, en la escala de los nanosegundos, para **RuRuL**$^{2+/3+}$ en acetonitrilo junto al espectro de absorción invertido del estado fundamental.

El análisis global de los datos cinéticos requirió de dos procesos exponenciales para obtener un ajuste adecuado. En cada caso, se obtuvieron dos tiempos de vida en la escala de los nanosegundos, uno en torno a 1 ns y otro cercano a 10 ns. Estos valores son consistentes con los previamente determinados mediante experimentos de TCSPC. A continuación, se llevó a cabo el análisis de las ramificaciones para refinar los modelos cinéticos; se consideró un decaimiento paralelo hacia el estado fundamental, ya que la obtención de dos tiempos de vida de emisión por TCPSC permite descartar un modelo consecutivo. Para los cuatro complejos, los espectros diferencia asociados a ambos estados presentan el blanqueo de la señal MLCT y la banda de absorción fotoinducida entre 18000 y 10000 cm^{-1}, pero sólo el de menor tiempo de vida exhibe la

banda PI-IVCT en la región NIR (figuras 6.9-6.12). La intensidad de la banda, similar o incluso mayor que la del blanqueo MLCT, tanto como su forma asimétrica indican un acoplamiento metal-metal fuerte. Tal acoplamiento implica una configuración electrónica deslocalizada para el hueco excitado, consecuencia de la simetría favorable de los orbitales dπ(Ru) involucrados, a lo largo del eje z intermetálico. Por lo tanto, los estados de menor tiempo de vida se etiquetan como ^{3}MLCTz. Los estados de mayor tiempo de vida, por su parte, son silenciosos en la región NIR. La ausencia de la banda PI-IVCT revela un acoplamiento metal-metal pobre, que tiene origen en la simetría desfavorable de los orbitales dπ(Ru) involucrados. Se postula que el hueco se encuentra localizado sobre uno de los iones metálicos, con orientación perpendicular al eje intermetálico; a estos estados se los llama ^{3}MLCTxy.

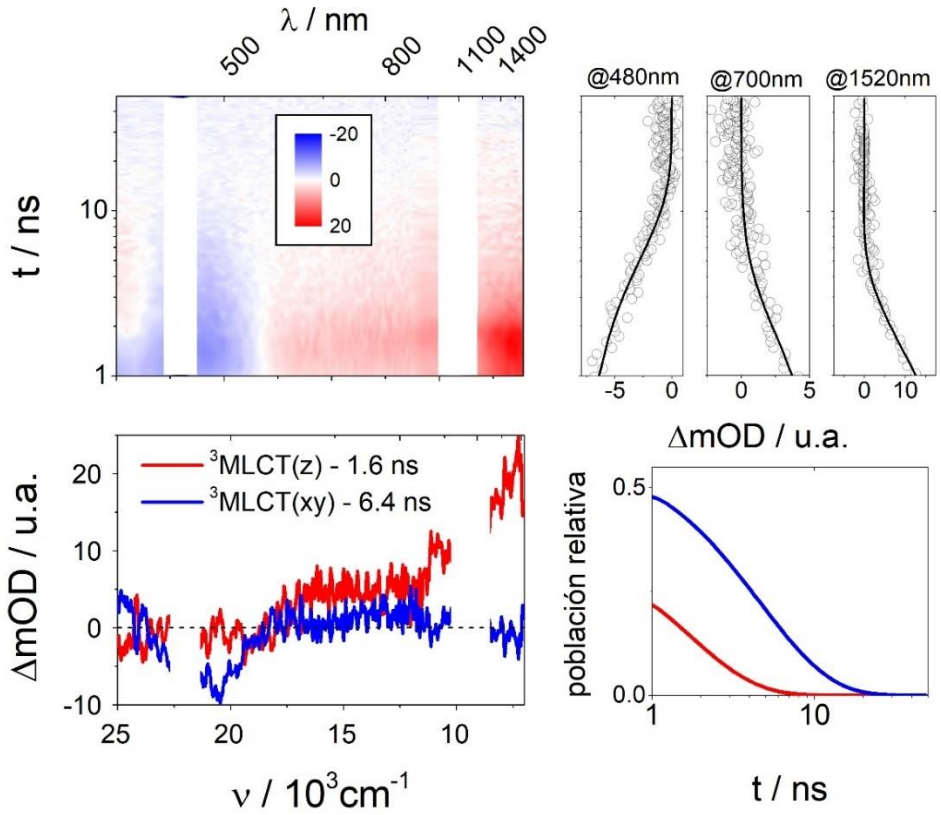


Figura 6.9. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuRuCl**$^{2+}$ bajo excitación a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha:

perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de dos estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

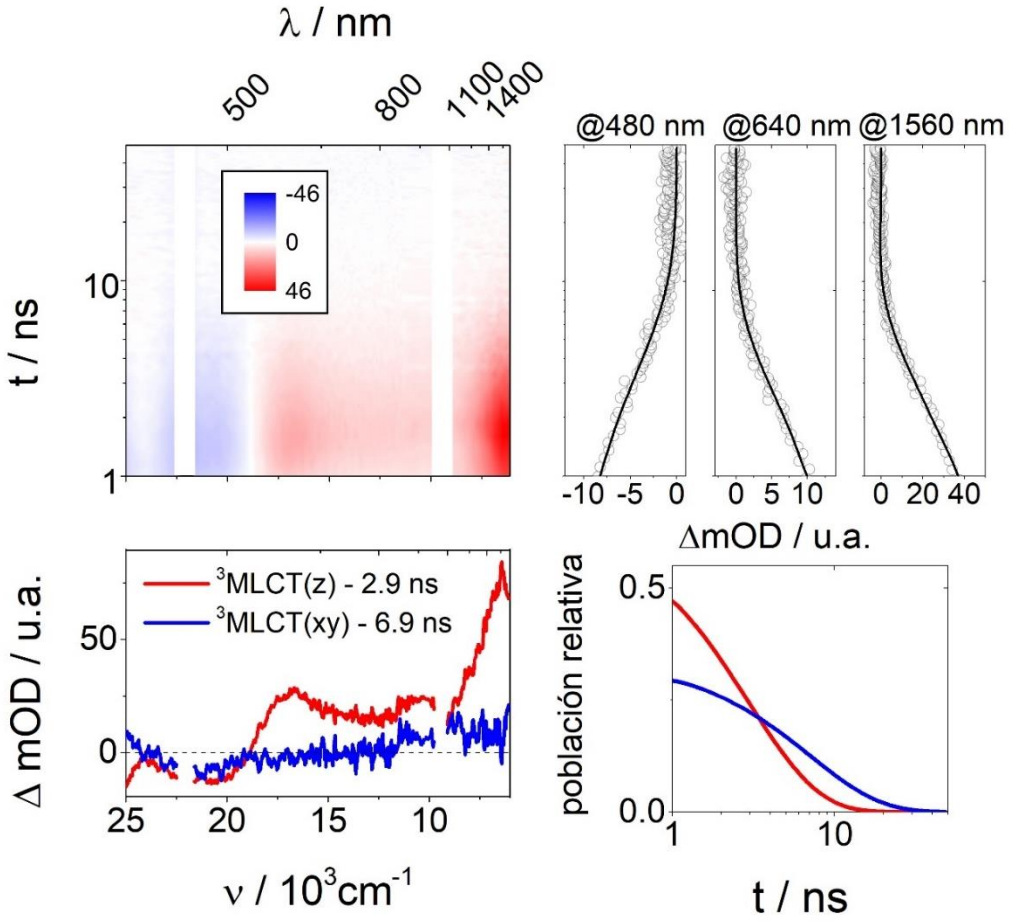


Figura 6.10. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuRuNCS**$^{2+}$ bajo excitación a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de dos estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

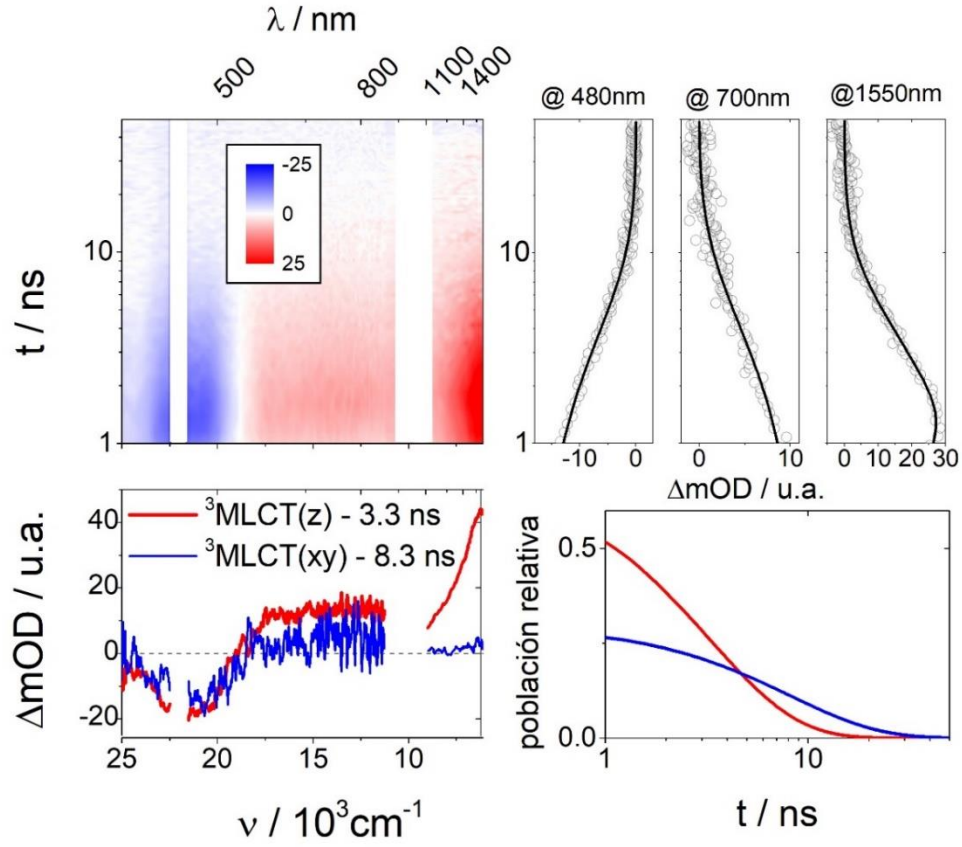


Figura 6.11. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuRuDMAP**$^{3+}$ bajo excitación a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de dos estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

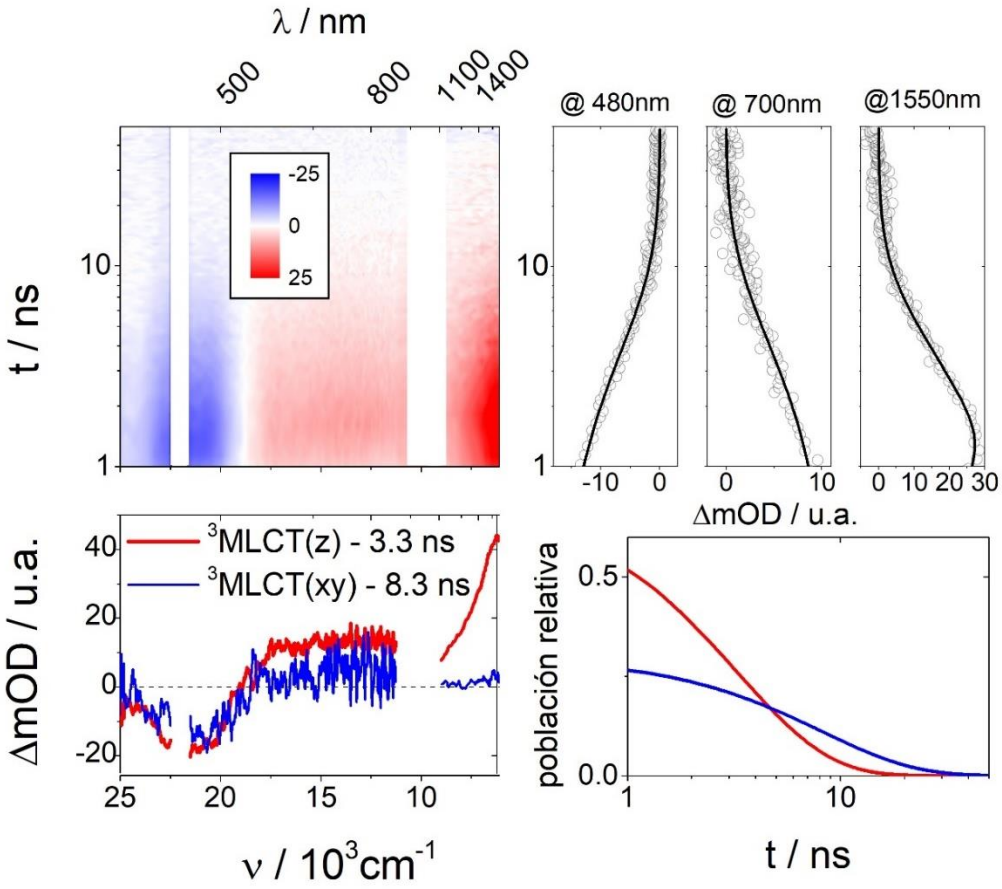


Figura 6.12. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuRuACN**$^{3+}$ bajo excitación a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de dos estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

Para dilucidar los mecanismos cinéticos que pueblan los estados analizados, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopia de absorción de transiente con resolución en la escala de los femtosegundos (fs-TAS). Para **RuRuCl**$^{2+}$ y **RuRuDMAP**$^{3+}$, se requirieron tres procesos exponenciales para ajustar apropiadamente los datos en el análisis global. El análisis de las ramificaciones se llevó a cabo empleando un modelo análogo al ya reportado para **RuRuCl**$^{2+}$ en

DMSO.[15] Consiste en tres estados que decaen en paralelo al estado fundamental, que se pueblan a partir de estados de Franck-Condon en una escala de tiempo más rápida que la resolución temporal del experimento (figuras 6.13 y 6.14). Dos de esos estados decaen en la escala de los nanosegundos, y sus espectros diferencia coinciden con los obtenidos para los estados ^{3}MLCTz y ^{3}MLCTxy en los experimentos de ns-TAS. El tercer estado excitado, que decae en cientos de picosegundos, presenta absorciones débiles en el NIR. De ello se infiere un acoplamiento electrónico pobre entre los iones rutenio, con una orientación del hueco que impide la deslocalización. Adicionalmente, su espectro diferencia presenta una señal positiva en torno a 20000 cm^{-1} en lugar del blanqueo MLCT. Se postula, entonces, que el hueco se encuentra sobre un orbital que no está involucrado en las transiciones $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow \pi^*$(tpy/bpy) del estado fundamental. Ese orbital debe estar centrado en el fragmento $\{Ru(py)_4L\}$. Este estado con una configuración remota del hueco se nombra como r ^{3}MLCTxy. Los orbitales que portan el hueco en cada estado se esquematizan en la figura 6.15 junto a los modelos cinéticos empleados.

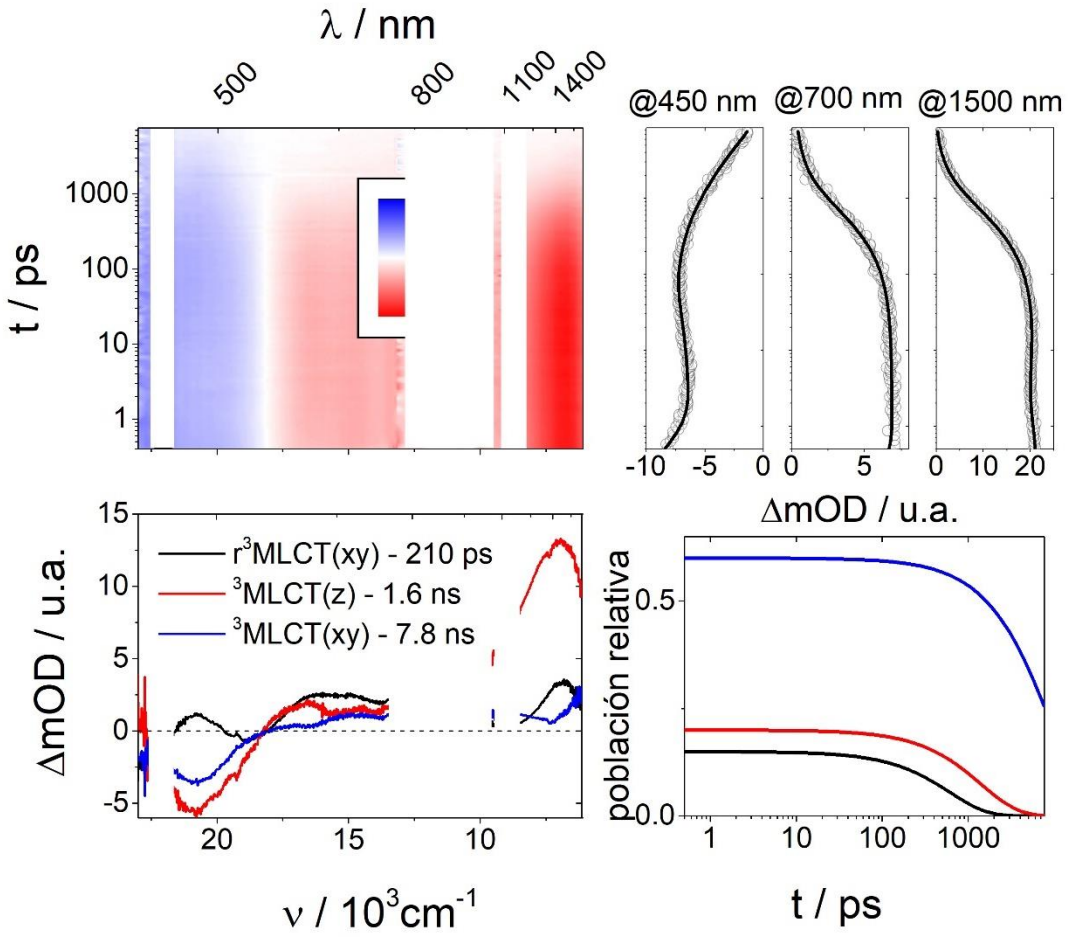


Figura 6.13. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de fs-TAS en **RuRuCl²⁺** bajo excitación a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de dos estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados r³MLCTxy (línea negra), ³MLCTz (línea roja) y ³MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

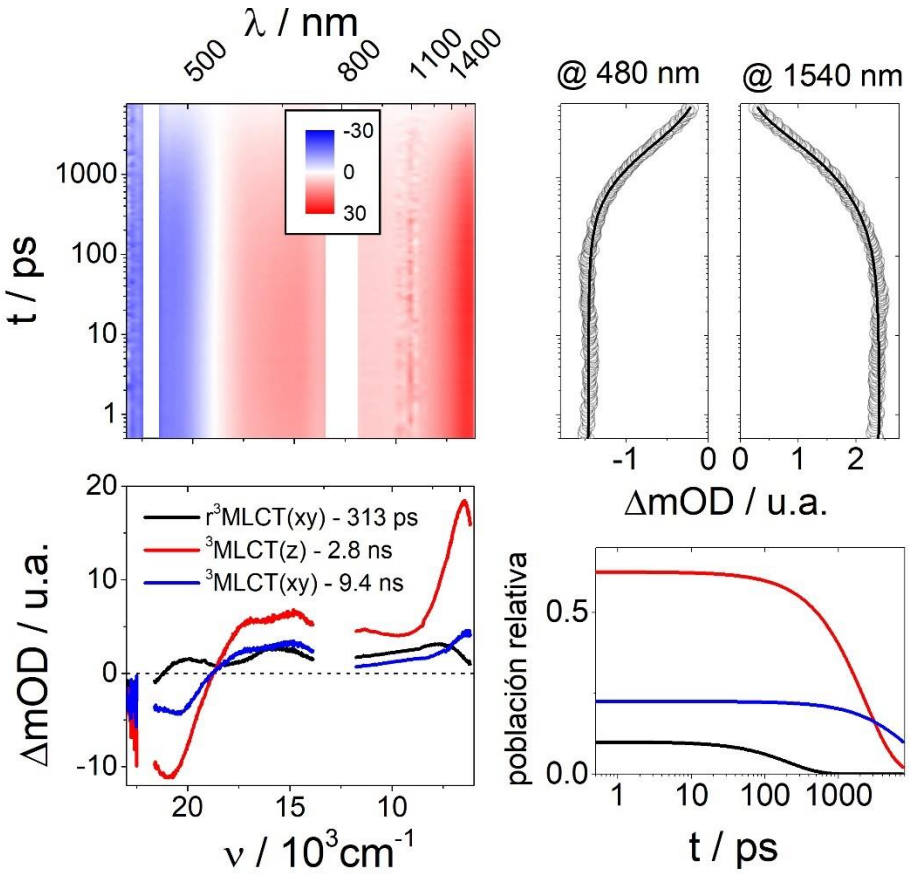


Figura 6.14. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de fs-TAS en **RuRuDMAP**$^{3+}$ bajo excitación a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de dos estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados r^3MLCTxy (línea negra), ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

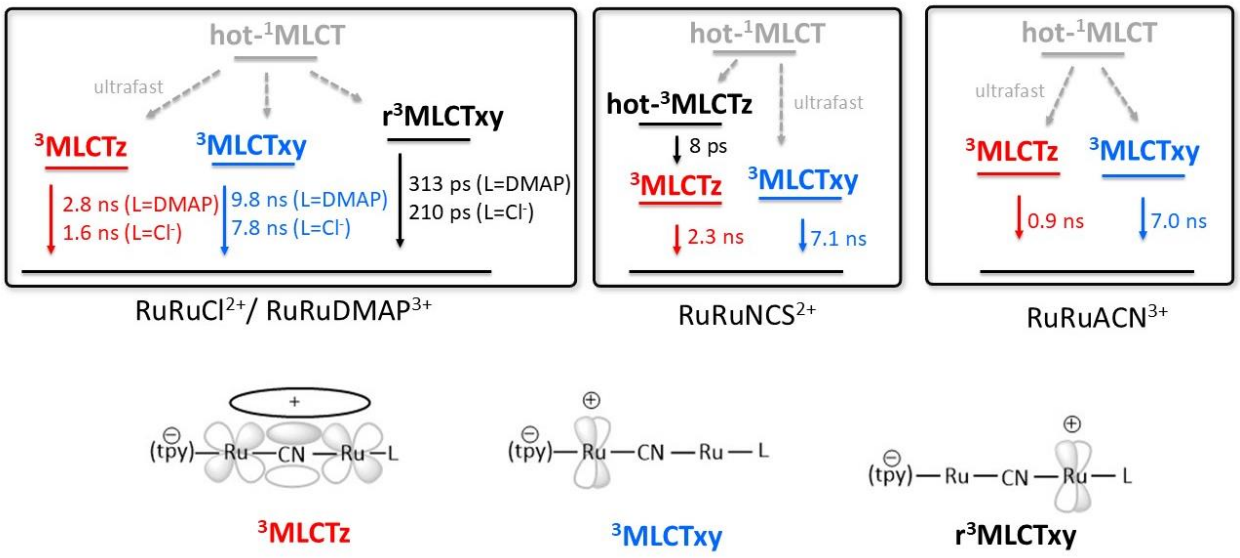


Figura 6.15. Modelos cinéticos empleados para ajustar los datos cinéticos obtenidos mediante fs-TAS para RuRuL$^{2+/3+}$ y esquema de los orbitales sobre los que yace el hueco excitado.

Para **RuRuNCS^{2+}**, el análisis global de los datos también requirió de tres procesos exponenciales, pero el análisis de las ramificaciones reveló que un modelo diferente resultaba más apropiado (Figura 6.16). La medición comienza con población en el estado ^{3}MLCTxy y en el vibracionalmente excitado, hot-^{3}MLCTz. El último alimenta, con un tiempo característico de 8 ps, al relajado térmicamente ^{3}MLCTz, que a su vez decae al estado fundamental en 2.3 ns. El estado ^{3}MLCTxy, por su parte, decae en 7.1 ns. Finalmente, un modelo cinético que considera dos estados que decaen paralelamente fue suficiente para ajustar los datos de **RuRuACN^{3+}** (Figura 6.17) Se trata de los estados ^{3}MLCTz y ^{3}MLCTxy, sus espectros diferencia y tiempos de vida coinciden con los previamente determinados mediante ns-TAS. Los tiempos de vida, obtenidos en los experimentos en ambas escalas temporales, se resumen en la tabla 6.6.

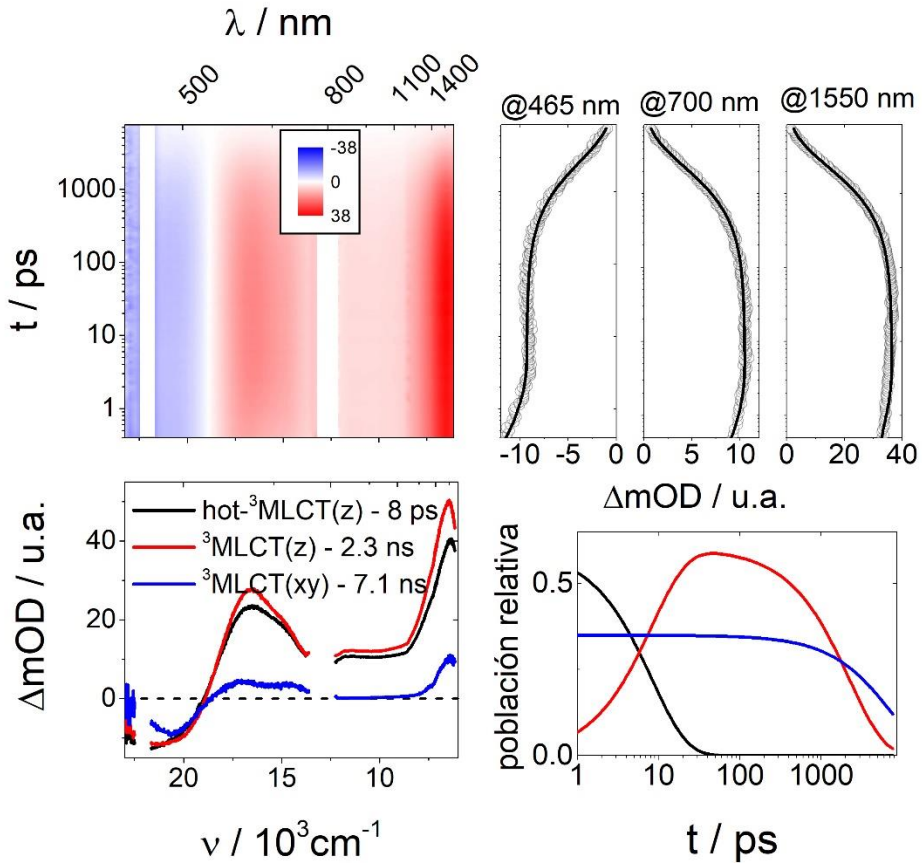


Figura 6.16. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de fs-TAS en **RuRuSCN**$^{2+}$ bajo excitación a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de dos estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTr (línea negra), ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

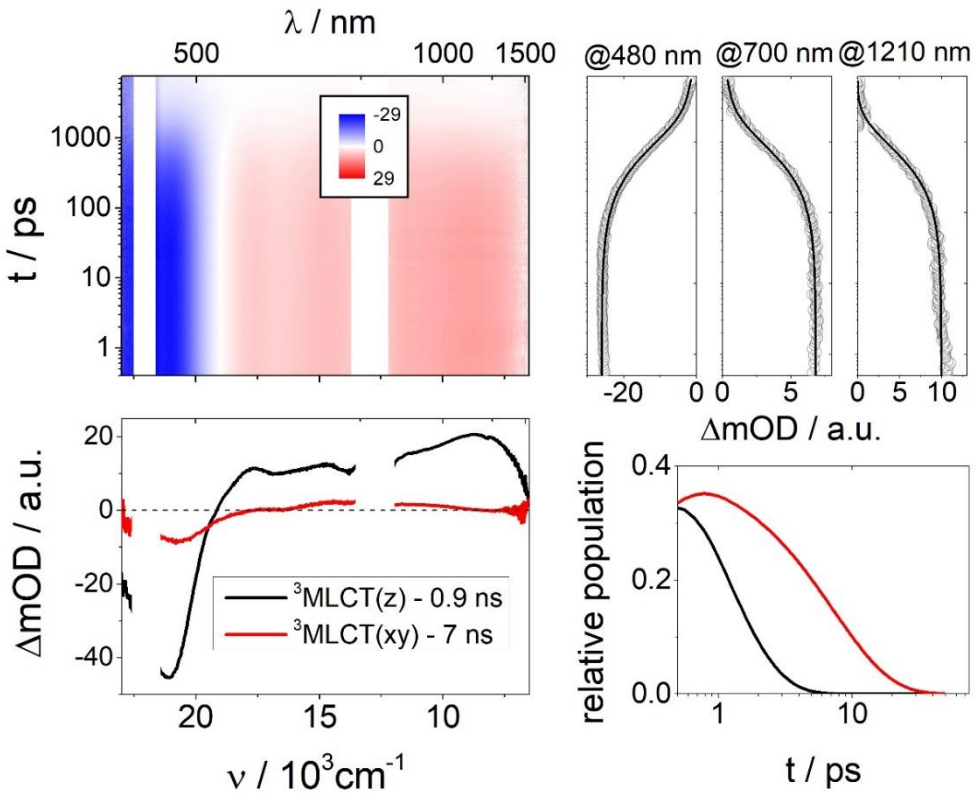


Figura 6.17. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de fs-TAS en **RuRuACN**$^{3+}$ bajo excitación a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de dos estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTr (línea negra), ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

Complejo	**ns-TAS**		**fs-TAS**		
	τ_1 / ns	τ_2 / ns	τ_1 / ps	τ_2 / ns	τ_3 / ns
RuRuCl^{2+}	1.6	6.4	210	1.3	7.8
RuRuNCS^{2+}	2.9	6.9	8	2.3	7.1
RuRuDMAP^{3+}	3.3	8.3	313	2.8	9.8
RuRuACN^{3+}	1.0	7.3	-	0.9	7.0

Tabla 6.6. Tiempos de vida obtenidos mediante análisis *target* de los datos cinéticos de TAS con resolución de nanosegundos y picosegundos.

6.2.3 Cálculos DFT y (TD)DFT de los estados GS- y PI-MV

A partir de las estructuras obtenidas para los estados fundamentales singuletes, se optimizaron las de los estados dobletes de GS-MV ($Ru^{II}Ru^{III}$) y de los tripletes de PI-MV de menor energía ($Ru^{II}Ru^{II}$) en colaboración con el Dr. German Pieslinger. Empleando las estructuras optimizadas, se calcularon las transiciones electrónicas en acetonitrilo por (TD)DFT. Para los sistemas GS-MV, la coincidencia con los espectros experimentales es excelente (Figura 6.18) y confirman las asignaciones previamente realizadas. En las figuras 6.19 – 6.22 y en las Tablas 6.7 – 6.10 se muestran los EDDMs para las transiciones seleccionadas.

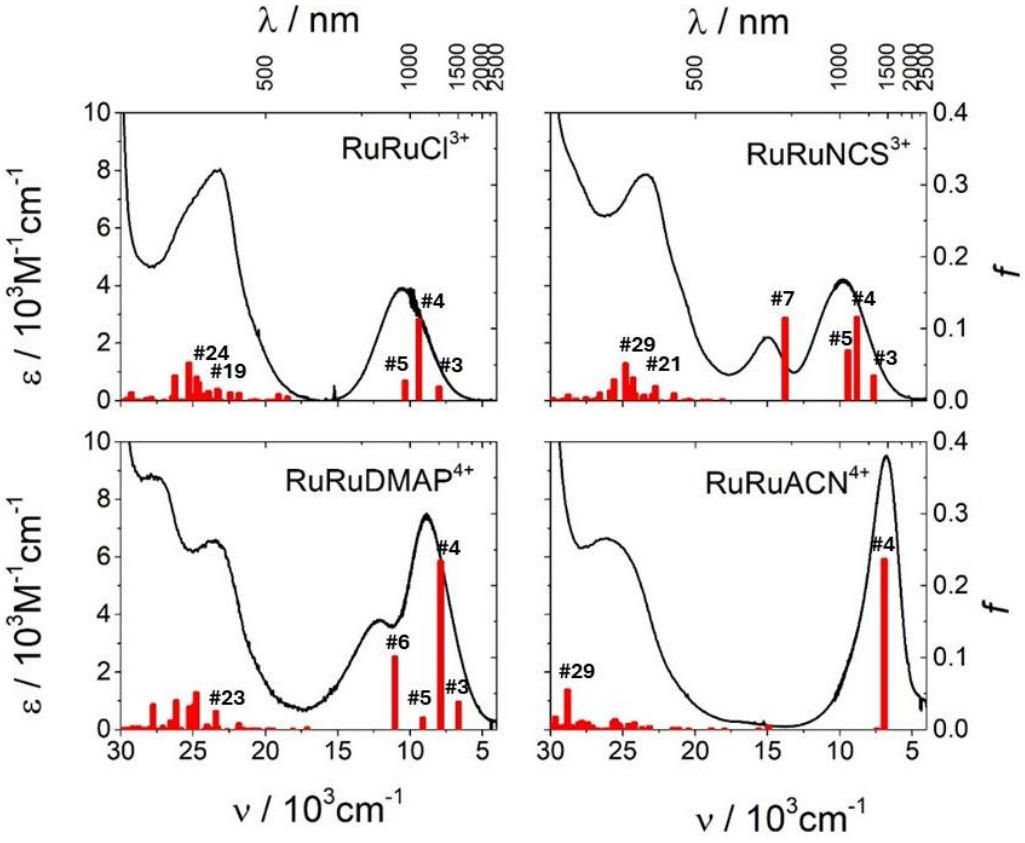


Figura 6.18. Espectros experimentales vis-NIR de las formas GS-MV de los complejos **RuRuL**$^{3+/4+}$ (líneas sólidas negras) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT (barras rojas) en acetonitrilo.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
3	8007	1249	0.019	GS-IVCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow d\pi(Ru_{L})$
4	9396	1064	0.1126	
5	10352	966	0.0273	
19	22436	446	0.0112	LMCT $\pi(Cl) \rightarrow d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_{L})$
24	23315	429	0.0159	MLCT $d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(RuCl) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$

Tabla 6.7. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete fundamental de **RuRuCl^{3+}**.

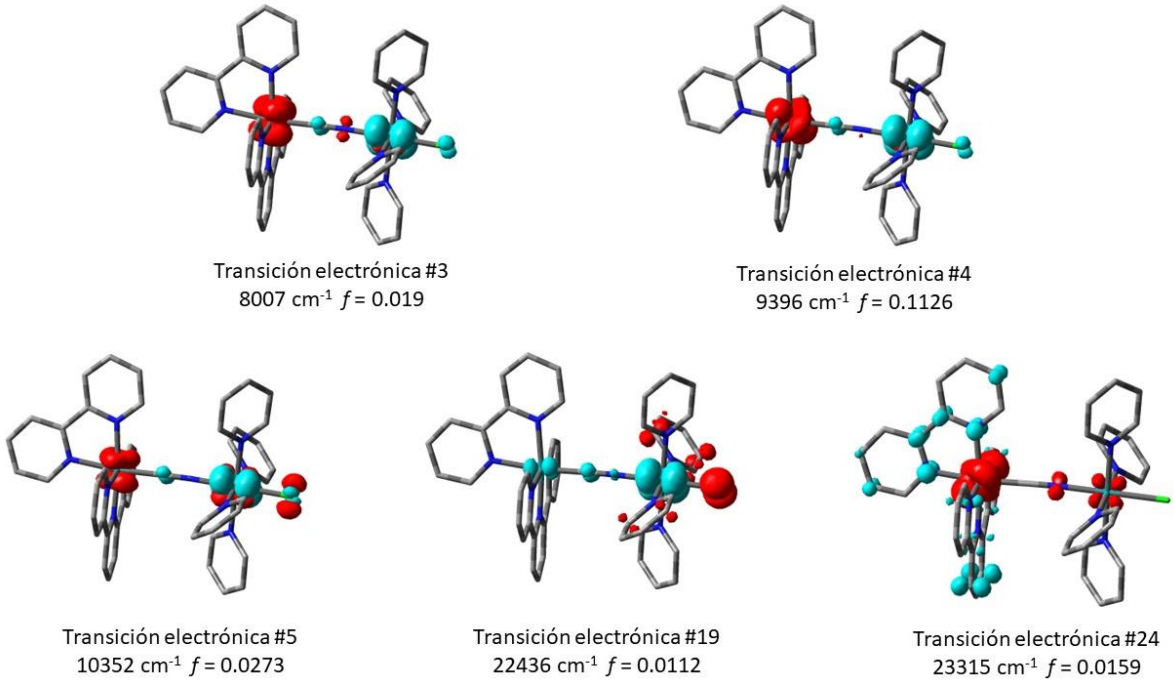
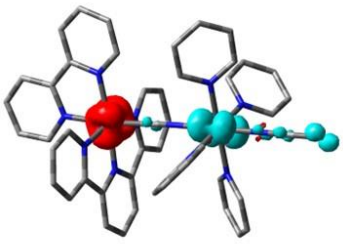


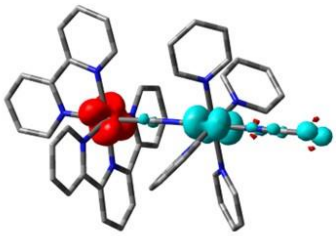
Figura 6.19. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas ($f >$ 0.01) para el doblete fundamental de **RuRuCl^{3+}**. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia. Los colores rojo y turquesa representan la pérdida y la ganancia de densidad electrónica, respectivamente.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
3	7657	1306	0.0343	GS-IVCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow d\pi(Ru_{L})$
4	8812	1134	0.1154	
5	9445	1059	0.0694	
7	13777	726	0.1174	LMCT $\pi(NCS) \rightarrow d\pi(Ru_{L})$
21	22756	439	0.0194	MLCT $d\pi(Ru_{tb}), d\pi(Ru_{L}) \rightarrow \pi^*(tpy)$
29	24294	412	0.0315	MLCT $d\pi(Ru_{tb}), d\pi(Ru_{L}) \rightarrow \pi^*(tpy), \pi^*(bpy)$

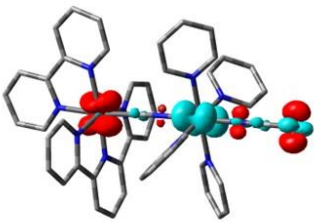
Tabla 6.8. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete fundamental de **RuRuNCS^{3+}**.



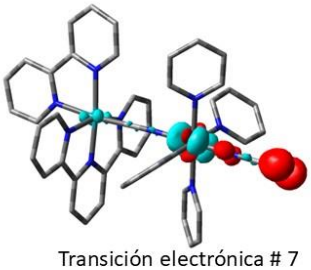
Transición electrónica # 3
7657 cm^{-1} f = 0.0343



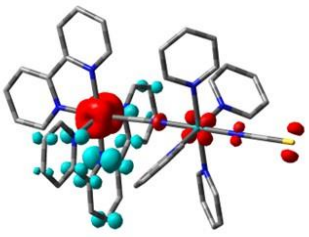
Transición electrónica # 4
8812 cm^{-1} f = 0.1154



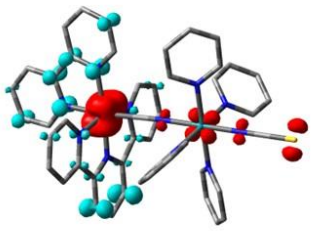
Transición electrónica # 5
9445 cm^{-1} f = 0.0694



Transición electrónica # 7
13777 cm^{-1} f = 0.1174



Transición electrónica # 21
22756 cm^{-1} f = 0.0194



Transición electrónica # 29
24294 cm^{-1} f = 0.0315

Figura 6.20. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas ($f >$ 0.01) para el doblete fundamental de **RuRuNCS**$^{3+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
3	6660	1501	0.0383	GS-IVCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow d\pi(Ru_L)$
4	7889	1267	0.234	
5	9118	1097	0.0159	
6	11059	904	0.1013	LMCT $\pi^*(DMAP) \rightarrow d\pi(Ru_L)$
23	23426	427	0.0253	MLCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow \pi^*(tpy)$

Tabla 6.9. Transiciones seleccionadas ($f >$ 0.01) para el doblete fundamental de **RuRuDMAP**$^{4+}$.

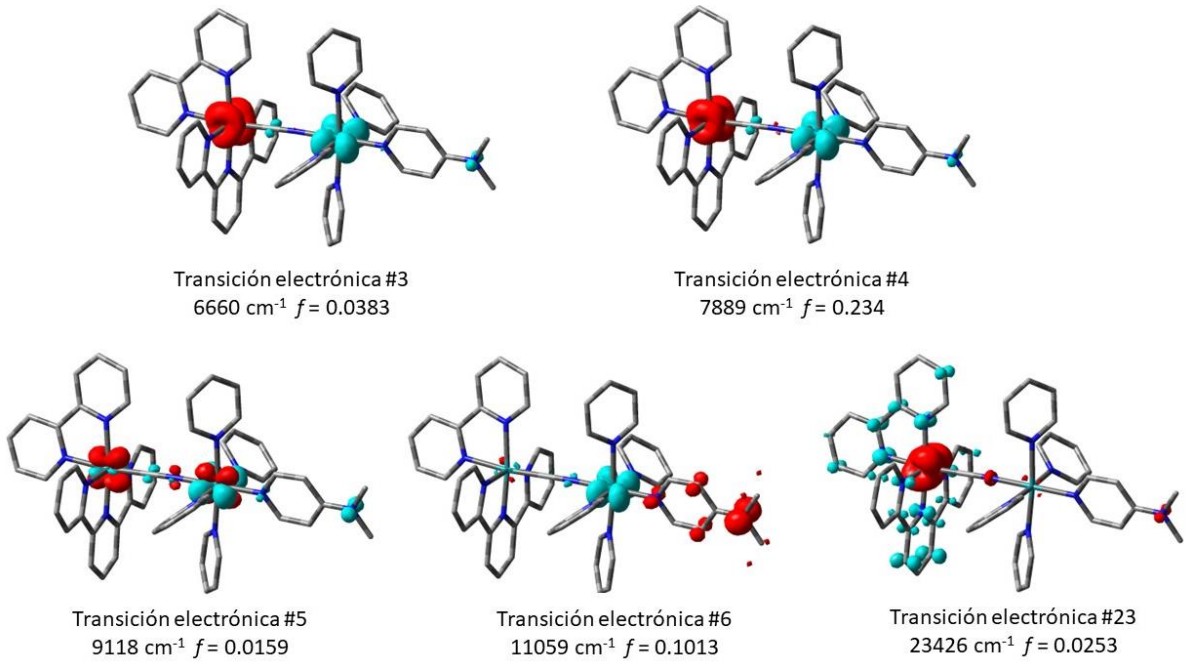


Figura 6.21. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas ($f >$ 0.01) para el doblete fundamental de **RuRuDMAP**$^{4+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
4	6929	1443	0.2365	GS-IVCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow d\pi(Ru_{L})$
29	25675	389	0.0111	MLCT $\pi^*(tpy) \rightarrow d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_{L})$

Tabla 6.10. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete fundamental de **RuRuACN**$^{4+}$.

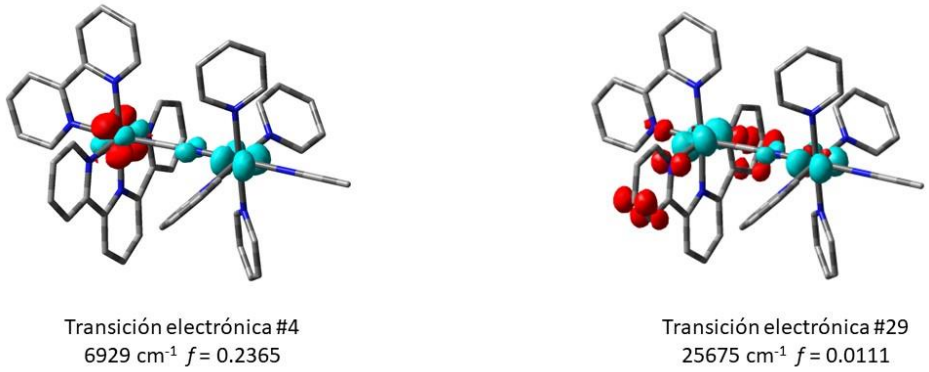


Figura 6.22. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete fundamental de **RuRuACN**$^{4+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

Para los tripletes de menor energía, en todos los casos, la energía de las transiciones calculadas coincide adecuadamente con las absorciones de los estados ^{3}MLCTz, incluyendo la transición PI-IVCT en la región NIR (Figura 6.23). Esto sugiere que la energía de los estados ^{3}MLCTxy y ^{3}MLCTr es mayor que la de los ^{3}MLCTz. Resulta razonable que la configuración que deslocaliza la densidad de carga positiva tenga menor energía que las configuraciones en que se encuentra localizada sobre sólo uno de los iones metálicos. Las transiciones calculadas y los mapas de diferencia de densidad electrónica se muestran en las figuras 6.24 – 6.27 y en las tablas 6.11 – 6.14.

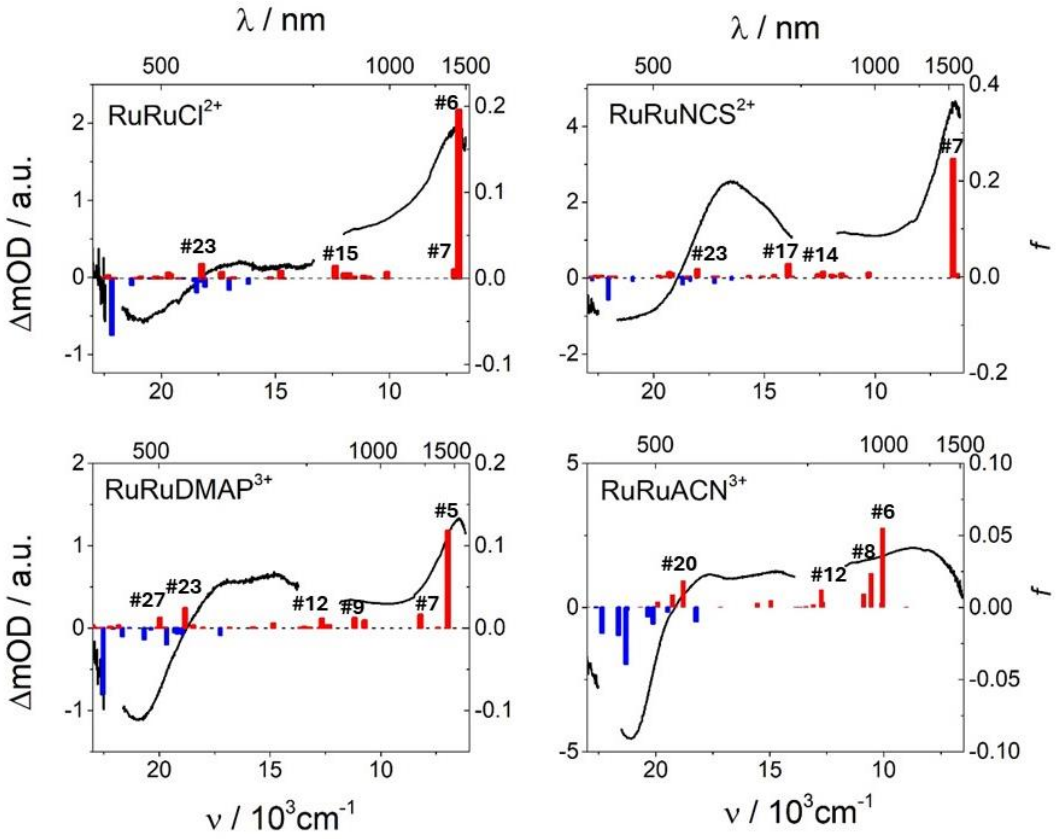


Figura 6.23. Espectros experimentales vis-NIR de los estados ^{3}MLCTz de los complejos **RuRuL$^{3+/4+}$** (líneas sólidas negras) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT (barras rojas) en acetonitrilo.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
6	6960	1437	0.1956	PI-IVCT $d\pi(Ru_L) \rightarrow d\pi(Ru_{tb})$
7	7160	1397	0.0100	$d\pi(Ru_L)$, $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow$ $d\pi^*(Ru_L)$, $d\pi^*(Ru_{tb})$
15	12373	808	0.0145	LL'CT $\pi^*(tpy) \rightarrow \pi^*(bpy)$
23	18236	548	0.0164	MLCT $d\pi(Ru_L)$, $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow \pi^*(tpy)$

Tabla 6.11. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía de **RuRuCl^{2+}**.

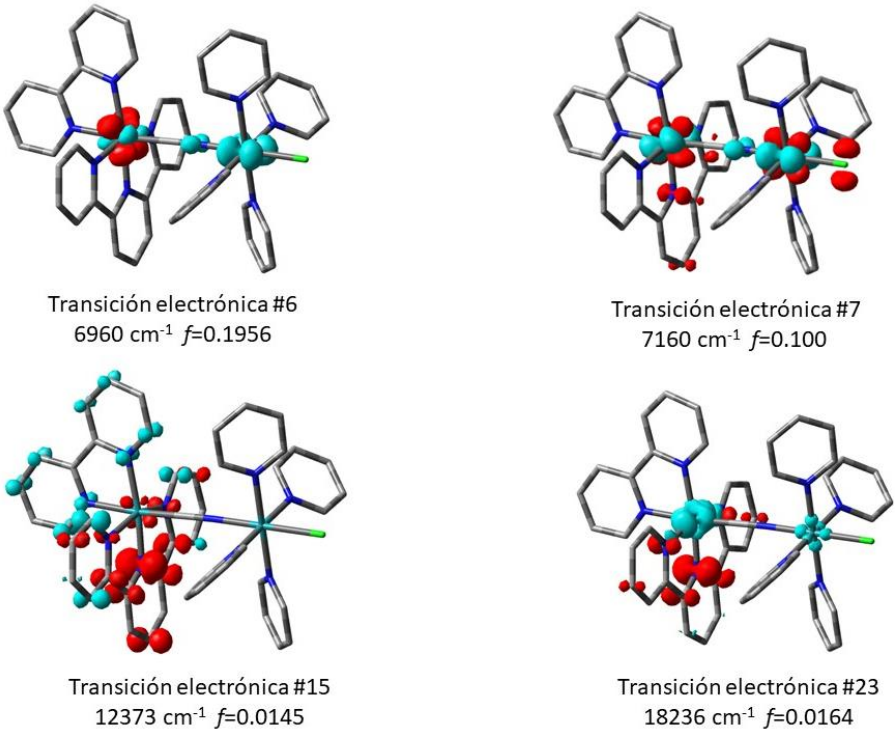


Figura 6.24. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía de **RuRuCl**$^{2+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
7	6483	1542	0.2456	PI-IVCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow d\pi(Ru_L)$
14	12348	810	0.0107	LL'CT $\pi^*(tpy) \rightarrow \pi^*(bpy)$
17	13919	718	0.0269	LMCT $\pi^*(NCS) \rightarrow d\pi(Ru_{tb}), d\pi(Ru_L)$
23	18021	555	0.0158	LMCT $\pi^*(tpy) \rightarrow d\pi(Ru_{tb}), d\pi(Ru_L)$

Tabla 6.12. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía de **RuRuNCS**$^{2+}$.

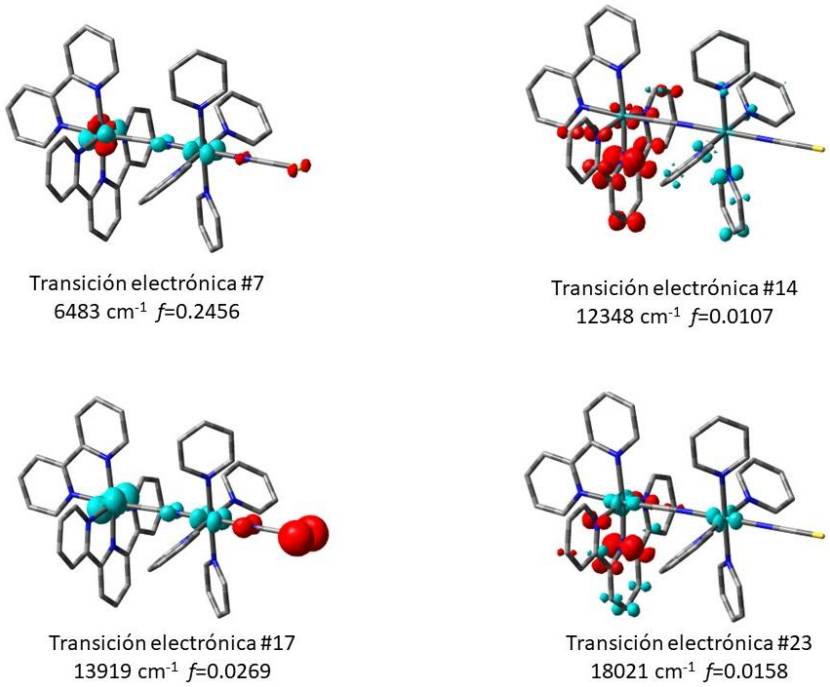


Figura 6.25. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía de **RuRuNCS**$^{2+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
5	6963	14361	0.1182	PI-IVCT $d\pi(Ru_L) \rightarrow d\pi(Ru_{tb})$
7	8209	1218	0.0164	
9	11180	718	0.0269	LC $\pi^*(tpy) \rightarrow \pi^*(tpy)$
12	12663	790	0.0116	
23	18830	531	0.0238	LMCT $\pi^*(tpy) \rightarrow d\pi(Ru_{tb})$
27	19980	500	0.0124	PIIVCT, MLCT $d\pi(Ru_L)$, $\pi^*(DMAP) \rightarrow d\pi(Ru_{tb})$, $\pi^*(bpy)$

Tabla 6.13. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía de **RuRuDMAP**$^{3+}$.

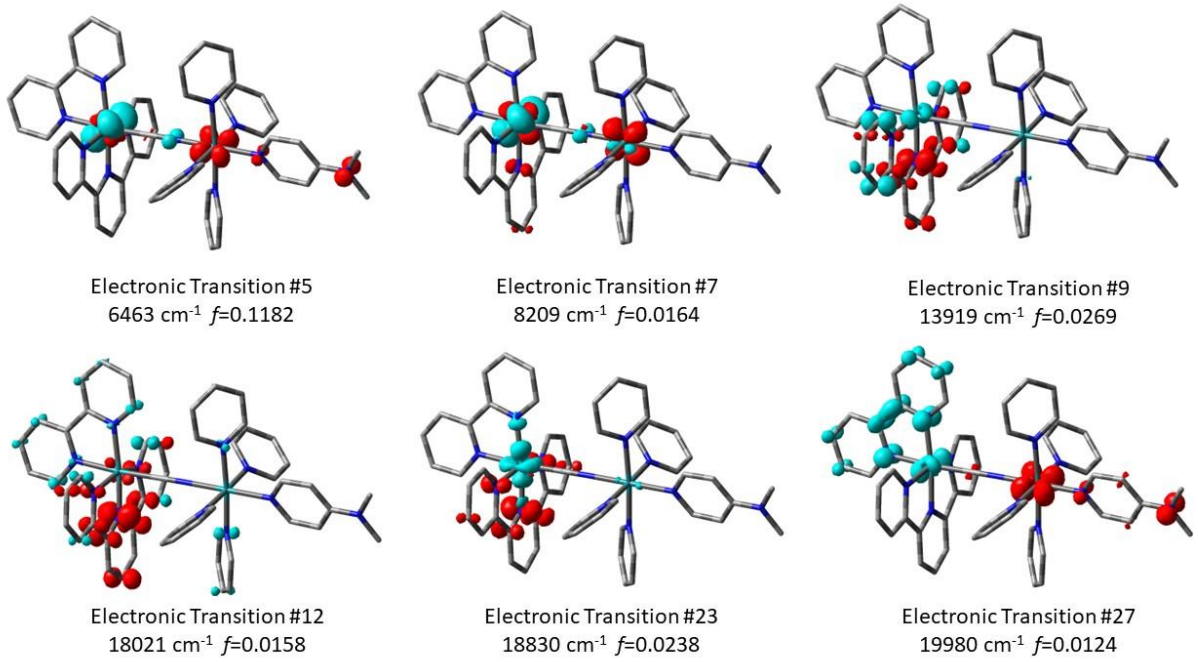


Figura 6.26. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía de **RuRuDMAP**$^{3+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
6	10048	995	0.0552	PI-IVCT $d\pi(Ru_L) \rightarrow d\pi(Ru_{tb})$
8	10550	947	0.0236	PI-IVCT $d\pi(Ru_L) \rightarrow d\pi(Ru_{tb})$ LL′ $\pi^*(tpy) \rightarrow \pi^*(py)$
11	12746	784	0.0123	LC $\pi^*(tpy) \rightarrow \pi^*(tpy)$
20	18796	532	0.0186	LL′ $\pi^*(tpy) \rightarrow \pi^*(py)$

Tabla 6.14. Transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía de **RuRuACN**$^{3+}$.

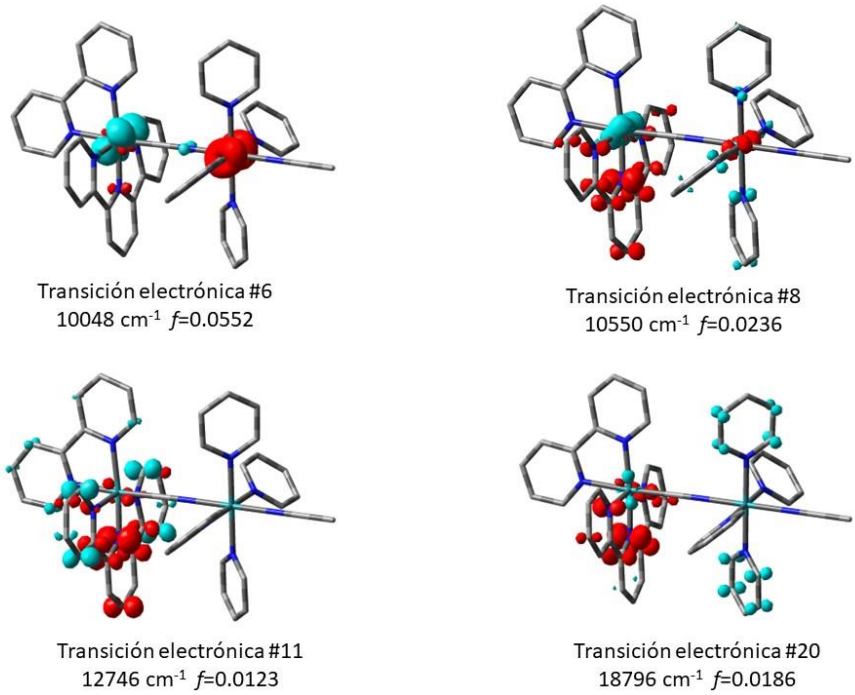


Figura 6.27. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas (f > 0.01) para el triplete de menor energía de **RuRuDMAP**$^{3+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

Se graficaron los mapas de densidad de spin para los estados GS-MV y PI-MV, en los que puede apreciarse, en primer lugar, la diferencia fundamental entre los estados de valencia mixta de estado fundamental y sus análogos fotodinducidos (Figura 6.28). Se trata de la presencia del electrón excitado sobre la terpiridina transitoriamente reducida (CTC) en los tripletes, que tiene un pronunciado efecto sobre las distribuciones electrónicas. Su influencia sobre los orbitales de los iones metálicos es asimétrica y determinante sobre los roles donor-aceptor de los fragmentos (*vide infra*). La fracción del hueco excitado que se localiza sobre cada rutenio se puede cuantificar a través de las densidades de spin de Mulliken (MSD, por sus siglas en inglés) que se listan en la tabla 6.15.

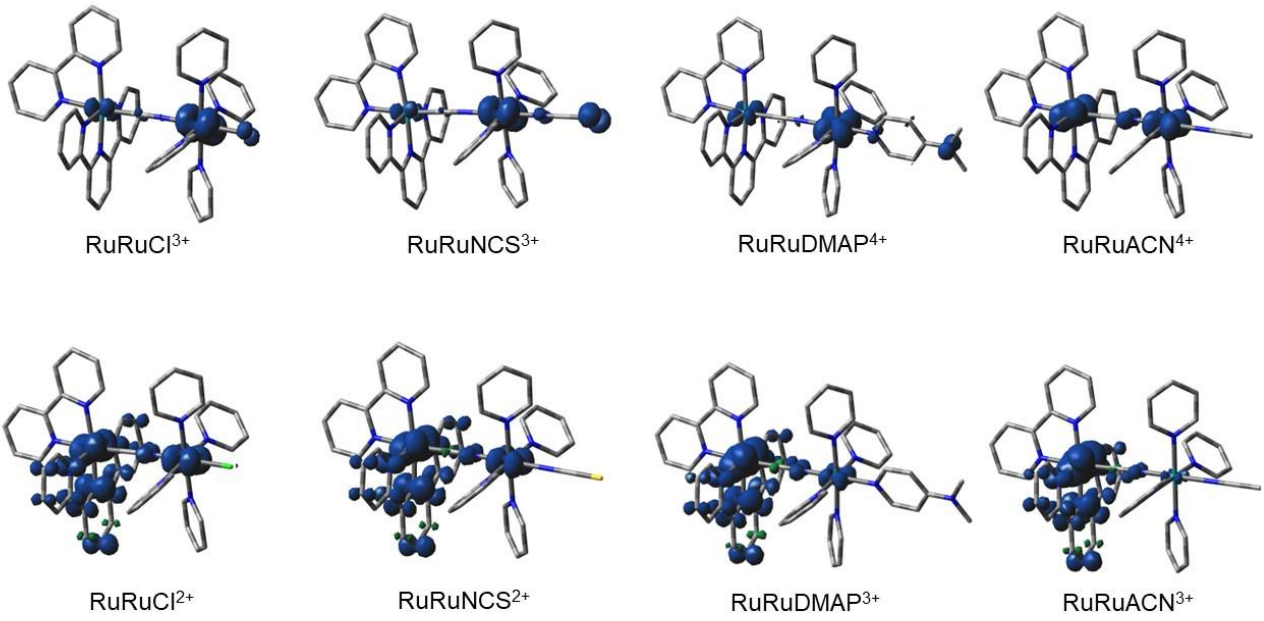


Figura 6.28. Densidades de spin calculadas para los dobletes de GSMV (arriba) y tripletes de PIMV (abajo) en acetonitrilo.

Complejo	MSD GS-MV		MSD PI-MV	
	Ru_{tb}	Ru_L	Ru_{tb}	Ru_L
RuRuCl$^{3+/2+}$	0.11	0.81	0.45	0.50
RuRuNCS$^{3+/2+}$	0.10	0.70	0.57	0.36
RuRuDMAP$^{4+/3+}$	0.11	0.73	0.74	0.22
RuRuACN$^{4+/3+}$	0.46	0.48	0.89	0.04

Tabla 6.15. Densidades de Spin de Mulliken sobre cada ion metálico en los estados dobletes (GS-MV) y tripletes (PI-MV) de menor energía.

6.3 Discusión

Antes de analizar las propiedades de valencia mixta de los estados excitados, resulta conveniente considerar las de sus análogos de estado fundamental. Se ha mostrado que la forma oxidada en un electrón de los complejos **RuRuL**$^{3+/4+}$ presenta una banda GS-IVCT intensa en el NIR. La energía de dichas transiciones se correlaciona directamente con la diferencia redox entre los centros metálicos (Tabla 6.16). Las MSD en estos dobletes, obtenidos mediante DFT, dan cuenta de la contribución fraccionaria al hueco por parte de cada ion. Por lo tanto, para evaluar el grado de deslocalización de la densidad de carga a lo largo de la serie, resulta útil considerar el cociente entre la diferencia y la suma de las MSD sobre los iones rutenio, Δ_{DA}MSD (ver Introducción). Para **RuRuACN**$^{4+}$, el cociente Δ_{DA}MSD toma un valor de 0.02, indicando que el hueco se encuentra deslocalizado a lo largo del eje intermetálico. Esto implica la degeneración de los mínimos en la PES, ya que una diferencia significativa de energía entre ellos habría resultado en una distribución asimétrica de la carga (es decir, un valor de Δ_{DA}MSD alejado de cero). En esta línea, su banda GS-IVCT es marcadamente asimétrica (Figura 6.29), con una cola larga a altas energías. Esta forma es típica en sistemas de Clase III, por lo que el acoplamiento electrónico H_{DA} se puede calcular según la ecuación $H_{DA} = \frac{\nu_{max}}{2}$ arrojando un valor de 3400 cm^{-1}. Para **RuRuCl**$^{3+,}$ **RuRuSCN**$^{3+}$ y **RuRuDMAP**$^{4+}$, el cociente está en torno a 0.75, indicando una distribución fuertemente asimétrica de la densidad de carga positiva. Debido a la asimetría redox más pronunciada, la densidad de carga positiva se encuentra mayormente localizada sobre el fragmento {Ru(py)$_4$L}. Estos sistemas pertenecen a Clase II, y para calcular el acoplamiento electrónico corresponde usar la ecuación generalizada de Mulliken-Hush (ec. (28) en la Introducción). Como estimación de la distancia metal-metal se usó la distancia cristalográfica obtenida previamente para **RuRuCl**$^{2+}$.[142] Los valores de H_{DA} así determinados, inferiores a 2000 cm^{-1} en los tres casos (tabla 6.16), son similares a los reportados para otros dímeros asimétricos puenteados por cianuro de Clase II.[120,125,126,143–146]. Por otro lado, el cociente Δ_{DA}MSD es mayor a cero para los cuatro miembros de la serie. Esto es consistente con el rol del ion Ru$_L$ como aceptor en las interacciones GS-IVCT.

L	ΔE / V	GS-IVCT			PI-IVCT		
		ν_{max} / 10^3cm^{-1} (ε / 10^3M^{-1}cm^{-1})	Δ_{DA}MSD	H_{DA} /cm^{-1}	ν_{max} / 10^3cm^{-1} (ε / 10^3M^{-1}cm^{-1})	Δ_{DA}MSD	H_{DA} /cm^{-1}
Cl$^-$	0.87	10.4 (3.9)	-0.76	1590	7.0 (5.7)	-0.05	3530
NCS$^-$	0.75	9.7 (4.3)	-0.75	1610	6.4 (5.2)	0.22	< 3200
DMAP	0.61	8.9 (7.5)	-0.74	2010	6.5 (5.2)	0.54	< 3240
ACN	0.44	6.8 (9.5)	-0.02	3400	7.9 (3.8) 11.2 (2.7)*	0.91	1320

Tabla 6.16. Diferencia entre los potenciales redox, energías y coeficientes de absortividad molar de las bandas GS- y PI-IVCT, y acoplamiento electrónico metal-metal. *Extraído de deconvolución gausseana (Figura 6.40).

El escenario es distinto para los estados ^{3}MLCTz, análogos PI-MV. En el Capítulo 5 se ha mostrado que la presencia de contraparte redox tpy$^{\bullet-}$ provoca la inversión de los roles donor-aceptor respecto a los sistemas GS-MV en la serie de dímeros estructuralmente relacionados [Ru(tpy)(bpy)(μ-CN)M(CN)$_5$]$^{2-}$ con M = Fe(II), Ru(II) y Os(II). Esto ocurre porque el ligando transitoriamente reducido desestabiliza selectivamente los orbitales dπ del rutenio al que está unido, sin afectar significativamente los del otro ion metálico. En este contexto, se espera que la energía de las bandas PI-IVCT obedezca la tendencia L = Cl$^-$ < NCS$^-$ < DMAP < ACN, una correlación con $\Delta E_{1/2}$ en sentido inverso respecto a la observada para las bandas GS-IVCT. Sin embargo, los experimentos de absorción de transiente revelan un comportamiento diferente, con la energía de las bandas PI-IVCT siguiendo el orden L = NCS$^-$ ≈ DMAP < Cl$^-$ < ACN. Los cálculos DFT y TD-DFT de los tripletes de menor energía pueden asistir a la interpretación de las observaciones experimentales. Dado que las transiciones calculadas reproducen satisfactoriamente los espectros experimentales de los estados ^{3}MLCTz, incluyendo las bandas PI-IVCT, se puede considerar que las estructuras electrónicas calculadas describen adecuadamente estos estados. Para L= NCS$^-$, DMAP y ACN, el cociente Δ_{DA}MSD es mayor a cero

y sigue una tendencia opuesta a la observada para las formas GS-MV. Esto indica que en estos casos el aceptor en las interacciones PI-IVCT es Ru_{tb}. **RuRuACN^{3+}** presenta la configuración más localizada para su estado ^{3}MLCT, con un valor para Δ_{DA}MSD de 0.91 (tabla 6.16); la densidad de carga positiva se localiza mayoriariamente sobre el ion $Ru_{tb.}$ Su banda PI-IVCT, la de forma más ancha y a mayor energía de la serie, también es consistente con su configuración fuertemente localizada; el sistema claramente pertenece a Clase II. **RuRuDMAP^{3+}** también presenta una distribución de carga asimétrica, aunque mucho menos marcada, con mayor contribución a la densidad de spin por parte de Ru_L que en el caso anterior. Como es esperado para un mayor grado de deslocalización, la energía de su banda PI-IVCT es menor que para el caso de **RuRuACN^{3+}**. Lamentablemente, la ventana de detección no permitió registrar el flanco de menor energía de la banda. Sin embargo, es significativamente más angosta que la banda registrada para **RuRuACN^{3+}**, sugiriendo comportamiento de clase II/III o III. Para **RuRuNCS^{2+},** el valor de Δ_{DA}MSD se aproxima a cero, lo cual evidencia que el carácter asimétrico en la distribución de carga es sutil. El mayor grado de deslocalización corre la energía de la banda a rojo, pero, simultáneamente, la cercanía entre los mínimos de las PES favorece la mezcla de los estados, aumentando H_{DA} y, en consecuencia, corriendo el máximo al azul. El resultado de la competencia entre estos efectos contrapuestos es que la energía de la transición PI-IVCT es similar a la de **RuRuDMAP^{3+}.** En el caso de **RuRuCl^{2+}**, la distribución de densidad de carga es cuasi-simétrica, con el cociente de MSDs más cercano a cero de la serie. Su valor negativo indica que los roles donor-aceptor replican los del estado GS-MV. El mayor grado de deslocalización respecto a su análogo GS-MV resulta de la desestabilización de los orbitales dπ del ion Ru_{tb} provocado por la presencia de la tpy$^{\bullet-}$ (figura 6.29). Como consecuencia, disminuye la diferencia de energía respecto a los orbitales dπ del ion Ru_L. Adicionalmente, estudios anteriores de nuestro grupo han probado que la energía de la banda PI-IVCT del estado ^{3}MLCTz de este complejo es independiente de la identidad del solvente.[15] Se concluye que pertenece a Clase II/III o III. En conjunto, estas observaciones revelan la inversión de roles donor-aceptor para **RuRuACN^{3+}**, **RuRuDMAP^{3+}** y **RuRuNCS^{2+}**. Para **RuRuCl^{2+}**, la diferencia redox es lo suficientemente grande como para evitar su sobrecompensación por efecto de la repulsión efectuada por la presencia del

electrón excitado. En **RuRuCl^{2+}**, los roles donor-aceptor se desdibujan, ya que, tal como lo muestra la EDDM correspondiente a las transiciones PI-IVCT (transiciones 6 y 7 en la figura 6.24), ésta no tiene tan marcado carácter de transferencia de carga. En la figura 6.29 se esquematizan las PES diabáticas, mostrando el rol determinante que tiene la presencia de CTC sobre los roles donor-aceptor en las especies GS-MV y PI-MV.

Para calcular los acomplamientos electrónicos metal-metal H_{DA}, es requisito conocer los coeficientes de absortividad molares en los máximos de las bandas PI-IVCT de los estados ^{3}MLCTz. Éstos se determinaron a partir de sus espectros diferencia usando $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ como actinómetro (tabla 6.16).[41] En la figura 6.19 se muestran las bandas PI-IVCT de los estados ^{3}MLCTz de los cuatro complejos En este punto, debe considerarse que la proporción en que se puebla cada estado se determina sólo de manera semicuantitativa mediante el análisis *target*, por lo que los coeficientes de absortividad aquí determinados son aproximados. Para **RuRuACN^{3+}**, la aplicación de la ecuación generalizada de Mulliken-Hush dio un valor de 1320 cm^{-1}, cercano a los obtenidos para los análogos GS-MV de Clase II de esta familia. Para **RuRuCl^{2+}**, con una configuración completamente deslocalizada con mínimos de las superficies de energía potencial a igual energía , la ecuación (29) es aplicable y resultó en H_{DA} = 3530 cm^{-1}. Para **RuRuNCS^{2+}** y **RuRuDMAP^{3+},** el cálculo del acoplamiento considerando comportamiento de Clase III resultó en 3200 y 3240 cm^{-1}, respectivamente. Notar que, a diferencia de **RuRuCl^{2+}**, en estos dos casos la distribución de densidad de carga no es simétrica, por lo que las PES no tienen sus mínimos a igual energía. Por lo tanto, los valores del acoplamiento así calculado son cotas superiores de H_{DA}. Se descartó el uso de la expresión Mulliken-Hush (26) porque condujo a valores de H_{DA} inferiores al de **RuRuACN^{3+}**, lo cual es inconsistente tanto con la forma de las bandas PI-IVCT experimentales como con los cocientes de MSD calculados. La aplicabilidad de la ecuación (26) está limitada para estos dos complejos porque la ventana de detección no permitió registrar las bandas PI-IVCT completas. Por ello, en el cálculo fue necesario asumir que las bandas eran simétricas, lo cual no es válido para sistemas de Clase III. Se trata de otra importante fuente de error, en adición a la incerteza en el coeficiente de absortividad molar.

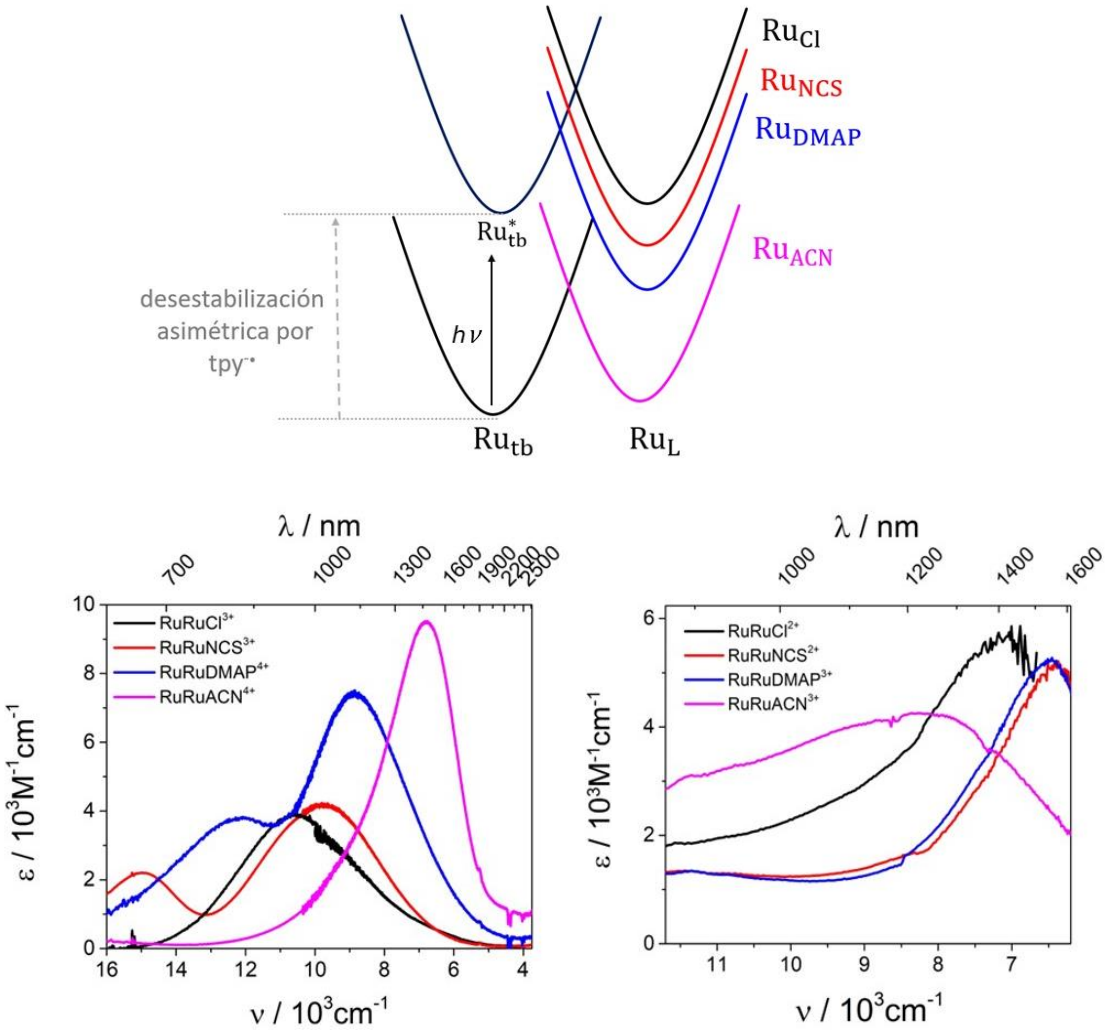


Figura 6.29. Esquemas de las superficies de energía potencial diabáticas (arriba), coeficientes de absortividad molar de las bandas GS-IVCT (abajo a la izquierda) y PI-IVCT de los estados ^{3}MLCTz (abajo a la derecha) de los complejos **RuRuL**$^{n+}$ en acetonitrilo.

6.4 Conclusiones

La capacidad de modular el grado de deslocalización de la densidad de cargas en sistemas PI-MV es de suma importancia, ya que determina la reactividad en el estado excitado. En presencia de una contraparte redox CTC que ejerce una influencia asimétrica sobre la distribución electrónica, tal como en el par especial oxidado, la naturaleza de los ligandos auxiliares es un factor clave. El ligando Cl^- tiene un carácter fuertemente donor, por lo que induce una diferencia

redox $\Delta E_{1/2}$ grande en el estado fundamental. En el estado excitado, la desestabilización selectiva que $tpy^{-\bullet}$ ejerce sobre los orbitales $d\pi$ de Ru_{tb} compensa la asimetría redox y resulta en una distribución de densidad de carga virtualmente simétrica, con el hueco excitado completamente deslocalizado a lo largo del eje intermetálico. Por el contrario, el fuerte carácter aceptor del acetonitrilo conduce a una distribución de densidad de carga simétrica para el estado GS-MV, pero la presencia de $tpy^{-\bullet}$ en el estado PI-MV induce una considerable diferencia de energía entre los orbitales donores y aceptores. Esto conduce a una distribución marcadamente localizada de la densidad de carga positiva. Los resultados expuestos ilustran la importancia de considerar el efecto combinado de CTC y del carácter donor o aceptor de electrones de los ligandos auxiliares a la hora de modular la distribución de la densidad de cargas.

6.5 Apéndice

Mapas de emisión

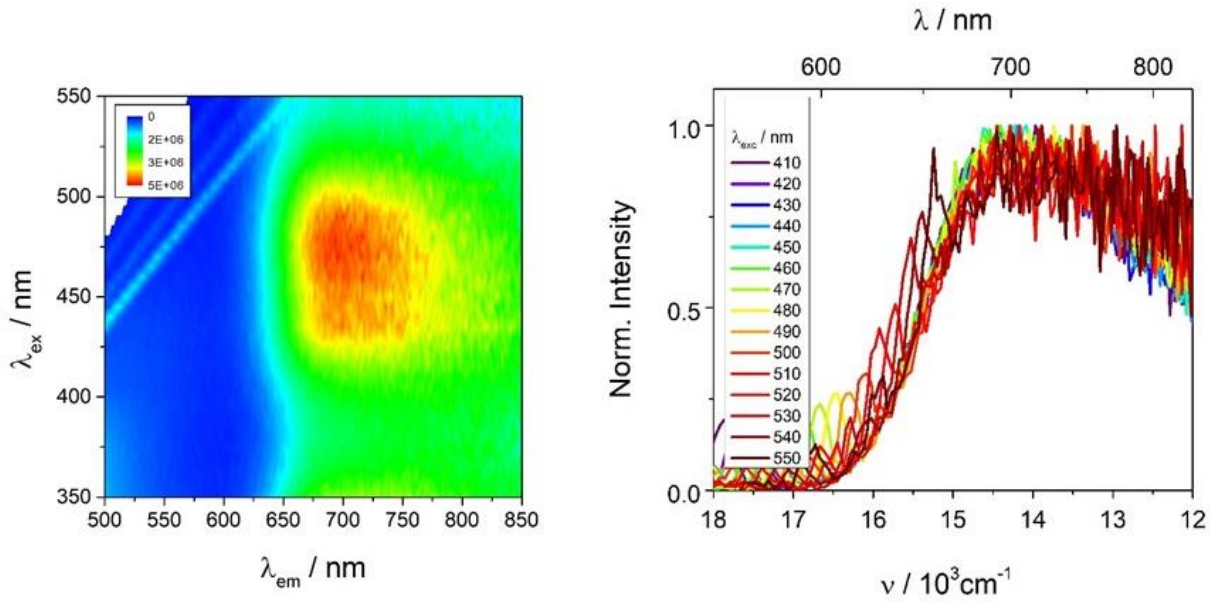


Figura 6.30. Mapa de emisión/excitación (izq.) y espectros de emisión normalizados para **RuRuCl**$^{2+}$ en acetonitrilo a temperatura ambiente.

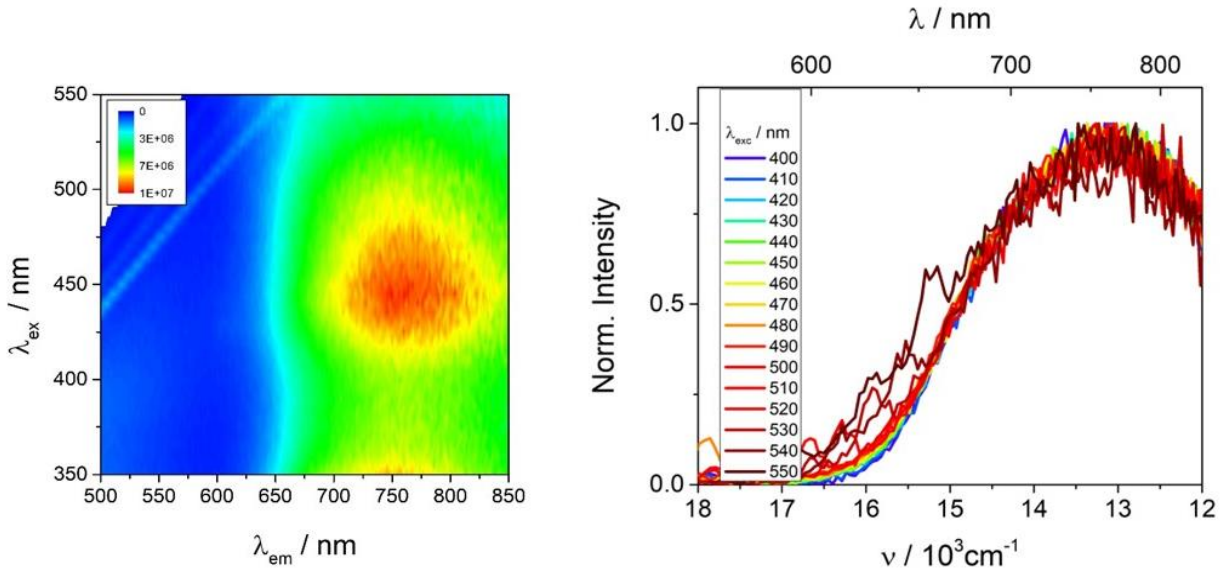


Figura 6.31. Mapa de emisión/excitación (izq.) y espectros de emisión normalizados para **RuRuNCS**$^{2+}$ en acetonitrilo a temperatura ambiente.

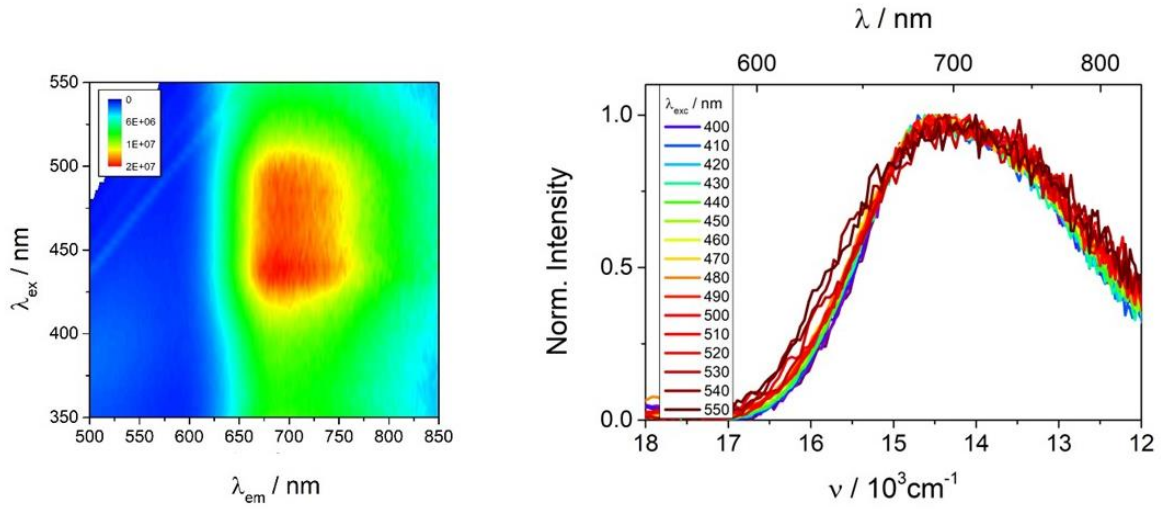


Figura 6.32. Mapa de emisión/excitación (izq.) y espectros de emisión normalizados para **RuRuDMAP**$^{3+}$ en acetonitrilo a temperatura ambiente.

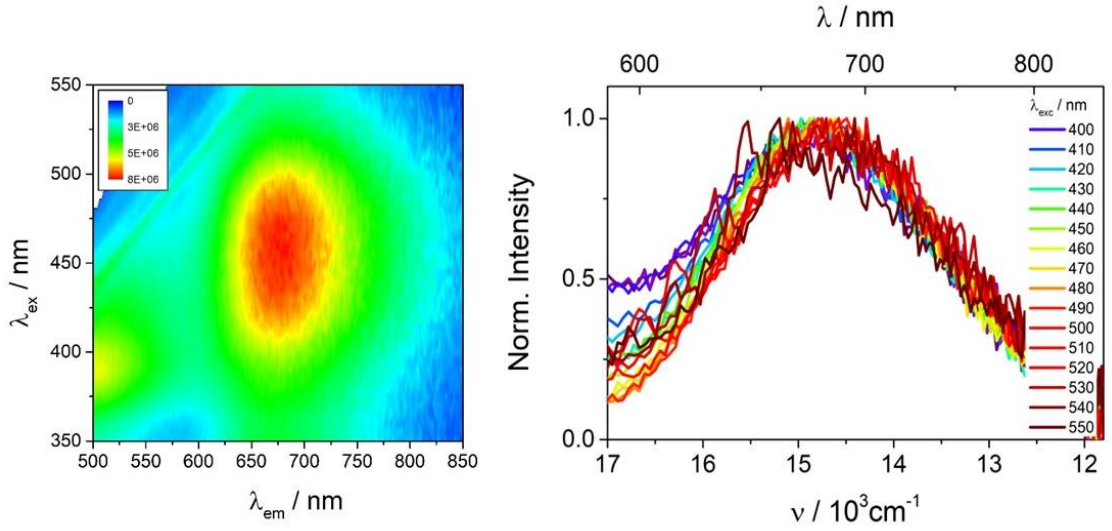


Figura 6.33. Mapa de emisión/excitación (izq.) y espectros de emisión normalizados para **RuRuACN**$^{3+}$ en acetonitrilo a temperatura ambiente.

TD-DFT: singuletes

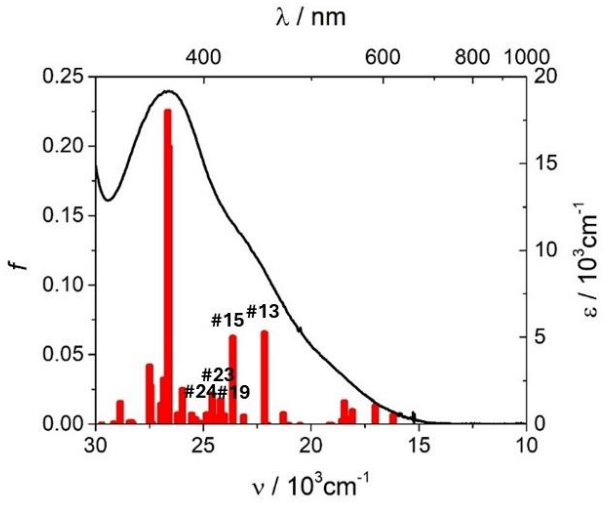


Figura 6.34. Espectro UV-vis de **RuRuCl²⁺** (línea sólida negra) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT (barras rojas) en acetonitrilo.

Transición n°	**Energía / cm⁻¹**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
13	22160	451	0.0658	MLCT
15	23631	423	0.0627	$d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$
19	24183	413	0.0177	MLCT $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(py)$
23	24574	407	0.0174	MLCT
24	24593	406	0.0221	$d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(py)$

Tabla 6.16. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de **RuRuCl²⁺**.

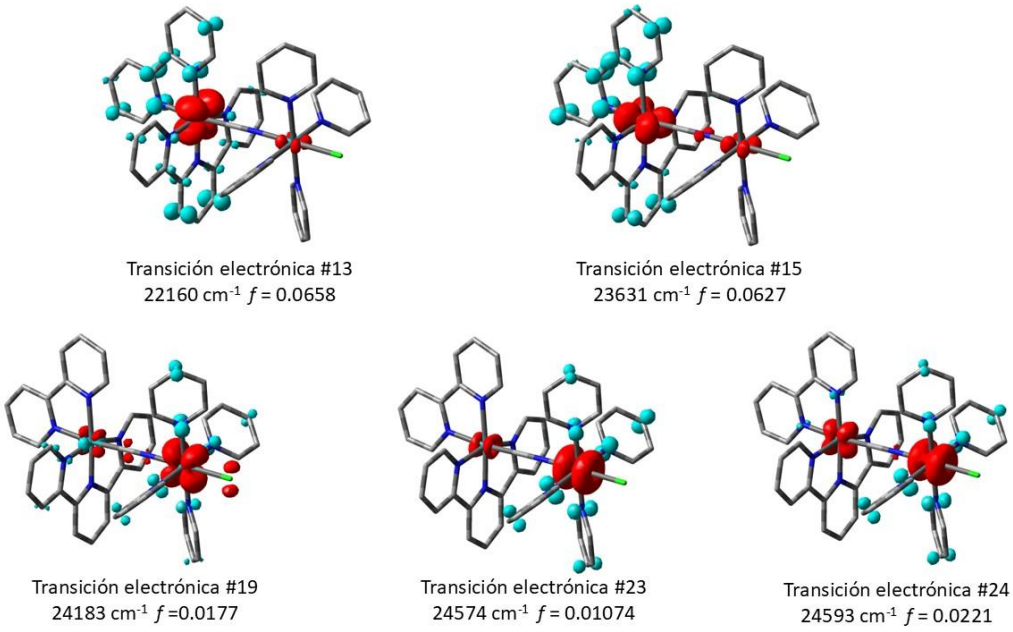


Figura 6.35. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas ($f >$ 0.01) para el estado fundamental (singulete) de **RuRuCl**$^{2+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

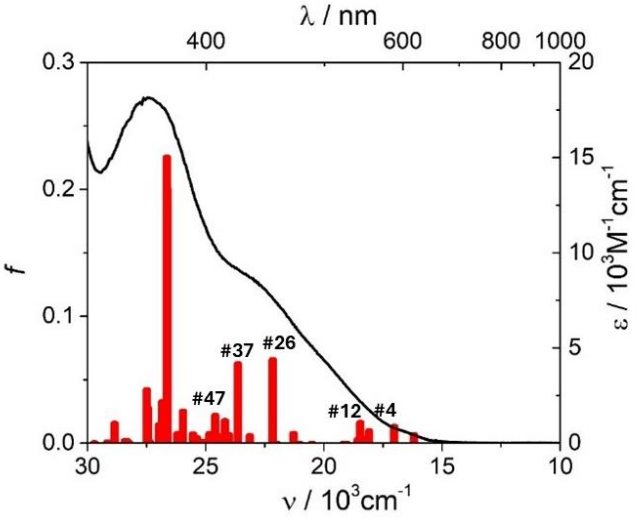


Figura 6.36. Espectros UV-vis de RuRuNCS2+ (líneas sólidas negras) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT (barras rojas) en acetonitrilo.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
4	17247	580	0.0132	MLCT $d\pi(Ru_L)$, $\pi(NCS) \rightarrow \pi^*(tpy)$
12	18696	535	0.016	MLCT $d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$
26	22040	454	0.0572	MLCT
37	23351	428	0.0522	$d\pi(Ru_{tb})$, $\pi^*(NCS) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$
47	24179	414	0.0334	MLCT $d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$, $\pi^*(py)$

Tabla 6.17 Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de **RuRuNCS²⁺**.

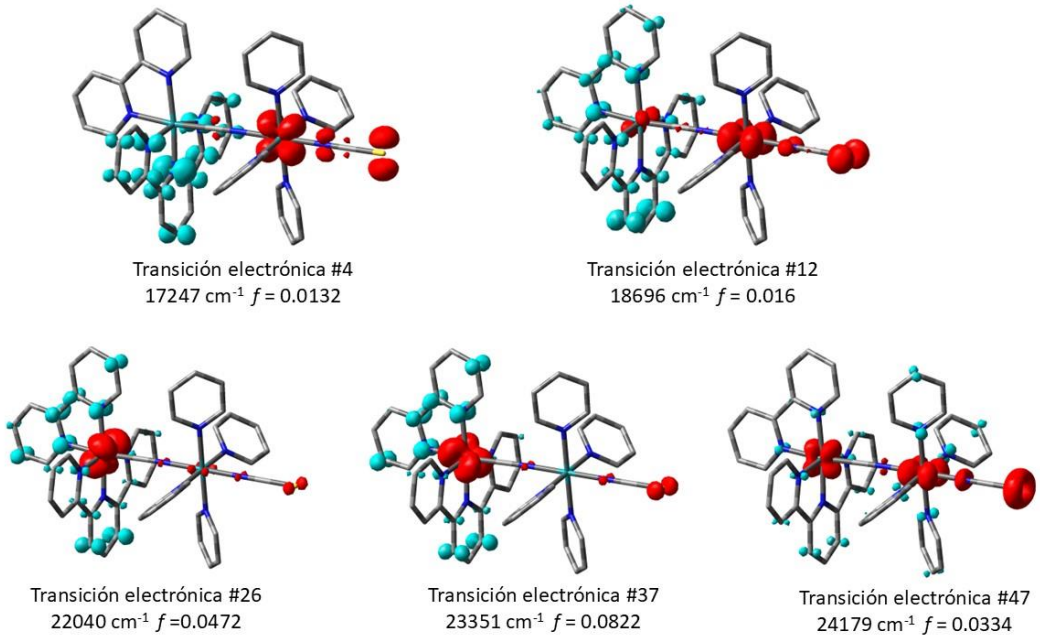


Figura 6.37. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas ($f >$ 0.01) para el estado fundamental (singulete) de **RuRuNCS²⁺**. El color rojo indica una pérdida de densidad

electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

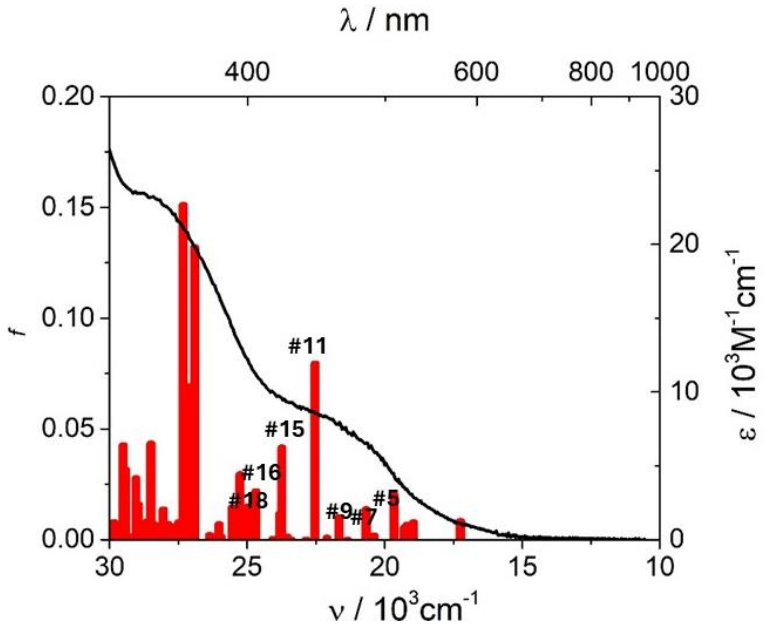


Figura 6.38. Espectros UV-vis de **RuRuDMAP**$^{3+}$ (líneas sólidas negras) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT (barras rojas) en acetonitrilo.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
5	19662	508	0.0203	MLCT
7	20673	434	0.0138	$d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$
9	21663	462	0.0102	MLCT $d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(tpy)$
11	22525	444	0.0795	MLCT
15	23734	421	0.0417	$d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$
16	23814	420	0.0118	MLCT
18	24677	405	0.0219	$d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(py)$
20	24893	401	0.0108	MLCT
21	24989	400	0.015	$d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$

Tabla 6.18 Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de **RuRuDMAP**$^{3+}$.

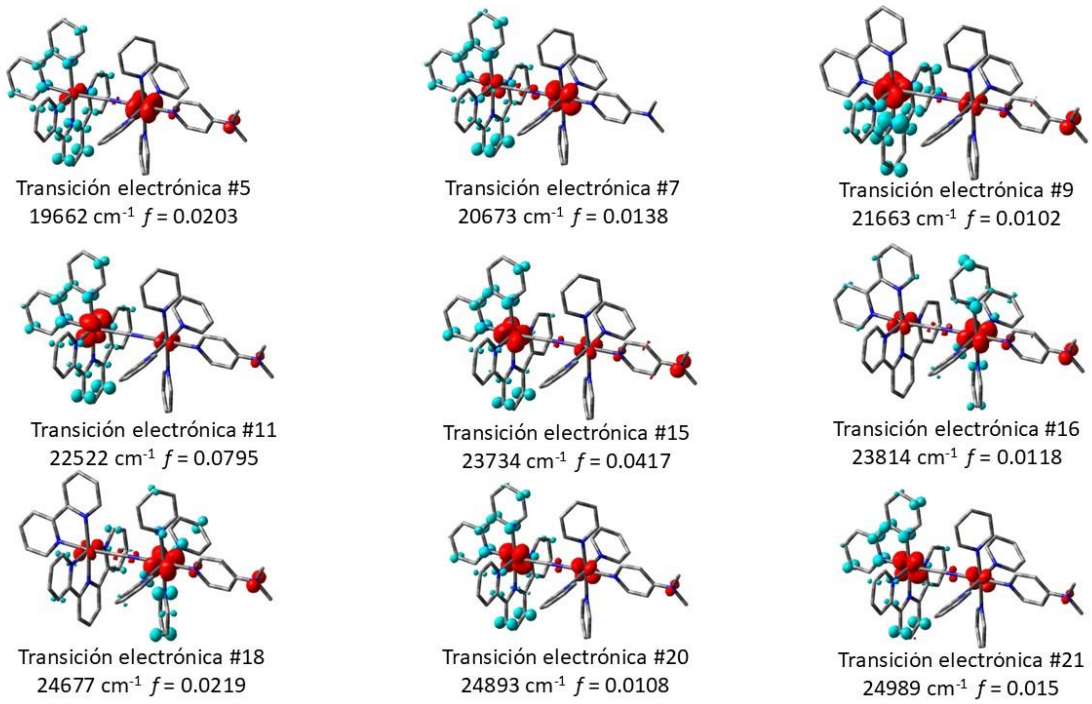


Figura 6.39. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas ($f >$ 0.01) para el estado fundamental (singulete) de **RuRuDMAP**$^{3+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

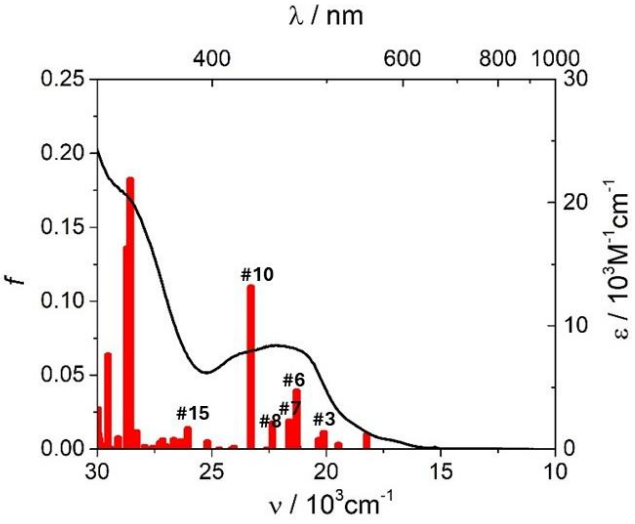


Figura 6.40._Espectros UV-vis de **RuRuACN**$^{3+}$ (líneas sólidas negras) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT (barras rojas) en acetonitrilo.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
3	20115	497	0.0114	MLCT $d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(tpy)$
6	21296	469	0.0393	MLCT $d\pi(Ru_{tb})$, $d\pi(Ru_L) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$
7	21623	462	0.0192	
8	22354	447	0.0176	
10	23284	429	0.1097	
15	26047	384	0.0139	

Tabla 6.19. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de **RuRuACN**$^{3+}$.

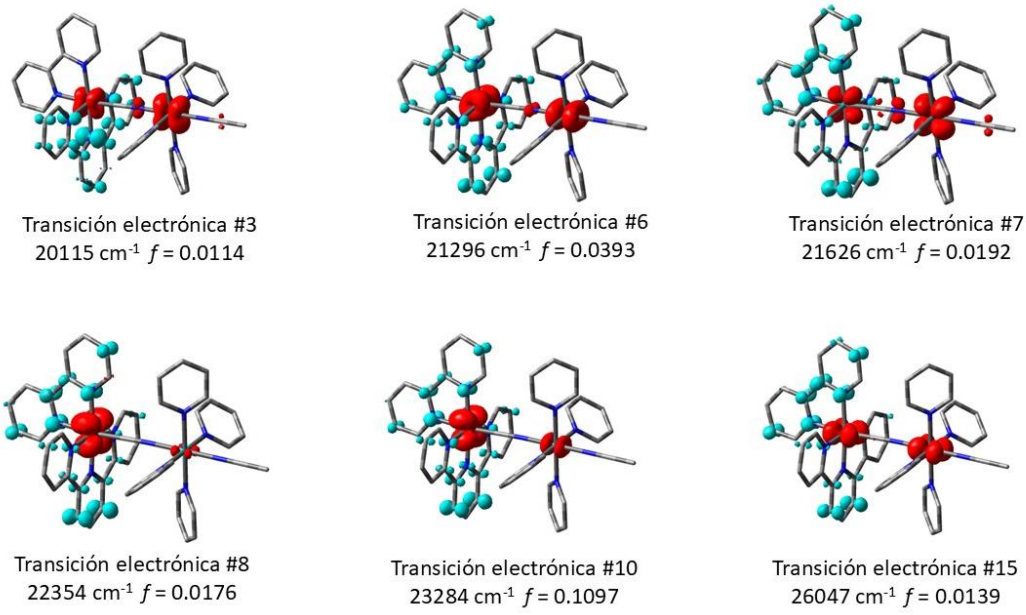


Figura 6.41. Mapas de diferencia de densidad electrónica (EDDM) de las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental (singulete) de **RuRuACN**$^{3+}$. El color rojo indica una pérdida de densidad electrónica, mientras que el turquesa indica ganancia.

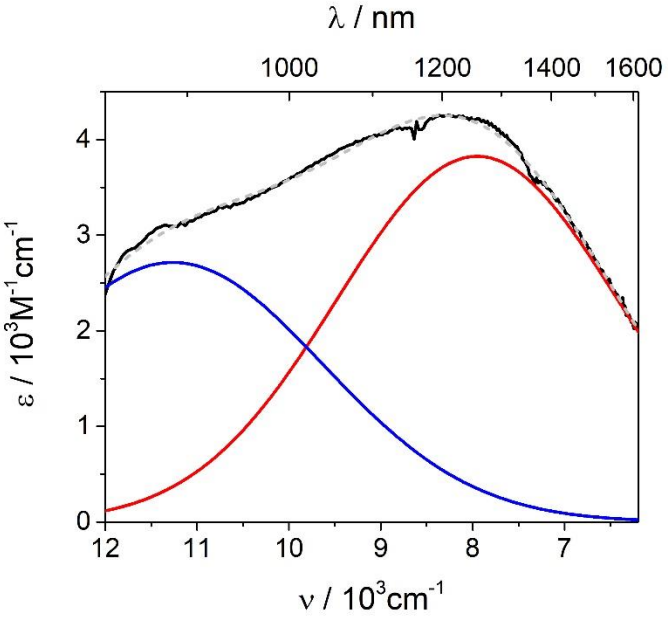


Figura 6.42. Deconvolución Gaussiana de la banda PI-IVCT del estado ^{3}MLCTz de **RuRuACN^{3+}**.

Capítulo 7

Modulación de la distribución de densidad de cargas en sistemas PIMV asimétricos mediante interacciones de segunda esfera

7.1 Introducción

En los capítulos precedentes se han mostrado dos estrategias para modular la distribución de densidad de cargas en sistemas PI-MV asimétricos. Ambas se basaron en la manipulación de la diferencia redox entre los iones metálicos, $\Delta E_{1/2}$, a través de la modificación de la estructura química de dímeros que contienen el fragmento $\{Ru^{II}(tpy)(bpy)\}$. En el Capítulo 5, esto se logró mediante el empleo de distintos metales d^6 en el segundo fragmento, $\{M(CN)_5\}$. En el Capítulo 6, se estudió el uso de interacciones de primera esfera de coordinación. Para eso, se emplearon ligandos terminales con distinto carácter donor en el fragmento $\{Ru(py)_4L\}$. De esta manera, se obtuvieron sistemas PI-MV con un abanico de distribuciones de densidad de carga. Los estados PI-MV de los complejos estudiados mostraron la inversión de los roles donor-aceptor respecto a los de sus análogos de estado fundamental por efecto del electrón excitado. Para **RuRuCl**$^{2+}$, la mayor diferencia redox de la serie, llegó a compensar el efecto del electrón excitado, la densidad de carga mostró ser cuasi equivalente para los centros metálicos, y los roles donor-aceptor se desdibujaron. Esto sugiere que si $\Delta E_{1/2}$ es lo suficientemente grande, la misma superará el efecto

del electrón excitado, y los roles donor-aceptor del estado fundamental deberían retenerse en el estado excitado.

Este capítulo tiene dos objetivos. En primer lugar, explorar el uso de interacciones de segunda esfera para regular la diferencia redox y, con ello, la distribución de la densidad de carga en los estados de PI-MV. En segundo lugar, estudiar la modulación de dicha distribución cuando $\Delta E_{1/2}$ entre los metales es lo suficientemente grande como para que se retengan los roles donor-aceptor en el estado excitado. El complejo $[Ru^{II}(tpy)(bpy)(\mu\text{-}CN)Ru(NH_3)_5]^{3+}$ (**RuRuNH$_3$$^{3+}$**, figura 7.1) sirve a ambos propósitos. Por un lado, porque posee cinco grupos amino capaces de establecer interacciones específicas con el solvente. Los grupos amino actúan como ácidos de Lewis frente al solvente. La magnitud de la interacción depende del número donor del solvente e influye sobre el potencial de reducción del ion Ru_{NH3}.[147,148] Por otro lado, porque presenta un $\Delta E_{1/2}$ grande, de 1.19 V, por lo que permitirá estudiar en detalle la modulación de la distribución de carga en un escenario en el que no se espera la inversión de roles donor-aceptor. La estrategia adoptada consiste en variar el potencial de reducción de uno de los centros metálicos a través del empleo de solventes de distinto carácter donor o aceptor. Para mostrar la aplicabilidad general de esta estrategia, también se estudió el complejo $[Ru(tpy)(bpy)(\mu\text{-}NC)Ru(py)_4(CN)]^{2+}$ (**RuRuCN^{2+}**, figura 7.1). El cianuro terminal establece interacciones con el solvente en las que actúa como base de Lewis. Por lo tanto, la modulación del potencial del ion Ru_{CN} se lleva a cabo mediante el uso de solventes de distinto número aceptor.

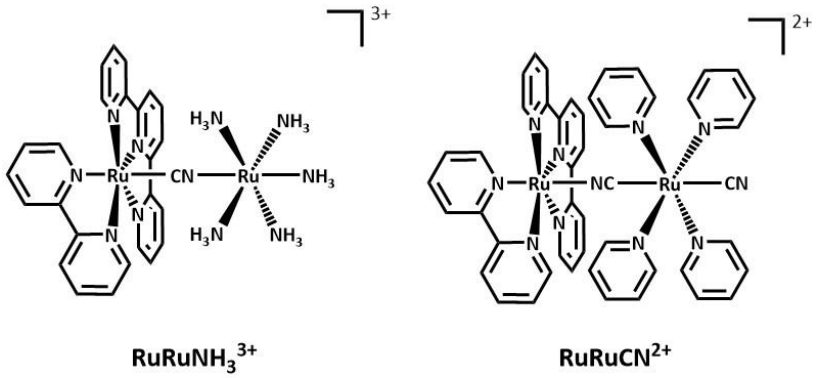


Figura 7.1. Estructura de los complejos estudiados en este capítulo.

Finalmente, el conjunto de sistemas estudiados en la segunda parte de esta tesis, de estructura química y contraparte redox asimétricos, permite elaborar un mapa en el que se diferencian tres regiones para la PI-IVCT. Se mostrará de qué manera la pertenencia a una u otra región depende de la magnitud de $\Delta E_{1/2}$, que determina si los roles donor-aceptor se retienen o invierten en los sistemas PI-MV respecto al de sus análogos GS-MV.

7.2 Resultados

7.2.1 Estado fundamental

El complejo **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ se preparó según la síntesis reportada.[149] Las mediciones electroquímicas de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ en acetonitrilo revelaron cuatro procesos reversibles de un electrón (Tabla 7.1 y Figura 7.2.). Las reducciones que ocurren a -1.60 y -1.33 V se asignan a la formación de los radicales aniónicos bpy$^{\bullet-}$ y tpy$^{\bullet-}$, respectivamente. Los procesos que ocurren a 0.16 y 1.35 V corresponden a las cuplas $Ru^{III/II}_{NH3}$ y $Ru^{III/II}_{tb}$. Distan en 1.19 V, poniendo de manifiesto una gran asimetría redox. Todos los potenciales de reducción son consistentes con los reportados.[146]

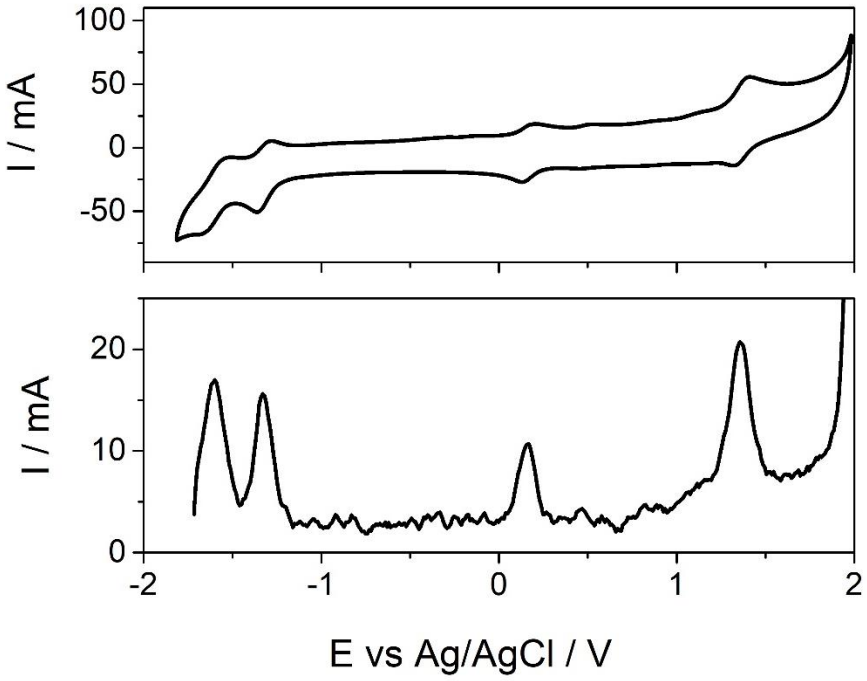


Figura 7.2. Voltametrías cíclica (arriba) y de onda cuadrada (abajo) de **RuRuNH$_3^{3+}$** en acetonitrilo a temperatura ambiente.

El espectro de absorción UV-vis de **RuRuNH$_3^{3+}$** en acetonitrilo (Figura 7.3 y Tabla 7.1) está dominado por transiciones MLCT centradas en el fragmento {Ru(tpy)(bpy)}, con máximo en 22000 cm^{-1}. Esta banda presenta un hombro muy marcado a 17400 cm^{-1} , inusual para este tipo de fragmentos. El mismo corresponde a una transición remota MLCT dπ(Ru$_{NH3}$)→π^*(tpy), tal como lo confirman los cáldulos de (TD)DFT (*vide infra*). Al oxidar en un electrón, aparece una nueva banda en 13800 cm^{-1} que desaparece con la segunda oxidación; se asigna a una transición GS-IVCT. Esta banda se corre a mayor energía conforme aumenta el número donor del solvente (Figura 7.4 y Tabla 7.2). En metanol y en DMF, la banda GS-IVCT tiene su máximo en 15100 y 15900 cm^{-1}, respectivamente. Por su parte, la banda MLCT de la forma GS-MV aparece a la misma energía en acetonitrilo y metanol. En DMF, su máximo se corre 100 cm^{-1} hacia el rojo, debido a su superposicíón con la banda GS-IVCT. Esto muestra que, efectivamente, las interacciones entre el

solvente y los grupos amino afectan selectivamente al fragmento {$Ru(NH_3)_5$}, dejando prácticamente inlateradas las propiedades del fragmento {Ru(tpy)(bpy)}. Los datos espectroscópicos se resumen en la tabla 7.1. Los coeficientes de absortividad molar de las especies oxidadas en un electrón se aproximaron suponiendo que la intensidad de la banda MLCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow \pi^*(tpy/bpy)$ no se ve alterada al cambiar el solvente. La determinación debe ser llevada a cabo mediante mediciones de espectroelectroquímica, lo cual queda pendiente para futuros experimentos en nuestro laboratorio.

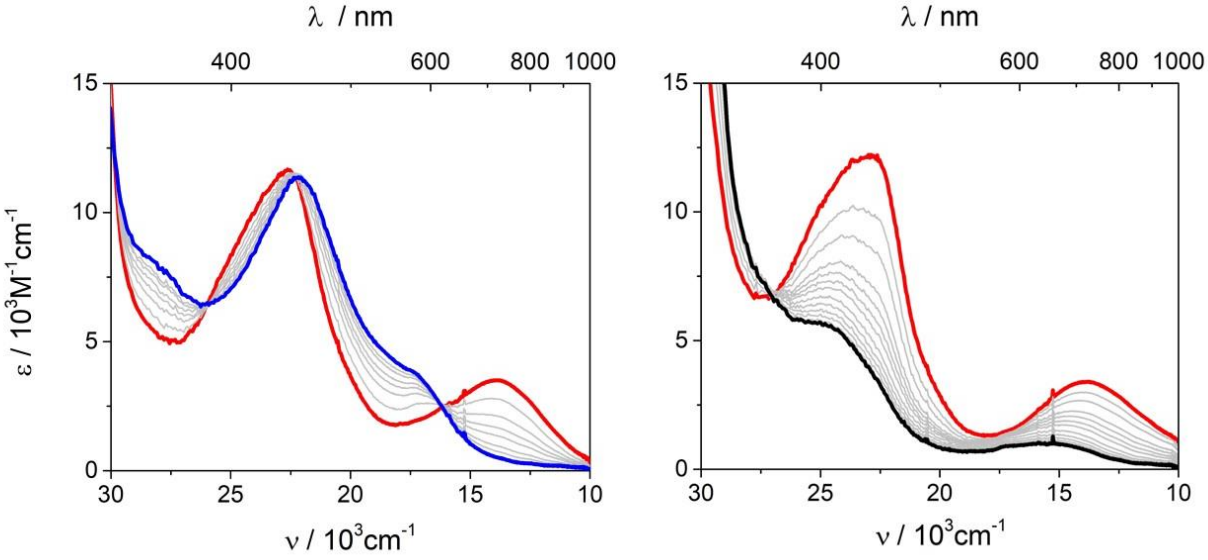


Figura 7.3. Espectroelectroquímica oxidativa de **RuRuNH$_3^{3+}$** en acetonitrilo: primer proceso (izq.) y segundo proceso (der.). Se resaltan los espectros correspondientes a **RuRuNH$_3^{3+}$** (azul), **RuRuNH$_3^{4+}$** (rojo) y **RuRuNH$_3^{5+}$** (negro).

Solvente	N° donor	Complejo	ν_{max} / 10^3 cm^{-1} (ε_{max} / 10^3 M^{-1} cm^{-1})	
			MLCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow \pi^*(tpy/bpy)$	GS-IVCT
ACN	14.1	**$RuRuNH_3^{3+}$**	22.2 (11.7)	-
		$RuRuNH_3^{4+}$	22.6 (11.4)	13.8 (3.5)
MeOH	19	**$RuRuNH_3^{3+}$**	22.2 (11.7)	
		$RuRuNH_3^{4+}$	22.6 (11.4)	15.1 (3.0*)
DMF	26.6	**$RuRuNH_3^{3+}$**	22.2 (11.7)	
		$RuRuNH_3^{4+}$	22.5 (11.4)	15.9 (2.8*)

Tabla 7.1. Máximos de absorción de bandas de la región vis-NIR en acetonitrilo a temperatura ambiente. *Aproximados (ver texto).

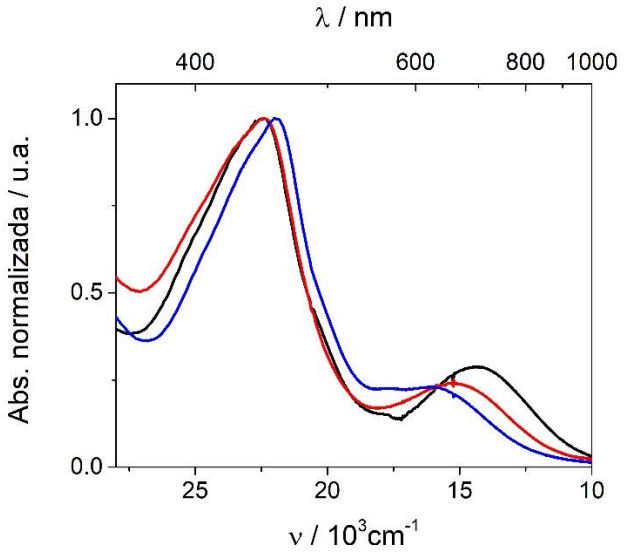


Figura 7.4. Espectros de absorción normalizados de **$RuRuNH_3^{4+}$** en acetonitrilo (negro), metanol (rojo) y DMF (azul) obtenidos por oxidación química.

Para acceder a una descripción más detallada de la estructura electrónica de **$RuRuNH_3^{3+}$**, se optimizó mediante DFT la estructura de su estado fundamental (singulete) en acetonitrilo. Partiendo de la estructura optimizada se calcularon las transiciones electrónicas mediante (TD)DFT. La coincidencia con el espectro experimental es muy buena (Figura 7.5) y la inspección de los mapas de diferencia de densidad electrónica confirma las asignaciones previamente realizadas (Figura 7.6 y tabla 7.2). En particular, se verifica que el inusual hombro en torno a 15000

cm^{-1} tiene origen en transiciones remotas MLCT $d\pi(Ru_{NH3}) \rightarrow$ tpy, bpy (transiciones 2 y 5). De estos cálculos se extrajo el diagrama de orbitales moleculares que se muestra en la figura 7.7 junto a los mapas de los orbitales relevantes y las contribuciones fraccionarias de los distintos fragmentos químicos. La mezcla entre los orbitales de los iones Ru_{tb} y Ru_{NH3} es pobre; los orbitales HOMO, H - 1 Y H – 2 están marcadamente localizados sobre Ru_{NH3}, mientras que los orbitales H – 3, H – 4 y H – 5 lo están sobre Ru_{tb}. Esto se debe a la extensa diferencia redox entre los centros metálicos. En particular, para el HOMO, la contribución de los orbitales de Ru_{tb} es incluso menor que la obtenida para **RuRuCl**$^{2+}$, el complejo con mayor $\Delta E_{1/2}$ de la serie **RuRuL**$^{2+/3+}$ (Capítulo 6). Este resultado es razonable pues la diferencia redox aquí, de 1.19 V, es mayor a la de 0.87 V registrada para **RuRuCl**$^{2+}$.

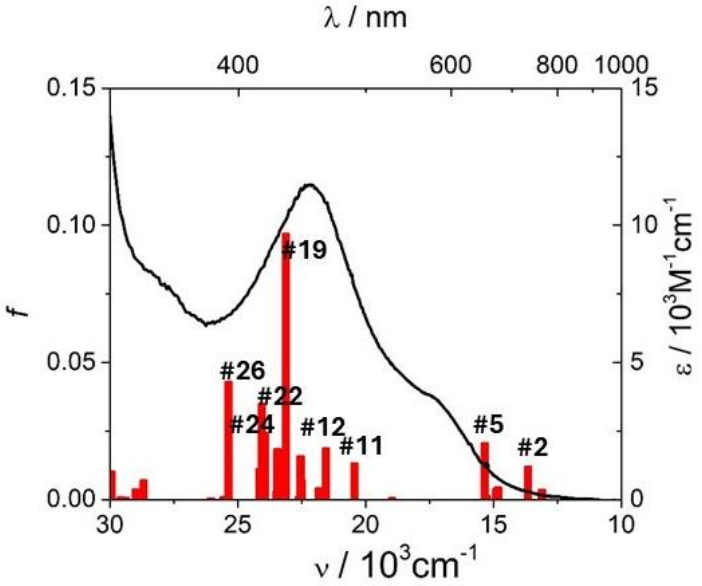


Figura 7.5. Transiciones calculadas para el estado fundamental (singulete) de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ (barras rojas) y espectro experimental (línea sólida negra) en acetonitrilo.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**
2	13107	733	0.0119	H – 1 → LUMO (97%)	MLCT $d\pi(Ru_{NH3}) \rightarrow$ tpy
5	15346	656	0.0204	HOMO → L + 1 (84%)	MLCT
11	20436	489	0.0131	H – 4 → LUMO (92%)	$d\pi(Ru_{NH3}) \rightarrow$tpy, bpy
12	21457	464	0.0186	H – 3 → L + 1 (33 %) H – 3 → L + 2 (28 %) HOMO → L + 3 (29%)	MLCT $d\pi(Ru_{NH3})$, $d\pi(Ru_{tb})$ →tpy, bpy
19	23118	432	0.0968	H – 4 → L + 1 (84 %)	
22	23452	426	0.0183	HOMO → L + 5 (78%)	
24	23944	418	0.0241	H – 5 → L + 1 (35 %) H – 5 → L + (38 %)	
26	24067	415	0.0348	HOMO → L + 6 (66%)	

Tabla 7.2. Transiciones seleccionadas para el estado fundamental de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ en acetonitrilo.

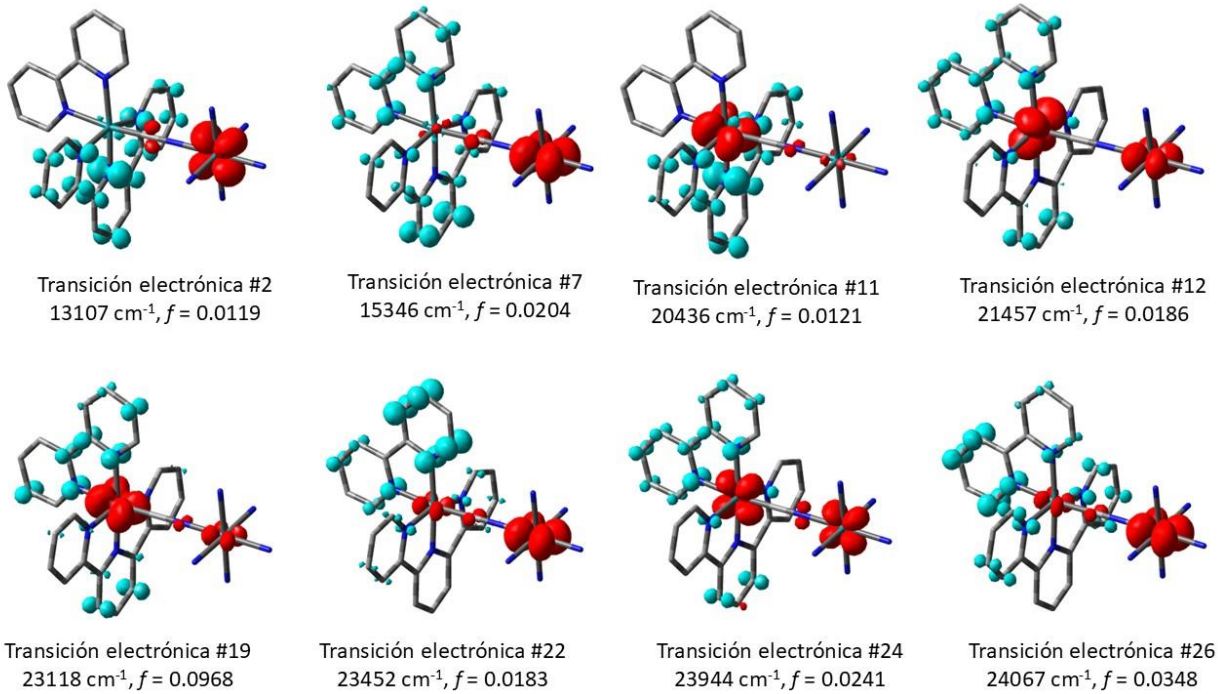


Figura 7.6. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental de **RuRuNH$_3^{3+}$** en acetonitrilo. El color rojo representa una pérdida de densidad electrónica y el turquesa, ganancia.

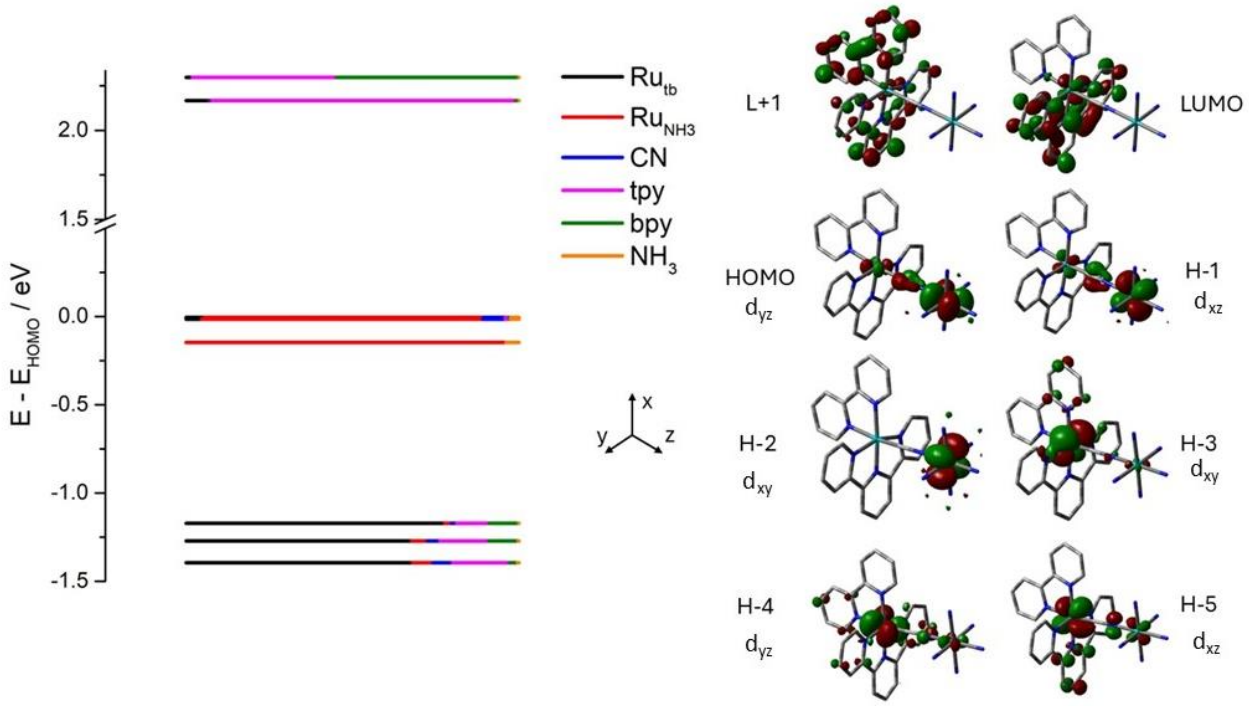


Figura 7.7. Diagrama de orbitales moleculares con las contribuciones fraccionarias de cada fragmento químico (izq.) y orbitales moleculares (der.) computados para el singulete fundamental de **RuRuNH$_3^{3+}$** en acetonitrilo.

OM	E – E$_{HOMO}$ / eV	Orientación Orbitales d	% Ru$_{tb}$	% Ru$_{NH3}$	% CN	% tpy	% bpy	% NH$_3$
L + 1	2.3	-	2	0	0	43	55	0
LUMO	2.17	-	7	0	1	91	1	0
HOMO	0	yz	6	84	7	1	1	2
H – 1	-0.02	xz	5	84	7	1	0	2
H – 2	-0.15	xy	0	96	0	0	0	4
H – 3	-1.17	xy	78	2	2	10	9	0

H – 4	-1.27	yz	68	5	4	15	9	0
H – 5	-1.4	xz	68	6	6	17	2	0

Tabla 7.3. Contribuciones fraccionarias calculadas para los distintos fragmentos químicos a los orbitales moleculares del singulete fundamental de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ en acetonitrilo.

7.2.2 Estado excitado

7.2.2.1 Espectroscopía de emisión

Se midieron los espectros de emisión de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ en acetonitrilo desoxigenado a temperatura ambiente. Considerando que la oxidación por aire es rápida, se añadió a la cubeta una gota de trietilamina como agente reductor. De esta forma, se puede asegurar que sólo la especie **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ está presente. Se detectó una débil emisión, con máximo en 14600 cm^{-1} (Figura 7.8) y un rendimiento cuántico de 0.002×10^{-3}. Tan bajo rendimiento explica por qué la emisión no fue detectada cuando el complejo fue estudiado hace tres décadas.[149] Para el monómero estructuralmente relacionado, $[Ru(tpy)(bpy)(CN)]^+$, se ha reportado un máximo de emisión en 14700 cm^{-1} y un rendimiento cuántico de emisión de 0.12×10^{-3}.[126] Por un lado, la posición similar de las bandas de emisión de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ y del monómero indican que el estado emisivo en **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ es un ^{3}MLCT centrado en el fragmento {Ru(tpy)(bpy)}. Por el otro, el rendimiento cuántico de emisión de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ en acetonitrilo es dos órdenes de magnitud menor que el determinado para el monómero, lo cual podría deberse a la población de estados ^{3}MC centrados en $\{Ru^{II}(NH_3)_5\}$, bajos en energía, a expensas del ^{3}MLCT Esto se ha observado en $[Ru(tpy)(bpy)(\mu\text{-}NC)Cr^{III}(CN)_5]^-$.[150] También existe la posibilidad de que el bajo rendimiento cuántico se deba al *quenching* reductivo por parte de $Ru_{NH3}(II)$. Ambas hipótesis se discutirán en mayor detalle en la siguiente sección. El bajo rendimiento cuántico de emisión impidió la determinación de los tiempos de vida mediante TCSPC.

Por otro lado, se determinó la emisión de la especie oxidada por un electrón, **RuRuNH$_3^{4+}$** en acetonitrilo. La especie de GS-MV se obtuvo por oxidación química añadiendo cantidades equimolares de Ce(IV) en la cubeta. La oxidación del ion Ru_{NH3} no afecta significativamente las propiedades emisivas, registrándose el máximo en 14600 cm^{-1} (Figura 7.8). Esto sugiere que también aquí el estado emisivo es un ^{3}MLCT centrado en el fragmento {Ru(tpy)(bpy)}. La similitud entre los espectros de emisión de **RuRuNH$_3^{3+}$ y RuRuNH$_3^{4+}$** es consistente con la emisión desde un estado ^{3}MLCTxy, en el que el hueco excitado se localiza sobre el ion Ru_{tb} en el HOMO–3, con orientación perpendicular al eje intermetálico, lo que impide el acoplamiento electrónico metal-metal. Más aún, los resultados de los experimentos de fs-TAS muestran que el único estado excitado con un tiempo de vida lo suficientemente largo como para ser emisivo es el ^{3}MLCTxy (*vide infra*).

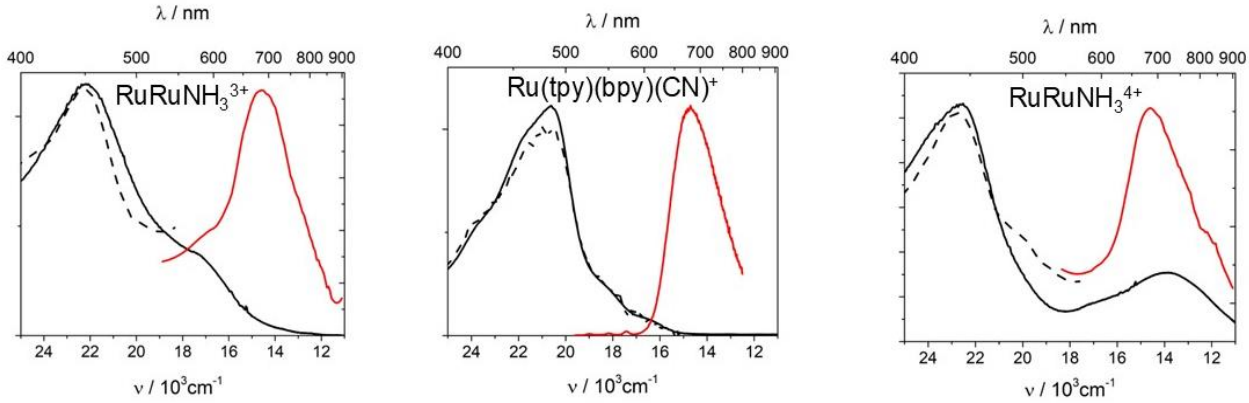


Figura 7.8. Espectros de absorción (línea sólida negra), excitación (línea a rayas, λ_{em}= 680 nm) y emisión (línea roja, λ_{exc} = 450 nm) de **RuRuNH$_3^{3+}$** (derecha), **Ru(tpy)(bpy)(CN)$^+$** (centro) y **RuRuNH$_3^{4+}$** (izquierda) en acetonitrilo a temperatura ambiente.

A continuación, se determinó el espectro de emisión de **RuRuNH$_3^{3+}$** en una matriz congelada de butironitrilo a 80K. El análisis de Franck-Condon de la banda permitió obtener un ajuste aceptable (Figura 7.9). Los parámetros extraídos del ajuste son similares a los obtenidos para la familia **RuRuL^{n+}** (Capítulo 6), con valores de 15215, 1299 y 1199 cm^{-1} para E_0, $\Delta\nu_{1/2}$ y $\hbar\omega$,

respectivamente. Son similares a los hallados para **RuRuNCS**$^{2+}$, **RuRuDMAP**$^{3+}$ y **RuRuACN**$^{3+}$ (Capítulo 6). El factor de Huang-Rhys, S, resultó ser 0.801, similar al obtenido para **RuRuNCS**$^{2+}$ y sugiere una geometría poco distorsionada para el estado emisor respecto a la del estado fundamental.

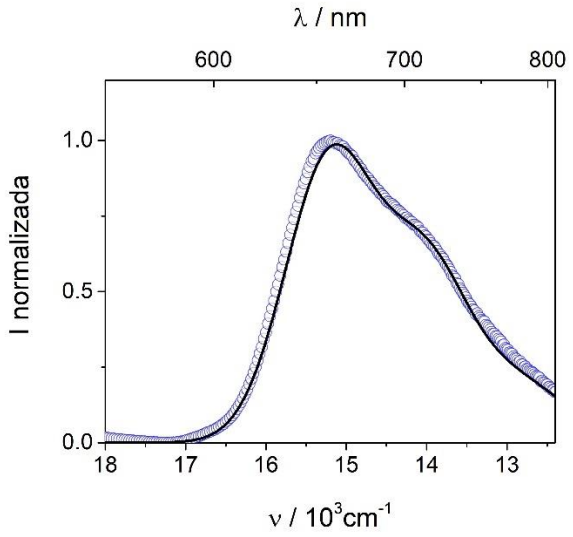


Figura 7.9. Emisión de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ en butironitrilo a 80K (círculos azules) y su ajuste (línea negra).

7.2.2.2 Espectroscopía de absorción de transiente

Para asegurar que sólo estuviera presente la forma [II,II], se añadió una gota de trietilamina a las soluciones preparadas bajo atmósfera de argón. Paralelamente, la medición en acetonitrilo se repitió llevando a cabo la reducción cuantitativa de manera electroquímica. Como los resultados obtenidos fueron similares, por simplicidad se optó por emplear trietilamina en todas las mediciones.

Se monitoreó la dinámica de los estados excitados de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ en acetonitrilo mediante espectroscopía de absorción de transiente con resolución en los femtosegundos y excitación a 450 nm en acetonitrilo. Los espectros diferencia a tiempos cortos permiten identificar tres señales (Figura 7.10). Por un lado, una banda negativa en torno a 20000 cm^{-1} que refleja la absorción MLCT

del estado fundamental e indica la pérdida de población en el estado fundamental. Por el otro, se observa una banda ancha de absorción fotoinducida a menor energía que la señal de blanqueo, que resulta de la contribución de dos transiciones. Por un lado, la absorción en torno a 15000 cm^{-1}, que se asigna al ligando $tpy^{\bullet-}$ transitoriamente reducido,[129,140,141] y, por el otro, la intensa absorción en la región NIR que corresponde a una transición PI-IVCT.

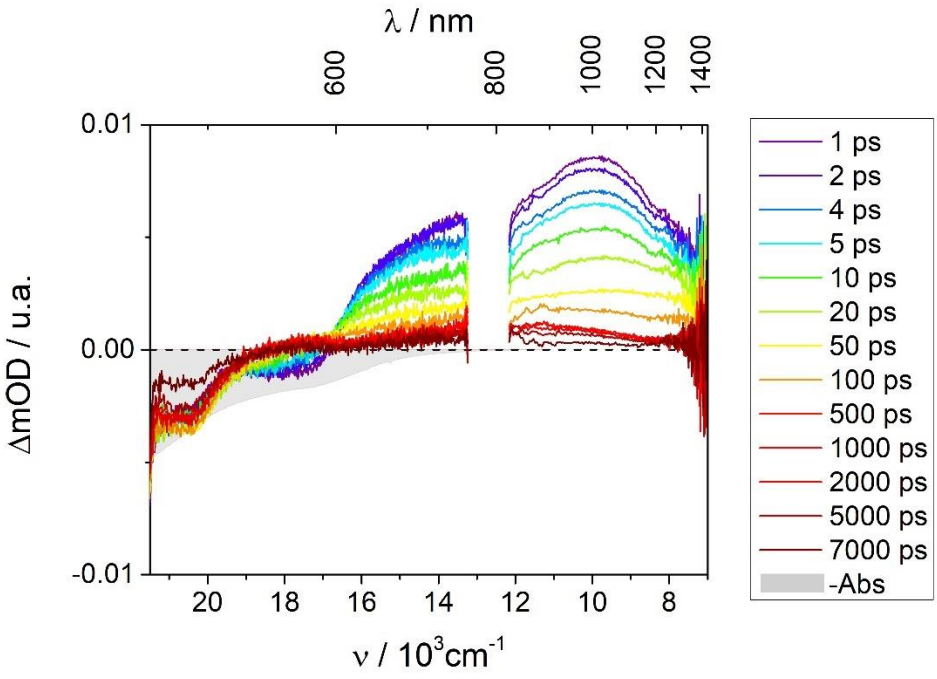


Figura 7.10. Espectros diferenciales de **$RuRuNH_3^{3+}$** en **acetonitrilo** a tiempos seleccionados tras la excitación a 450 nm.

La inspección de la traza cinética a 20200 cm^{-1} (495 nm) muestra que la señal del blanqueo MLCT persiste durante algunos nanosegundos (figura 7.11). La traza a 9800 cm^{-1} (1020 nm), por su parte, muestra que la absorción fotoinducida en la región NIR decae en decenas de picosegundos, lo cual indica que al menos dos estados excitados participan en el decaimiento. El análisis global de los datos requirió de tres procesos exponenciales, uno en la escala de los nanosegundos y otros dos en la escala de los picosegundos. Se descartó un modelo cinético consecutivo ya que resultaba en espectros diferenciales carentes de sentido físico, con bandas negativas en regiones donde el estado fundamental no absorbe (Figura 7.24 en el apéndice). Resultó satisfactoria la aplicación de

un modelo similar al empleado para la familia **RuRuL**$^{2+/3+}$ (Capítulo 6), que consta de tres estados que decaen paralelamente. El de mayor tiempo de vida, con un τ de 6 ns, presenta el blanqueo MLCT y la señal positiva en torno a 15000 cm^{-1}, y es silencioso en el NIR. La ausencia de la absorción PI-IVCT sugiere que la orientación del hueco excitado impide el acoplamiento electrónico. Por lo tanto, está localizado sobre un orbital dπ del ion Ru_{tb} perpendicular al eje intermetálico, tal como el H – 3 (Figura 7.7); se etiqueta este estado como ^{3}MLCTxy. El estado de tiempo de vida intermedio, de 163 ps, también es silencioso en la región NIR, pero además no presenta la señal de blanqueo MLCT. Esto indica que el hueco también tiene orientación perpendicular al eje intermetálico, pero, además, que yace sobre un orbital no involucrado en la absorción MLCT del estado fundamental. Es consistente con una ubicación remota del hueco, sobre el ion Ru_{NH3} en el HOMO–2, y se lo etiqueta como r^{3}MLCTxy. El estado de menor tiempo de vida, de 12 ps, es el único que presenta la banda PI-IVCT en la región NIR, con máximo en 8900 cm^{-1}. La presencia de esta banda indica que hay acoplamiento electrónico entre los iones rutenio; el hueco excitado se halla deslocalizado a lo largo del eje intermetálico en el HOMO o el HOMO–1. A este estado se lo denomina, entonces, ^{3}MLCTz.

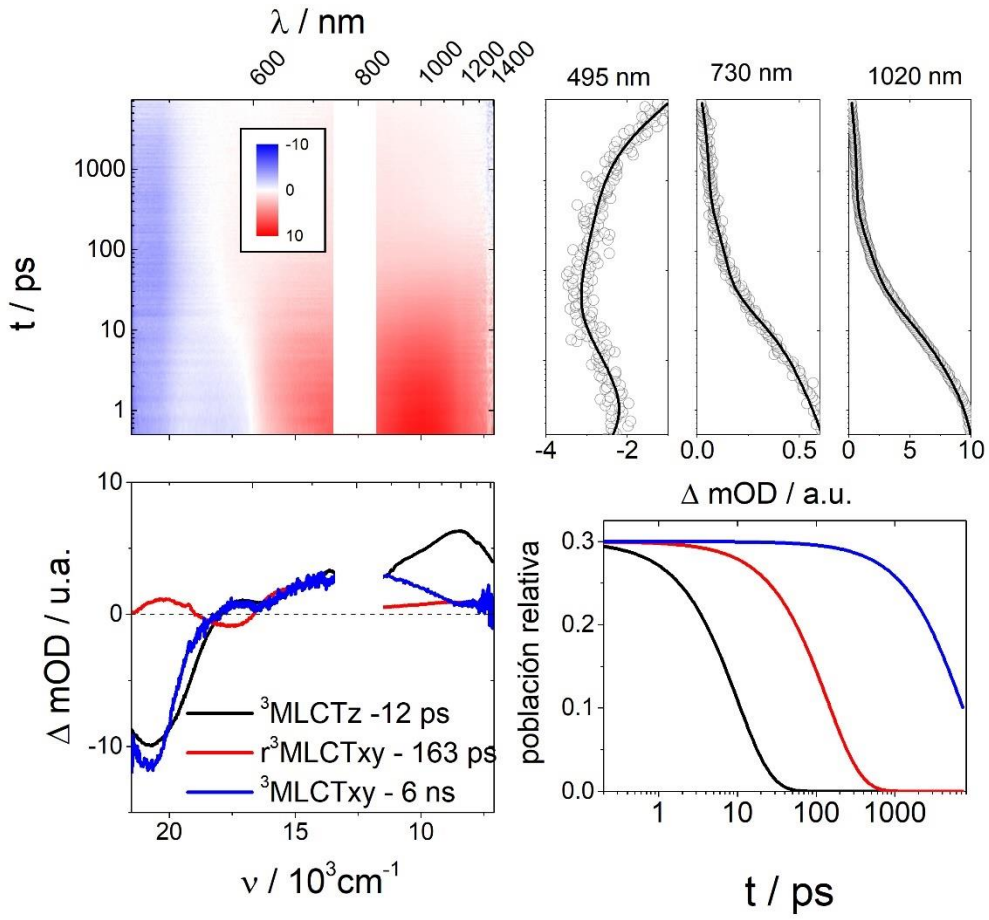


Figura 7.11. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **RuRuNH$_3^{3+}$** obtenido mediante experimentos de fs-TAS bajo excitación a 450 nm **en acetonitrilo** a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea negra), r^{3}MLCTxy (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

Para estudiar la influencia del solvente sobre las interacciones PI-MV, se repitió el experimento en metanol y DMF. En metanol, los espectros diferenciales a tiempos cortos presentan esencialmente las mismas características que en acetonitrilo (figura 7.12). El análisis global de los datos cinéticos requirió sólo dos procesos exponenciales para obtener un ajuste apropiado. Se empleó un modelo de decaimiento paralelo en el análisis de las ramificaciones, y se obtuvieron tiempos de vida de 5.4 ns y 18 ps (Figura 7.13). Al igual que lo observado en

acetonitrilo, el espectro diferencia del estado de mayor tiempo de vida no presenta absorción en la región NIR; se trata de un estado ^{3}MLCTxy. El estado de menor tiempo de vida se etiqueta como ^{3}MLCTz ya que presenta una banda PI-IVCT con máximo en 9900 cm^{-1}. El corrimiento al azul de esta banda respecto a la observada en acetonitrilo sugiere que en metanol el acoplamiento electrónico es menor. Esto es una consecuencia directa de la desestabilización de los orbitales $d\pi(Ru_{NH3})$ debido al mayor número donor de metanol respecto al acetonitrilo.

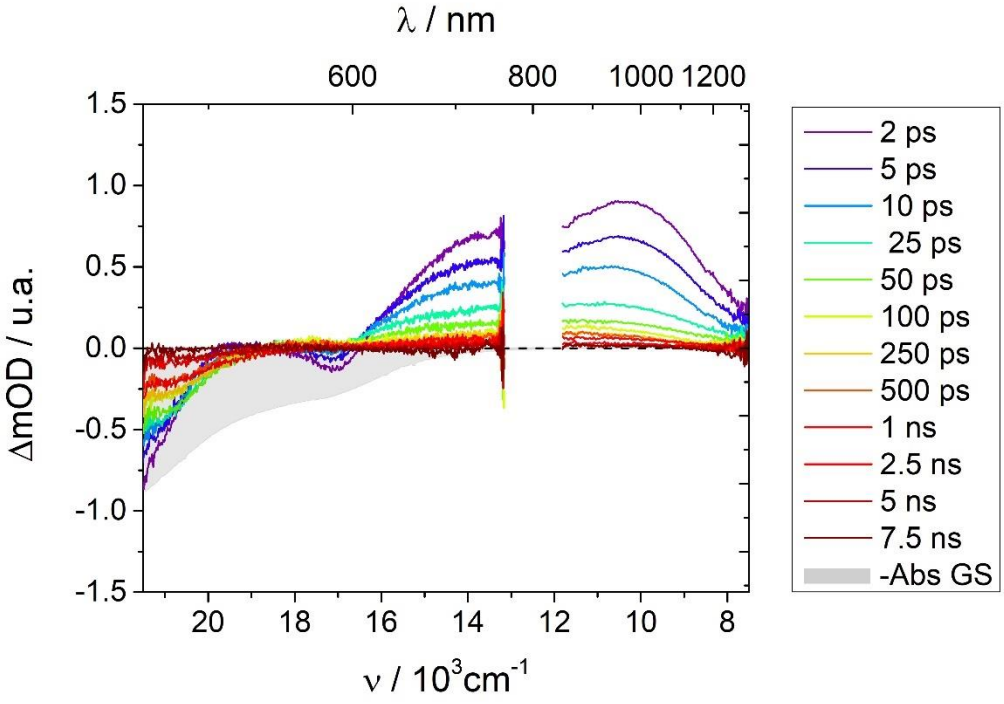


Figura 7.12. Espectros diferenciales de **RuRuNH$_3$$^{3+}$** en **metanol** a tiempos seleccionados tras la excitación a 450 nm.

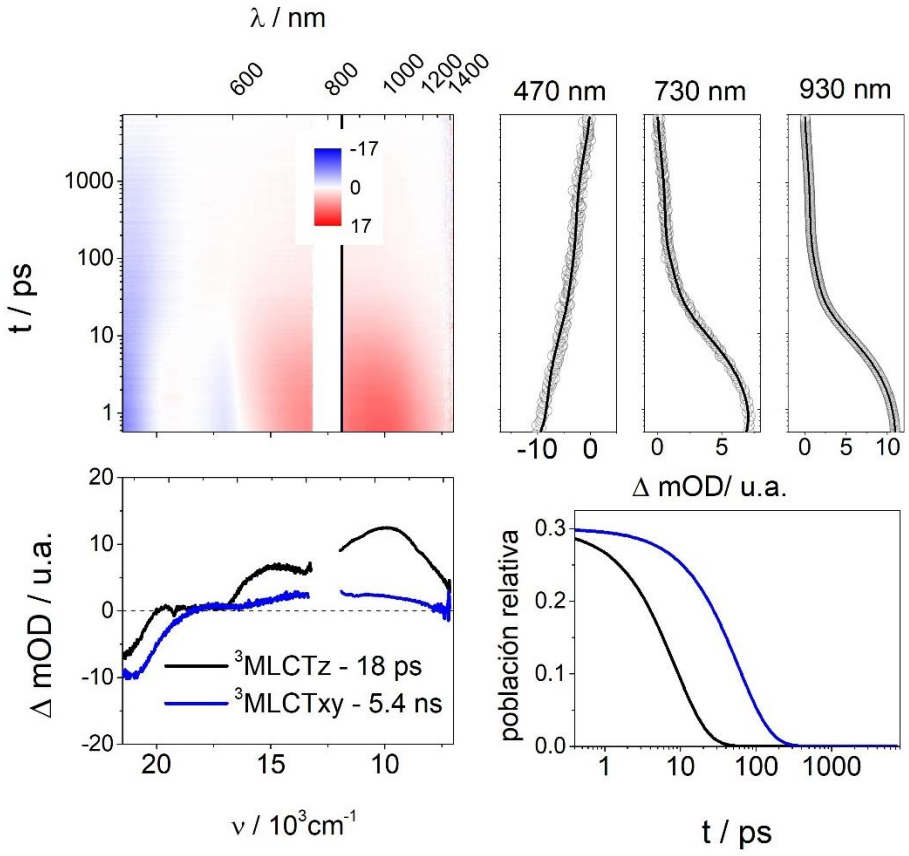


Figura 7.13. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **RuRuNH$_3^{3+}$** obtenido mediante experimentos de fs-TAS bajo excitación a 450 nm **en metanol** a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea negra) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

En DMF se requirieron tres procesos exponenciales para ajustar satisfactoriamente los datos cinéticos. Nuevamente, el empleo de un modelo de decaimiento paralelo permitió obtener un estado con tiempo de vida en la escala de los nanosegundos y otros dos en los picosegundos (Figura 7.14). Los espectros diferencia son análogos a los determinados en acetonitrilo, y su descripción en términos de la localización del hueco excitado es igualmente aplicable. El estado ^{3}MLCTz, con tiempo de vida de 16 ps, tiene una banda PI-IVCT con máximo en 11200 cm^{-1}. Tal

como se discutirá en las siguientes secciones, su posición a mayor energía que la determinada en metanol evidencia un menor grado de deslocalización del hueco.

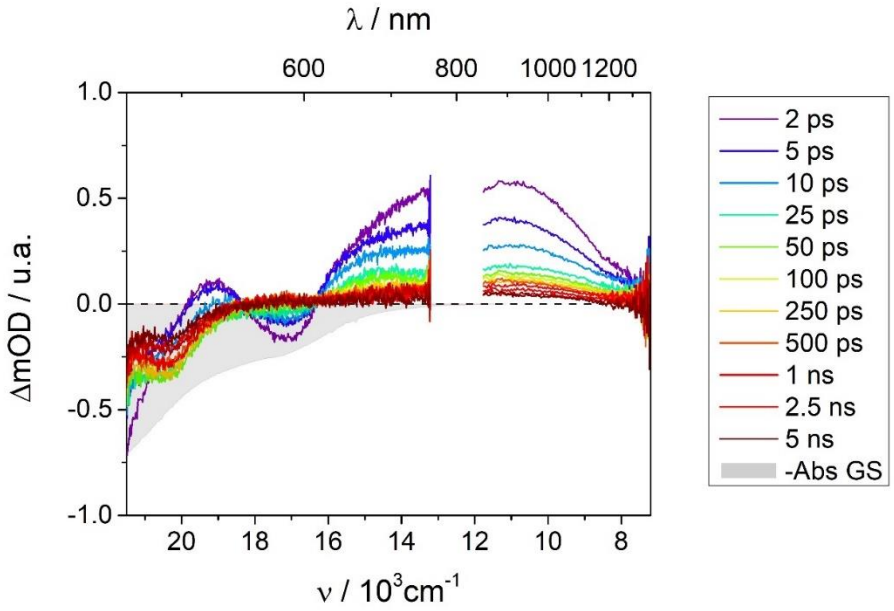


Figura 7.13. Espectros diferenciales de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ en **DMF** a tiempos seleccionados tras la excitación a 450 nm.

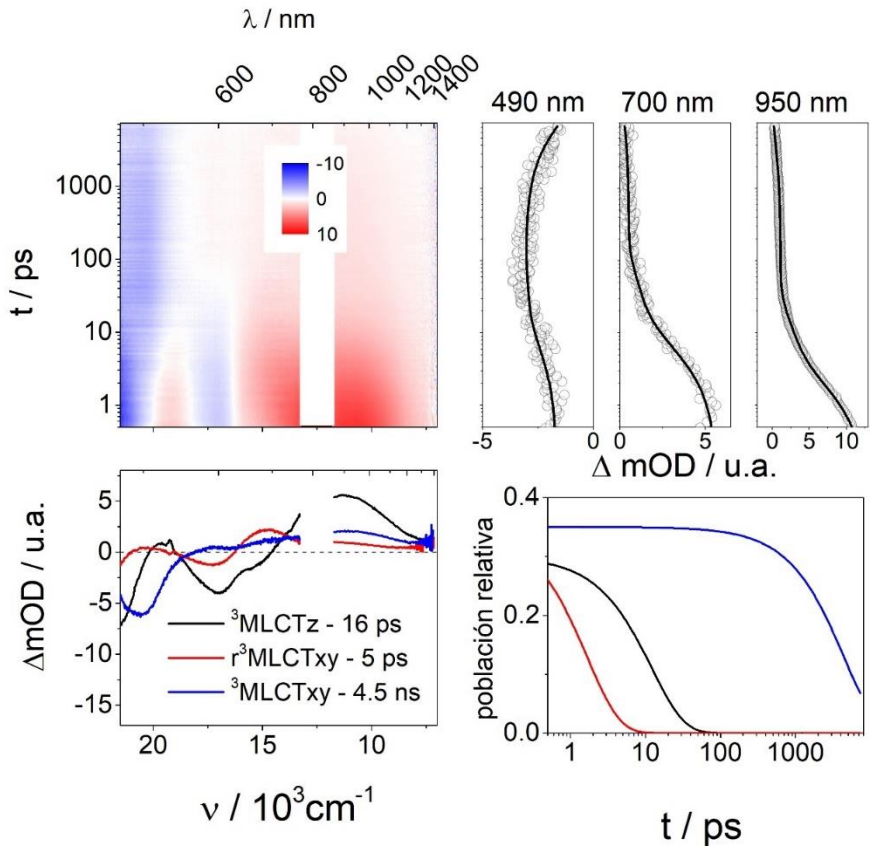


Figura 7.14. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencial de **RuRuNH$_3$$^{3+}$**obtenido mediante experimentos de fs-TAS bajo excitación a 450 nm **en DMF** a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea negra), r^{3}MLCTxy (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

En los tres solventes ensayados, el estado ^{3}MLCTz de **RuRuNH$_3$$^{3+}$** tiene un tiempo de vida muy corto en comparación a los de 1 - 4 ns determinados para los estados análogos de **RuRuL$^{2+/3+}$** con L = Cl$^-$, NCS$^-$, DMAP o ACN (Capítulo 6). Esto puede tener origen en la transferencia de energía a estados ^{3}MC, bajos en energía, centrados en {Ru(NH$_3$)$_5$}. Los estados ^{3}MC se caracterizan por poseer una geometría marcadamente distorsionada respecto a la del estado fundamental, por lo que tienen tiempos de vida cortos, [151] y pueden conducir a la fotosustitución de ligandos.[152] Los

estados ^{3}MC no se forman significativamente por absorción de luz ya que poseen coeficientes de absortividad muy bajos, por lo que sólo se pueblan indirectamente desde estados MLCT. Para una serie de complejos $[Ru^{II}(NH_3)_5(py\text{-}X)]^{2+}$, se modularon las energías relativas de estos estados a través del uso de distintas piridinas sustituídas py-X.[153] Mientras que la energía de los estados MLCT {Ru(py-X)} es fuertemente dependiente de la identidad de los ligandos, la de los estados MC es mucho menos sensible. La población de estados ^{3}MC, a partir de la excitación MLCT, se evaluó a través del rendimiento cuántico de fotosustitución de ligandos, φ_L. Se encontró que, cuando la energía de la banda MLCT {Ru(py-X)} es mayor a 21740 cm^{-1} (460 nm), φ_L es alto e independiente de la longitud de onda de excitación; a estos complejos se los clasificó como reactivos y su comportamiento se racionalizó en términos de la población de estados ^{3}MC ubicados a menor energía que los ^{3}MLCT que los alimentan. Para aquellos complejos con una banda MLCT cuyo máximo se encuentra a energía menor que 21740 cm^{-1} (460 nm), φ_L es bajo y depende de la longitud de onda de excitación. En estos casos, entonces, la población de los estados ^{3}MC está desfavorecida porque se ubican a mayor energía que los ^{3}MLCT. Esto quiere decir que los estados ^{3}MC de $[Ru^{II}(NH_3)_5(py\text{-}X)]^{2+}$se encuentran aproximadamente 21740 cm^{-1} (460 nm) por encima del fundamental. Aquí, para **RuRuNH$_3^{3+}$**, el máximo de la banda MLCT que se encuentra en 22000 cm^{-1} permitiría ubicarlo dentro del primer grupo como reactivo, aunque el estado MLCT involucrado está centrado en el fragmento vecino {Ru(tpy)(bpy)}. También resulta útil la comparación con el dímero $[Ru^{II}(tpy)(bpy)(\mu\text{-}NC)Cr^{III}(CN)_5]^-$, estudiado por nuestro grupo, en donde los estados MC centrados en el cromo son emisivos y se detectaron de manera directa.[150] Allí se observa una transferencia de energía desde el estado ^{3}MLCTz hacia el estado ^{2}MC centrado en {Cr(CN)$_6$} (un estado ^{2}E), en 5 ps, a través de la sensibilización de la emisión característica de este fragmento. Este proceso es posible porque la deslocalización del hueco a lo largo del eje intermetálico en ^{3}MLCTz permite el acoplamiento con el estado ^{2}MC. Un proceso análogo podría permitir aquí para **RuRuNH$_3^{3+}$** la transferencia de energía hacia estados ^{3}MC centrados en {Ru(NH$_3$)$_5$}. En este caso, un decaimiento de los estados ^{3}MC más rápido que el proceso que los

alimenta impediría su detección. Podría explorarse la población de estados ^{3}MC a partir de ^{3}MLCTz y r^{3}MLCTxy a partir de experimentos de fotólisis.

Otro origen posible del corto tiempo de vida del estado ^{3}MLCTz de **RuRuNH$_3$$^{3+}$** está relacionado con el *quenching* reductivo, propuesto por Ponce y Winkler sobre bases termodinámicas, pero no observado directamente.[149] Según este proceso, {Ru^{II}(NH$_3$)$_5$} transfiere un electrón al fragmento excitado {Ru^{III}(tpy$^{\bullet-}$)(bpy)}, formando {Ru^{II}(tpy$^{\bullet-}$)(bpy)(CN)Ru^{III}(NH$_3$)$_5$}. Ahora bien, dada la reactividad conocida de los compuestos bimetálicos con {Ru(tpy)(bpy)} puenteados por cianuro, esta transferencia de electrones se da únicamente entre orbitales metálicos paralelos al eje internuclear. Este proceso es exactamente la transferencia electrónica térmica que conduce desde el isómero redox menos estable, {Ru^{III}(tpy$^{\bullet-}$)(bpy)(CN)Ru^{II}(NH$_3$)$_5$}, con el hueco en HOMO/HOMO–1, al isómero redox más estable, {Ru^{II}(tpy$^{\bullet-}$)(bpy)(CN)Ru^{III}(NH$_3$)$_5$}, con el hueco en HOMO–4/HOMO–5, dentro del sistema PI-MV correspondiente a ^{3}MLCTz (panel inferior en la figura 7.15) Como se verá más adelante en la sección de Cálculos, la especie detectada por fs-TAS que vive 16 ps ya es el isómero redox más estable, con el hueco excitado ubicado principalmente sobre Ru$_{NH3}$. Como el isómero redox menos estable no se detecta por fs-TAS, el *quenching* reductivo debe ocurrir en escalas de tiempo más rápidas que nuestra detección. Así, el estado ^{3}MLCTz resultante es en realidad un estado remoto, r^{3}MLCTz. Como tal, el mínimo de su PES se encuentra desplazado respecto del mínimo del estado fundamental. Esto resulta en un tiempo de vida corto, provocado por un factor de Franck-Condon para el decaimiento no-radiativo hacia el estado fundamental más importante que para los estados ^{3}MLCTz no remotos, como los vistos en el capítulo anterior. Aquellos son más similares al estado MLCT en el monómero [Ru(tpy)(bpy)(CN)]$^+$, con mínimos de PES más anidados, factores de Franck-Condon más pobres, y decaimientos no-radiativos más lentos. Así, es posible que el estado ^{3}MLCTz (en realidad r^{3}MLCTz) de **RuRuNH$_3$$^{3+}$** viva poco por su geometría distorsionada con respecto a la del estado fundamental, sin necesidad de invocar estados ^{3}MC centrados en {Ru(NH$_3$)$_5$}. En la figura 7.13 se resumen los modelos cinéticos aplicados y se esquematizan los orbitales moleculares sobre los que yace el hueco siguiendo esta última interpretación. En cuanto al estado ^{3}MLCTxy, es esperable que no transfiera población a estados

^{3}MC (ni a r^{3}MLCTz) y, por lo tanto, su tiempo de vida sea más largo, pues la simetría de su función de onda lo impide. Tal fue el caso en el ya mencionado $[Ru^{II}(tpy)(bpy)(\mu\text{-}NC)Cr^{III}(CN)_5]^-$. Allí, el estado ^{3}MLCTxy también tiene un tiempo de vida en la escala de los nanosegundos, pues la orientación del hueco excitado, sobre el ion Ru_{tb} y perpendicular al eje intermetálico, impide el acoplamiento con el estado ^{2}MC del cromo y lo vuelve inerte frente al aceptor de energía $\{Cr(CN)_6\}$.

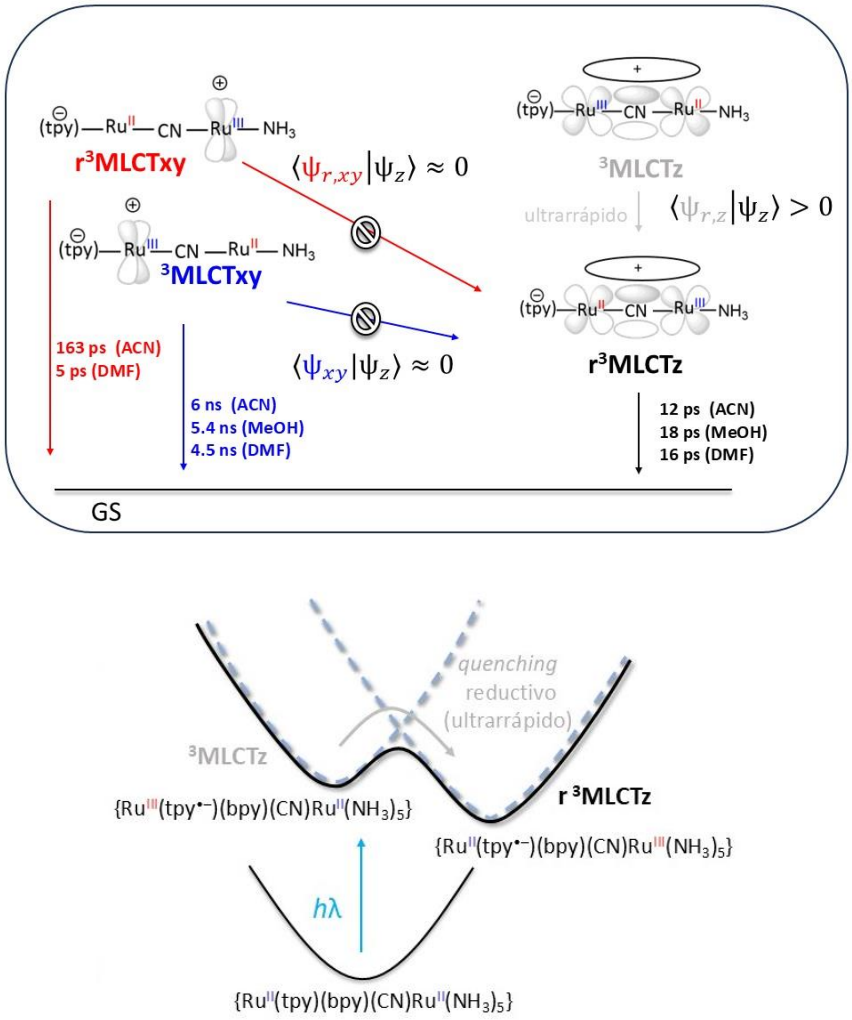


Figura 7.15. Arriba: Modelo aplicado para ajustar los datos cinéticos de fs-TAS y esquema de los orbitales en los que yace el hueco en los distintos estados involucrados. Notar que, para enfatizar su orientación a lo largo del eje intermetálico en los estados ^{3}MLCTz, se exagera el grado de deslocalización del hueco. Abajo: esquema de las superficies de energía potencial involucradas en el *quenching* reductivo.

Vale la pena mencionar algunos complejos estructuralmente relacionados. En $[Ru^{II}Cl(bpy)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)Ru^{II}(NH_3)_5]^{3+}$, la excitación MLCT $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(bpy)$ no generó señales detectables por emisión ni por espectroscopía de absorción de transiente, cuando el monómero $[Ru^{II}Cl(bpy)_2(4,4'\text{-}bpy)]^+$ sí las presenta.[91] Allí, también se propuso el *quenching* reductivo como vía de desactivación rápida, que da como producto un estado de configuración $\{Ru^{II}(bpy^{-\bullet})(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)Ru^{III}\}$ que decae rápidamente. No queda claro por qué para $[Ru^{II}Cl(bpy)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)Ru^{II}(NH_3)_5]^{3+}$ no se consideró la población de estados ^3MC centrados en $\{Ru(NH_3)_5\}$, que sería consistente con la dinámica observada. Por otro lado, es posible que allí no se haya detectado el estado ^3MLCTxy debido a una baja proporción en su población, que impidió la detección. El caso de los dímeros $[Ru(CN)(bpy)_2(\mu\text{-}CN)Ru(NH_3)_4X]^{2+/3+}$ con X = NH_3 o py es similar.[118,154] Allí, la emisión presente en el monómero $[Ru(bpy)_2(CN)_2]$, de tiempo de vida de 250 ns, resultó completamente desactivada por la coordinación del fragmento $\{Ru(NH_3)_4X\}$, independientemente de su estado de oxidación. Las medidas de absorción de transiente a tiempos mayores a 50 ns tampoco mostraron señales. Si bien no descartaron la posibilidad de que la desactivación ocurra debido a la población de estados MC, que estiman levemente endergónica, proponen un *quenching* reductivo principalmente vía estados MLCT remotos, con el hueco sobre el fragmento $\{Ru(NH_3)_5X\}$ y el electrón excitado sobre una de las bipiridinas. En cualquier caso, está implícito que el estado MLCT desactivado posee el hueco excitado a lo largo del eje intermetálico, pues de lo contrario no alimentaría a los estados mencionados.

Dada la facilidad con la que se oxida el fragmento $\{Ru^{II}(NH_3)_5\}$, se realizaron experimentos control estudiando la dinámica de estados excitados de la especie oxidada por un electrón **RuRuNH$_3^{4+}$**, con el fin de corroborar que las señales observadas para **RuRuNH$_3^{3+}$** fueran genuinas. La forma GS-MV se preparó titulando espectrofotométricamente, con Ce(IV), una solución del complejo en acetonitrilo. Se empleó fs-TAS, con excitación a 450 nm. A tiempos cortos, los espectros diferenciales muestran el blanqueo de las señales MLCT y GS-IVCT que

indican la pérdida de población en el estado fundamental (figura 7.16) y una absorción fotoindicida en la región NIR.

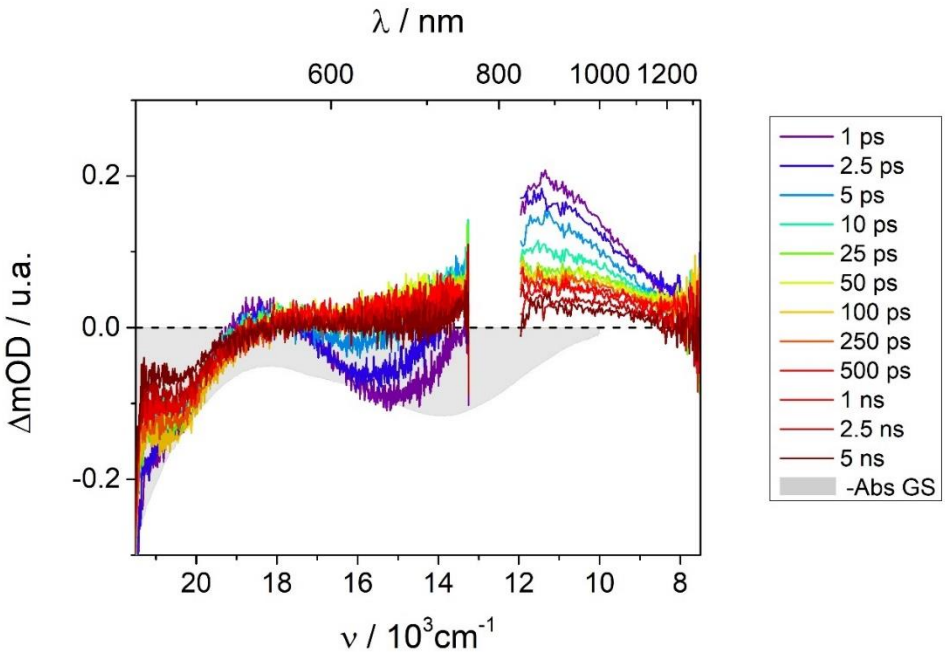


Figura 7.16. Espectros diferenciales de **RuRuNH$_3$**$^{4+}$ en **acetonitrilo** a tiempos seleccionados tras la excitación a 450 nm.

El análisis global de los datos requirió de tres procesos exponenciales. El modelo empleado en el análisis de las ramificaciones considera que hay dos estados poblados al comienzo de la medición, con tiempos de vida de 815 fs y 8.1 ns. El espectro diferencia del estado de menor tiempo de vida es marcadamente similar al espectro diferencia que se obtiene mediante espectroelectroquímica al sumar los cambios correspondientes a la reducción del fragmento {Ru(NH$_3$)} más los correspondientes a la oxidación del {Ru(tpy)(bpy)} (Figura 7.19). Por lo tanto, a este estado se le asigna una configuración {(tpy)Ru$_{tb}^{III}$-CN-Ru$_{NH3}^{II}$}. Es el estado excitado ^{2}IVCT, es decir, el isómero redox del estado fundamental, el mismo al que al que se accede directamente a través de la absorción GS-IVCT. La banda positiva que presenta el estado ^{2}IVCT en la región

NIR de fs-TAS se puede asignar a la transición de electrones inversa $Ru_{NH3}^{II} \rightarrow Ru_{tb}^{III}$, es decir, una *back-electron transfer* óptica. El tiempo en que la población de Franck-Condon alimenta al estado ^{2}IVCT es menor que la resolución del experimento, por lo que este proceso no es detectado. El estado ^{2}IVCT alimenta, en 850 fs, un segundo estado que decae, a su vez, en 4 ps (curva roja en la figura 7.17). El espectro diferencia del segundo estado no presenta el blanqueo de la banda MLCT, lo cual indica que esta transición óptica es activa en el segundo estado. Además, muestra un corrimiento batocrómico de la banda GS-IVCT. Estas características espectrales, así como su tiempo de vida, típico para procesos de enfriamiento vibracional[97,99] permiten asignarlo a un estado vibracionalmente excitado del electrónico fundamental, hot-^{2}GS. El decaimiento de estados excitados IVCT hacia el estado fundamental vibracionalmente excitado en escalas de sub-picosegundo es típico en sistemas puenteados por cianuro. [155–157]

En cuanto al estado de tiempo de vida de 8.1 ns observado para $\mathbf{RuRuNH_3^{4+}}$, su espectro diferencia presenta una señal negativa en torno a 21000 cm^{-1} que refleja la absorción GS-MLCT, pero no posee la señal de blanqueo de la banda GS-IVCT. Esto implica que el hueco yace sobre un orbital no involucrado en las transiciones GS-IVCT, sino que está localizado sobre el ion Ru_{tb} y tiene orientación perpendicular al eje intermetálico; es un estado ^{3}MLCTxy. Un comportamiento similar fue estudiado por nuestro grupo para el dímero $[Ru^{II}(tpy)(bpy)(\mu\text{-}NC)Os^{III}(CN)_5]^-$.[158] Allí, se observó la coexistencia de los estados ^{3}MLCTz y ^{3}MLCTxy con tiempos de vida de 1.2 ps y 3.2 ns, respectivamente. Tal como para $\mathbf{RuRuNH_3^{4+}}$, allí también se explicó la gran diferencia entre los tiempos de vida de los estados ^{3}MLCT en términos de la simetría de sus funciones de onda, que abre camino o impide la transferencia de población hacia el estado IVCT $[Ru^{III}Os^{II}]$. Finalmente, tanto los tiempos de vida como los espectros diferencia de los estados excitados de $\mathbf{RuRuNH_3^{4+}}$ son distintos a los obtenidos para $\mathbf{RuRuNH_3^{3+}}$ $\mathbf{RuRuNH_3^{3+}}$. Esto permite descartar la posibilidad de la oxidación de $\mathbf{RuRuNH_3^{3+}}$ durante sus mediciones y confirma la autenticidad de los espectros y las especies involucradas.

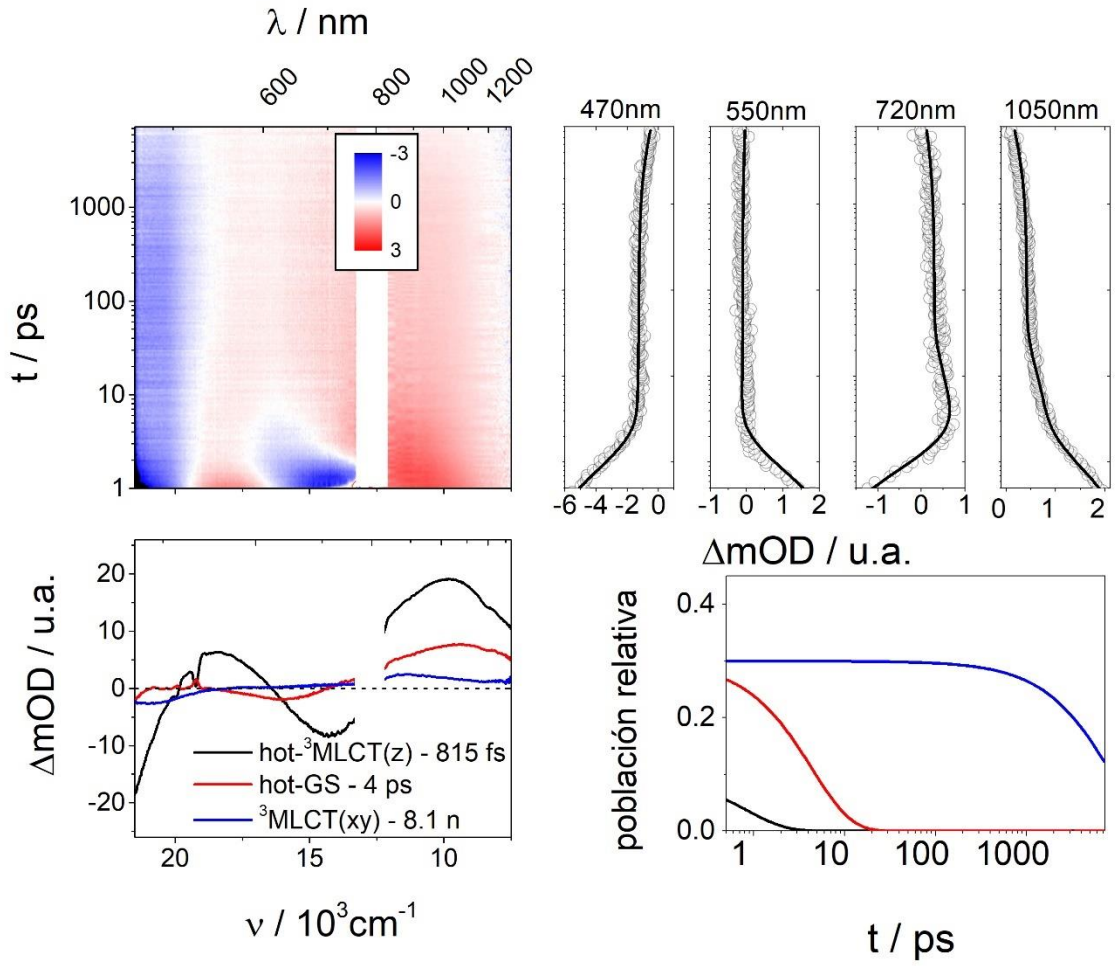


Figura 7.17. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de fs-TAS en **RuRuNH$_3$$^{4+}$** bajo excitación a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados hot-^{3}MLCTz (línea negra), hot-GS (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea azul). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo

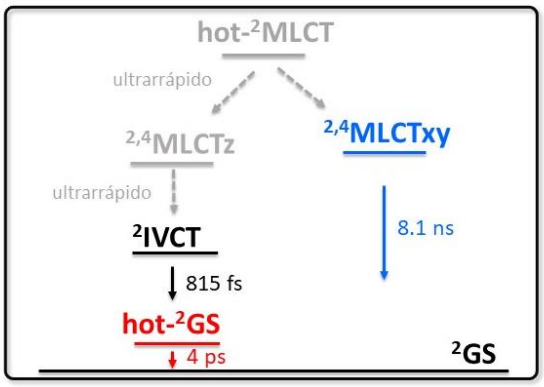


Figura 7.18. Modelo cinético empleado para ajustar los datos de experimentos de fs-TAS de **RuRuNH$_3$$^{4+}$** en acetonitrilo (arriba).

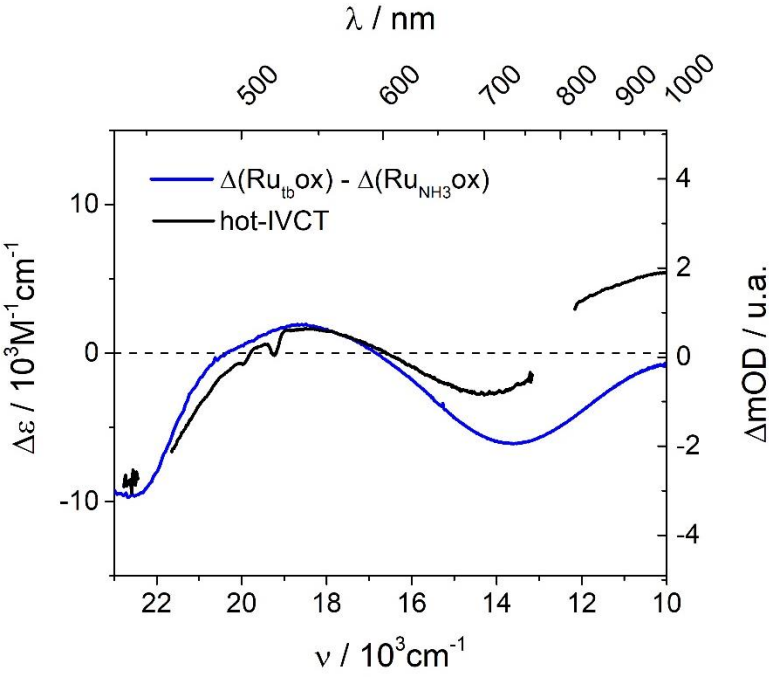


Figura 7.19. Espectro diferencial del estado IVCT de **RuRuNH$_3$$^{4+}$** (línea negra) y espectro reconstruido a partir de las medidas espectroelectroquímicas, sumando el espectro diferencia correspondiente a la oxidación del ion Ru$_{tb}$ con el de la reducción del ion Ru$_{NH3}$ (línea azul).

7.2.3 Cálculos DFT y (TD)DFT de estados GS- y PI-MV

Para acceder a una descripción más detallada de la distribución electrónica en las formas GS-MV y PI-MV del dímero, se llevaron a cabo cálculos de DFT y TD-DFT. La estructura obtenida en la optimización del singulete fundamental de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ se empleó como punto de partida para la optimización de las geometrías del doblete de **RuRuNH$_3$**$^{4+}$ y del triplete de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$. Para el doblete de menor energía de la forma de GS-MV, las transiciones calculadas por (TD)DFT reproducen aceptablemente las experimentales (Tabla 7.4, Figuras 7.17 y 7.18). La energía calculada para la transición GS-IVCT es menor que la experimental, lo cual ha sido observado en sistemas GS-MV con configuraciones localizadas. Se trata de una consecuencia del llamado "error de auto interacción", que involucra la interacción residual de un electrón consigo mismo.[159,160] Este error resulta en una sobreestimación en la estabilización del estado deslocalizado, tal como la aquí observada. Por su parte, el gráfico de densidad de spin muestra que el hueco yace sobre orbitales dπ(Ru) de ambos iones, orientados según el eje internuclear (Figura 7.20). La densidad de spin de Mulliken (MSD) tiene un valor de 0.13 sobre Ru_{tb} y de 0.83 sobre Ru_{NH3}. El valor de Δ_{DA}MSD de -0.73 indica una distribución de densidad de carga marcadamente asimétrica, con el hueco mayoritariamente localizado sobre el ion Ru_{NH3}. En esta línea, los mapas de diferencia de densidad electrónica correspondientes a las transiciones GS-IVCT (Figura 7.21, transiciones 4 y 5) muestran claramente al ion rutenio del fragmento {Ru(tpy)(bpy)} como el donor y al ion del fragmento {Ru(NH$_3$)$_5$} como el aceptor. Este resultado es consistente con la asignación de los potenciales de reducción en la sección 7.2.1.

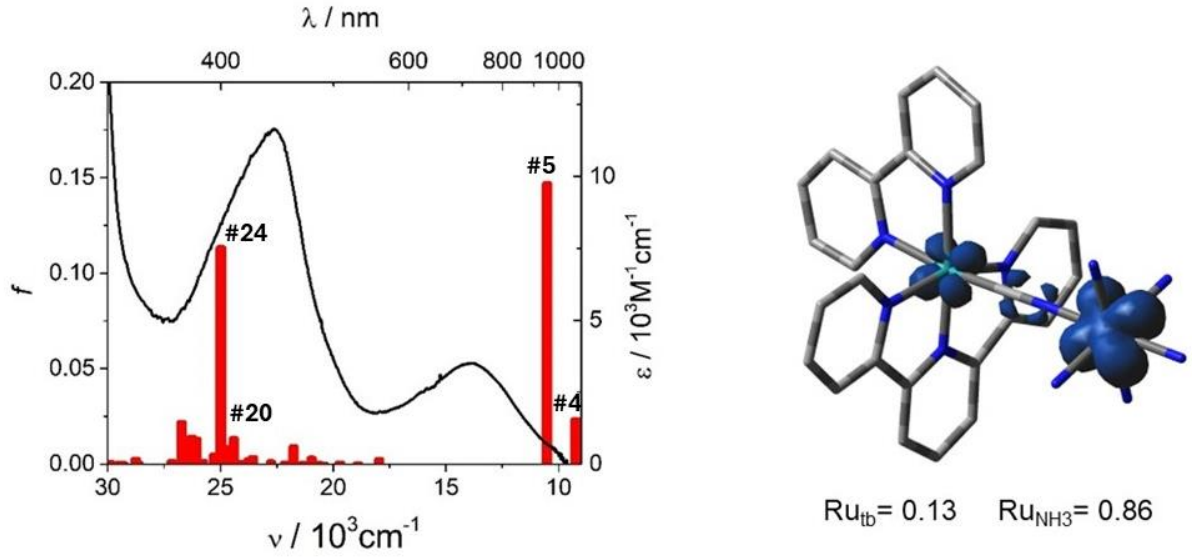


Figura 7.20. Espectro electrónico experimental de la forma GS-MV, **RuRuNH$_3$$^{4+}$,** (línea negra) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas mediante TD-DFT para el doblete de menor energía (líneas rojas) en acetonitrilo (der.) y gráfico de densidad de spin junto a las MSD sobre cada ion rutenio (izq.)

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
4	9240	1082	0.0234	GS-IVCT
5	10511	951	0.1469	$d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow d\pi(Ru_{NH3})$
20	24405	410	0.0134	MLCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow \pi^*(tpy)$ GSIVCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow d\pi(Ru_{NH3})$
24	24978	400	0.1134	MLCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow \pi^*(tpy)$, $\pi^*(bpy)$

Tabla 7.4. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **RuRuNH$_3$$^{4+}$**.

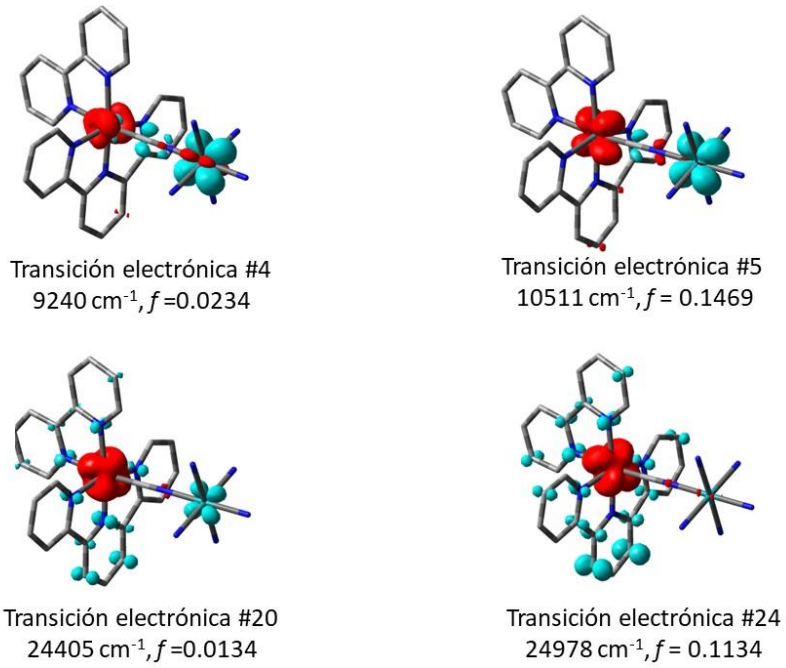


Figura 7.21. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **RuRuNH$_3$**$^{4+}$. El color rojo representa una pérdida de densidad electrónica y el turquesa, ganancia.

Las transiciones calculadas para el triplete de menor energía de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ presentan una coincidencia excelente con el espectro experimental de la especie ^{3}MLCTz (Figura 7.22). El gráfico de densidad de spin muestra contribuciones de los orbitales del ligando tpy debido a la presencia del electrón excitado (Figura 7.22). La contribución de los iones Ru en este caso es más pareja que en la forma GS-MV. La MSD sobre el ion Ru_{tb} es de 0.44 y sobre el ion Ru_{NH3} es de 0.57; el valor de Δ_{DA}MSD es de -0.13, cercano a 0, e indica una mayor deslocalización del hueco en comparación al de su análogo de estado fundamental. A su vez, su valor menor a cero indica que el ion Ru_{tb} es el donor y el ion Ru_{NH3} es el aceptor en las interacciones PI-IVCT. Lo mismo puede concluirse a partir del mapa de diferencia de densidad electrónica correspondiente a la transición PI-IVCT (transición 7 en la Figura 7.23). Por lo tanto, los cálculos sugieren que los roles donor-

aceptor en el estado PI-MV ^{3}MLCTz replican los de la forma GS-MV, contrario a lo que se observó en los capítulos precedentes para los complejos **RuM**$^{2-}$ y **RuRuL**$^{2+/3+}$ con L = NCS^-, DMAP y ACN.

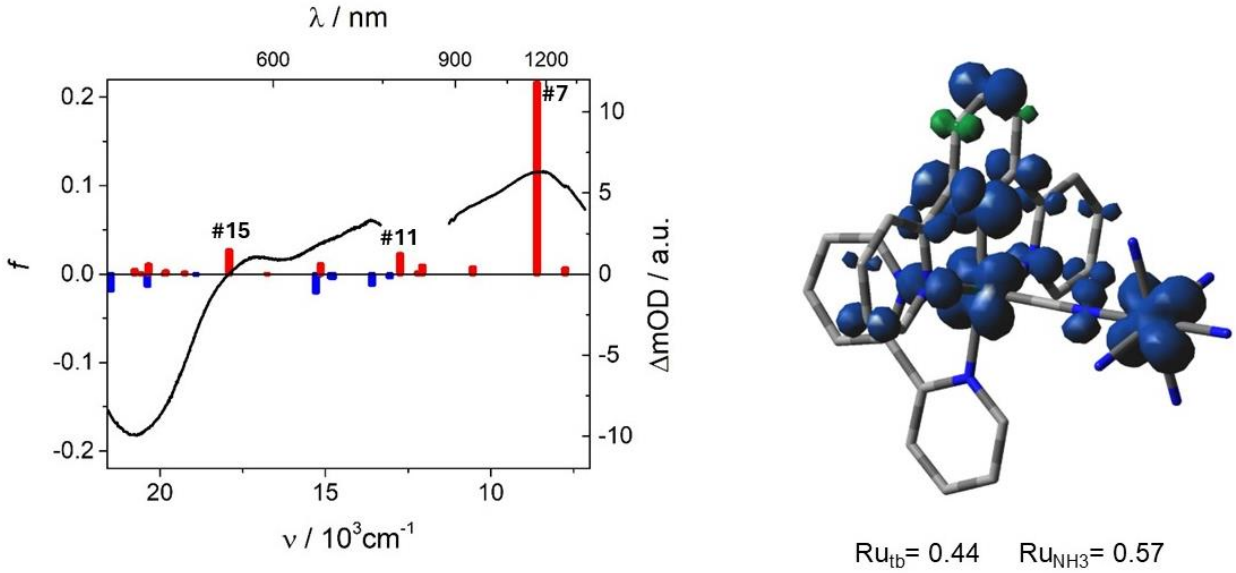


Figura 7.22. Espectro diferencia vis-NIR experimental del estado ^{3}MLCTz **RuRuNH$_3^{3+}$** (línea negra) y fuerza del oscilador correspondiente a las transiciones calculadas para el triplete de menor energía mediante TD-DFT (líneas rojas) en acetonitrilo (der.) y gráfico de densidad de spin junto a las MSD sobre cada ion rutenio (izq.)

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
7	8555	1169	0.216	PI-IVCT $d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow d\pi(Ru_{NH3})$
11	12692	398	0.0161	LC $\pi^*(tpy^{-\bullet}) \rightarrow \pi^*(tpy^{-\bullet})$
15	17859	560	0.0268	

Tabla 7.5 Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **RuRuNH$_3^{4+}$**.

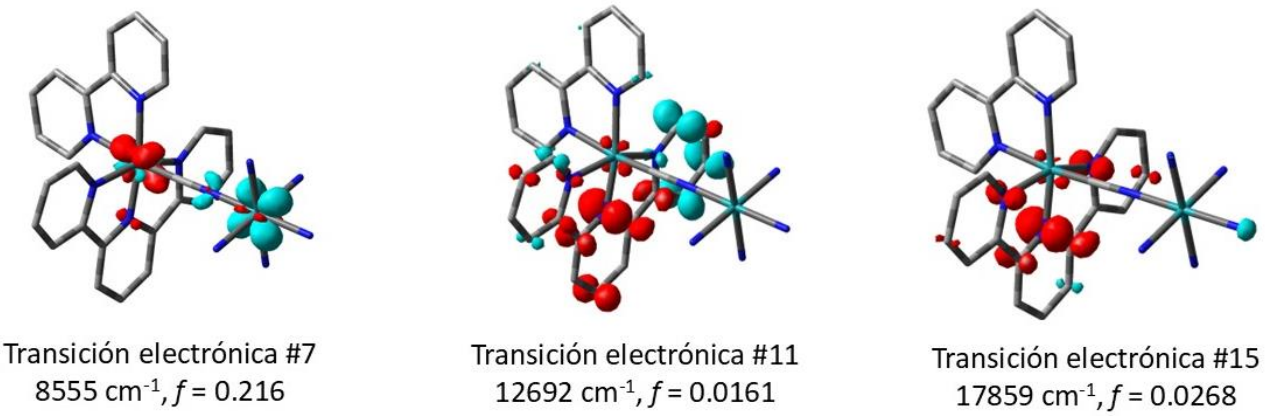


Figura 7.23. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **RuRuNH$_3$**$^{4+}$. El color rojo representa una pérdida de densidad electrónica y el turquesa, ganancia.

Se llevaron a cabo los mismos cálculos en metanol y DMF. Los resultados son similares a los obtenidos en acetonitrilo; no reproducen adecuadamente las observaciones experimentales. En particular, las transiciones GS-IVCT y PI-IVCT no siguen la tendencia experimental (Tabla 7.6). En el mismo sentido, las MSD sobre los iones, además de no diferir significativamente en los distintos solventes, no siguen la tendencia esperada en base a la posición de sus bandas PI-IVCT experimentales. Estos resultados ponen de relieve las limitaciones del modelo de solvatación empleado en los cálculos. Los modelos de continuo polarizable (PCM por sus siglas en inglés) como el aquí empleado (IEFPCM) consideran al solvente como un medio continuo, caracterizado por su constante dieléctrica.[45] En líneas generales, la molécula a optimizar se modela dentro de una cavidad del solvente, cuya superficie queda definida por un set de esferas superpuestas en torno al soluto. La distribución de carga del soluto, dentro de la cavidad, polariza el continuo dieléctrico, el cual a su vez polariza la densidad de carga de soluto. Es de este modo que se define la interacción soluto-solvente, y el problema se resuelve numéricamente de manera iterativa. El potencial electrostático generado por la densidad de carga a ambos lados de la superficie de la cavidad se define en términos de funciones de Green. La influencia del solvente se considera a través de la inclusión del potencial así definido en el Hamiltoniano del modelo.[46] Por lo tanto, el

modelo aplicado no incluye interacciones específicas entre los grupos amino de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ y el solvente. El cálculo que mejor predice los resultados es el realizado en acetonitrilo, lo cual es esperable por dos razones vinculadas entre sí. La primera es que se trata del solvente de menor número donor de la serie, por lo que las interacciones específicas con los grupos amino son las de menor magnitud. La segunda razón es que en acetonitrilo se espera la configuración más deslocalizada de la serie de solventes ensayados. Tal como se discutió al principio de esta sección, los resultados de (TD)DFT tienden a sobreestimar el grado de deslocalización, por lo que el error debido a ello es menor para el cálculo en acetonitrilo. En resumen, en acetonitrilo la predicción es buena, pero empeora en metanol y DMF. Por lo tanto, en adelante sólo se considerarán los cálculos de DFT y (TD)DFT en acetonitrilo.

Solvente	ν_{max} / 10^3 cm^{-1}				**MSD**			
	GS-IVCT		PI-IVCT		GS-MV		PI-MV	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Ru_{tb}	Ru_{NH3}	Ru_{tb}	Ru_{NH3}
ACN	13.8	10.8	8.9	8.5	0.832	0.133	0.440	0.568
MeOH	15.1	10.3	9.9	8.4	0.830	0.143	0.445	0.581
DMF	15.9	10.4	11.2	8.4	0.834	0.132	0.438	0.589

Tabla 7.6. Comparación entre las energías de las bandas GS-IVCT y PI-IVCT experimentales y calculadas, y densidades de spin de Mulliken computadas en distintos solventes.

7.3 Discusión

Antes de analizar la influencia del carácter donor del solvente sobre el sistema PI-MV de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$, resulta conveniente considerar el comportamiento de la forma GS-MV de **RuRuNH$_3$**$^{4+}$. La especie oxidada en un electrón se obtuvo mediante titulación redox con Ce(IV) en cada solvente. Las absorciones GS-IVCT tienen sus máximos en 13800, 15100 y 15900 cm^{-1} en ACN, MeOH y DMF, respectivamente. Además, el coeficiente de absortividad molar en el

máximo decrece en el mismo sentido. Esto evidencia que el acoplamiento electrónico, y con ello el grado de deslocalización electrónica, es menor cuanto mayor es la diferencia redox. El cociente Δ_{DA}MSD en acetonitrilo, de -0.73, indica una distribución marcadamente asimétrica de la densidad de carga, con el ion Ru_{tb} siendo el donor y Ru_{NH3} el aceptor en las interacciones GS-IVCT. Tal asimetría permite identificarlo dentro de la Clase II según Robin y Day. Empleando la ecuación (26) (ver Introducción), se determinaron acoplamientos electrónicos H_{DA} de 2160, 1830 y 1810 cm^{-1} en ACN, MeOH y DMF, respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos para este mismo compuesto en acetonitrilo por Ponce y Winkler, de alrededor de 2000 cm^{-1}.[149]

Los estados ^{3}MLCTz en los distintos solventes son sistemas PI-MV con acoplamiento electrónico moderado a fuerte. La energía de las bandas PI-IVCT se corre en el mismo sentido que el observado en el estado fundamental. Esto constituye una fuerte evidencia de que los roles donor-aceptor se conservan respecto al estado fundamental. Las MSD calculadas por DFT en acetonitrilo apoyan esta conclusión, con un valor de 0.44 para Ru_{tb} y 0.57 para Ru_{NH3} en acetonitrilo. El cociente $(MSD(Ru_{tb})-MSD(Ru_{NH3})) / (MSD(Ru_{tb})+MSD(Ru_{NH3}))$, de -0.13, es mucho más cercano a cero que el del estado fundamental, sugiriendo una distribución más pareja de la densidad de carga y un mayor acoplamiento en el estado excitado. Empleando $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ como actinómetro, se determinaron los coeficientes de absortividad molar de las bandas PI-IVCT. Sus intensidades siguen la misma tendencia que en el estado fundamental (Tabla 7.7 y Figura 7.22). Los valores de $\varepsilon_{PI-IVCT}$ obtenidos se emplearon para determinar los acoplamientos electrónicos según (26). Se obtuvieron valores de 1780, 1570 y 1320 cm^{-1} en ACN, MeOH y DMF, respectivamente. Esto demuestra que grado de deslocalización electrónica puede sintonizarse variando el número donor del solvente, es decir, utilizando interacciones de segunda esfera. Por otro lado, la presencia del ligando $tpy^{\bullet-}$ produce una desestabilización selectiva de los orbitales $d\pi$ de Ru_{tb}, que, sin embargo, quedan siempre por debajo de los orbitales de Ru_{NH3}. Por ello, la diferencia redox entre los iones rutenio es menor en el estado excitado que en el fundamental. Como los roles donor-aceptor se mantienen, se espera que, en consecuencia, la deslocalización sea mayor en los estados PI-MV que en sus análogos GS-MV. Sin embargo, la comparación entre

los valores de H_{DA} obtenidos para los estados fundamental y excitado, en el mismo solvente, parece indicar lo contrario. Es evidente que el método empleado para el cálculo de H_{DA} en el estado excitado subestima el acoplamiento electrónico en los sistemas PI-MV. Debe tenerse en cuenta que la intensidad de los espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz depende de los coeficientes de ramificación de los modelos cinéticos, cuya determinación es sólo semicuantitativa. Así, la incerteza es heredada por los valores de $\varepsilon_{PI-IVCT}$ empleados en el cálculo de H_{DA}. Éste puede ser el origen de la aparente contradicción; la comparación entre valores de H_{DA} que fueron determinados usando datos obtenidos con tan diferente magnitud de incerteza debe ser realizada con cautela. Más allá de los valores obtenidos para H_{DA}, las energías de los máximos de las bandas y los cálculos teóricos indican inequívocamente que el acoplamiento es mayor en el estado excitado, lo cual se debe al emparejamiento de los mínimos de las PES.

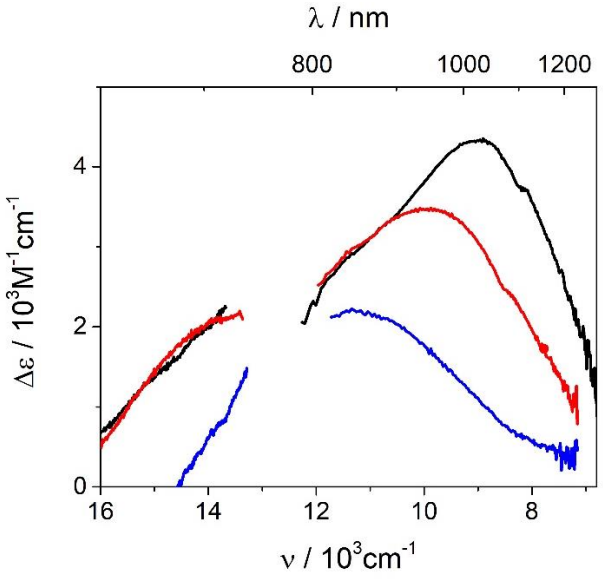


Figura 7.24. Bandas de absorción PI-IVCT de los estados ^{3}MLCTz de **RuRuNH$_3$**$^{3+}$ en acetonitrilo (línea negra), metanol (línea roja) y DMF (línea azul).

Solvente	N° Donor	GS-IVCT		PI-IVCT	
		ν_{max} / $10^3 cm^{-1}$	H_{DA} /cm^{-1}	ν_{max} / $10^3 cm^{-1}$ (ε / $10^3 M^{-1} cm^{-1}$)	H_{DA} /cm^{-1}
ACN	14.1	14.3	2160	8.9 (4.3)	1780
MeOH	19.0	15.1	1830	9.9 (3.5)	1570
DMF	26.6	15.9	1810	11.2 (2.2)	1320

Tabla 7.7. Energías de las bandas GS- y PI-IVCT, y acoplamientos electrónicos para los sistemas GS- y PI-MV de **RuRuNH$_3^{3+}$** en acetonitrilo.

Para completar la exploración del uso de interacciones de segunda esfera para modular el grado de deslocalización, se estudió también el complejo **RuRuCN^{2+}** (Figura 7.1). Este complejo estaba disponible en el grupo. Allí, la diferencia entre los potenciales de reducción de los iones metálicos, $\Delta E_{1/2}$, es de 0.34 V en acetonitrilo.[125] Los complejos relacionados **RuRuNCS^{2+}**, **RuRuDMAP^{3+}** y **RuRuACN^{3+}** tienen valores de $\Delta E_{1/2}$ de 0.75, 0.61 y 0.44 V, respectivamente. En el Capítulo 6 se demostró que en los sistemas PI-MV de estos complejos ocurre la inversión de los roles donor-aceptor respecto a los de los sistemas GSMV análogos. Por lo tanto, el valor $\Delta E_{1/2}$ de **RuRuCN^{2+}** es lo suficientemente pequeño como para garantizar que también habrá inversión de dichos roles. Se seleccionó este complejo porque su ligando CN^- terminal, al igual que los grupos amino, es capaz de establecer interacciones con el solvente que afectan selectivamente al potencial de reducción del ion Ru_{CN}. El cianuro puede actuar como base de Lewis, por lo que el parámetro del solvente a tener en cuenta en este caso es el número aceptor. Un solvente más aceptor estabiliza el estado de oxidación +2 del ion Ru_{CN}, disminuyendo la diferencia entre los potenciales de reducción de los iones metálicos. Teniendo esto en cuenta, se llevaron a cabo experimentos de TAS en acetonitrilo, metanol y agua, que tienen números aceptores de 18.9, 45.3 y 54.8, respectivamente.[161] Los datos de ns-TAS se ajustaron, en los tres solventes, con un modelo cinético conformado por dos estados que decaen paralelamente (Figuras 7.29, 7.30 y 7.31 en el Apéndice).

Uno de ellos es silencioso en la región NIR, se trata de un estado ^{3}MLCTxy, con tiempo de vida de 8.8, 8.2 y 8.7 ns en acetonitrilo, metanol y agua. El otro posee una absorción fotoinducida intensa en dicha región que se asigna a una transición PI-IVCT. Por lo tanto, es un estado ^{3}MLCTz, con tiempo de vida de 23, 24 y 23 ns en acetonitrilo, metanol y agua, respectivamente. Los tiempos de vida son consistentes con los de 8.3 y 21.1 ns determinados por TCSCP en acetonitrilo (Figura 7.26 en el Apéndice). Las bandas PI-IVCT de los estados ^{3}MLCTz presentan máximos en 9300, 9950 y 10000 cm^{-1}, consistente con la inversión de roles donor-aceptor respecto al estado fundamental (Figura 7.25). Se determinaron los coeficientes de absortividad molar en la región NIR empleando $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ como actinómetro. A continuación, se calculó H_{DA} en cada solvente y se obtuvieron valores de 2160, 1810 y 1660 cm^{-1} en acetonitrilo, metanol y agua, respectivamente. Este resultado muestra que el uso de interacciones de segunda esfera para modular el grado de acoplamiento es aplicable también al empleo de solventes con diferente carácter aceptor.

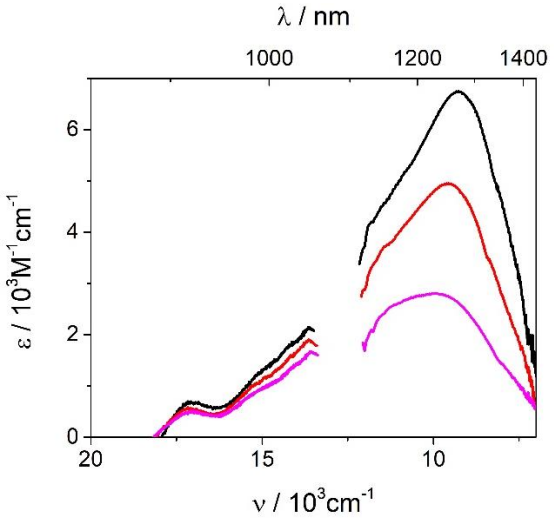


Figura 7.25. Bandas de absorción PI-IVCT de los estados ^{3}MLCTz de **RuRuCN^{3+}** en acetonitrilo (línea negra), metanol (línea roja) y agua (línea rosa).

7.4 Conclusiones

En adición a las estrategias mostradas en los capítulos precedentes, aquí se propuso una tercera forma de regular el grado de deslocalización electrónica en el estado excitado: el uso de interacciones de segunda esfera. Esta estrategia consiste en el empleo de solventes de distinto número donor o aceptor para modular $\Delta E_{1/2}$ entre los metales. Su aplicación requiere que uno de los fragmentos posea grupos capaces de establecer interacciones específicas con el solvente. En **RuRuNH$_3^{3+}$**, la magnitud de la interacción entre los grupos amino y el solvente depende del número donor del último. Así, se obtuvieron, para los sistemas de PI-MV, H_{DA} de 1780, 1570 y 1320 cm^{-1} en acetonitrilo (DN 14.1), metanol (DN 19) y DMF (DN 26.6), respectivamente. Para **RuRuCN**, la fuerza de estas interacciones depende del número aceptor del solvente. El empleo de acetonitrilo (AN 18.6), metanol (AN 45.3) y agua (AN 54.8) permitió obtener acoplamientos electrónicos decrecientes de 2160, 1810 y 1660 cm^{-1}, respectivamente. Lamentablemente, el empleo de cálculos de DFT y TD-DFT para analizar el grado de deslocalización electrónica encontró su limitación: los modelos PCM comúnmente empleados no pueden dar cuenta de las interacciones específicas con el solvente. Esto condujo a que, en solventes donde las interacciones específicas con los grupos amino son más fuertes, la discrepancia entre las energías de las transiciones experimentales y calculadas son grandes.

Además, se verificó que , al ser $\Delta E_{1/2}$ entre los metales es lo suficientemente grande, los roles donor-aceptor del sistema GS-MV se retienen en el sistema PI-MV del estado excitado. El efecto de CTC, el radical anión $tpy^{\bullet-}$, resulta en una mayor mezcla y delocalización en el sistema PI-MV con respecto al GS-MV.

7.5 Apéndice

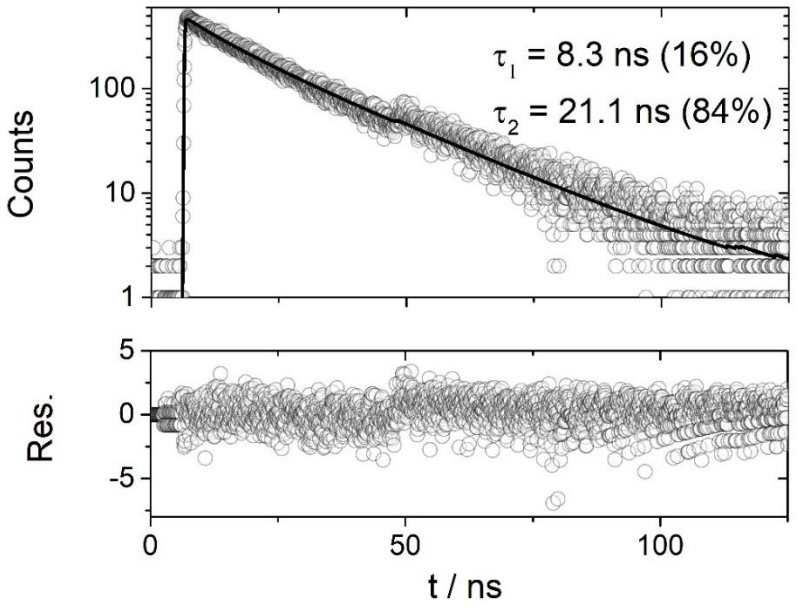


Figura 7.26. Decaimiento (círculos abiertos), ajuste biexponencial (línea solida negra) y tiempos de vida obtenidos excitando $RuRuCN^{2+}$ a 450 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente.

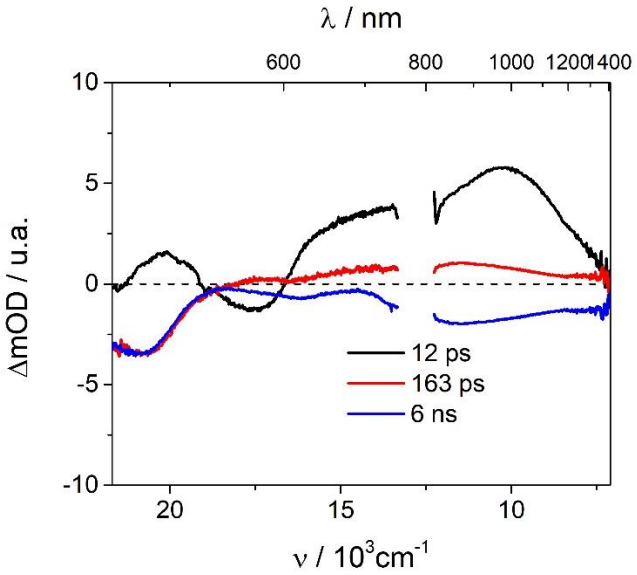


Figura 7.273. Espectros diferencia obtenidos para **$RuRuNH_3^{3+}$** en acetonitrilo empleando un modelo de decaimiento consecutivo-

TD-DFT

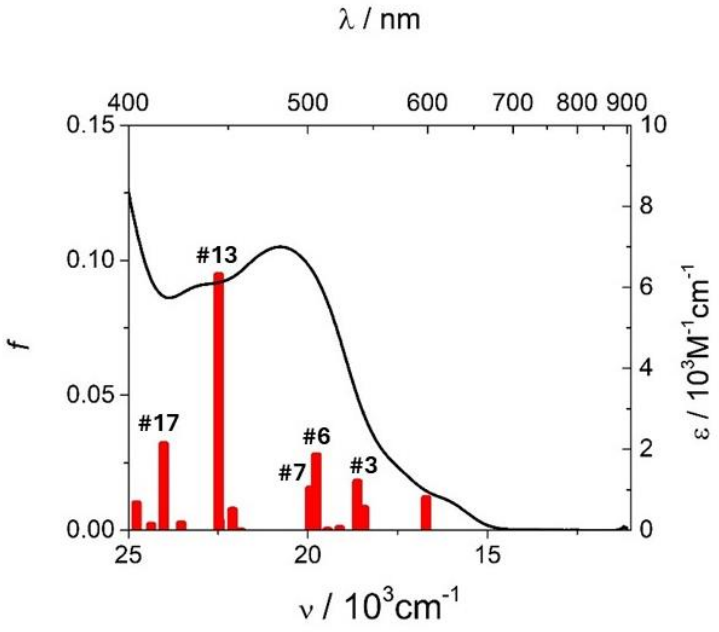


Figura 7.28. Transiciones calculadas para el estado fundamental (singulete) de **RuRuCN**$^{2+}$ (barras rojas) y espectro experimental (línea sólida negra) en acetonitrilo.

Transición n°	**Energía / cm^{-1}**	**λ / nm**	**Fuerza del Oscilador**	**Asignación**
3	18621	537	0.0181	MLCT $d\pi(RuCN), d\pi(Ru_{tb}) \rightarrow tpy, bpy$
6	19933	501	0.0157	
7	19768	506	0.0279	
13	22487	445	0.0947	
17	24779	404	0.0101	

Tabla 7.8. Transiciones seleccionadas para el estado fundamental de **RuRuCN**$^{2+}$ en acetonitrilo.

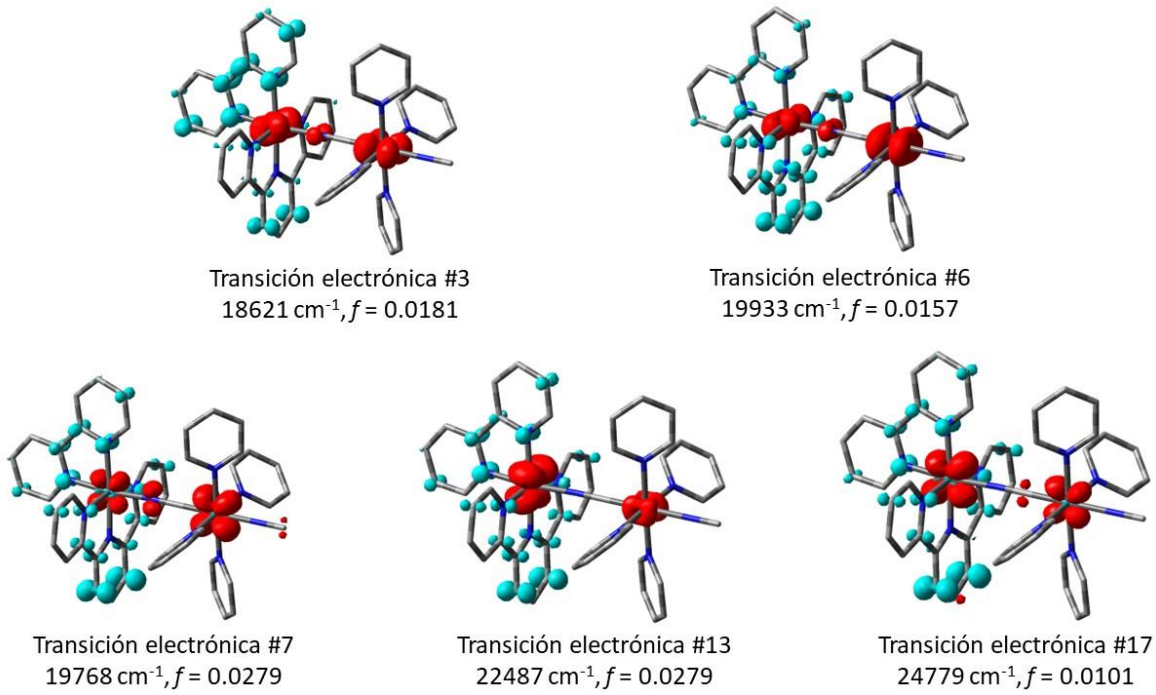


Figura 7.25. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el estado fundamental de **RuRuCN**$^{2+}$. El color rojo representa una pérdida de densidad electrónica y el turquesa, ganancia.

Doblete de **RuRuCN**$^{3+}$

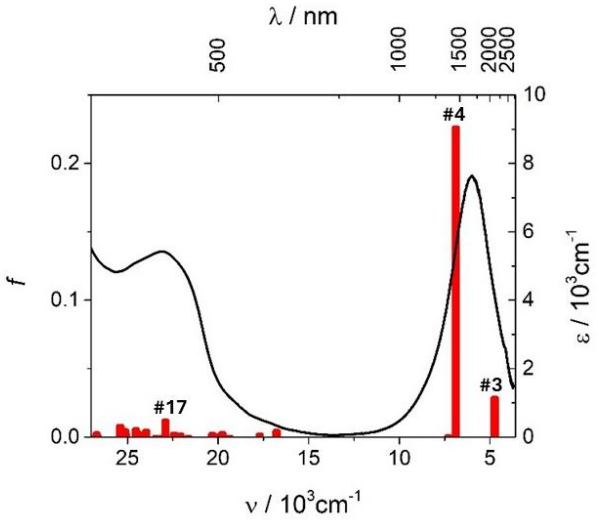


Figura 7.29. Transiciones calculadas para el doblete de menor energía de **RuRuCN**$^{3+}$ (barras rojas) y espectro experimental (línea sólida negra) en acetonitrilo.

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
3	4739	2110	0.0286	GS-IVCT
4	6887	1451	0.2262	GS-IVCT
17	22905	437	0.0119	MLCT

Tabla 7.9. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **RuRuCN**$^{3+}$.

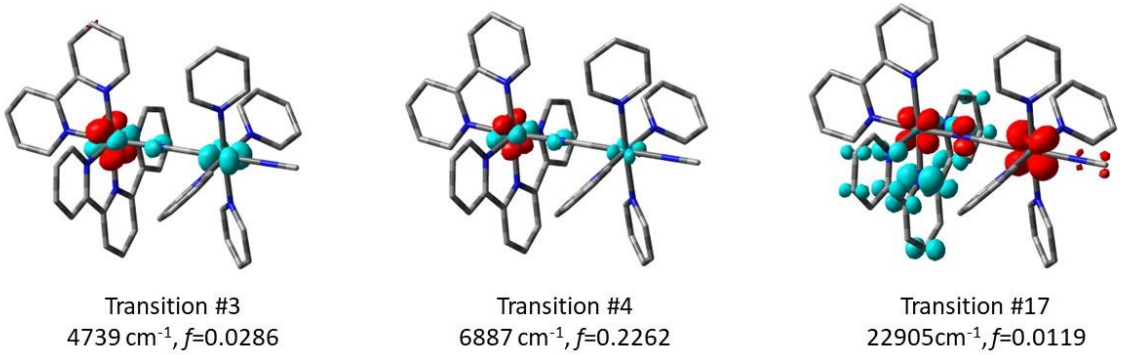


Figura 7.30. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el doblete de menor energía de **RuRuCN**$^{3+}$. El color rojo representa una pérdida de densidad electrónica y el turquesa, ganancia.

Triplete de **RuRuCN**$^{2+}$

Transición n°	Energía / cm^{-1}	λ / nm	Fuerza del Oscilador	Asignación
3	4171	2398	0.0349	LC ($tpy^{-\bullet}$)
6	9554	1047	0.117	PI-IVCT
9	11098	901	0.0136	LMCT
11	12487	801	0.0146	LL´
20	18539	539	0.0237	LMCT
34	23270	430	0.011	MLCT

Tabla 7.10. Transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **RuRuCN**$^{2+}$.

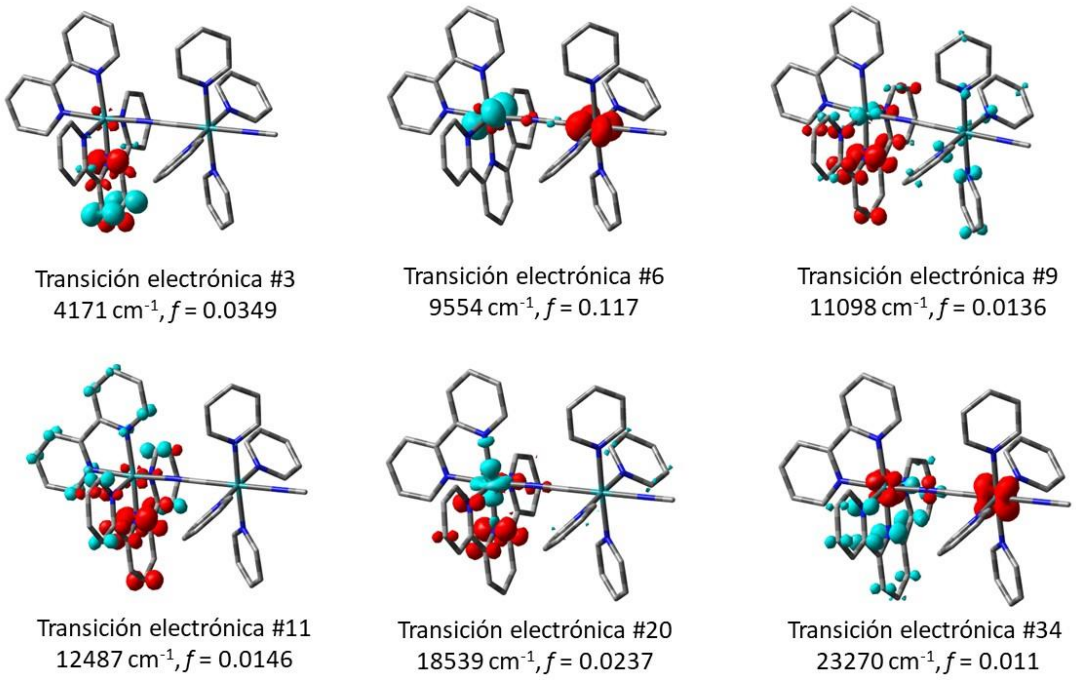


Figura 7.31. Mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones seleccionadas ($f > 0.01$) para el triplete de menor energía de **RuRuCN**$^{2+}$. El color rojo representa una pérdida de densidad electrónica y el turquesa, ganancia.

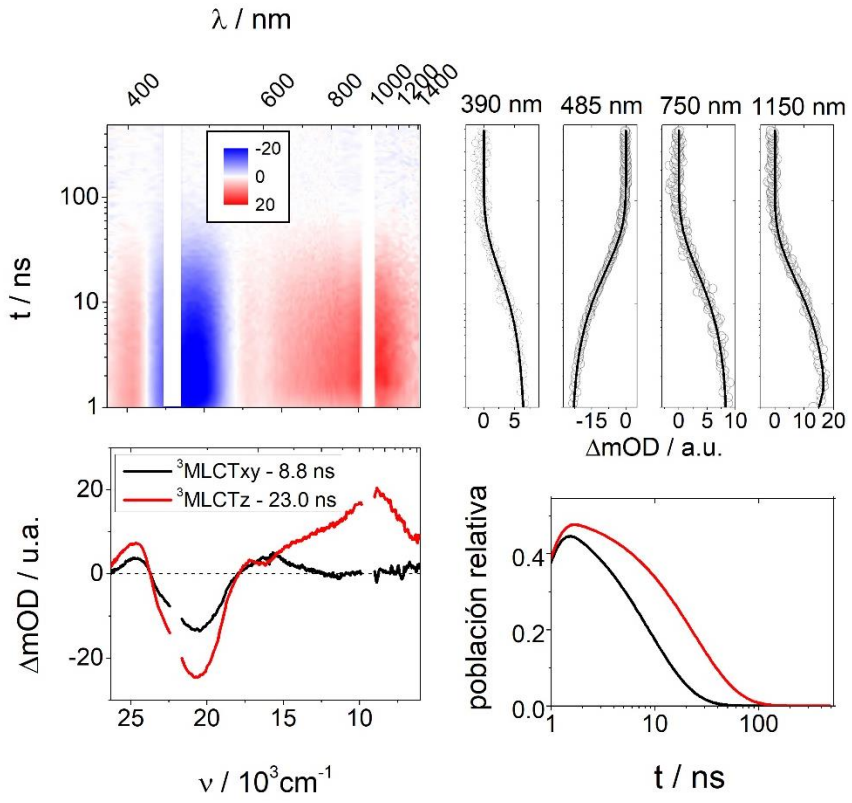


Figura 7.32. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuRuCN**$^{2+}$ bajo excitación a 450 nm **en acetonitrilo** a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea negra). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

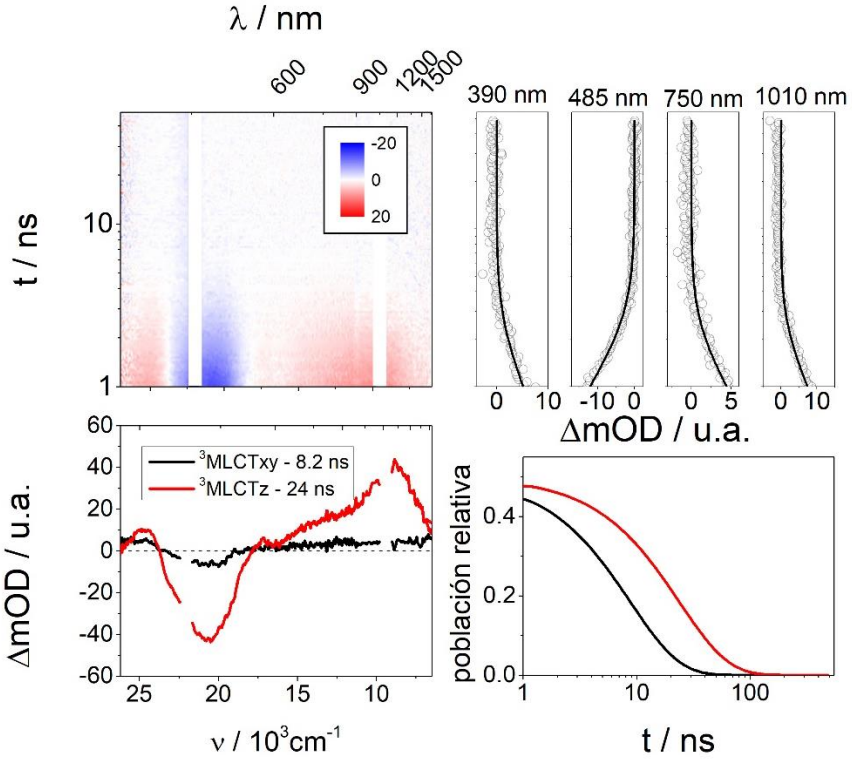


Figura 7.33. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuRuCN**$^{2+}$ bajo excitación a 450 nm **en metanol** a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea negra). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

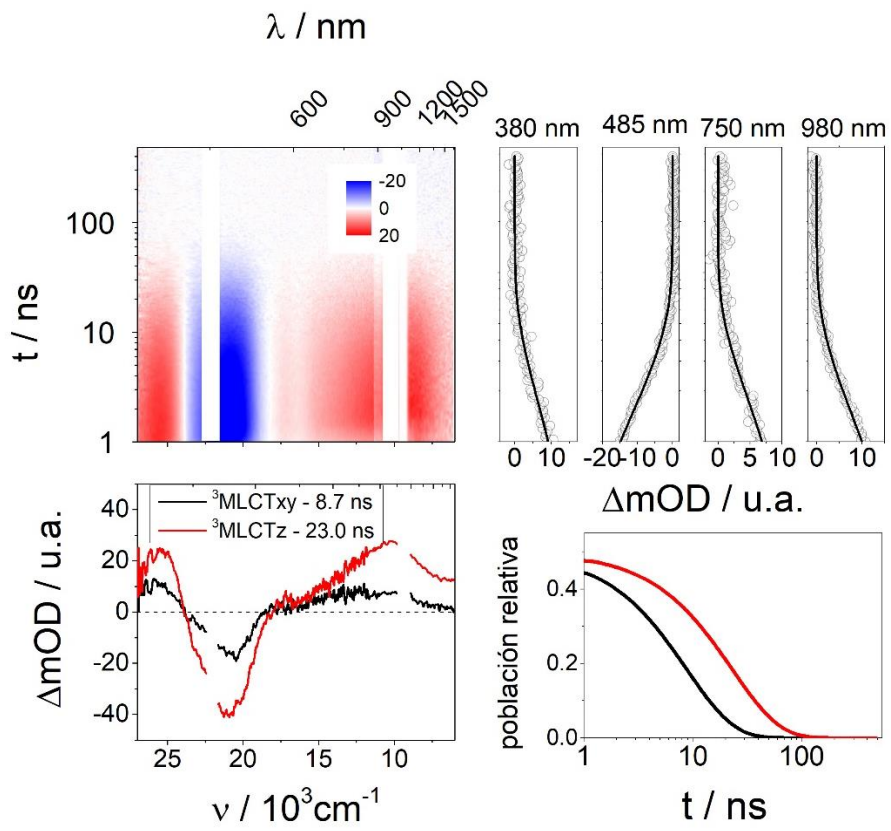


Figura 7.34. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de ns-TAS en **RuRuCN**$^{2+}$ bajo excitación a 450 nm **en agua** a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectros diferencia de los estados ^{3}MLCTz (línea roja) y ^{3}MLCTxy (línea negra). Abajo a la derecha: evolución de las concentraciones relativas en función del tiempo.

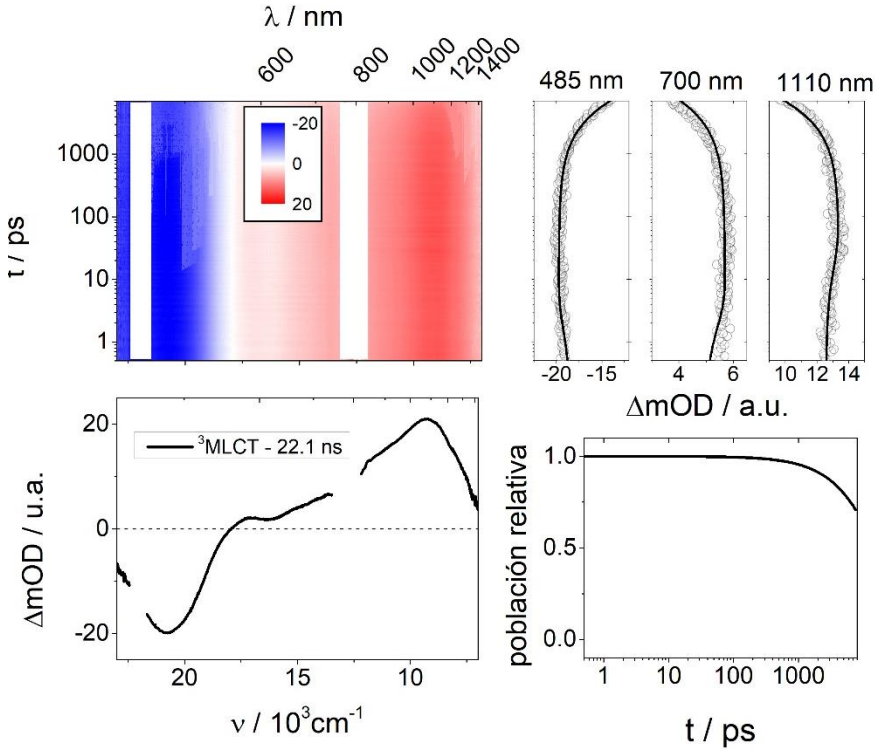


Figura 7.35. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de fs-TAS en **RuRuCN**$^{2+}$ bajo excitación a 450 nm **en acetonitrilo** a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectro diferencia del estado ^{3}MLCT. Abajo a la derecha: evolución de la concentración relativas en función del tiempo.

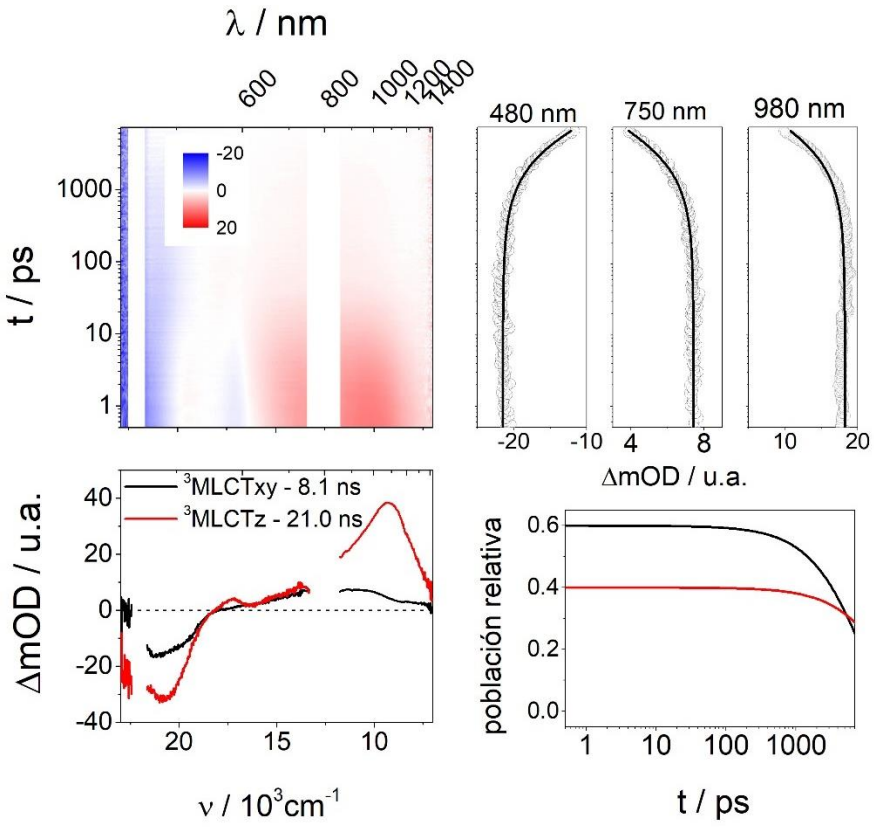


Figura 7.36. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de fs-TAS en **RuRuCN**$^{2+}$ bajo excitación a 450 nm **en metanol** a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectro diferencia del estado ^{3}MLCT. Abajo a la derecha: evolución de la concentración relativas en función del tiempo.

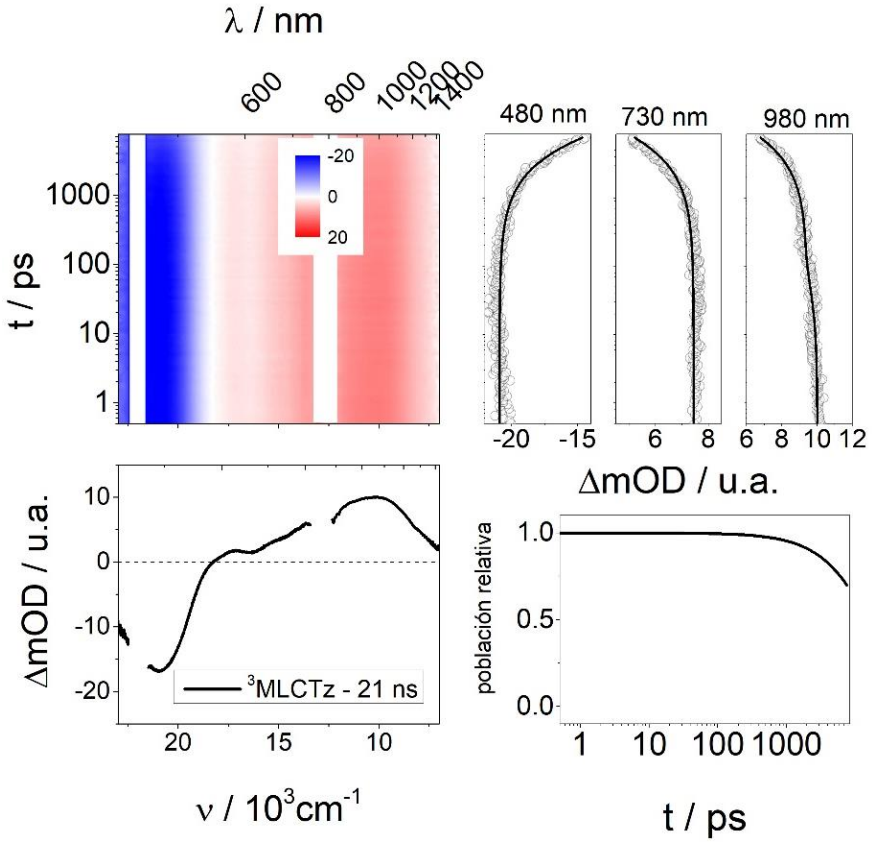


Figura 7.37. Arriba a la izquierda: mapa 3D de absorción diferencia obtenido mediante experimentos de fs-TAS en **RuRuCN**$^{2+}$ bajo excitación a 450 nm **en agua** a temperatura ambiente. Arriba a la derecha: perfiles de absorción en función del tiempo (círculos grises) y ajustes correspondientes obtenidos mediante análisis target (líneas negras) empleando un modelo de tres estados que decaen paralelamente. Abajo a la izquierda: espectro diferencia del estado ^{3}MLCT. Abajo a la derecha: evolución de la concentración relativas en función del tiempo.

Conclusiones generales

Los sistemas PI-MV son excelentes modelos para estudiar los procesos de transferencia electrónica en el estado excitado, cruciales a la hora de diseñar esquemas de conversión de energía solar. En esta tesis se ha llevado a cabo una exploración sistemática de este tipo de sistemas , enfocándose en el desarrollo de estrategias para la modulación de propiedades críticas como la distribución de densidad de carga y la extensión de los tiempos de vida. Se escogieron cuidadosamente una serie de dímeros de rutenio, a través de cuya caracterización, tanto en sus estados fundamentales como excitados, se han obtenido hallazgos significativos que contribuyen al entendimiento de la reactividad y comportamiento de estos sistemas.

Parte I: Sistemas PI-MV estructuralmente simétricos

En el Capítulo 1, se estableció una referencia para la química de valencia mixta de estado excitado mediante el estudio del análogo excitado del ion de Creutz y Taube. Se demostró que el fuerte acoplamiento electrónico y la deslocalización en el estado excitado extienden significativamente el tiempo de vida respecto al del monómero relacionado, permitiendo reacciones bimoleculares análogas a las fotosintéticas. Interesantemente, se encontró que el acoplamiento electrónico en el estado excitado es mayor al del estado fundamental. Esto se atribuyó a la mayor eficacia de las interacciones de superintercambio en el estado excitado, debido al mayor número de estados virtuales que contribuyen a la mezcla de los orbitales de los fragmentos donor y aceptor.

En el Capítulo 2 se estudió un dímero análogo al de Creutz y Taube, pero formado por unidades $\{Ru(py)_4Cl\}$ en lugar de $\{Ru(NH_3)_5\}$. Este tipo de compuestos resultan atractivos para aplicaciones en conversión de energía solar, pero constituyen una familia subexplorada debido a sus cortos tiempos de vida. Aquí, se demostró la aplicabilidad de la estrategia basada en la deslocalización electrónica para extender el tiempo de vida del estado excitado, obteniéndose un

estado PI-MV con un τ en la escala de los nanosegundos. El alto acoplamiento es promovido por el puente pirazina, pero no es el único factor a tener en cuenta a la hora de diseñar sistemas PI-MV altamente deslocalizados. Se mostró que la geometría de la esfera de coordinación también cumple un papel fundamental; el estado excitado del complejo análogo con geometría *cis*,*cis* vive tan sólo en la escala de los picosegundos. El análisis de los cálculos de DFT y (TD)DFT de los tripletes de menor energía de ambos dímeros permitió explicar esta diferencia en términos de la orientación de los ligandos cloruro respecto al eje intermetálico. Al ser los cloruros ligandos donores, éstos orientan la ubicación del hueco excitado. Así, una geometría *trans*,*trans* favorece la deslocalización, mientras que una geometría *cis*,*cis* favorece la localización del hueco excitado.

En el Capítulo 3, se estudiaron dímeros con un puente 4,4'-bpy. Espe puente, más extenso que la pz (distancias Ru-Ru calculadas de 6.8 vs 11.5 Å) promueve un acoplamiento menor y, además, presenta la particularidad de sufrir un cambio conformacional al reducirse. Esto permitió investigar cómo la planarización del ligando puente en los estados excitados MBCT favorece la comunicación electrónica. La comparación de los estados MV de los dímeros formados por fragmentos $\{Ru(py)_4Cl\}$ y $\{Ru(NH_3)_5\}$ subrayó el papel crucial de los ligandos auxiliares en la modulación del acoplamiento electrónico y la deslocalización de la densidad de carga.

El Capítulo 4 introdujo el uso de señales IR para analizar la simetría de la distribución de densidad de carga. Se emplearon puentes extensos, (distancias Ru-Ru calculadas de 12.0 y 22.5 Å) con dos grupos C≡N, cada uno de ellos unido a uno de los centros metálicos. Los puentes reducidos constituyen en sí mismos sistemas de valencia mixta, lo que permitió estudiar la coexistencia de dos sistemas MV independientes, resultado que no había sido reportado hasta la fecha. Mientras que el sistema GS-MV centrado en los ligandos reducidos está totalmente deslocalizado, la simetría en la distribución de densidad de carga se pierde en el estado PI-MV. Esto se debe al débil acoplamiento promovido por estos puentes extensos, que radica en una densidad de carga positiva mayormente localizada sobre uno de los centros metálicos que, a su vez, induce una distribución de carga asimétrica sobre los ligandos puente.

Parte II: Sistemas PI-MV estructuralmente asimétricos

En el Capítulo 5, se observó la inversión de roles donor-aceptor en el estado excitado. Este fenómeno se debe a la presencia de una contraparte CTC que se ubica de manera asimétrica respecto a los centros metálicos. Así, influye selectivamente sobre la energía de los orbitales del centro metálico al cual se halla unida dejando prácticamente inalterada la de los orbitales del otro fragmento.

El Capítulo 6 se estudió una familia de complejos con distintos ligandos auxiliares L de creciente carácter donor. La elección de L permite modular la diferencia redox entre los centros metálicos, e ilustró cómo la naturaleza de los ligandos auxiliares y la presencia de CTC influyen en la distribución de densidad de carga, destacando la importancia de considerar el efecto combinado de estos factores en el diseño de sistemas PI-MV. Se mostró que, si la diferencia redox es lo suficientemente alta, entonces la desestabilización selectiva de los orbitales de uno de los centros metálicos, efectuada por CTC, no logra sobre compensarla. En ese caso, los roles donor-aceptor del estado fundamental se retienen en el excitado.

Finalmente, el Capítulo 7 presentó una estrategia innovadora para regular la deslocalización electrónica mediante interacciones de segunda esfera. Se seleccionaron dímeros compuestos por fragmentos con ligandos capaces de establecer interacciones intermoleculares intensas con el solvente. De esta manera, el empleo de solventes de distinto número donor o aceptor permitió modular el grado de acoplamiento electrónico entre los centros metálicos. Además, se verificó la ausencia de inversión de roles donor-aceptor en un complejo con una gran diferencia redox.

Regiones de transferencia de carga fotoinducida

La verificación de que los roles donor-aceptor se retienen en el estado ^{3}MLCTz del complejo con mayor diferencia redox estudiado, **RuRuNH$_3$$^{3+}$**, permite completar el mapeo de energía libre de sistemas PI-MV con contrapartes redox CTC asimétricas. Se considera un

escenario simple, donde sólo uno de los fragmentos redox es sensible a la presencia de CTC. Se deben tener en cuenta los siguientes parámetros:

(i) El potencial de reducción en el estado fundamental del fragmento sensible frente a CTC. En los ejemplos abordados en esta tesis, es el potencial de reducción de Ru_{tb}, $E_{1/2}(Ru_{tb}^{III}/Ru_{tb}^{II})$.

(ii) El potencial de reducción en el estado excitado del fragmento considerado en (i). En los ejemplos analizados, es el potencial de reducción de Ru_{tb} en el estado excitado, $E_{1/2}^{*}(Ru_{tb}^{III}/Ru_{tb}^{II})$, y CTC es el ligando que se redujo de manera fotoinducida, $tpy^{\bullet-}$. La presencia del electrón excitado desestabiliza los orbitales del ion al cual está unido, por lo que $E_{1/2}^{*}(Ru_{tb}^{III}/Ru_{tb}^{II}) < E_{1/2}(Ru_{tb}^{III}/Ru_{tb}^{II})$. El potencial de reducción en el estado excitado se puede estimar a través de la ecuación de Rehm-Weller como $E_{1/2}^{*} = E_{1/2} + E_{00}$, donde E_{00} es la diferencia de energía entre el estado fundamental y el excitado, ambos en sus estados vibracionales de menor energía.

(iii) El potencial de reducción del fragmento X, que no se ve afectado por la presencia de CTC. En los casos aquí analizados, X es Ru_{NH3}, Ru_{CN} , Ru_{L} (Capítulo 6) o $\{M^{II}(CN)_5\}$ (Capítulo 5).

Los valores relativos de estos tres parámetros definen tres regiones para la transferencia de carga fotoinducida (Figura CG.1). La *Región 1* comprende los sistemas PI-MV en los que X es más fácil de oxidar que Ru_{tb}*. Los roles donor-aceptor se mantienen en el estado excitado, y las bandas GS-IVCT y PI-IVCT se desplazan en el mismo sentido al modular el potencial de X. Éste es el caso para **RuRuNH$_3^{3+}$** en los distintos solventes. El complejo **RuRuCl^{2+}** puede considerarse en el límite entre las Regiones 1 y 2.$^{+}$. En la *Región 2*, el potencial redox de X está entre los potenciales de Ru_{tb} y Ru_{tb}*. En consecuencia, los roles donor-aceptor en los sistemas PI-MV se invierten respecto a los de sus sistemas análogos GS-MV. Por esta razón, la energía de las bandas PI-IVCT se desplaza en el sentido opuesto al de las GS-IVCT al modular el potencial X. Tal es el caso de los complejos

$RuRuL^{2+/3+}$ cuando el potencial redox del fragmento Ru_L se modula por el empleo de ligandos L = NCS^-, DMAP o ACN (Capítulo 6). Los complejos RuM^- también caen en esta región, al modular el potencial del fragmento $\{M(CN)_5\}$ empleando M = Fe^{II}, Ru^{II} o Os^{II} (Capítulo 5) También pertenece a esta región el complejo **$RuRuCN^{2+}$**, para el cual se puede regular el potencial de Ru_{CN} mediante el empleo de solventes de distinto número aceptor (este capítulo). Por último, la *Región 3* contiene los sistemas PI-MV en los que X es más difícil de oxidar que el estado fundamental de $Ru_{tb.}$ Como en la *Región 1*, no hay inversión de los roles donor-aceptor en los sistemas PI-MV respecto a los GS-MV. A esta región pertenece el complejo monometálico $[Ru(tpy)(bpy)(NCS)]^+$, donde puede interpretarse que X es el átomo de azufre conectado a Ru_{tb} a través de un puente cianuro. Las transiciones $\pi(S) \rightarrow d_\pi(Ru_{tb})$ LMCT, por ejemplo, en $Ru(tpy)(bpy)(NCS)^+$, cumplen el papel de las transiciones IVCT.

Esta clasificación muestra que la retención o inversión de los roles depende en buena medida de la asimetría redox, cuantificada a través de $\Delta E_{1/2}$. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, en sistemas de valencia mixta con acoplamientos electrónicos grandes en los que la densidad de carga está distribuida de manera simétrica, la energía de las bandas GS-IVCT y PI-IVCT depende en mayor grado de las energías de reorganización y el acoplamiento. Esto ocurre cuando el potencial de reducción de X es similar al de los estados fundamental o excitado de Ru_{tb}, y la dependencia de las transiciones GS-IVCT o PI-IVCT con $\Delta E_{1/2}$ es complicada. Esto se representa con círculos abiertos en la figura 22. En principio, el escenario representado en la figura 7.22 puede adaptarse para cualquier conjunto de sistemas PI-MV con una contraparte CTC asimétrica. La disponibilidad de este mapa para las regiones de PI-MV permite orientar la distribución electrónica según la reactividad de estado excitado requerida.

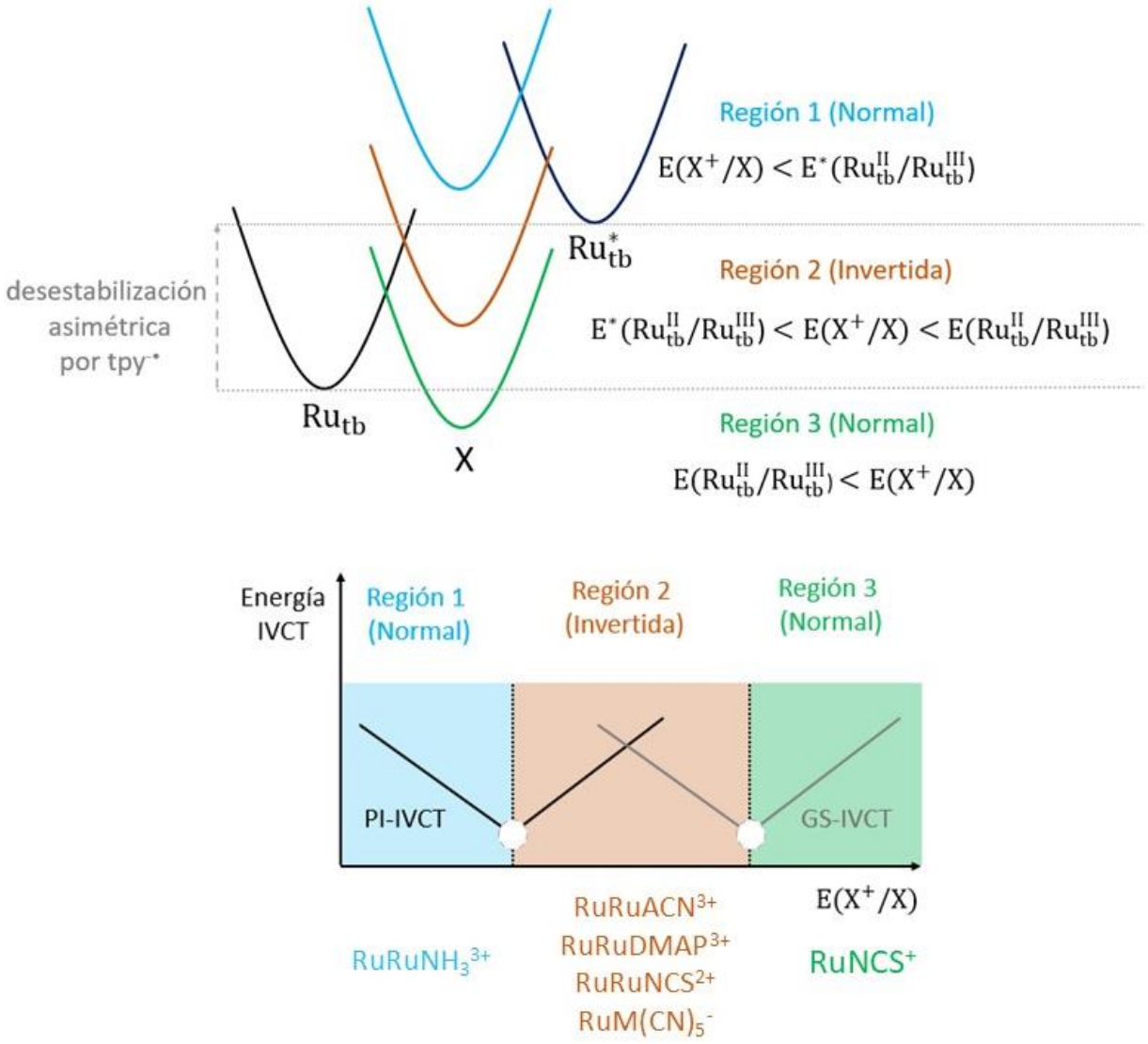


Figura CG1. Superficies de energía potencial de los estados GS- y PI-MV (arriba) y dependencia de la energía de las bandas GS- PI-IVCT respecto al potencial de reducción de X (abajo).

Bibliografía

(1) Jevrejeva, S.; Jackson, L. P.; Grinsted, A.; Lincke, D.; Marzeion, B. Flood Damage Costs under the Sea Level Rise with Warming of 1.5◦C and 2◦C. *Environ. Res. Lett.* **2018**, *13* (7). https://doi.org/10.1088/1748-9326/aacc76.

(2) Huntingford, C.; Mercado, L. M. High Chance That Current Atmospheric Greenhouse Concentrations Commit to Warmings Greater than 1.5°C over Land. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (April), 1–7. https://doi.org/10.1038/srep30294.

(3) Herring, S. C.; Christidis, N.; Hoell, A.; Kossin, J. P.; Schreck, C. J.; Stott, P. A. Explaining Extreme Events of 2016 Explaining Extreme Events of 2016 From A. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2018**, *99* (1), S1–S157.

(4) Liu, Z., Deng, Z., Davis, S. . Global Carbon Emissions in 2023. *Nat. Rev. Earth Environ.* **2024**, *5*, 253–254.

(5) Chow, J.; Kopp, R. J.; Portney, P. R. Energy Resources and Global Development. *Science (80-.).* **2003**, *302* (5650), 1528–1531. https://doi.org/10.1126/science.1091939.

(6) Grätzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (20), 6841–6851. https://doi.org/10.1021/ic0508371.

(7) Cardona, T.; Sedoud, A.; Cox, N.; Rutherford, A. W. Charge Separation in Photosystem II: A Comparative and Evolutionary Overview. *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* **2012**, *1817* (1), 26–43. https://doi.org/10.1016/j.bbabio.2011.07.012.

(8) Harvey, P. D. What Can We Learn from Artificial Special Pairs? *Can. J. Chem.* **2014**, *92* (5), 355–368. https://doi.org/10.1139/cjc-2013-0570.

(9) Kobuke, Y. Artificial Light-Harvesting Systems by Use of Metal Coordination. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, No. 12, 2333–2351. https://doi.org/10.1002/ejic.200600161.

(10) Kamiya, N.; Shen, J. R. Crystal Structure of Oxygen-Evolving Photosystem II from Thermosynechococcus Vulcanus at 3.7-Å Resolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100* (1), 98–103. https://doi.org/10.1073/pnas.0135651100.

(11) Concepcion, J. J.; House, R. L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (39), 15560–15564. https://doi.org/10.1073/pnas.1212254109.

(12) Förster, C.; Heinze, K. Photophysics and Photochemistry with Earth-Abundant Metals-Fundamentals and Concepts. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (4), 1057–1070. https://doi.org/10.1039/c9cs00573k.

(13) Damrauer, N. H.; Cerullo, G.; Yeh, A.; Boussie, T. R.; Shank, C. V.; McCusker, J. K. Femtosecond Dynamics of Excited-State Evolution in [Ru(Bpy)3]2+. *Science (80-.).* **1997**, *275* (5296), 54–57. https://doi.org/10.1126/science.275.5296.54.

(14) Wagenknecht, P. S.; Ford, P. C. Metal Centered Ligand Field Excited States: Their Roles in the Design and Performance of Transition Metal Based Photochemical Molecular Devices. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (5–6), 591–616. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.11.016.

(15) Oviedo, P. S.; Pieslinger, G. E.; Baraldo, L. M.; Cadranel, A.; Guldi, D. M. Coexistence of MLCT Excited States of Different Symmetry upon Photoexcitation of a Single Molecular Species. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (6), 3285–3291. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09499.

(16) Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A. *Photochemistry and Photophysics, Concepts, Research, Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2014; Vol. 11.

(17) Balzani, V.; Campagna, S. *Photochemstry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Springer Berlin Heidelberg, 2007; Vol. 280. https://doi.org/10.1007/978-3-540-73347-8.

(18) 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.

(19) Marcus, R. a. CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL ELECTRON-TRANSFER

THEORYl By R. A. MARCUS2. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15* (1), 155.

(20) Piechota, E. J.; Meyer, G. J. Introduction to Electron Transfer: Theoretical Foundations and Pedagogical Examples. *J. Chem. Educ.* **2019**, *96* (11), 2450–2466. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00489.

(21) Suppan, P. The Marcus Inverted Region. In *Photoinduced Electron Trasfer IV*; Springer, Berlin, Heidelberg, 1992; pp 95–130. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/3-540-55117-4_5.

(22) Grampp, G. The Marcus Inverted Region from Theory to Experiment. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1993**, *32* (5), 691–693. https://doi.org/10.1002/anie.199306911.

(23) Heckmann, A.; Lambert, C. Organic Mixed-Valence Compounds: A Playground for Electrons and Holes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (2), 326–392. https://doi.org/10.1002/anie.201100944.

(24) Natali, M.; Campagna, S.; Scandola, F. Photoinduced Electron Transfer across Molecular Bridges: Electron- and Hole-Transfer Superexchange Pathways. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (12), 4005–4018. https://doi.org/10.1039/c3cs60463b.

(25) Robin, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10* (C), 247–422. https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60179-X.

(26) Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. Optical Transitions of Symmetrical Mixed-Valence Systems in the Class II-III Transition Regime. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31* (3), 168–184. https://doi.org/10.1039/b008034i.

(27) Cave, R. J.; Newton, M. D. Generalization of the Mulliken-Hush Treatment for the Calculation of Electron Transfer Matrix Elements. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249* (1–2), 15–19. https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01310-5.

(28) 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.

(29) Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. The Localized-to-Delocalized Transition in Mixed-Valence Chemistry. **2001**, *2* (Cl).

(30) Reimers, J. R.; Hush, N. S. Modeling the Bacterial Photosynthetic Reaction Center. VII. Full Simulation of the Intervalence Hole-Transfer Absorption Spectrum of the Special-Pair Radical Cation. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (6), 3262–3277. https://doi.org/10.1063/1.1589742.

(31) Mitsuhashi, K.; Tamura, H.; Saito, K.; Ishikita, H. Nature of Asymmetric Electron Transfer in the Symmetric Pathways of Photosystem I. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125* (11), 2879–2885. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c10885.

(32) Hammarström, L.; Styring, S. Proton-Coupled Electron Transfer of Tyrosines in Photosystem II and Model Systems for Artificial Photosynthesis: The Role of a Redox-Active Link between Catalyst and Photosensitizer. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (7), 2379–2388. https://doi.org/10.1039/c1ee01348c.

(33) Berera, R.; van Grondelle, R.; Kennis, J. T. M. Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy: Principles and Application to Photosynthetic Systems. *Photosynth. Res.* **2009**, *101* (2–3), 105–118. https://doi.org/10.1007/s11120-009-9454-y.

(34) Ruckebusch, C.; Sliwa, M.; Pernot, P.; de Juan, A.; Tauler, R. Comprehensive Data Analysis of Femtosecond Transient Absorption Spectra: A Review. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, *13* (1), 1–27. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.10.002.

(35) Snellenburg, J. J.; Laptenok, S.; Seger, R.; Mullen, K. M.; van Stokkum, I. H. M. Glotaran: A Java-Based Graphical User Interface for the R Package TIMP. *J. Stat. Softw.* **2012**, *49* (3), 1–22. https://doi.org/10.18637/jss.v049.i03.

(36) Mullen, K. M.; Van Stokkum, I. H. M. TIMP: An R Package for Modeling Multi-Way Spectroscopic Measurements. *J. Stat. Softw.* **2007**, *18* (3), 1–46. https://doi.org/10.18637/jss.v018.i03.

(37) Brown, A. M.; McCusker, C. E.; McCusker, J. K. Spectroelectrochemical Identification of

Charge-Transfer Excited States in Transition Metal-Based Polypyridyl Complexes. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (47), 17635–17646. https://doi.org/10.1039/c4dt02849j.

(38) 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. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (32), 6713–6722. https://doi.org/10.1021/jp991381+.

(39) Roberts, W. R.; Rohrabaugh, T. N.; O'Donnell, R. M. ARL Spectral Fitting as an Application to Augment Spectral Data via Franck-Condon Lineshape Analysis and Color Analysis. *J. Vis. Exp.* **2021**, No. 174, 1–13. https://doi.org/10.3791/62425.

(40) Ishida, H.; Tobita, S.; Hasegawa, Y.; Katoh, R.; Nozaki, K. Recent Advances in Instrumentation for Absolute Emission Quantum Yield Measurements. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21–22), 2449–2458. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.006.

(41) Müller, P.; Brettel, K. [Ru(Bpy)3]2+ as a Reference in Transient Absorption Spectroscopy: Differential Absorption Coefficients for Formation of the Long-Lived 3MLCT Excited State. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11* (4), 632–636. https://doi.org/10.1039/c2pp05333k.

(42) Szabo, A.; Ostlund, N. L. Modern Quantum Chemistry: {I}ntroduction to Advanced Electronic Structure Theory. 1996.

(43) Dunning, T.; Hay, J. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. In *Methods of Electronic Structure Theory*; Springer, Bostom, MA, 1977; Vol. 3, p 201. https://doi.org/10.1016/0166-1280(86)87074-9.

(44) Pieslinger, G. E.; Cadranel, A.; Baraldo, L. M. Where's the Spin? A DFT Study of Mixed-Valence Cyanide-Bridged Ruthenium Polypyridines. *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *31* (11), 2360–2370. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200135.

(45) 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.

(46) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (8), 2999–3093. https://doi.org/10.1021/cr9904009.

(47) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilizaion 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.

(48) 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.

(49) Creutz, C.; Taube, H. A Direct Approach to Measuring the Franck-Condon Barrier to Electron Transfer between Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (14), 3988–3989. https://doi.org/10.1021/ja01042a072.

(50) Harrison, D. P.; Grotjahn, R.; Naher, M.; Ghazvini, S. M. B. H.; Mazzucato, D. M.; Korb, M.; Moggach, S. A.; Lambert, C.; Kaupp, M.; Low, P. J. Quantum Interference in Mixed-Valence Complexes: Tuning Electronic Coupling Through Substituent Effects. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2022**, *61* (45). https://doi.org/10.1002/anie.202211000.

(51) Zhu, G. Y.; Qin, Y.; Meng, M.; Mallick, S.; Gao, H.; Chen, X.; Cheng, T.; Tan, Y. N.; Xiao, X.; Han, M. J.; Sun, M. F.; Liu, C. Y. Crossover between the Adiabatic and Nonadiabatic Electron Transfer Limits in the Landau-Zener Model. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 1–10. https://doi.org/10.1038/s41467-020-20557-7.

(52) Glaab, F.; Wehner, J. G.; Lambert, C.; Engel, V. Optically Induced Electron Transfer in Mixed-Valence States: A Model Study on Electronic Transitions, Relaxation Dynamics, and Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (26), 5463–5471. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b04055.

(53) Creutz, C.; Taube, H. Binuclear Complexes of Ruthenium Ammines. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (4), 1086–1094. https://doi.org/10.1021/ja00785a016.

(54) Ramírez-Wierzbicki, I.; Pieslinger, G. E.; Aramburu-Trošelj, B. M.; Abate, P. O.; Cadranel, A. Ru Monoimines with Extended Excited-State Lifetimes and Geometrical Modulation of Photoinduced Mixed-Valence Interactions. *Inorg. Chem.* **2023**, *62* (9), 3808–3816. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04054.

(55) Chou, M.; Creutz, C.; Sutin, N. Rate Constants and Activation Parameters for Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions and Comparisons with the Predictions of Marcus Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (17), 5615–5623. https://doi.org/10.1021/ja00459a014.

(56) Lauher, J. W. Bimetallic Ruthenium(II)Ruthenium(III) Complexes. A Molecular Orbital View. *Inorganica Chim. Acta* **1980**, *39* (C), 119–123. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)93644-2.

(57) Winkler, J. R.; Netzel, T. L.; Creutz, C.; Sutin, N. Direct Observation of Metal-to-Ligand Charge-Transfer (MLCT) Excited States of Pentaammineruthenium(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (8), 2381–2392. https://doi.org/10.1021/ja00242a023.

(58) Oh, D. H.; Sano, M.; Boxer, S. G. Electroabsorption (Stark Effect) Spectroscopy of Mono- and Biruthenium Charge-Transfer Complexes: Measurements of Changes in Dipole Moments and Other Electrooptic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (18), 6880–6890. https://doi.org/10.1021/ja00018a026.

(59) Joss, S.; Bürgi, H. B.; Ludi, A. Mixed-Valence Ruthenium Dimers. Molecular and Electronic Structure of the p-Benzoquinone Diimine Bridged Ion [(NH3)5Ru(Bqd)Ru(NH3)5\5+ (Bqd = p-Benzoquinone Diimine) and Its Relationship to the Creutz-Taube Ion. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (6), 949–954. https://doi.org/10.1021/ic00200a029.

(60) Beattie, J. K.; Hush, N. S.; Taylor, P. R. Electron Delocalization in the Mixed-Valence μ-Pyrazine-Decaamminediruthenium(5+) Ion. *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (4), 992–993. https://doi.org/10.1021/ic50158a061.

(61) Lu, H.; Petrov, V.; Hupp, J. T. Intervalence Excitation of the Creutz-Taube Ion. Resonance Raman and Time-Dependent Scattering Studies of Franck-Condon Effects. *Chem. Phys. Lett.*

1995, *235* (5–6), 521–527. https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00150-3.

(62) Nh, R.; Creutz, C.; Chou, M. H. Solvent Dependences. **1987**, No. 11, 2995–3000.

(63) Piepho, S. B. Vibronic Coupling Model for the Calculation of Mixed-Valence Line Shapes: A New Look at the Creutz-Taube Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (11), 4197–4206. https://doi.org/10.1021/ja00167a015.

(64) Creutz, C. Mixed Valence Complexes of D5-D6 Metal Centers. *Prog. Inorg. Chem. An Apprec. Henry Taube* **1983**, *30*, 1–73. https://doi.org/10.1002/9780470166314.ch1.

(65) Cotic, A.; Cerfontaine, S.; Slep, L. D.; Elias, B.; Troian-Gautier, L.; Cadranel, A. A Photoinduced Mixed Valence Photoswitch. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (24), 15121–15128. https://doi.org/10.1039/d2cp01791a.

(66) Fleming, C. N.; Dattelbaum, D. M.; Thompson, D. W.; Ershov, A. Y.; Meyer, T. J. Excited State Intervalence Transfer in a Rigid Polymeric Film. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (31), 9622–9630. https://doi.org/10.1021/ja068074j.

(67) Aramburu-Trošelj, B. M.; Oviedo, P. S.; Pieslinger, G. E.; Hodak, J. H.; Baraldo, L. M.; Guldi, D. M.; Cadranel, 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.

(68) Srut, A.; Krewald, V. Vibrational Coherences of the Photoinduced Mixed-Valent Creutz−Taube Ion Revealed by Excited State Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2023**, *127* (47), 9911–9920. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c04415.

(69) Desjardins, P.; Yap, G. P. A.; Crutchley, R. J. Tetrakis(Pyridine)Ruthenium Trans Complexes of Phenylcyanamide Ligands: Crystallography, Electronic Absorption Spectroscopy, and Cyclic Voltammetry. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (25), 5901–5905. https://doi.org/10.1021/ic990717r.

(70) Małecki, J. G.; Jaworska, M.; Kruszynski, R.; Gil-Bortnowska, R. Synthesis and

Characterization of [RuCl2(Picoline)4] Complexes: Crystal Structure of [RuCl2(β-Pic)4]. *Polyhedron* **2005**, *24* (12), 1445–1453. https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.092.

(71) Zhou, Y.; Xiao, H. P.; Kang, L. C.; Zuo, J. L.; Li, C. H.; You, X. Z. Synthesis and Characterization of Neutral Iron(Ii) and Ruthenium(Ii) Complexes with the Isocyanotriphenylborate Ligand. *Dalt. Trans.* **2009**, No. 46, 10256–10262. https://doi.org/10.1039/b914262b.

(72) 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.

(73) Mart, B.; Troselj, A. Tesis: Localización-Delocalización Electrónica de Polipiridinas de Rutenio Puenteadas Por Cianuro. **2019**.

(74) Berger, S.; Klein, A.; Kaim, W.; Fiedler, J. Variable Reduction Sequences for Axial (L) and Chelate Ligands (N∧N) in Rhenium(I) Complexes [(N∧N)Re(CO)3(L)]N. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (21), 5664–5671. https://doi.org/10.1021/ic980268f.

(75) Hilgers, F.; Kaim, W.; Schulz, A.; Zalis, S. Electronic Absorption Spectroscopy of Some Exceptionally Stable 1,4-Dialkyl-1,4-Dihydro-1,4-Diazinium Radical Cations: Assignment of Transitions, Vibrational Structure and Effects of Pi-Pi Dimerization. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, No. Ci, 135–138.

(76) Waldhor, E.; Kaim, W.; Olabe, J.; Slep, L. D.; Fiedler, J. The Mpz + / Mpz • Pair as Organic Analogue of the NO + / NO • Ligand Redox System (Mpz) N -Methylpyrazinium). A Combined Electrochemical and Spectroscopic Study (UV / Vis / NIR ,. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2969–2974.

(77) Cotic, A.; Ramírez-Wierzbicki, I.; Pieslinger, G. E.; Aramburu-Trošelj, B. M.; Cadranel, A. Ligand Field States Dominate Excited State Decay in Trans-[Ru(Py)4Cl2] MLCT Chromophores. *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *518*. https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120246.

(78) Tsai, C. N.; Tian, Y. H.; Shi, X.; Lord, R. L.; Schlegel, H. B.; Chen, Y. J.; Endicott, J. F.

Experimental and DFT Characterization of Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States of (Rutheniumammine)(Monodentate Aromatic Ligand) Chromophores. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (17), 9774–9790. https://doi.org/10.1021/ic4016614.

(79) Tsai, C. N.; Mazumder, S.; Zhang, X. Z.; Schlegel, H. B.; Chen, Y. J.; Endicott, J. F. Metal-to-Ligand Charge-Transfer Emissions of Ruthenium(II) Pentaammine Complexes with Monodentate Aromatic Acceptor Ligands and Distortion Patterns of Their Lowest Energy Triplet Excited States. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (17), 8495–8508. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01193.

(80) Parthey, M.; Kaupp, M. Quantum-Chemical Insights into Mixed-Valence Systems: Within and beyond the Robin-Day Scheme. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (14), 5067–5088. https://doi.org/10.1039/c3cs60481k.

(81) Leshchev, D.; Harlang, T. C. B.; Fredin, L. A.; Khakhulin, D.; Liu, Y.; Biasin, E.; Laursen, M. G.; Newby, G. E.; Haldrup, K.; Nielsen, M. M.; Wärnmark, K.; Sundström, V.; Persson, P.; Kjær, K. S.; Wulff, M. Tracking the Picosecond Deactivation Dynamics of a Photoexcited Iron Carbene Complex by Time-Resolved X-Ray Scattering. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (2), 405–414. https://doi.org/10.1039/c7sc02815f.

(82) Aydogan, A.; Bangle, R. E.; Cadranel, A.; Turlington, M. D.; Conroy, D. T.; Cauët, E.; Singleton, M.; Meyer, G. J.; Sampaio, R. N.; Elias, B.; Troian-Gautier, L. Accessing Photoredox Transformations with an Iron(III) Photosensitizer and Green Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (38).

(83) Rocha, R. C.; Shreve, A. P. Characterization of Infrared Vibrational Activity in Specific Totally Symmetric Bridging Modes of Mixed-Valence Systems near the Localized-to-Delocalized Transition. *Chem. Phys.* **2006**, *326* (1), 24–32. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.01.008.

(84) Chen, P.; Curry, M.; Meyer, T. J. Effects of Conformational Change in the Acceptor on Intramolecular Electron Transfer. *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (12), 2271–2280.

https://doi.org/10.1021/ic00311a007.

(85) Crawford, R. J.; Clark, P.; Hehre, W. J.; Hoffmann, R.; Zeiss, G. D.; Dine, G. W. Van. The Electronic Structure of Methylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *107* (2), 1485–1499.

(86) Takahashi, C.; Maeda, S. Raman Spectra of Biphenyl Negative Ion in Tetrahydrofuran Solution. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *24* (4), 584–588. https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)80187-9.

(87) Yamaguchi, S.; Yoshimizu, N.; Maeda, S. A Molecular Orbital Study of the Vibrational Frequencies and Resonance Raman Intensities of Biphenil Negative Ions. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82* (9), 3929–3936.

(88) Lavallee, D. K.; Fleischer, E. B. Charge Delocalization in Pentaammineruthenium (II) Complexes. I. Spectral Properties, Basicities, and Charge Densities by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (8), 2583–2599.

(89) Winter, R. F. Half-Wave Potential Splittings ΔE1/2 as a Measure of Electronic Coupling in Mixed-Valent Systems: Triumphs and Defeats. *Organometallics* **2014**, *33* (18), 4517–4536. https://doi.org/10.1021/om500029x.

(90) Powers, M. J.; Meyer, T. J. Intervalence Transfer in the Mixed-Valence Ion [(Bpy)2(Py)Ru(4,4′-Bpy)Ru(Py)(Bpy)2]5+. *Inorg. Chem.* **1985**, *17* (7), 5–10.

(91) Powers, M. J.; Meyer, T. J. Medium and Distance Effects in Optical and Thermal Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (4), 1289–1297. https://doi.org/10.1021/ja00524a011.

(92) Hupp, J. T.; Dong, Y.; Blackbourn, R. L.; Lu, H. Does Marcus-Hush Theory Really Work? The Solvent Dependence of Intervalence Charge-Transfer Energetics in (NH3)5RuII-4,4′-Bipyridine-Ru III(NH3)55+ in the Limit of Infinite Dilution. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (13), 3278–3282. https://doi.org/10.1021/j100115a032.

(93) White, J. K.; Schmehl, R. H.; Turro, C. An Overview of Photosubstitution Reactions of Ru(II) Imine Complexes and Their Application in Photobiology and Photodynamic Therapy. *Inorganica Chim. Acta* **2017**, *454* (Ii), 7–20. https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.06.007.

(94) Cadranel, A.; Pieslinger, G. E.; Tongying, P.; Kuno, M. K.; Baraldo, L. M.; Hodak, J. H. Spectroscopic Signatures of Ligand Field States in {RuII(Imine)} Complexes. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (13), 5464–5475. https://doi.org/10.1039/c5dt04332h.

(95) Lee, P. C.; Schmidt, K.; Gordon, S.; Meisel, D. Resonance Raman of Viologen Radicals. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *34* (2), 184–187. https://doi.org/10.1080/00431672.1981.9931974.

(96) Damrauer, N. H.; Boussie, T. R.; Devenney, M.; McCusker, J. K. Effects of Intraligand Electron Delocalization, Steric Tuning, and Excited-State Vibronic Coupling on the Photophysics of Aryl-Substituted Bipyridyl Complexes of Ru(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (35), 8253–8268. https://doi.org/10.1021/ja971321m.

(97) Damrauer, N. H.; McCusker, J. K. Ultrafast Dynamics in the Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited-State Evolution of [Ru(4,4′-Diphenyl-2,2′-Bipyridine)3]2+. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (42), 8440–8446. https://doi.org/10.1021/jp9927754.

(98) Glenn M. Tom G. M., Creutz C., T. H. Mixed Valence Complexes of Ruthenium Ammines with 4,4′-Bipyridine as Bridging Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *7827* (1972), 7827–7829.

(99) Brown, A. M.; McCusker, C. E.; Carey, M. C.; Blanco-Rodríguez, A. M.; Towrie, M.; Clark, I. P.; Vlček, A.; McCusker, J. K. Vibrational Relaxation and Redistribution Dynamics in Ruthenium(II) Polypyridyl-Based Charge-Transfer Excited States: A Combined Ultrafast Electronic and Infrared Absorption Study. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (40), 7941–7953. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b06197.

(100) Sutton, J. E.; Sutton, P. M.; Taube, H. Determination of the Comproportionation Constant for a Weakly Coupled Mixed-Valence System by Titration of the Intervalence Transfer Band: μ-(4, 4′-Bipyridyl)-Bis(Pentaammineruthenium)(5+). *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (4), 1017–1021. https://doi.org/10.1021/ic50194a028.

(101) Bukowska-Strzyweska, M.; Tosik, A. Structure of the 4,4′-Bipyridil Clathrate of Octaaquayttrium(III) Chloride. *Acta Cryst.* **1982**, *38*, 950–951.

(102) Julve, M.; Faus, J.; Tinti, F.; Moratal, J.; Monge, A.; Gutiérrez-Puebla, E. Exchange Interaction through Extended Molecular Bridges : Magnetic Properties of Mu-4,4′-Bipiridine and Mu-Pyrazine Copper (II) Binuclear Complexes and Crystal Structures. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (672), 3520–3527.

(103) Papadakis, R. Mono- And Di-Quaternized 4,4′-Bipyridine Derivatives as Key Building Blocks for Medium- And Environment-Responsive Compounds and Materials. *Molecules* **2020**, *25* (1). https://doi.org/10.3390/molecules25010001.

(104) Caswell, D. S.; Spiro, T. G. Resonance Raman Spectra of the Ground and Charge-Transfer Excited State of Pentaammine(4,4′-Bipyridine)Ruthenium(II) and Pentaammine (4,4′-Bipyridinium) Ruthenium (II). *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (1), 18–22. https://doi.org/10.1021/ic00248a005.

(105) Förster, C.; Heinze, K. Photophysics and Photochemistry with Earth-Abundant Metals-Fundamentals and Concepts. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (4), 1057–1070. https://doi.org/10.1039/c9cs00573k.

(106) غسان, د.; Hammarström, L.; Ashton, P. R.; Brown, C. L.; Cao, J.; Lee, J.; Newton, S. P.; Raymo, M.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N.; O'Donnell, R. M.; Sampaio, R. N.; Li, G.; Johansson, P. G.; Ward, C. L.; Meyer, G. J.; Sun, Q.; Mosquera-Vazquez, S.; Suffren, Y.; Hankache, J.; Amstutz, N.; Lawson Daku, L. M.; Vauthey, E.; Hauser, A.; Giribabu, L.; Bessho, T.; Srinivasu, M.; Vijaykumar, C.; Soujanya, Y.; Reddy, V. G.; Reddy, P. Y.; Yum, J. H.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Förster, C.; Heinze, K.; Allen, G. C.; Hush, N. S.; Thermal, V.; Hush, N. S.; Cotter, L.; Sala, X.; Romero, I.; Escriche, L.; Llobet, A.; Murai, M.; Furube, A.; Yanagida, M.; Hara, K.; Katoh, R.; Raiconstapel, V.; Etinski, M.; Marian, C. M.; Sci, C.; Martinez, C. R.; Iverson, B. L.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Brunschwig, B. S.; Sutin, N.; Yamamoto, H.; غسان, د.; Cave, R. J.; Newton, M. D.; Tsipis, A. C.; Wenger, O. S.; Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L.; Förster, C.; Heinze, K.; Cave, R. J.; Newton, M. D.; Hankache, J.; Niemi, M.; Lemmetyinen, H.; Wenger, O. S.; Kuss-Petermann, M.; Orazietti, M.; Neuburger, M.; Hamm, P.; Wenger, O. S.; Piechota, E. J.; Meyer, G. J.; Neese, F.;

Hankache, J.; Wenger, O. S.; Robin, M. B.; Day, P.; Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J.; Vlček, A.; Záliš, S.; Spencer, B. R.; Kraft, B. J.; Hughes, C. G.; Pink, M.; Zaleski, J. M.; Sutton, J. E.; Sutton, P. M.; Taube, H.; Ammines, R.; Berera, R.; Grondelle, Æ. R. Van; Kennis, Æ. J. T. M.; Stokkum, I. H. M. Van; Larsen, D. S.; Grondelle, R. Van. Photophysics and Photochemistry with Earth-Abundant Metals-Fundamentals and Concepts. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *8* (11), 1057–1070. https://doi.org/10.1039/c9cs00573k.

(107) Karki, L.; Hupp, J. T. Orbital Specific Charge Transfer Distances, Solvent Reorganization Energies, and Electronic Coupling Energies: Electronic Stark Effect Studies of Parallel and Orthogonal Intervalence Transfer in (NC)5Os(II)-CN- Ru(III)(NH3)5-. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (17), 4070–4073. https://doi.org/10.1021/ja963279l.

(108) Oh, D. H.; Boxer, S. G. Electrochromism in the Near-Infrared Absorption Spectra of Bridged Ruthenium Mixed-Valence Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (22), 8161–8162. https://doi.org/10.1021/ja00178a047.

(109) Brunschwig, B. S.; Ehrenson, S.; Sutin, N. Solvent Reorganization in Optical and Thermal Electron-Transfer Processes. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (16), 3657–3668. https://doi.org/10.1021/j100407a037.

(110) Moneo, Á.; Carvalho, M. F. N. N.; Telo, J. P. Dicyanoaromatic Radical Anions as Mixed Valence Species. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25* (7), 559–565. https://doi.org/10.1002/poc.2905.

(111) Templeton, J. Hexakis(Pyridine)Ruthenium(II) Tetrafluoroborate, Molecular Structure and Spectroscopic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (19), 699–701. https://doi.org/10.1002/anie.197906991.

(112) Kimura, T.; Sakurai, T.; Shima, M.; Togano, T.; Mukaida, M.; Nomura, T. Structure of Trans-Chloronitrosyltetrakis(Pyridine)Ruthenium(II) Bis(Hexafluorophosphate) Hemihydrate. *Inorganica Chim. Acta* **1983**, *69* (C), 135–140. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83563-X.

(113) Nishimura, H.; Matsuzawa, H.; Togano, T.; Mukaida, M.; Kakihana, H.; Bottomley, F.

Comparison of the Reactivity, Electrochemical Behaviour, and Structure of The. *Dalt. Trans.* **1990**, 137–141.

(114) Janiak, C. A Critical Account on N-n Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, No. 21, 3885–3896. https://doi.org/10.1039/b003010o.

(115) Richardson, D. E.; Taube, H. Electronic Interactions in Mixed-Valence Molecules as Mediated by Organic Bridging Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (1), 40–51. https://doi.org/10.1021/ja00339a009.

(116) Clarke, R. E.; Ford, P. C. Benzonitrile and Acetonitrile Complexes of Ruthenium Ammines. *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (2), 227–235. https://doi.org/10.1021/ic50084a007.

(117) Macatangay, A. V.; Endicott, J. F. Vibronic Coupling in Dicyano-Complex-Bridged Mixed-Valence Complexes. Relaxation of Vibronic Constraints in Systems with Degenerate Bridging-Ligand and Electron-Transfer Excited States. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (3), 437–446. https://doi.org/10.1021/ic9900713.

(118) Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Scandola, F.; Schoonover, J. R.; Gordon, K. C.; Dyer, R. B. Electronic Coupling in Cyano-Bridged Ruthenium Polypyridine Complexes and Role of Electronic Effects on Cyanide Stretching Frequencies. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (25), 5260–5267. https://doi.org/10.1021/ic00051a018.

(119) Mani, T.; Grills, D. C.; Newton, M. D.; Miller, J. R. Electron Localization of Anions Probed by Nitrile Vibrations. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (34), 10979–10991. https://doi.org/10.1021/jacs.5b04648.

(120) 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.

(121) Vauthey, E. Watching Excited-State Symmetry Breaking in Multibranched Push-Pull Molecules. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13* (9), 2064–2071.

https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c00259.

(122) Ghazala, S. I.; Paul, F.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Hapiot, P.; Lapinte, C. Di-Organoiron Mixed Valent Complexes Featuring "(H2- Dppe)(H5-C5Me5)Fe" Endgroups: Smooth Class-III to Class-II Transition Induced by Successive Insertion of 1,4-Phenylene Units in a Butadiyne-Diyl Bridge. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (7), 2463–2476. https://doi.org/10.1021/ja057665r.

(123) Fox, M. A.; Le Guennic, B.; Roberts, R. L.; Brue, D. A.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Manca, G.; Halet, J. F.; Hartl, F.; Low, P. J. Simultaneous Bridge-Localized and Mixed-Valence Character in Diruthenium Radical Cations Featuring Diethynylaromatic Bridging Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (45), 18433–18446. https://doi.org/10.1021/ja207827m.

(124) Klein, A.; Lavastre, O.; Fiedler, J. Role of the Bridging Arylethynyl Ligand in Bi- and Trinuclear Ruthenium and Iron Complexes. *Organometallics* **2006**, *25* (3), 635–643. https://doi.org/10.1021/om050876k.

(125) 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. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (48), 16723–16732. https://doi.org/10.1039/c3dt51164b.

(126) 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. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (17), 5343–5350. https://doi.org/10.1039/c2dt11869f.

(127) Bignozzi, C. A.; Indelli, M. T.; Scandola, F. Bis(2,2′-Bipyridine)Ruthenium(11)-Hexacyanochromate(111) Chromophore-Luminophore Complexes. Intramolecular Energy Transfer, Excited-State Intervalence Transfer, and Doublet-Doublet Annihilation. *Journnal Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (25), 5192–5198.

(128) Aramburu-Trošelj, B. M.; Oviedo, P. S.; Ramírez-Wierzbicki, I.; Baraldo, L. M.; Cadranel, A. Inversion of Donor-Acceptor Roles in Photoinduced Intervalence Charge Transfers. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (53). https://doi.org/10.1039/c9cc03483h.

(129) Nakamura, K. A Cation-Dependent Conformational Change of de 2,2′:6,2′′-Terpyridine Anion Radical. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45* (6), 1943.

(130) Cadranel, A.; Oviedo, P. S.; Pieslinger, G. E.; Yamazaki, S.; Kleiman, V. D.; Baraldo, L. M.; Guldi, D. M. Trapping Intermediate MLCT States in Low-Symmetry {Ru(Bpy)} Complexes. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (11), 7434–7442. https://doi.org/10.1039/c7sc02670f.

(131) Timpson, C. J.; Bignozzi, C. A.; Patrick Sullivan, B.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. Influence of Solvent on the Spectroscopic Properties of Cyano Complexes of Ruthenium(II). *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (8), 2915–2925. https://doi.org/10.1021/jp953179m.

(132) 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. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (13), 4125–4135. https://doi.org/10.1039/d0dt00040j.

(133) Paretzki, A.; Fiedler, J.; Za, S.; Kaim, W. Solar Cell Sensitizer Models [Ru(Bpy-R)2(NCS)2] Probed by Spectroelectrochemistry. *Inorg. Chem.* **2012**, *2* (51), 2097–2104.

(134) Cotic, A.; Heinemann, F. W.; Slep, L. D.; Cadranel, A. Influence of Donor-Acceptor Interactions on MLCT Hole Reconfiguration in {Ru(Bpy)} Chromophores. *ChemPhysChem* **2024**, *25* (14), 1–7. https://doi.org/10.1002/cphc.202400246.

(135) Rossi, M. B.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Alborés, P.; Baraldo, L. M. Reactivity and Spectroscopy of the {Ru(DMAP)5} Fragment: An {Ru(NH3)5} Analogue. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (7), 2416–2427. https://doi.org/10.1021/ic7016352.

(136) 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. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (13), 4125–4135. https://doi.org/10.1039/d0dt00040j.

(137) Bradley, P. G.; Kress, N.; Hornberger, B. A.; Dallinger, R. F.; Woodruff, W. H. Vibrational Spectroscopy of the Electronically Excited State. 5. Time-Resolved Resonance Raman Study of Tris(Bipyridine)Ruthenium(II) and Related Complexes. Definitive Evidence for the "Localized" MLCT State. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (25), 7441–7446.

https://doi.org/10.1021/ja00415a007.

(138) Caspar, J. V.; Westmoreland, T. D.; Allen, G. H.; Meyer, T. J.; Bradley, P. G.; Woodruff, W. H. Molecular and Electronic Structure in the Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States of D6Transition-Metal Complexes in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (12), 3492–3500. https://doi.org/10.1021/ja00324a017.

(139) Danzer, G. D.; Kincaid, J. R. Resonance Raman Spectra of Homoleptic and Heteroleptic Complexes of Ruthenium(II) with Bipyridine and Bipyrazine in the Ground and 3MLCT Excited States. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (10), 3976–3980. https://doi.org/10.1021/j100373a020.

(140) Berger, R. M.; McMillin, D. R. Localized States in Reduced and Excited-State Ruthenium(II) Terpyridyls. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (23), 4245–4249. https://doi.org/10.1021/ic00296a032.

(141) Queyriaux, N.; Esmieu, C.; Gupta, A. K.; Vendier, L.; Ott, S.; Orio, M.; Hammarström, L. Electrochemical, Spectroscopic, and Computational Investigation of a Series of Polypyridyl Ruthenium(II) Complexes: Characterization of Reduced States. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021* (13), 1263–1270. https://doi.org/10.1002/ejic.202001165.

(142) 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (4), 2882–2893. https://doi.org/10.1039/c6cp06562g.

(143) Vance, F. W.; Slone, R. V.; Stern, C. L.; Hupp, J. T. Comparative Absorption, Electroabsorption and Electrochemical Studies of Intervalence Electron Transfer and Electronic Coupling in Cyanide-Bridged Bimetallic Systems: Ancillary Ligand Effects. *Chem. Phys.* **2000**, *253* (2–3), 313–322. https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00400-0.

(144) Zhang, L. T.; Zhu, X. Q.; Hu, S. M.; Zhang, Y. X.; Su, S. D.; Yang, Y. Y.; Wu, X. T.; Sheng, T. L. Influence of Ligand Substitution at the Donor and Acceptor Center on MMCT in a Cyanide-Bridged Mixed-Valence System. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (22), 7809–7816. https://doi.org/10.1039/c9dt01303b.

(145) Barthelmes, K.; Jäger, M.; Kübel, J.; Friebe, C.; Winter, A.; Wächtler, M.; Dietzek, B.; Schubert, U. S. Efficient Energy Transfer and Metal Coupling in Cyanide-Bridged Heterodinuclear Complexes Based on (Bipyridine)(Terpyridine)Ruthenium(II) and (Phenylpyridine)Iridium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (11), 5152–5167. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02919.

(146) Burewicz, A.; Haim, A. Formation and Properties of the Binuclear Complex (NH3)RuIIINCFeII(CN)5. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1611–1614.

(147) Chang, J. P.; Fung, E. Y.; Curtis, J. C. Evidence for Specific Solvent-Solute Interactions as a Major Contributor to the Franck-Condon Energy in Intervalence-Transfer Absorptions of Ruthenium Ammine Complexes. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (23), 4233–4241. https://doi.org/10.1021/ic00243a034.

(148) Curtis, J. C.; Meyer, T. J. Outer-Sphere Charge Transfer in Mixed-Metal Ion Pairs. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (4), 1562–1571. https://doi.org/10.1021/ic00134a059.

(149) Ponce, A.; Bachrach, M.; Farmer, P. J.; Winkler, J. R. Intramolecular Electron Transfer in Cyanide-Bridged Ruthenium Dimers. *Inorganica Chim. Acta* **1996**, *243* (1–2), 135–140. https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04900-2.

(150) Oviedo, P. S.; Baraldo, L. M.; Cadranel, A. Bifurcation of Excited State Trajectories toward Energy Transfer or Electron Transfer Directed by Wave Function Symmetry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2021**, *118* (4), 1–7. https://doi.org/10.1073/pnas.2018521118.

(151) Sun, Q.; Mosquera-Vazquez, S.; Suffren, Y.; Hankache, J.; Amstutz, N.; Lawson Daku, L. M.; Vauthey, E.; Hauser, A. On the Role of Ligand-Field States for the Photophysical Properties of Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282–283*, 87–99. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.07.004.

(152) Cotic, A.; Ramírez-Wierzbicki, I.; Pieslinger, G. E.; Aramburu-Trošelj, B. M.; Cadranel, A. Ligand Field States Dominate Excited State Decay in Trans-[Ru(Py)4Cl2] MLCT Chromophores. *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *518* (December 2020), 1–8.

https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120246.

(153) Malouf, G.; Ford, P. C. Photochemistry of the Ruthenium(II) Ammine Complexes, Ru(NH3)5(Py-X)2+. Variation of Systemic Parameters to Modify Photochemical Reactivities1. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (22), 7213–7221. https://doi.org/10.1021/ja00464a020.

(154) Bignozzi, C. A.; Roffia, S.; Scandola, F. Intervalence Transfer in Cyano-Bridged Bi- and Trinuclear Ruthenium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (6), 1644–1651. https://doi.org/10.1021/ja00292a030.

(155) Walker, G. C.; Barbara, P. F.; Door, S. K.; Dong, Y.; Hupp, J. T. Ultrafast Measurements on Direct Photoinduced Electron Transfer in a Mixed-Valence Complex. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5712–5715. https://doi.org/10.1021/j100168a002.

(156) Reid, P. J.; Silva, C.; Barbara, P. F.; Karki, L.; Hupp, J. T. Electronic Coherence, Vibrational Coherence, and Solvent Degrees of Freedom in the Femtosecond Spectroscopy of Mixed-Valence Metal Dimers in H2O and D2O. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (9), 2609–2616. https://doi.org/10.1021/j100009a019.

(157) Son, D. H.; Kambhampati, P.; Kee, T. W.; Barbara, P. F. Femtosecond Multicolor Pump-Probe Study of Ultrafast Electron Transfer of [(NH3)5RuIIINCRuII (CN)5]- in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (18), 4591–4597. https://doi.org/10.1021/jp014151f.

(158) Cadranel, A.; Aramburu-Trošelj, B. M.; Ramírez-Wierzbicki, I.; Scarcasale, F.; Oviedo, P. S.; Baraldo, L. M. Wave-Function Symmetry Control of Electron-Transfer Pathways within a Charge-Transfer Chromophore. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (19), 8399–8405. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02167.

(159) Zhang, Y.; Yang, W. A Challenge for Density Functionals: Self-Interaction Error Increases for Systems with a Noninteger Number of Electrons. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (7), 2604–2608. https://doi.org/10.1063/1.476859.

(160) Lundberg, M.; Siegbahn, P. E. M. Quantifying the Effects of the Self-Interaction Error in DFT: When Do the Delocalized States Appear? *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (22). https://doi.org/10.1063/1.1926277.

(161) Gutmann, V. Empirical Parameters for of Donor Solvents. *Electrochim. Acta* **1976**, *21*, 661–670.