UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Estrategias para la minimización de la disipación en conversión de energía solar

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

Lic. Agustina Ludmila Cotic

Director de Tesis: Dr. Alejandro Cadranel

Consejero/a de Estudios: Dr. Fernando Battaglini

Lugar de trabajo: Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física / Instituto de Química, Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía

Fecha de defensa: Buenos Aires, 05/09/2025

Agradecimientos

A Cadra, mi director, por su guía y acompañamiento a lo largo de este recorrido. Por darme espacio para crecer con autonomía y estar siempre disponible para discutir ideas. Gracias por la confianza.

A Luis, por permitirme dar los primeros pasos en este mundo. Por dar siempre el extra. Por inspirarme con su compromiso.

A Leo, por las discusiones científicas y la catarsis. A Fabio, por las discusiones de docencia. A Sara, por la pila y el INQUIMAE Abierto. A Pedro Aramendía, Gabriela Lagorio, Juan Pellegrino, Florencia Di Salvo y Dirk Guldi por haberme recibido en sus laboratorios.

A todos aquellos con quienes coincidimos en el labo. A Pao y luego Sofi, por tenerme paciencia y enseñarme a hacer hasta la cosa más sencilla. A Vir, por animarse a arrancar conmigo y tenerla clara siempre. A Lucho, por las elucubraciones científicas y las tardes palermitanas. A Pedro, Bruno y Fer por la ayuda infinita. A Ivi, por el llanto compartido. A Larita, Fer, Meli, Pao y Luca, por los almuerzos en el cuarto. Por Valar Moghulis. A Diego, por tener siempre un consejo a mano. A tantos becarios siempre dispuestos a ayudar.

A Andre, Karina, María, Cintia, Marian, Ale y Nati por darme una mano con los trámites, las compras, los envíos, los subsidios, los tubos de gases, y una lista interminable de cosas. A Gustavo, por las datitas. A Leo y Lucas, por re-sol-ver.

A mamá y papá, sin quienes no podría haber hecho realmente nada. A mis hermanos, por bancar siempre aunque nunca entendían. A mi tía, que me abrió mundos. A mis abuelos, por darme la vocación. A Vivi y Diana, por creer en mí. A toda mi familia, por acompañar.

A Flor, por ser mi amiga, por hacerme creer que la vida es fácil. Por darme hogar cuando las cosas estaban difíciles. A Jaz, Facu y Funes, por los viajes a festivales dudosos, el vino venenoso y los círculos en la tierra. A Fede, por incluirme en su nuevo mundo. A Gabi, por formar parte de mi mundo desde siempre. A Lore, por renovar mi fe en la amistad. A Erik y Fatim, por ser casa lejos de casa.

A la UBA, la FCEyN por garantizar una formación de excelencia y por permitirme también experimentar la docencia y la comunicación científica. Al DQIAyQF / INQUIMAE por el espacio de trabajo. Al CONICET por la beca que me dejó dedicarme full-time a experimentar. A la DAAD, por financiar mi viaje a Erlangen.

A la Argentina.

Resumen

La presente tesis doctoral propone estrategias para minimizar la disipación de energía en esquemas de conversión de energía solar a química. Inspirada en la fotosíntesis natural y motivada por la necesidad de fuentes de energía limpias y sostenibles, esta investigación se centra en el estudio de cromóforos moleculares de transferencia de carga metal-ligando (MLCT), especialmente en complejos de rutenio con ligandos polipiridínicos.

El trabajo aborda los mecanismos de decaimiento de estados excitados (ESs), en particular la conversión interna (IC), principal vía de disipación energética. Se plantea como hipótesis que es posible diseñar racionalmente cromóforos que retarden estos procesos, permitiendo la explotación química de estados excitados de alta energía (HE-ESs) antes de su decaimiento al estado fundamental o a otros ESs. Para ello, se exploran un mecanismo clave: la reconfiguración de hueco excitado (HR), estudiado mediante espectroscopía de absorción transiente de nanosegundo y femtosegundo (ns-TAS y fs-TAS, respectivamente) y soportados por cálculos DFT/TD-DFT.

A través del estudio sistemático de familias de complejos Ru^{II} con modificaciones en la esfera de coordinación, se explora cómo la rigidez estructural y la naturaleza de los ligandos modulan las barreras cinéticas para la IC. Se identificaron en particular cromóforos que, gracias a su arquitectura molecular, presentan tiempos de vida de los HE-ESs en la escala de los nanosegundos, lo cual habilita su participación en reacciones fotoquímicas bimoleculares antes de la disipación energética. Sin embargo, no todos los compuestos con velocidad de disipación ralentizada son buenos candidatos en términos de eficiencia antidisipativa, ya que en ciertos casos la cantidad de energía no disipada no resulta significativa.

Los resultados obtenidos validan la estrategia antidisipativa propuesta, abriendo una vía prometedora para el diseño de fotosensibilizadores más eficientes en aplicaciones como la fotosíntesis artificial. La tesis contribuye así con herramientas conceptuales y experimentales clave para el desarrollo de tecnologías de conversión energética sostenibles.

Palabras clave polipiridinas de rutenio – cromóforos de transferencia de carga – disipación – conversión de energía antidisipativa – conversión interna – transferencia electrónica interligando – reconfiguración de hueco excitado – fotosíntesis artificial – espectroscopía ultrarrápida

Abstract

Strategies for dissipation minimization in solar energy conversión schemes

This doctoral thesis proposes strategies to minimize energy dissipation in solar-to-chemical energy conversion schemes. Inspired by natural photosynthesis and motivated by the need for clean and sustainable energy sources, this research focuses on the study of metal-to-ligand charge transfer (MLCT) molecular chromophores, particularly in ruthenium complexes with polypyridyl ligands.

The work addresses the decay mechanisms of excited states (ESs), particularly internal conversion (IC), which is the main pathway for energy loss. It is hypothesized that rational design of chromophores can delay these processes, enabling the chemical exploitation of high-energy excited states (HE-ESs) before their decay to the ground state or to other ESs. To this end, a key mechanism is explored: hole reconfiguration (HR), studied through nanosecond and femtosecond transient absorption spectroscopy (ns-TAS and fs-TAS, respectively), and supported by DFT/TD-DFT calculations.

A systematic study of families of Ru(II) complexes with variations in their coordination sphere was carried out to assess how structural rigidity and ligand nature influence the kinetic barriers to IC. In particular, one chromophore was identified whose molecular architecture enables HE-ES lifetimes on the nanosecond timescale, allowing for participation in bimolecular photochemical reactions prior to energy dissipation. However, not all compounds exhibiting such deceleration are effective in terms of antidissipative efficiency, as in some cases the retained energy is not significant.

The results obtained validate the proposed antidissipative strategy, opening a promising pathway for the design of more efficient photosensitizers in applications such as artificial photosynthesis. This thesis thus contributes conceptual and experimental tools essential for the development of sustainable energy conversion technologies.

Keywords: ruthenium polypyridines – charge-transfer chromophores – dissipation – antidissipative energy conversion – internal conversion – interligand electron transfer – excited hole reconfiguration – artificial photosynthesis – ultrafast spectroscopy

Índice

Agradecimientos 3
Resumen 5
Abstract 7
Abreviaturas 13
Introducción 17
1. Motivación 17
1.1. La emergencia climática: el reto de reducir el uso de combustibles 17
1.2. La naturaleza como inspiración 18
2. Cromóforos moleculares MLCT: polipiridinas de Ru 19
3. Cascadas de decaimiento de estados excitados en cromóforos moleculares 21
3.1. Estrategias para aprovechar estados excitados de alta energía en esquemas de fotosíntesis artificial 22
3.2. La Regla de Kasha 24
3.3. Procesos unimoleculares involucrados en la cascada de decaimiento 25
3.3.1 Relajación vibracional 25
3.3.2. Conversión interna 25
4. Técnicas principales aplicadas a la identificación de estados excitados y a la determinación de sus tiempos de vida 36
4.1. Espectroscopía de absorción de transiente 36
4.2. Análisis de datos de espectroscopía de absorción de transiente 38
4.3. Anisotropía de absorción de transiente 39
5. Objetivos generales 41
Materiales y métodos 45
1. Caracterización estructural (RMN, DRX, IR y análisis elemental) 45
2. Voltametría cíclica 46
3. Espectroscopía estacionaria 46
4. Espectroelectroquímica 47
5. Recuento único de fotones correlacionados en el tiempo 48
6. Experimentos de espectroscopía ultrarrápida de absorción de transiente, de femtosegundo y nanosegundo 48
7. Cálculos computacionales 51
8. Análisis de datos 51
Capítulo 1: $[Ru(tpm)(bpy)(NCS)]^+$: un estudio detallado de la barrera cinética para la reconfiguración de hueco 52
1.1. Introducción 52
1.2. Sección experimental 53

1.2.1. Síntesis 53
1.3. Resultados y discusión 53
1.3.1. Caracterización estructural: Espectroscopía de infrarrojo 53
1.3.2. Electroquímica 54
1.3.3. Espectroscopía estacionaria de absorción y emisión 55
1.3.4. Cálculos DFT y TD-DFT para el estado fundamental 56
1.3.5. Aproximación a la espectroscopía de absorción de los estados excitados MLCT mediante espectroelectroquímica y cálculos DFT y TD-DFT para las especies oxidadas .. 59
1.3.6. Espectroscopía estacionaria de emisión dependiente de la temperatura 61
1.3.7. Análisis del perfil espectral según Franck-Condon (FCLSA, Franck-Condon line shape analysis) 63
1.3.8. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo y cálculos de DFT/TD-DFT para el estado excitado de menor energía 63
1.3.9. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo dependientes de la temperatura 66
1.3.10. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo 67
1.3.11. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo dependientes de la temperatura 69
1.3.12. Identificación computacional de HE-^{3}MLCT 72
1.3.13. Cálculos en la intersección cónica de mínima energía 78
1.3.12. Medidas en diferentes solventes nitrilo 79
1.3.13. Medidas en líquido iónico 80
1.3.14. Anisotropía de Absorción de Transiente 84
1.4. Conclusiones 86
1.5. Apéndice 1 88
Capítulo 2: [Ru(tpm)(B)(NCS)]$^+$: el rol de la bpy en la reconfiguración del hueco 109
2.1. Introducción 109
2.2. Sección experimental 110
2.2.1. Síntesis 110
2.3. Resultados y discusión 111
2.3.1. Estrategia sintética 111
2.3.2. Caracterización estructural: Espectroscopía de RMN, de infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal 111
2.3.3. Electroquímica 115
2.3.4. Espectroscopía estacionaria de absorción y emisión 116
2.3.5. Cálculos DFT y TD-DFT para el estado fundamental 119
2.3.6. Aproximación a la espectroscopía de absorción de los estados excitados MLCT mediante espectroelectroquímica y cálculos DFT y TD-DFT para las especies oxidadas 123
2.3.7. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo y cálculos de DFT/TD-DFT para el estado excitado de menor energía 127

2.3.8. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo 135
2.3.9. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo irradiando a diferentes longitudes de onda 141
2.3.10. Anisotropía de Absorción de Transiente 142
2.3.11. fsTAS dependientes de la temperatura 146
2.4. Conclusiones 146
2.5. Apéndice 2 148
Capítulo 3: Modulación fina de la barrera para la reconfiguración de hueco en cromóforos $[Ru(tpm)(bpy)(R\text{-}py)]^{2+}$ 188
3.1. Introducción 188
3.2. Sección experimental 189
3.2.1. Síntesis 189
3.3. Resultados y discusión 190
3.3.1. Estrategia sintética 190
3.3.2. Caracterización estructural: Espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal 190
3.3.3. Electroquímica 193
3.3.4. Espectroscopía estacionaria de absorción y emisión 194
3.3.5. Cálculos DFT y TD-DFT para el estado fundamental 197
3.3.6. Aproximación a la espectroscopía de absorción de los estados excitados MLCT mediante espectroelectroquímica y cálculos DFT y TD-DFT para las especies oxidadas 202
3.3.7. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo y cálculos de DFT/TD-DFT para el estado excitado de menor energía 205
3.3.8. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo 213
3.4. Conclusiones 218
Apéndice 219
Capítulo 4: Influencia del ligando tridentado y otros motivos estructurales en la reconfiguración de hueco 258
4.1. Introducción 258
4.2. Sección experimental 259
4.2.1. Síntesis 259
4.3. Resultados y discusión 260
4.3.1. Caracterización estructural: Espectroscopía de RMN, de infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal 260
4.3.2. Electroquímica 262
4.3.3. Espectroscopía UV-Visible y emisión estacionaria 264
4.3.4. Cálculos DFT y TD-DFT para el estado fundamental 267
4.3.5. Aproximación a la espectroscopía de absorción de los estados excitados MLCT mediante espectroelectroquímica y cálculos DFT y TD-DFT para las especies oxidadas 271

4.3.6. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo y cálculos de DFT/TD-DFT para el estado excitado de menor energía 275
4.3.7. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo 280
4.3.8. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo irradiando a diferentes longitudes de onda 286
4.3.9. Anisotropía de Absorción de Transiente 288
4.4. Conclusiones 291
Apéndice 293
Conclusiones generales y perspectivas 327
Bibliografía 330

Abreviaturas

acac: acetilacetonato

ACN: acetonitrilo

ATR: Reflectancia Total Atenuada

BC: banda de conducción

bpy: 2,2'-bipiridina

BET: transferencia electrónica inversa

(BMIM)PF_6: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio

BN: butironitrilo

BS: divisor de haces

BV: banda de valencia

CS: separación de cargas

DAMP: 2,6-bis(dimetilaminometil)piridina

deeb: 4'-dietiléster-2,2'-bipiridina

DFT: Teoría del funcional de la densidad

DMAP: N,N-dimetilaminopiridina

dmb: 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina

dMeOb: 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina

DMF: dimetilformamida

DMSO: dimetilsulfóxido

DRX: difracción por rayos X

Ea: energía de activación

EEQ: espectroelectroquímica

EF/GS: estado fundamental

EMIM(AcO): 1-etil-3-metilimidazolio

ES/EE: estado excitado

etOH: etanol

etpy: etilpiridina

f: fuerza del oscilador

FCLSA: análisis del perfil espectral según Franck-Condon

fen: 1,10-fenantrolina

fs-TAS: absorción de transiente de femtosegundo

fwmh: ancho a media altura

HE-MLCT/HE-ES: estado MLCT/ES de alta energía

HOMO: orbital molecular ocupado de mayor energía

HR: reconfiguración de hueco

IC: conversión interna

ILET: transferencia electrónica inter-ligandos

ILCT: transferencia de carga intra-ligando

IR: infrarrojo

ISC: cruce intersistema

IVCT: transferencia de carga de intervalencia

IVR: redistribución vibracional intramolecular

L: ligando

LE-MLCT/LE-ES: el estado MLCT/ES de menor energía

LL'CT: transferencia de carga ligando-ligando

Lm: 2,2':5', 3":6",2'"-cuaterpiridina

Lmm: 2,2':5',3":6",2'":5'",3'"":6"",2""-sexipiridina

Lmp: 2,2':4',3":6",2'":5'",4'"":2"",2""-sexipiridina

Lp: 2,2':4',4":2",2'"-cuaterpiridina

Lpm: 2,2':5',4":2",2'":4'",3'"":6"",2""-sexipiridina

LMCT (PI-LMCT): transferencia de carga ligando metal (fotoinducida)

LUMO: orbital molecular desocupado de menor energía

MC: centrado en el metal

MECI: intersección cónica de mínima energía

MeOpy: 4-metoxipiridina

MLCT: transferencia de carga metal-ligando

nane: 1,4,7-trimetil-1,4.7-triazaciclononano

NIR: infrarrojo cercano

ns-TAS: absorción de transiente de nanosegundo

NOPA: amplificador óptico paramétrico no-colineal

OTTLE celda electroquímica de capa delgada ópticamente transparente

PBI: producto bruto interno

PES: superficie de energía potencial

PIA: absorción fotoinducida

PI-IVCT: transferencia de carga de intervalencia fotoinducida

PN: propionitrilo

ppy: 4-fenilpiridina

py: piridina

RMN: resonancia magnética nuclear

SOMO: orbital molecular ocupado por un solo electrón

SVD: descomposición en valores singulares

T: temperatura

$TBAPF_6$: fexafluorofosfato de tetrabutilamonio

tbupy: 4-tertbutilpiridina

TCSPC: recuento de fotones únicos correlacionados en el tiempo

TD-DFT: Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo

TDM: momento dipolar de transicion electrónica

tpm: tris(1-pirazolil)metano

tpy: 2,2';6',2"-terpiridina

TTA: tritolilamina

VET: transferencia de energía vibracional

VR/VC: relajación vibracional

Introducción

1. Motivación

1.1. La emergencia climática: el reto de reducir el uso de combustibles

La emergencia climática representa uno de los mayores desafíos de nuestro tiempo, impulsada principalmente por actividades humanas como la quema de combustibles fósiles, la deforestación y la sobreexplotación de recursos.[1] Estos procesos han acelerado el calentamiento global, provocando derretimiento de glaciares, el aumento del nivel del mar y eventos climáticos extremos como sequías, inundaciones y olas de calor.

El consumo de combustibles fósiles (carbón, gas y petróleo), la principal fuente de energía primaria (Figura 1), produce emisiones de gases de efecto invernadero, como dióxido de carbono y metano. Estos gases intensifican de efecto invernadero, cubren el planeta y atrapan el calor proveniente del sol.

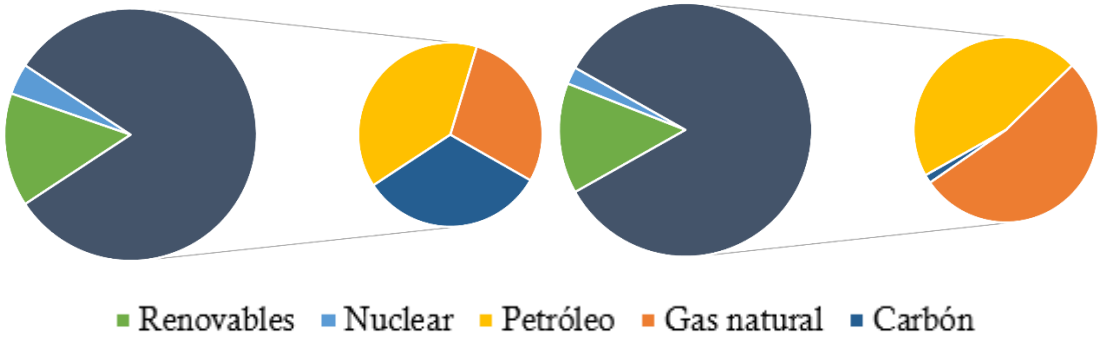


Figura 1. Matriz energética en 2023 en el mundo (izquierda) y en Argentina (derecha).[2]

Reducir el uso de combustibles representa un desafío, especialmente para los países de bajos recursos. En ellos, el aumento del PBI depende en gran medida de fuentes de energía baratas, a menudo basadas en combustibles fósiles. A medida que las economías crecen, también lo hace la demanda de energía, ya que esta es esencial (Figura 2) para impulsar sectores clave como la industria y los servicios. Por lo tanto, reducir el consumo energético podría limitar el crecimiento económico, perpetuando el círculo de pobreza y dependencia de recursos contaminantes. Reemplazar entonces los combustibles fósiles por combustibles solares es una buena alternativa para aliviar los efectos del cambio climático, pero requiere mejoras en las eficiencias de conversión solar a química en esquemas fotosintéticos artificiales.[3]

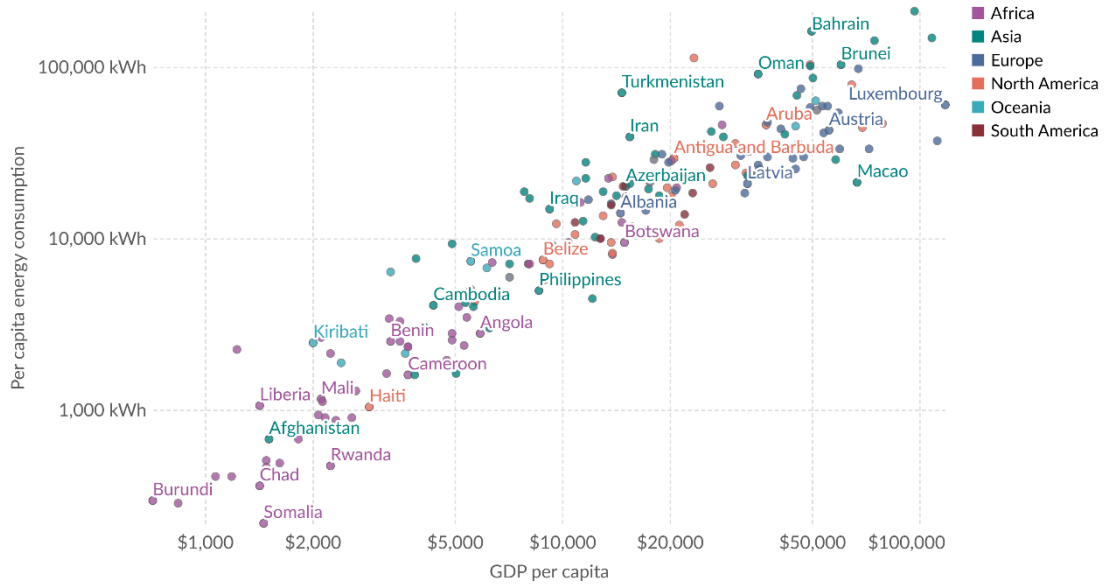


Figura 2. Consumo energético per cápita y el PBI per cápita en 2022. En la fuente se muestran estudios hasta 1990 y la correlación se mantiene.[4]

1.2. La naturaleza como inspiración

En organismos fotosintéticos, la luz solar se utiliza para realizar reacciones de largo alcance o bimoleculares que culminan en la producción de moléculas de alta energía, utilizadas luego por los organismos como combustible para sostener su metabolismo. Sin embargo, hasta el 30% de la energía de excitación absorbida se pierde en forma de disipación de calor.[5] Esto significa que la eficiencia de la fotosíntesis en términos de conversión de energía solar a combustibles es relativamente baja,[6,7] aunque estas pérdidas de energía son parcialmente funcionales dado que protegen a las estructuras moleculares o supramoleculares del exceso de luz.[8]

Una estrategia recurrente a la hora de diseñar esquemas artificiales de conversión de energía solar es imitar la fotosíntesis natural. Para optimizar la eficiencia de conversión, en esta tesis se sugiere como estrategia principal la mitigación de las pérdidas de energía. Por lo tanto, resulta fundamental reconocer y controlar los procesos disipativos a nivel molecular.

El control de la disipación de energía en forma de calor en sistemas extendidos, como nanoestructuras metálicas, perovskitas o polímeros orgánicos, es un tema muy estudiado en la actualidad. Allí, la fotoexcitación con una energía mayor que la del "bandgap", E_g, genera pares electrón-hueco con un exceso de energía cinética, llamados portadores calientes o "hot carriers" (Figura 3). En estos sistemas, se logró favorecer la extracción energética[9–11] por sobre la relajación de los "hot carriers",[12,13] alcanzando, por ejemplo, actividades catalíticas superiores. En este contexto, el objetivo general de esta tesis podría expresarse como el traslado de esta estrategia hacia el campo de la fotoquímica molecular.

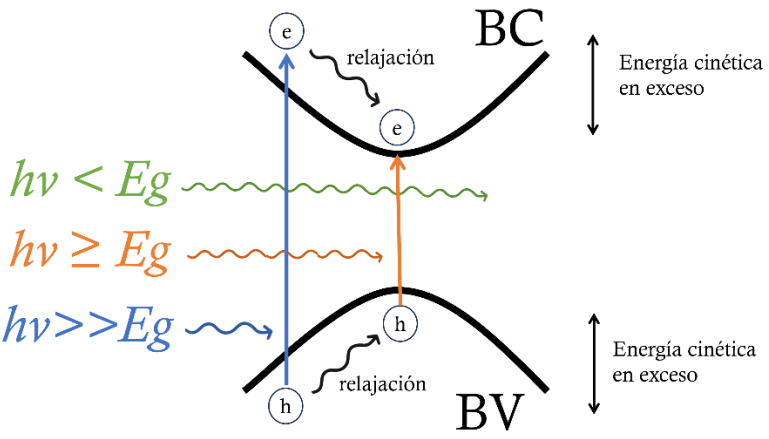


Figura 3. Diagrama de bandas para un sistema extendido genérico ($h\nu >> E_g$, acoplado con relajación de "hot carrier" y dinámicas de enfriamiento). BC es banda de conducción, BV es banda de valencia, e es electrón y h es hueco. Figura modificada de Wang et al.[14]

2. Cromóforos moleculares MLCT: polipiridinas de Ru

En el contexto de reconocer y controlar los procesos disipativos, es necesario reconocer los estados excitados (ESs) involucrados en la cascada de decaimiento. En compuestos de coordinación son particularmente relevantes los estados de transferencia de carga metal-ligando (MLCT), con el hueco excitado en un orbital metálico y el electrón excitado en alguno de los ligandos involucrados. En el caso del compuesto modelo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**Rub₃**), se discutió respecto de si el electrón excitado se encuentra localizado en una de las bpy o bien delocalizada entre las tres.[15,16] Los experimentos de EPR dependientes de la temperatura[17], la resonancia Raman resuelta en el tiempo[18] y los cambios en los espectros de absorción en función del solvente[19] muestran que el estado (o los estados emisores) son consistentes con un ES localizado, es decir $[Ru^{III}(bpy)_2(bpy^{\bullet -})]^{2+}$. No obstante, el comportamiento del tiempo de vida por debajo de los 77 K implica la participación de tres ESs MLCT ($\tau \sim 1$ μs), de carácter mayormente triplete.[20] También participa un cuarto MLCT, de carácter mayormente singulete, que se encuentra a 400-1000 cm^{-1} por encima del ensamble localizado, el mismo se puede apreciar en experimentos cinéticos y de polarización.[21–24] Estos cuatro "sub-estados" se originan en la mezcla de tres sub-estados triplete y uno singlete, todos correspondiendo a la misma configuración electrónica espacial. A temperatura ambiente, los cuatro ESs se encuentran térmicamente equilibrados y en la práctica se comportan como un único estado. Este estado es el LE-^{3}MLCT, es decir, el estado MLCT de menor energía. En experimentos de emisión realizados a temperaturas mayores, se observa un ES adicional que no emite, unos 3560 cm^{-1} por encima de los MLCT. Dado que su población genera fotosustitución, se asigna como un estado ^{3}MC , un ES con hueco y electrón excitado en orbitales metálicos t_{2g} y e_g, respectivamente.[20,25] Estas observaciones se esquematizan en la parte derecha del diagrama de Jablonski en la Figura 4.

En trabajos reportados se realizaron experimentos de espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo (fs-TAS), y se detectaron otros procesos involucrados en la cascada de decaimiento. McCusker et al[26] propone que durante los primeros 200 fs que siguen a la absorción de luz, hay cambios en los espectros diferenciales asignados por los autores a procesos como cruce intersistemas (ISC, *vide infra*), dinámica de solvente y posiblemente algo de relajación vibracional (VR). Damrauer et al[27] también presenta evidencia de cambios espectrales a tiempos cortos, cuya evolución termina en alrededor de 300 fs.

En **Rub3**, y en sistemas {Ru(bpy)}, {Ru(bpy)$_2$} y {Ru(tpy)(bpy)}, según cálculos teóricos las absorciones dominantes se corresponden más bien con HOMO–1→LUMO u HOMO-2→LUMO.[28] Sin embargo, el LE-MLCT, que presenta el hueco excitado en el HOMO y el electrón excitado en el LUMO, gobierna el comportamiento de los ESs. Esto implica que en la cascada de decaimiento debe haber necesariamente una conversión interna (IC) con el hueco reconfigurándose desde HOMO–1/HOMO–2 hacia HOMO. Dado que dicho proceso conserva la multiplicidad de spin, se espera que ocurra en una escala de tiempo más rápida que el decaimiento al fundamental. Esto implica que para **Rub3**, la IC desde el HE-MLCT, el estado MLCT de mayor energía, ocurre en la escala de los cientos de fs, por lo que la IC se trata de un proceso sin barrera de activación. El modelo de Jablonski adecuado entonces para describir a este sistema es el de la Figura 4.

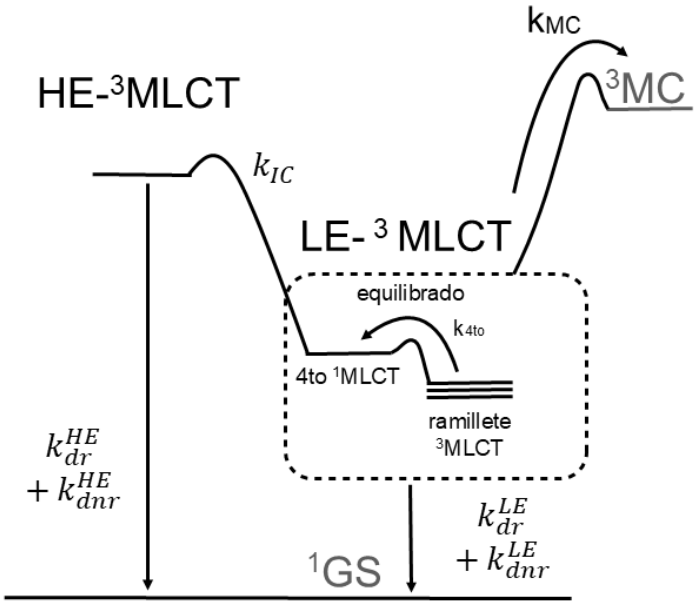


Figura 4. Modelo de Jablonski de **Rub3**, donde LE-^{3}MLCT es el ES de menor energía, HE-^{3}MLCT, el ES de mayor energía, ^{3}MC es el ES centrado en el metal y ^{1}GS es el EF. k_{MC} y k_{4to} representan la población del ^{3}MC y del "4to estado", respectivamente, mientras que k_{IC}, $k_{dr,HE}$ y $k_{dnr,HE}$ se asocian a la conversión interna y los decaimientos radiativo y no radiativo desde el HE, respectivamente.

3. Cascadas de decaimiento de estados excitados en cromóforos moleculares

En cromóforos moleculares de capa cerrada, luego de la irradiación se pueblan ESs singulete. En el caso de polipiridinas de rutenio, estos sufren cruce intersistema (ISC) hacia estados excitados triplete en tiempos del orden de fs.[29,30] A medida que transcurre el tiempo, la población de estos ESs evoluciona, experimentando los procesos unimoleculares ilustrados en el diagrama de Jablonski de la Figura 4. En particular, se ejemplifica para un compuesto que puebla dos ESs de transferencia de carga metal-ligando con configuraciones electrónicas diferentes. Si participan dos ESs, el LE-MLCT y el HE-MLCT (Figura 5), la absorción de luz blanca puebla los estados vibracionalmente excitados o "calientes" hot-LE-^{1}MLCT y hot-HE-^{1}MLCT (Proceso 1). Estos estados sufren ISC poblando los estados hot-LE-^{3}MLCT y hot-HE-^{3}MLCT, respectivamente (Proceso 2). En una escala de tiempo similar, tanto los estados singulete como triplete participan, mientras están vibracionalmente excitados, de ICs "calientes" (Procesos 3 y 4, respectivamente). Luego, ocurre la VR (Proceso 5) a estados vibracionalmente relajados o "fríos", HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT. Los estados relajados también sufren IC , la cual se convierte en un proceso activado (Proceso 6). Por último, ocurre el decaimiento radiativo o no radiativo al estado fundamental o EF (Proceso 7) que, estrictamente, podría ocurrir desde cualquier ES. En este esquema, la IC hacia estados de menor energía es uno de los principales procesos disipativos.

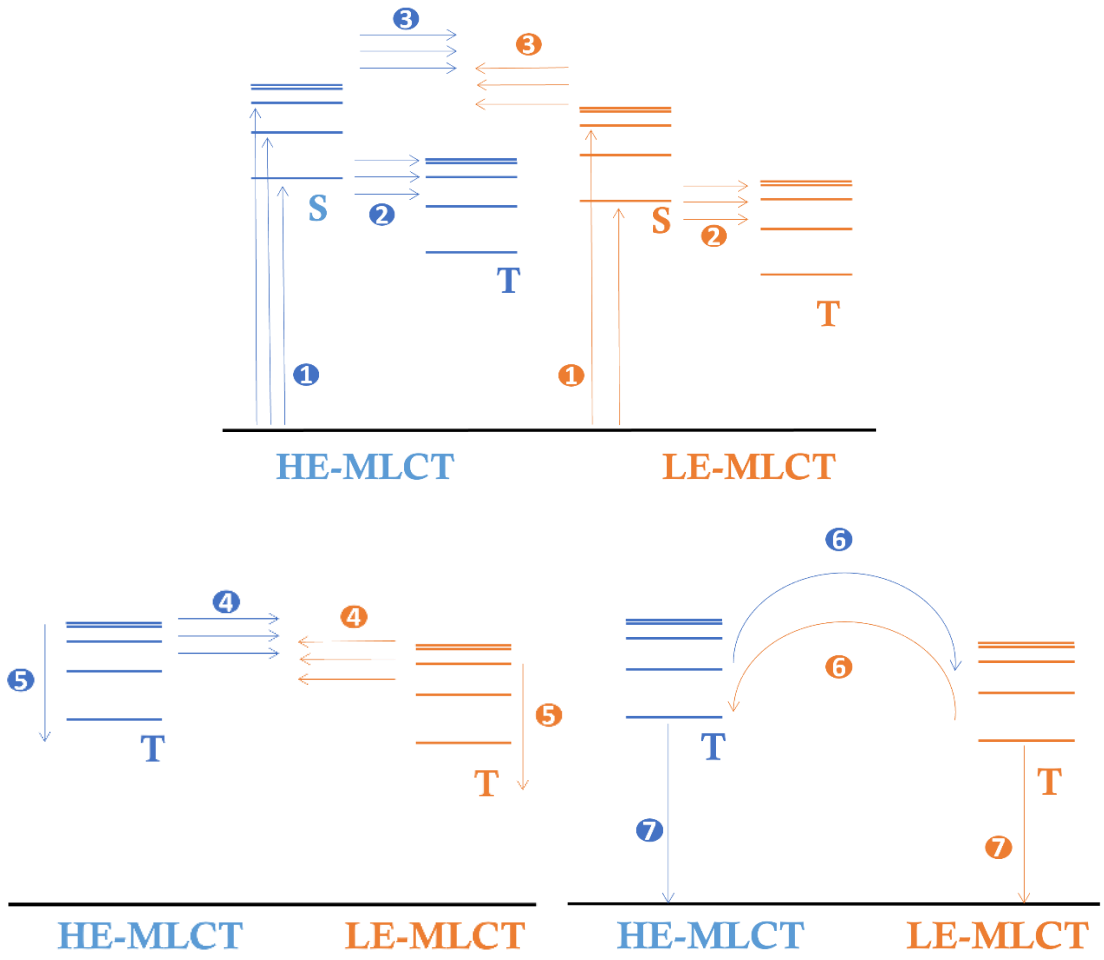


Figura 5. Secuencia de procesos involucrados en la cascada de decaimiento de ESs. 1: absorción de luz blanca 2: ISC a hot-LE-^{3}MLCT y hot-HE-^{3}MLCT. 3 y 4: ICs "calientes". 5: VR a estados vibracionalmente relajados o "fríos", HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT. 6: IC entre estados relajados. 7: Decaimiento radiativo o no radiativo al EF.

Los cromóforos de este tipo sufren IC con constantes de velocidad dependientes del tiempo.[31] Las poblaciones "calientes" atraviesan una IC ultrarrápida y, en la práctica, sin barrera cinética, debido a que parten de estados vibracionalmente excitados, visitando un gran número de geometrías moleculares, lo que les proporciona un mayor número de vías para efectuar la IC.[32] Por otro lado, las poblaciones "frías" experimentan IC más lenta y activada, pues deben atravesar barreras de IC. Estas barreras, si fueran lo suficientemente altas, podrían retener la población de HE-^{3}MLCT antes de que reaccione o decaiga radiativa- o no radiativamente al EF. Esta es la estrategia principal de esta tesis: prevenir la IC disipativa mediante barreras altas.

3.1. Estrategias para aprovechar estados excitados de alta energía en esquemas de fotosíntesis artificial

Se pretende diseñar una estrategia que bloquee los procesos disipativos, en particular la IC. Es decir, que permita tomar la energía de los estados excitados de alta

energía (HE-ESs) para fotosíntesis artificial. Las reacciones involucradas en la fotosíntesis artificial, como la transferencia de energía o de electrones, son generalmente bimoleculares y están normalmente limitadas por difusión, que en solventes líquidos ocurren en la escala de los nanosegundos. Esto es problemático porque la disipación ocurre usualmente en escalas de tiempo de algunos picosegundos, dejando sólo especies excitadas de baja energía para producir subsecuentes reacciones. Como referencia, un tiempo de vida τ de un ES de 1 ns es suficiente para permitir la participación en reacciones bimoleculares o de largo alcance en presencia de altas concentraciones de co-reactivo.[33–36] Naturalmente, a medida que el tiempo de vida del ES aumenta, aumenta también la eficiencia de la reactividad bimolecular, de manera que se apunta a alcanzar tiempos de vida para HE-ESs lo más largos posibles.

La Figura 6 ilustra esquemáticamente esta estrategia. Desde el punto de vista de la absorción de luz por parte del cromóforo, si este presenta múltiples estados MLCT accesibles a diferentes energías se logra una cobertura espectral amplia. (Figura 6a) Esto es deseable considerando el espectro de emisión del sol.[37] En cuanto a la IC "caliente", que ocurre rápido y temprano en la cascada de decaimiento, la misma resulta en la población de todos los estados "calientes", desde el hot-LE-^{3}MLCT a los múltiples hot-HE-^{3}MLCT. La IC hot-LE-^{3}MLCT→hot-HE-^{3}MLCT es beneficiosa para evitar la disipación dado que contribuiría a poblar HE-^{3}MLCT. En contraste, el proceso inverso es perjudicial. El éxito de este concepto requiere un control fino de las poblaciones calientes, aunque no se dispone de información sobre cómo alcanzar dicho control. Es por ello que el foco de la estrategia está puesto en la IC "fría", que está apoyada en una barrera alta para la IC. Esto permitiría aprovechar la energía "extra" coincidente con la diferencia de energía entre los estados relajados HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT (Figura 6b). Notablemente, este concepto está en pugna con la regla de Kasha (ver Sección 3.2), que establece, en alguna de sus acepciones, que todos los procesos que conducen al estado excitado de menor energía, para una determinada multiplicidad de spin, son mucho más rápidos que la reactividad bimolecular (*vide infra*). A estas consideraciones se agrega el requerimiento general de evitar el decaimiento directo al EF desde cualquier ES involucrado en la cascada de decaimiento.

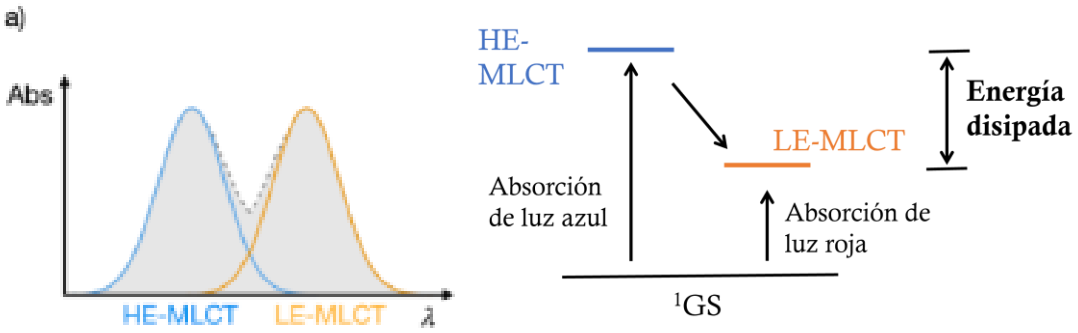


Figura 6. a) Cubrimiento espectral ancho proveniente de las contribuciones de estados HE-MLCT y LE-MLCT. b) Energía disipada por IC entre los ESs luego de absorción de luz.

3.2. La Regla de Kasha

La regla de Kasha,[38] que en su versión original afirma que "En una dada multiplicidad, la emisión radiativa sucede desde el estado excitado de menor energía con esa multiplicidad", representa el escenario en el cual la emisión observada se origina en el ES de menor energía, LE-ES. En este contexto, todos los procesos que anteceden a la emisión son muy rápidos y por lo tanto únicamente el LE-ES estaría disponible para la reactividad bimolecular involucrada en la conversión de energía solar. Las cascadas de decaimiento que anteceden la reactividad bimolecular o de largo alcance provocan pérdidas de energía, cuyo origen fisicoquímico es la transferencia de energía vibracional (VET) al solvente. A los cromóforos que se comportan de esta manera los llamaremos "de Kasha" o "disipativos". Aquellos compuestos que no cumplan la regla se denominan "anti-Kasha" o "anti-disipativos".[39,40] (Figura 7) Un ejemplo clásico de comportamiento anti-Kasha es el azuleno que emite desde S_2 en lugar de hacerlo desde S_1.[41,42] También son excepciones aquellos compuestos que presentan "emisión dual", que se manifiesta como dos bandas resueltas en los espectros de emisión estacionaria, o bien como decaimientos biexponenciales en medidas de espectroscopía de emisión resuelta en el tiempo.[43–47]

Tomar los HE-ESs para hacer química, como se propuso anteriormente, requiere un escenario alternativo, donde uno o más procesos específicos de la cascada de decaimiento son lentos en comparación con la reactividad bimolecular. La clave es extraer la energía de los HE-ESs, en la forma de transferencia de energía o electrónica hacia aceptores adecuados, antes de que ocurran los procesos disipativos. En esta tesis, a los compuestos cuyos HE-ES presentan un τ largo también los llamamos "anti-Kasha" o "anti-disipativos", aun cuando no presenten emisión desde HE-ES. A tal efecto, se aplica una formulación alternativa[48] para la regla de Kasha, dado que realizar fotoquímica u observar decaimiento no radiativo desde un estado HE-ES no rompe la regla de Kasha original, siempre y cuando no se observe decaimiento radiativo desde dicho HE-ES.[48] En particular, se usa la definición de la regla de Kasha según Turro, "Para la mayoría de las reacciones fotoquímicas sólo se consideran al estado excitado singulete (S_1) o triplete (T_1) de menor energía como candidatos para la iniciación de la reacción".[49]

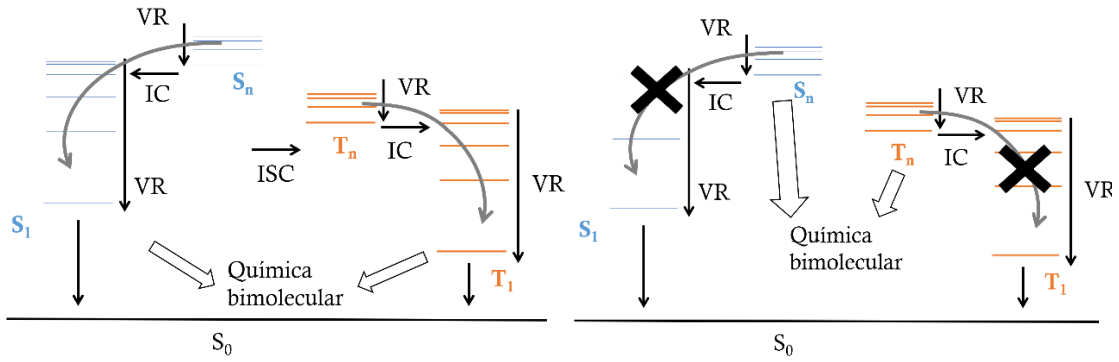


Figura 7. Izquierda: Sistemas disipativos, donde la química bimolecular ocurre desde los LE-ESs. Derecha: Sistemas anti-disipativos con disipación basada en IC retardada, la química puede ocurrir desde los HE-ESs.

3.3. Procesos unimoleculares involucrados en la cascada de decaimiento

3.3.1 Relajación vibracional

La relajación vibracional (VR) incluye, por un lado, redistribución vibracional intramolecular (IVR) de la energía entre diferentes modos vibracionales de un estado electrónico específico, y por el otro lado, VET al solvente, que es la principal vía de disipación del calor. Estrictamente hablando, IVR,[50] IC[51] e ISC[52] se definen isoenergéticas, pero sus productos están usualmente vibracionalmente excitados y por lo tanto son propensos a VET exergónico.

3.3.2. Conversión interna

La IC es un cambio en la configuración electrónica que conserva la multiplicidad de spin. Para diseñar barreras de IC altas, es fundamental describir el origen físico de la IC desde estados MLCT (Figura 8). Para este análisis, es conveniente considerar dos escenarios: por un lado, cambios en la configuración electrónica del electrón excitado con una configuración fija del hueco excitado, y por otro lado, cambios en la configuración electrónica del hueco excitado con una configuración fija del electrón excitado.

La reconfiguración del electrón excitado puede ocurrir por transferencia electrónica inter-ligandos L→L' (ILET) generando un estado ML'CT, o vía transferencia electrónica a otro orbital del ion metálico L→M (BET) resultando en un ES centrado en el metal (MC). La reconfiguración de hueco excitado puede darse entre orbitales metálicos, en un proceso llamado reconfiguración de hueco (HR) creando un estado MLCT diferente al original, o bien podría ocurrir una transferencia de carga ligando-metal involucrando el mismo ligando del electrón excitado (LMCT) o uno distinto (L'MCT), que resulta en estados LC o L'LCT, respectivamente.

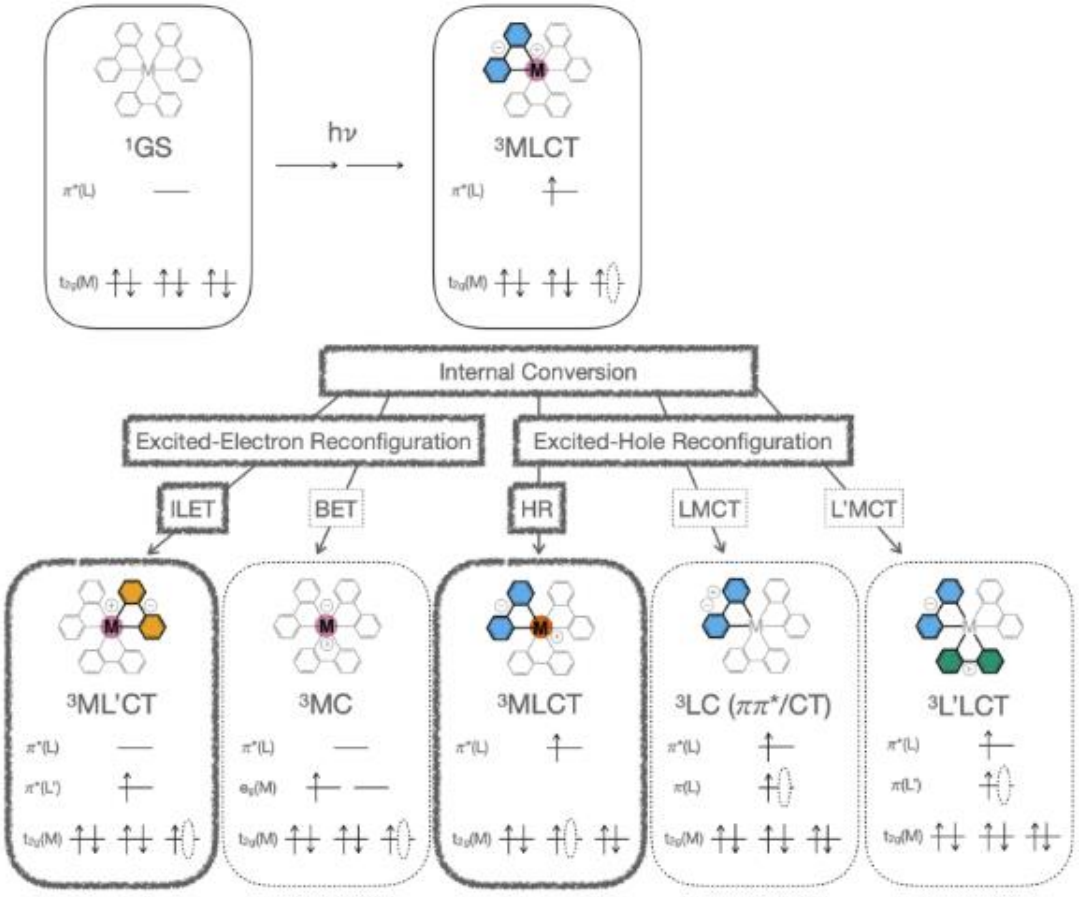


Figura 8. Clasificación esquemática de procesos IC disipativos basados en reconfiguración de electrón excitado y de hueco excitado. Las configuraciones electrónicas involucran iones metálicos d^6 y suponen simetría octaédrica ideal. Se resaltan los IC más relevantes en el contexto de esta tesis. Figura tomada de Cotic et al.[53]

Entre los diferentes tipos de IC que se pueden dar, haremos foco en ILET y HR porque son los procesos estudiados en la presente tesis. Ambos procesos involucran interconversión entre estados excitados MLCT que se podrían poblar directamente por absorción de luz, y son candidatos ideales para la estrategia detallada anteriormente.

Las constantes de velocidad de IC se expresan según la Ecuación 1

$$k_{IC}\alpha\left|\langle\psi_f|J|\psi_i\rangle\right|^2 \Sigma_m\left|\langle\chi_{f0}|\chi_{im}\rangle\right|^2 \quad (1)$$

Donde ψ_i y ψ_f son las funciones de onda electrónicas del estado inicial y final, respectivamente, J es el operador de energía cinética nuclear que describe el acoplamiento entre estas funciones de onda, χ_{f0} y χ_{im} son factores de Franck-Condon incluyendo las funciones de onda nucleares del nivel vibracional cero del estado final y m-ésimo subnivel del estado inicial. Esto implica que una IC lenta se puede lograr si el factor electrónico es pequeño, por ejemplo cuando el solapamiento entre funciones de onda electrónicas es pobre, o si el factor de Franck-Condon es pequeño, por ejemplo si las superficies de energía potencial PES están anidadas o son muy diferentes en energía.[54]

Las IC se pueden estudiar por espectroscopía de absorción/emisión dependientes del tiempo incluyendo experimentos dependientes de la temperatura. También es posible observarlas directamente en la forma de aumentos o decrecimientos de señales específicas asociadas a los diferentes estados excitados involucrados.

3.3.2.1. Transferencia de electrones inter-ligando

Entre los compuestos que sufren ILET se encuentra el **Rub3** y sus derivados. Los tiempos de vida τ de ILET pueden determinarse por absorción resuelta en el tiempo y espectroscopía de anisotropía, entre otros métodos.

En trabajos anteriores,[31,55–61] se reportó que los τ de ILET de Rub3 y derivados a temperatura ambiente varían desde los cientos de fs hasta 1.5 ns, dependiendo del compuesto, el método y el solvente utilizado. Estos tiempos son más rápidos o comparables con los de reactividad bimolecular o de largo alcance y se sustancian en barreras cinéticas relativamente pequeñas para la ILET.

La observación directa de la ILET en complejos heterolépticos fue posible usando TAS para seguir las señales específicas de los aniones radicales centrados en los diferentes ligandos involucrados. Estas marcas espectroscópicas se pueden conocer por espectroelectroquímica reductiva en la muestra y en compuestos modelo, entre otras técnicas. Por ejemplo, el estado ^{3}MLCT(bpy) involucra bpy$^{\bullet-}$ que muestra una señal característica en 340–380 nm.[62–71]

En complejos homolépticos, la ILET ocurre sin cambios de energía libre y por lo tanto hacerla más lenta no produce una mejora en el aprovechamiento de energía. En complejos heterolépticos, en cambio, la ILET puede llevar a pérdidas de energía que se pueden estimar como la diferencia entre potenciales de reducción de los dos ligandos involucrados en la ILET. En términos de la estrategia anteriormente presentada, los sistemas heterolépticos son candidatos naturales para explorar y diseñar comportamiento anti-disipativo, dado que una buena elección de ligandos diferentes podría brindar un espectro de absorción ancho proviniendo de distintos estados MLCT.

Debe tenerse en cuenta que cuando se observa la ILET, es posible que esté acompañada por una HR, dado que el electrón excitado localizado en ligandos diferentes podría estabilizar preferentemente el hueco excitado en diferentes orbitales de similar energía entre aquellos disponibles en el ion metálico. Sin embargo, las señales características para HR son generalmente más sutiles, y, en caso de estar presentes, se enmascaran probablemente bajo los marcadores de ILET.

A continuación se presenta un ejemplo exitoso de la aplicación de la estrategia anti-disipativa basada en procesos ILET. Si bien estos experimentos se realizaron durante y en el marco de esta tesis, se presentan sólo de manera sucinta por razones de espacio.

3.3.2.2. Un caso de estudio de ILET: el primer caso de aprovechamiento de energía desde un HE-ES

Se estudiaron los dímeros de rutenio **D_p** y **D_m**[72] (Figura 9), que es un análogo de **Rub3** que presenta el ligando puente L_p (2,2':4',4":2",2"'-cuaterpiridina) y L_m (2,2':5', 3":6",2"'-cuaterpiridina), donde los fragmentos bpy están conectados por las posiciones 4 (para) o 5 (meta), respectivamente. La síntesis, la caracterización electroquímica y fotofísica, los experimentos de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo y dependiente de la temperatura y los cálculos DFT/TD-DFT para los estados singulete y triplete de menor energía había sido realizada previamente por nuestros colaboradores del grupo del Prof. Troian-Gautier en la Universidad UCLouvain en Bélgica.[73]

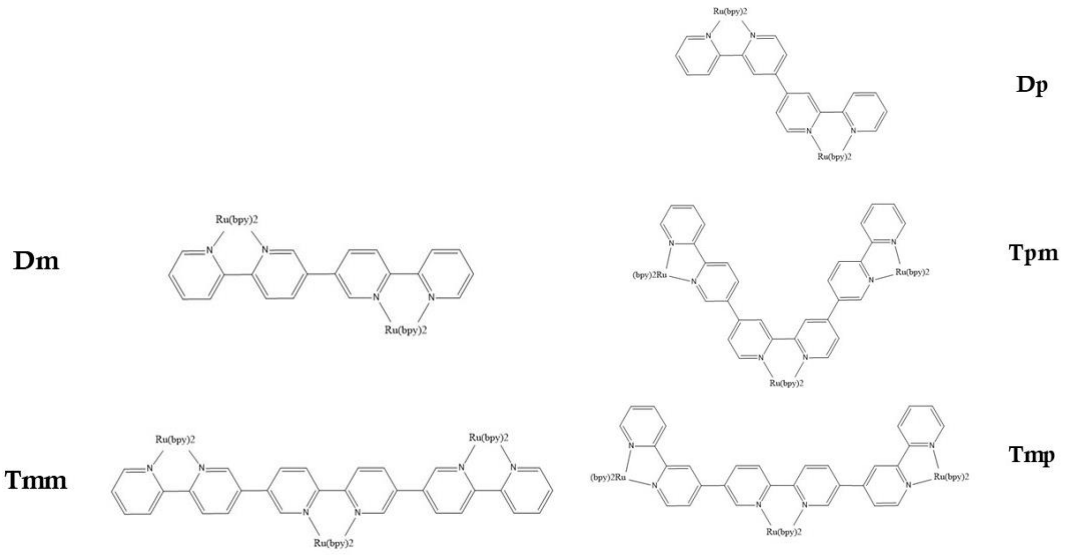


Figura 9. Arriba: Estructuras de fotosensibilizadores polinucleares de Ru^{II}.

Se realizaron experimentos de nsTAS en acetonitrilo irradiando a 21700 cm^{-1} (460 nm) y detectando en las zonas visibles y NIR del espectro. En primer lugar, se obtuvo un decaimiento monoexponencial cuyo τ, asignado al ES emisor $^3MLCT(L_p)$, es de 2.21 μs, que coincidía con el previamente obtenido por fotoluminiscencia dependiente del tiempo en acetonitrilo saturado con argón, de 2.3 μs.[74] Se midió también fsTAS bajo las mismas condiciones de excitación y detección. Al realizar un análisis global de los datos, se agrega al τ de $^3MLCT(L_p)$ un segundo proceso, de 3 ps. Los espectros diferenciales muestran cambios espectrales menores, lo que implica, junto con el valor de τ, que el proceso se trata en realidad de VR. Esto implica que las IC ocurren en la escala de tiempo sub-picosegundo y que el acoplamiento electrónico entre los ESs es fuerte, lo que favorece una IC eficiente sin barreras cinéticas significativas. **D_p** entonces se comporta como un cromóforo típico de Kasha[75], al igual que **Rub3**.

El comportamiento de **D_m** es distinto.[76] Se realizaron experimentos de nsTAS en acetonitrilo irradiando a 21700 cm^{-1} (460 nm). En este caso, al realizar en análisis global, se obtuvieron dos τ. Los mismos, de 16 y 515 ns, están asociados a espectros diferenciales

con marcadas diferencias entre sí, lo que implica que ambos ESs presentan configuraciones electrónicas diferentes (Figura 10). El ES más longevo se asocia al estado emisor ^{3}MLCT(L$_m$), dada la coincidencia con el τ obtenido anteriormente por fotoluminiscencia dependiente del tiempo en acetonitrilo, de 580 ns.[74] El espectro diferencial muestra también señales espectrales coincidentes con las obtenidas en la espectroelectroquímica. Por otro lado, el ES cuyo τ es de 16 ns es inequívocamente ^{3}MLCT(bpy) dada su similitud con el de **Rub$_3$** .

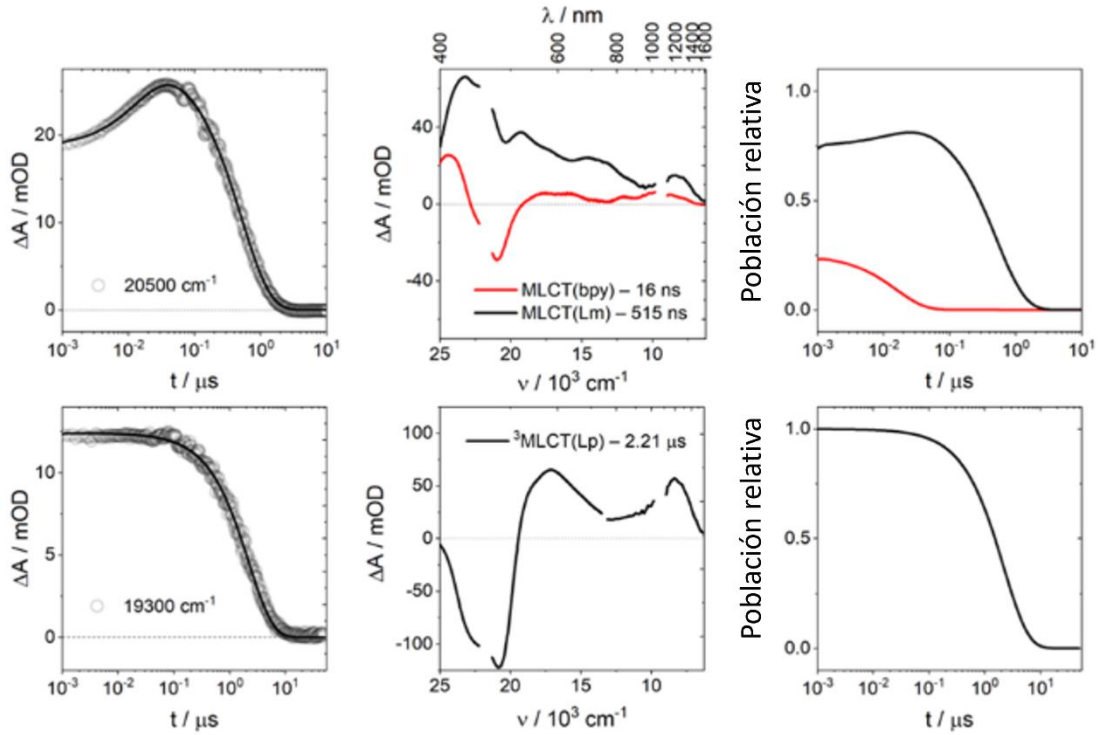


Figura 10. nsTAS excitando a 21379 cm^{-1} (460 nm) sobre **Dm** (arriba) y **Dp** (abajo) en acetonitrilo purgado con Ar a temperatura ambiente. Trazas cinéticas a 20500 cm^{-1} (arriba, izquierda) y 19300 cm^{-1} (abajo, izquierda), Espectros diferenciales de ^{3}MLCT(bpy) (espectro rojo) y ^{3}MLCT(L$_m$) (espectro negro) (arriba, centro), y ^{3}MLCT(L$_p$) (abajo, centro), y evolución temporal de las poblaciones de los ESs ^{3}MLCT(bpy) (curva roja) y ^{3}MLCT(L$_m$) (curva negra) (arriba, derecha), y ^{3}MLCT(L$_p$) (abajo, derecha).

La IC en este caso se trata entonces de una ILET activada. Se realizaron experimentos dependientes de la temperatura en butironitrilo y se ajustaron mediante una forma modificada de la Ecuación de Arrhenius (Figura 11 y Ecuación 2), donde k_{dr} es la constante de decaimiento radiativo, k_{dnr} es la constante de decaimiento no radiativo, A_1 es el factor pre-exponencial y Ea es la energía de activación. Se determinó que la barrera cinética es de 2060 cm^{-1}, significativamente mayor a la de **Rub$_3$**, que es de alrededor de 700 cm^{-1} en las mismas condiciones. [17,77] **D$_m$** es entonces un cromóforo anti-disipativo que se podría aprovechar para realizar química bimolecular, ganando los 140 meV o 1129 cm^{-1} que separan a ^{3}MLCT(bpy) de ^{3}MLCT(L$_m$), estimados por diferencia entre los potenciales de reducción de bpy$^{\bullet-}$ y de L$_m^{\bullet-}$.

$$\frac{1}{\tau(T)} = k_{dr} + k_{dnr} + A_1 e^{-Ea/RT} \quad (2)$$

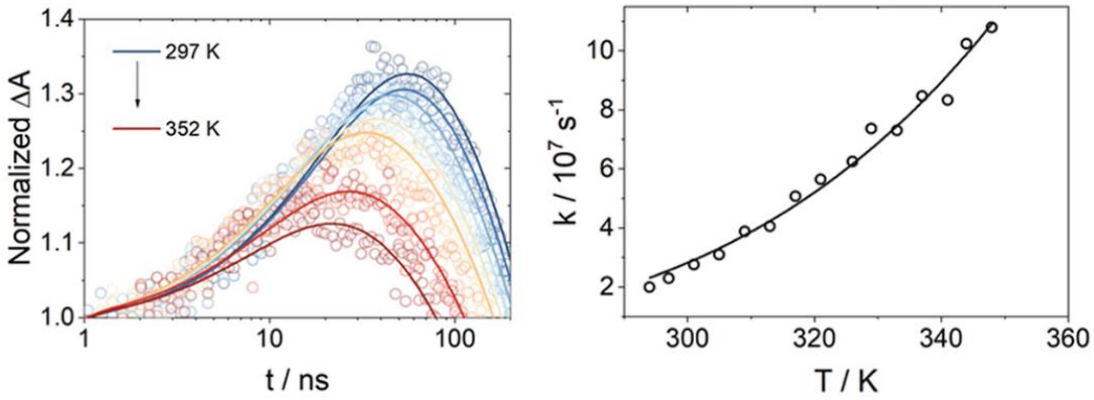


Figura 11. Izquierda: Trazas cinéticas experimentales (círculos) y mejores ajustes (líneas) a 20500 cm^{-1} (488 nm) para **D_m** en butironitrilo a diferentes temperaturas. Los ajustes se realizaron mediante target analysis. Se elige esta traza porque en ella se observa un aumento de la señal en los primeros 30 ns, que luego decae a cero por recuperación del estado fundamental. Derecha: Constantes de decaimiento (círculos) y mejores ajustes (líneas) de los estados ^{3}MLCT(bpy) derivados de la nsTAS de **D_m**. Estos ajustes se realizaron mediante la Ecuación 2. Figura tomada de Cotic et al.[76]

Como una prueba de concepto, se exploró una transferencia electrónica bimolecular utilizando tritolilamina (TTA) como donor de electrones y **D_m** como aceptor de electrones. Se encontró que la transferencia electrónica ocurre desde los dos estados ^{3}MLCT, el ^{3}MLCT(L_m) y el ^{3}MLCT(bpy), de manera independiente. Dicho proceso se representa en las Ecuaciones 3 y 4, como así también en la Figura 12.

$$Ru^{III-\delta}(bpy)_2(L_m^{\bullet-})Ru^{II+\delta}(bpy)_2 + TTA \rightarrow Ru^{II}(bpy)_2(L_m^{\bullet-})Ru^{II}(bpy)_2 + TTA^{\bullet+} \quad (3)$$

$$Ru^{III}(bpy)(bpy^{\bullet-})(L_m)Ru^{II}(bpy)_2 + TTA \rightarrow Ru^{II}(bpy)(bpy^{\bullet-})(L_m)Ru^{II}(bpy)_2 + TTA^{\bullet+} \quad (4)$$

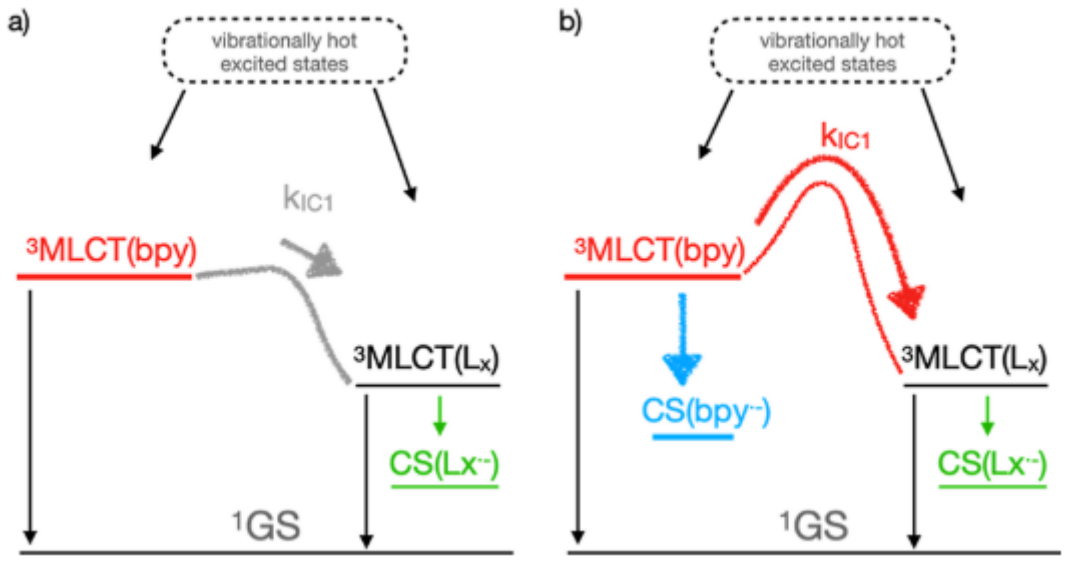


Figura 12. Diagramas de Jablonski mostrando la cascada de decaimiento de ESs de (a) **D_p**, **T_{mp}** y **T_{pm}**, que incluyen una IC rápida (flechas gris) y transferencia electrónica en la presencia de un donor electrónico (flecha verde), generando un producto de separación de cargas $CS(L_x^{\bullet-})$, donde L_x es L_m o L_{mp} o L_{pm}. Para (b) **D_m** y **T_{mm}**, la IC (flecha roja) es lenta y permite la intercepción de HE-ESs por transferencia electrónica (flecha azul) en presencia de un donor electrónico, generado un producto de CS de alta energía, $CS(bpy^{\bullet-})$. Figura tomada de Cotic et al.[76]

También se estudiaron trímeros, con sustitución combinada -meta y -para, **T_{pm}** (2,2':5',4":2",2"':4"',3"":6"",2""'-sexipiridina) y **T_{mp}** (2,2':4',3":6",2"':5"',4"":2"",2""'-sexipiridina), y únicamente -meta **T_{mm}** (2,2':5',3":6",2"':5"',3"":6"",2""'-sexipiridina). (Figura 9)[78]. **T_{mm}** es un cromóforo anti-disipativo, al igual que **D_m**. Los experimentos de nsTAS en acetonitrilo irradiando a 21700 cm^{-1} (460 nm) arrojaron dos τ, de 9 y 312 ns, que se asocian a ^{3}MLCT(bpy) y ^{3}MLCT(L_{mm}). La barrera cinética es de 1940 cm^{-1}, similar a la obtenida para **D_m**. Por otro lado, **T_{pm}** y **T_{mp}** son cromóforos disipativos, presentando τ de decaimiento al EF de 559 y 149 ns, respectivamente.

Todos los compuestos con conectividad -para presentan un acoplamiento electrónico entre ESs más fuerte que la conectividad -meta, por lo que la topología del ligando puente se puede explotar para modular el acoplamiento electrónico de ESs. Es notable que en los casos con conectividad -meta el HE-ES presenta un tiempo de vida tan largo que se puede aprovechar la energía para ejecutar una reacción bimolecular. Estos resultados demuestran la aplicabilidad de la estrategia elaborada para mejorar esquemas de conversión de energía solar.

3.3.2.3. Reconfiguración de hueco

La reconfiguración de hueco, a diferencia de ILET, implica únicamente cambios menores en la distribución espacial de la densidad de carga, dado que involucra dos orbitales d, normalmente del set t_{2g} octaédrico del mismo ion metálico. En muchos compuestos, la HR no se aprecia por la falta de señales espectroscópicas claras, o porque

es ultrarrápida y coincidentes con VR o ILET, que están más estudiadas y tienen señales más características.

La observación directa de HR requiere señales específicas para el hueco ocupando diferentes orbitales metálicos. Los métodos electroquímicos, entre otros, se pueden usar para identificar marcas espectroscópicas para el hueco excitado en el orbital termodinámicamente favorecido, es decir el HOMO. Sin embargo, no es trivial identificar a estos marcadores para el HE-ES involucrado en el HR, es decir, el que tiene el hueco en el orbital termodinámicamente desfavorecido como HOMO–1/HOMO–2.

La energía "extra" que se puede aprovechar en esquemas anti-disipativos se corresponde con la diferencia de energía entre HE-MLCT y LE-MLCT, que coincide con la diferencia de energía entre dos orbitales d y se puede estimar mediante espectroscopía de emisión estacionaria, en caso de que los ESs involucrados sean emisivos, o bien mediante herramientas computacionales. En sistemas sencillos {Ru(bpy)}, {$Ru(bpy)_2$} y {Ru(tpy)(bpy)}, la diferencia de energía se estimó mediante estudios computacionales y alcanza 3000–5000 cm^{-1} (0.37-0.62 eV).[28,79]

3.3.2.4. Reconfiguración de hueco en la literatura

Si bien los procesos de HR no han sido extensamente estudiados, existen algunos ejemplos en la literatura. Hace algunas décadas se observaron indicios de HR inusualmente lentas en un número de compuestos de configuración electrónica d^6 de las series $M(CO)_4L$, con M = Cr(0), Mo(0) o W(0) y L un ligando diimínico, y $M(CO)_5L$, con M = Cr(0), Mo(0) o W(0) y L, los cuales podrían confirmarse si se estudiaran en las capacidades instrumentales actuales. En algunos casos de tetracarbonilos-diiminas, se observó emisión dual asignada a los ESs que se corresponden con las "transiciones permitidas". Sin embargo, como se observó un único tiempo de vida de emisión en benceno, se propuso un equilibrio entre los ESs HE/LE.[80,81] No obstante, estos sistemas exhiben fotoliberación de CO lo que impide su uso en aplicaciones de fotosíntesis artificial.[82,83]

En comparación con estos compuestos, las monoiminas-pentaamino de Ru suelen tener una vida media más corta, lo cual, sumado a la ausencia de señales espectroscópicas claras, dificulta la observación de la HR. Sin embargo, al coordinar un segundo fragmento $Ru(NH_3)_5$ como en el $[Ru^{II}(NH_3)_5(pz)Ru^{II}(NH_3)_5]^{4+}$, se observan dos ESs MLCT en fsTAS en D_2O a temperatura ambiente. La señal espectroscópica correspondiente a la transferencia de carga de intervalencia fotoinducida (PI-IVCT) permitió diferenciar entre los ESs $^3MLCT(nb)$ y $^3MLCT(B1u)_{xz}$.[84] El compuesto análogo $[Ru^{II}(py)_4(Cl)(pz)Ru^{II}(py)_4Cl]^{4+}$ exhibe un comportamiento similar.[85]

Los compuestos $[Ru^{II}(tpm)(bpy)(NC)Ru^{II}(R\text{-}py)_4(CN)]^{2+}$, con R-py= piridina o 4-metoxipiridina, presentan HR $^3MLCT(A')_{x^2-y^2} \rightarrow {}^3MLCT(A'')_{xz}$ que ocurre en aproximadamente 1 ns en DMSO a temperatura ambiente. Los ESs $^3MLCT(A')_{yz}$ y $^3MLCT(A'')_{xz}$, que presentan un carácter deslocalizado, revelan IVCT en el NIR mientras que el estado localizado $^3MLCT(A')_{x^2-y^2}$ es silencioso en NIR.[86]

También se estudiaron los compuestos $[Ru(tpy)(bpy)NCS]^{2+}$ y $[Ru^{II}(tpy)(bpy)(NC)Ru^{II}(py)_4(Cl)]^{2+}$ que mostraron evidencias de HR. En el EF no

presenta ninguna señal en el NIR. Sin embargo, la PI-IVCT en 6900 cm^{-1} permite identificar un ES $[Ru^{III}(tpy)(bpy^{-})(\mu\text{-}CN)Ru^{II}\text{-}(py)_4Cl]^{2+}$ con el hueco en un orbital paralelo al eje intermetálico que permite la mezcla entre los centros metálicos y el puente CN (^{3}MLCTz), mientras que otro ES involucrado, el $^3MLCT_{xy}$, no presenta ninguna señal en la zona NIR, dado que el hueco excitado presenta simetría perpendicular al eje intermetálico, impidiendo la interacción entre los metales.[87,88] En $[Ru^{II}(tpy)(bpy)(\mu\text{-}NC)M^{II}(CN)_5]^{2+}$ con M=Ru, Os y Fe ocurre algo similar. El EF no presenta ninguna señal en la zona NIR, pero al excitarse presenta bandas en PI-IVCT en 10000, 7800 y 7500 cm^{-1} respectivamente.[89] Estas se deben al sistema de valencia mixta $[Ru^{III}(tpy^{-})(bpy)(\mu\text{-}NC)M^{II}(CN)_5]^{2+}$ generada al fotoexcitar.

Estos dímeros de rutenio evidencian la posibilidad de utilizar la señal PI-IVCT como marcador espectroscópico de la orientación relativa del hueco en el orbital metálico. En esta tesis, como se verá más adelante, se utiliza una señal PI-LMCT, análoga a la PI-IVCT descripta. Los antecedentes de HR lenta en cromóforos de Ru son prometedores para su utilización en esquemas anti-disipativos, aunque aún requiere esfuerzos para prolongar los tiempos de vida de los estados HE-MLCT, optimizar la energía ganada y ampliar la cobertura espectral.

3.3.2.5. El antecedente de HR particularmente lento: $[Ru(tpm)(bpy)(NCS)]^+$

Esta sección describe el antecedente principal que dio origen a la concepción de esta tesis. Anteriormente en nuestro laboratorio,[90,91] previo al desarrollo de esta tesis, se estudió en profundidad un cromóforo de Ru, el $[Ru(tpm)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(bpy)**), donde tpm es tris-(1-pirazolil)metano y bpy es 2,2'-bipiridina. En primer lugar, se determinaron sus propiedades fotofísicas básicas, como el rendimiento cuántico de emisión φ_{em}, el tiempo de vida de emisión τ_{em} y la longitud máxima de emisión λ_{em}, de $2.3.10^{-4}$, 20.1 ns y 715 nm, respectivamente en acetonitrilo También se habían asociado la primera oxidación y reducción electroquímica al Ru y a la bpy, respectivamente.

Se realizaron experimentos espectroelectroquímicos, al oxidar por un electrón se observó una transición LMCT intensa en 730 nm, asignada a la transición NCS→Ru por analogía con señales similares.[92,93] Al reducir un electrón, se vio una señal característica para el electrón localizado en la bpy, lo que coincide con los experimentos electroquímicos. Se modeló el espectro de un posible ES con el hueco en Ru y el electrón en la bpy mediante la suma de los espectros diferencia correspondientes a las espectroelectroquímicas oxidativa y reductiva (Figura 13).

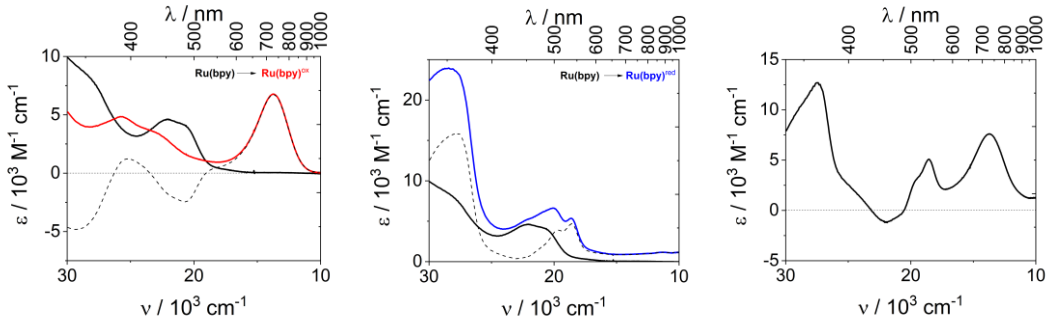


Figura 13. Izquierda: Espectroelectroquímica de **Ru(bpy)** al oxidar por un electrón en acetonitrilo (0.1 M $[TBA]PF_6$) a 25°C. El espectro original se muestra en negro, los intermedios en gris y el espectro diferencia se muestra en línea punteada roja. Medio: Espectroelectroquímica de **Ru(bpy)** al reducir por un electrón en acetonitrilo (0.1 M $[TBA]PF_6$) a 25°C. El espectro original se muestra en negro, los intermedios en gris y el espectro diferencia se muestra en línea punteada azul. Derecha: Suma de los espectros diferenciales oxidativos y reductivos de **Ru(bpy)** en acetonitrilo. Figura tomada de Cadranel et al.[94]

Al realizar medidas de fsTAS irradiando a 19800 cm^{-1} (505 nm), se obtuvieron resultados interesantes. En primer lugar, los espectros diferenciales de los ESs involucrados en la cascada de decaimiento coinciden con el modelado a partir de la espectroelectroquímica. En los mismos, se observa una señal LMCT fotoinducida PI-LMCT $NCS^- \rightarrow Ru$ a 16400 cm^{-1} (610 nm).[92] Además, mediante un análisis global de los datos se obtuvieron tres tiempos de vida. El más lento se asignó al decaimiento de LE-^{3}MLCT al estado fundamental. El tiempo de vida más rápido, del orden de algunos picosegundos, se asignó a la relajación vibracional. El tiempo de vida intermedio, de 375 ps, despertó interés por estar asociado a un cambio espectral drástico que no se observa en general para polipiridinas de rutenio (Figura 14).[26,27]

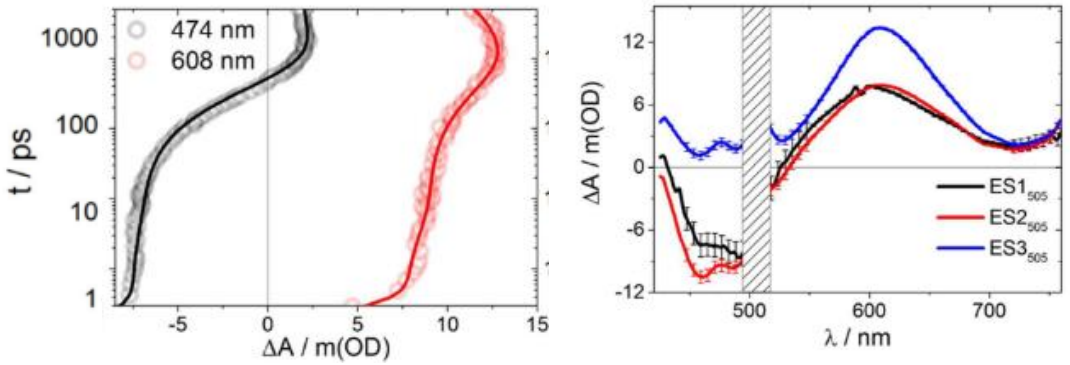


Figura 14. Izquierda: Trazas cinéticas de absorción diferencial a 21100 cm^{-1} (474 nm, negro) y 16400 cm^{-1} (608 nm, rojo). Derecha: Espectros diferenciales asociados a especies. Figura tomada de Cadranel et al.[94]

Se intentó describir la identidad del ES intermedio, $ES2_{505}$ en la Figura 14, considerando tres alternativas:

1) ^{3}ILCT: Se descartó la posibilidad de que se trate de un estado de transferencia de carga intra-ligando o ^{3}ILCT, por varios motivos. Principalmente porque estaría

involucrada una transferencia de hueco desde el Ru^{III}, presente en el MLCT que se puebla inicialmente, hacia la bpy o la tpm. No obstante, ambos ligandos imínicos son menos propensos a oxidarse que el Ru^{II} y por ello esa transferencia de hueco sería altamente endergónica. Esto hace que los ^{3}ILCT se encuentren a energías altas como para que estén equilibrados o se pueblen desde ^{3}MLCTs.

2) ^{3}MC: El estado intermedio no se observó al irradiar con luz a 25800 cm^{-1} (387 nm), a pesar de irradiar 6000 cm^{-1} por encima de la irradiación a 505 nm. Esto es inconsistente con un proceso activado térmicamente como el esperado para ^{3}MLCT→^{3}MC.[95,96]

3) "Cuarto" ^{3}MLCT:[15,97] Esto no es posible dado que el espectro diferencial correspondiente al estado intermedio es drásticamente diferente del espectro diferencial del estado más longevo, indicando una configuración distinta. El "cuarto" MLCT tiene una configuración electrónica muy similar a la del LE-^{3}MLCT.

Esto apunta a que el estado intermedio es un ^{3}MLCT de alta energía, con el electrón excitado localizado en la bpy y el hueco centrado en el Ru. Como el LE-ES también había sido definido como un ^{3}MLCT con el electrón en la bpy, el proceso que los interconvierte es una HR. Este proceso es significativamente más lento que una supuesta HR para **Rub$_3$**, en donde, de ocurrir (no se ha detectado), lo hace en simultáneo o más rápido que la relajación vibracional. Se sugirió que los orbitales metálicos que alojan el hueco excitado presentan diferente orientación espacial. Uno de ellos presenta una simetría que le permite interactuar con el SCN^-. Como resultado, en ese estado el hueco se extiende sobre el fragmento {Ru-NCS}, paralelo al eje Ru-NCS. Esto generaría una espectroscopía diferente para este estado, en comparación con un estado MLCT convencional, donde el hueco se aloja en un orbital de otra simetría, perpendicular al eje Ru-NCS, y se asemeja a una descripción metálica pura.

Se asignan entonces el HE-ES y el LE-ES como los estados con el hueco excitado en el orbital perpendicular y el orbital paralelo, respectivamente, este último coincidiendo con el HOMO del EF. Esta descripción permitió explicar la compensación del blanqueo del EF en el espectro diferencial del LE-ES y el aumento de la señal en 610 nm al pasar del HE-ES al LE-ES.

Aunque en este trabajo no se pudo demostrar el origen de la barrera de activación (uno de los objetivos de esta tesis), se propusieron posibles explicaciones basadas en que un diferente solapamiento del Ru con el SCN^- afectaría las distancias de enlace Ru-N(CS), Ru-N(imina) e intraligando, y como consecuencia se produce un cambio en la energía de reorganización y en la barrera de activación asociada.

Generalmente, se cree que la HR siempre es ultrarrápida debido al solapamiento orbital favorecido por el acoplamiento spin-órbita. Sin embargo, esto está basado en una muestra relativamente pequeña de trabajos que estudian este fenómeno con profundidad, y podría no ser representativo de todos los comportamientos posibles.

Se propuso que no se observó anteriormente una HR entre distintos MLCT en polipiridinas de rutenio dado que se requiere simetría de orden bajo, como en los sistemas {Ru(tpm)(bpy)} estudiado en esta tesis, porque resulta en un desdoblamiento de los orbitales π y en ^{3}MLCTs con distintas señales espectroscópicas que dependen de la

ubicación del hueco excitado. Se propuso que el caso es similar en otros sistemas poco simétricos, como por ejemplo {Ru(tpy)(bpy)}.

4. Técnicas principales aplicadas a la identificación de estados excitados y a la determinación de sus tiempos de vida

4.1. Espectroscopía de absorción de transiente

En esta técnica, se promueve una fracción de las moléculas a un estado electrónicamente excitado mediante un haz de excitación ("pump") monocromático de potencia controlada, para evitar absorción multifotónica. A continuación, se irradia la muestra con un haz de sonda ("probe") débil con un retraso temporal t. Se puede obtener entonces un espectro de absorción diferencial $\Delta A(\lambda)$, que corresponde a la resta del espectro de absorción de la muestra excitada menos el espectro de absorción del EF. Al obtener $\Delta A(\lambda)$ para cada t, se obtiene una matriz en función de t y de la longitud de onda, es decir, $\Delta A(\lambda,t)$. La ventaja diferencial de esta técnica es que se puede obtener información de los estados excitados no emisores, que igualmente absorben luz (estados oscuros). Los detalles técnicos experimentales, junto con un diagrama del instrumento utilizado, pueden encontrarse en el capítulo Materiales y Métodos. A grandes rasgos, los espectros de absorción diferencia $\Delta A(\lambda)$ (Figura 15) se pueden describir como una suma de las siguientes contribuciones:[98,99]

1) Blanqueo del EF. Una porción de las moléculas que se encuentran en el EF se promueve a uno o varios ESs. Esto provoca que el haz de sonda absorberá menos en la zona del espectro que coincide con la absorción del EF y lleva a una **señal $\Delta A(t)$ negativa**. Las polipiridinas de rutenio suelen presentar, en su estado fundamental, absorciones MLCT $Ru^{II} \rightarrow bpy$ entre los 22000 y 20000 cm^{-1}, por lo que en TAS se esperan señales negativas a esas energías.[100–102]

2) Emisión estimulada. Las moléculas en el ES se pueden relajar al EF mediante emisión de luz si el haz de excitación, es decir, la diferencia en energía entre el ES y el EF, posee la energía adecuada, y si se conserva el spin durante el decaimiento. Como el EF es singulete, la emisión estimulada debería partir de un ES singulete. Esto genera una **señal $\Delta A(t)$ negativa**. Sin embargo, el estado singulete en polipiridinas de rutenio sufre ISC hacia el ramillete de ESs triplete en el orden de fs,[29,30] por lo que una posible emisión estimulada desde dicho estado antecede a la ventana temporal del experimento y ocurre con muy bajo rendimiento cuántico.

3) Absorción fotoinducida (PIA) correspondiente a ESs. Corresponde a una **señal $\Delta A(t)$ positiva**. La intensidad del haz de sonda es tan débil que la población de ESs no se ve afectada por el proceso de absorción del ES. Es notable que la naturaleza de un ES no tiene por qué coincidir con las transiciones que sufra al ser irradiado con el haz de sonda. Esto se aclara pues suele existir una confusión entre estados excitados y transiciones asociadas. Por ejemplo, un estado excitado MLCT $\{Ru^{III}(bpy^{\bullet -})\}$ puede presentar absorciones LMCT fotoinducidas (PI-

LMCT), como en el caso de **Ru(bpy)**, ya que posee un Ru^{III} aceptor. En ese caso, se observa una característica señal PI-LMCT NCS→Ru a 16400 cm^{-1} (610 nm).[92] La intensidad de la misma depende de la simetría del hueco en el Ru. Si el orbital metálico es perpendicular al eje Ru-N, el solapamiento orbital es menos eficiente y por lo tanto la PI-LMCT es más débil. Si el orbital es paralelo, en cambio, se espera una PI-LMCT más intensa. Este fenómeno es clave en esta tesis, ya que hace que el NCS^-, y en particular la PI-LMCT NCS→Ru, sea un marcador espectroscópico para la simetría del hueco.

4) Absorción de fotoproductos originados por descomposición de la muestra durante el experimento de TAS. Suponiendo que los mismos no se exciten a la longitud de onda del haz de excitación, se espera una **señal ΔA(t) positiva** que persista a tiempos largos. La fotodescomposición se intenta evitar utilizando solventes inertes, bajas potencias de excitación y minimizando los tiempos de los experimentos. En caso de que ocurra fotodescomposición, dos maneras de mitigar la contribución de fotoproductos a las señales son, por un lado, medir con agitación continua, y por otro lado, medir utilizando una celda de flujo. En los experimentos de TAS de nanosegundos, nsTAS, realizados sobre los compuestos estudiados en esta tesis, la absorción diferencial vuelve a cero a tiempos largos, por lo que se descarta la posibilidad de contribución de fotoproductos. Otra manera de chequear presencia de fotoproductos es contrastando el espectro de absorción UV-VIS de la muestra previo al experimento de TAS con el posterior; si cambia es porque hubo reacción. En caso de que un fotoproducto se excite a la longitud de onda de bombeo utilizada, se puede modelar su dinámica agregando una ramificación paralela al modelo de decaimiento de la muestra, haciéndolo más complejo.

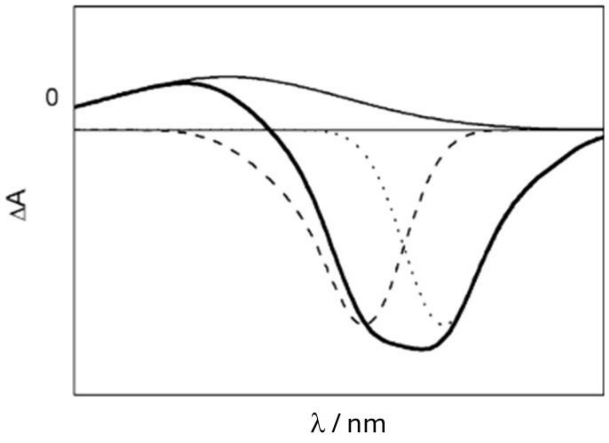


Figura 15. Contribuciones al espectro ΔA: blanqueo del EF (línea discontinua), emisión estimulada (línea punteada), absorción de ES (línea sólida), suma de estas contribuciones (línea gris). Tomado de Berera et al.[99]

En los experimentos de TAS, se eligió la longitud de onda del haz de excitación según la transición que se pretendía activar. Para los compuestos estudiados en esta tesis, se activaron las transiciones dominantes HOMO–1→LUMO u HOMO–2→LUMO[28] al excitar a 20000 cm^{-1} (500 nm) (ver cálculos de DFT de estado fundamental en los

capítulos correspondientes). Como el LE-ES es aquel con el hueco excitado en el HOMO y el electrón excitado en el LUMO (ver cálculos de DFT para los tripletes de menor energía en los capítulos correspondientes), inequívocamente debe haber una HR en la cascada de decaimiento.

Por otro lado, en los experimentos de TAS es posible detectar luz blanca en distintos intervalos. Se detectó en el UV para poder monitorear las bandas correspondientes a la absorción fotoinducida de $bpy^{\bullet-}$ por encima de los 26000 cm^{-1} (385 nm). [62,63,103,104,64–71] En el visible se detectó, en aquellos compuestos que cuentan con NCS^- como ligando, la PI-LMCT NCS→Ru. No se esperan señales en la zona NIR del espectro, también disponible en el set-up experimental utilizado, relevante para compuestos de valencia mixta por sus IVCT y para los dímeros por la aparición de señales PI-IVCT. Por este motivo, se detectó únicamente en la zona UV-VIS.

4.2. Análisis de datos de espectroscopía de absorción de transiente

Los resultados $\Delta A(\lambda,t)$, se presentan en forma de matriz y se pueden representar como un mapa de absorción diferencial (Figura 16, izquierda, arriba). Si se fija un tiempo t, se observa un espectro diferencial $\Delta A(\lambda)$, mientras que a longitud de onda fija se observa una traza cinética $\Delta A(t)$. Es posible, planteando modelos para la cascada de decaimiento (Figura 16, derecha, abajo) mediante el programa GloTarAn y con el paquete de R TIMP,[105–108] obtener espectros diferencia asociados a cada uno de los ESs involucrados (Figura 16, izquierda, abajo). Los modelos planteados deben, como mínimo, ajustar los datos de las trazas cinéticas para ser considerados válidos (Figura 16, derecha, arriba). En general, en este trabajo los resultados obtenidos de nsTAS y fsTAS se exhibirán con Figuras de cuatro paneles como la de la Figura 16. Los modelos de decaimiento planteados pueden ser totalmente paralelos o totalmente secuenciales, en cuyo caso el análisis de datos recibe el nombre de “análisis global”. En cambio, si el modelo propuesto incluye alguna ramificación, se denomina “análisis target”.

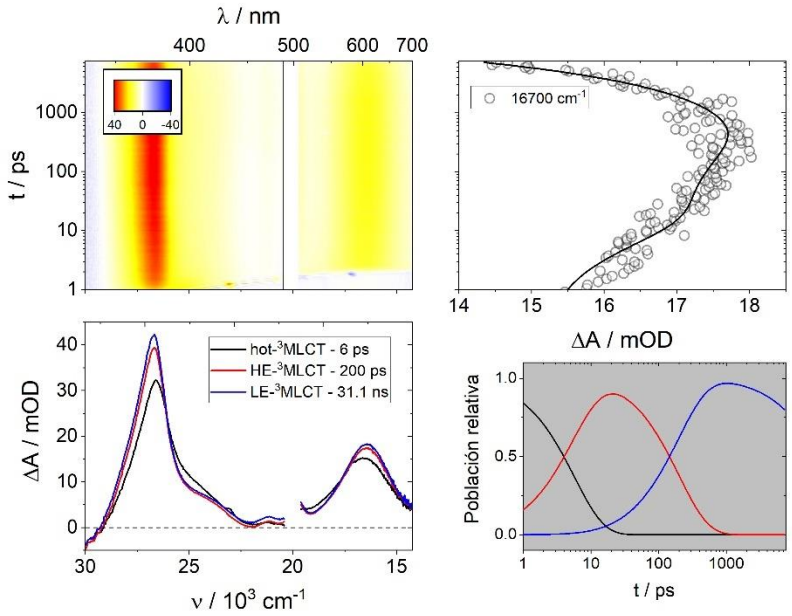


Figura 16. Izquierda, arriba: Mapa de absorción diferencial 3D obtenido de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Derecha, arriba: Trazas cinéticas de absorción diferencial a 16700 cm^{-1}. Izquierda, abajo: Espectros diferenciales asociados a especies. Derecha, abajo: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

4.3. Anisotropía de absorción de transiente

Esta técnica es similar a las de nsTAS y fsTAS previamente descritas, con la diferencia de que, en este caso, la señal de absorción de transiente depende de la orientación de las moléculas con respecto a la polarización de la luz. Esta dependencia direccional es lo que da lugar al término anisotropía, ya que refleja diferencias en el comportamiento óptico según la dirección del campo eléctrico incidente. En general, las orientaciones relativas "pump"/"probe" empleadas son paralelas o perpendiculares, en cuyo caso se detectará la anisotropía, o bien se utiliza la configuración de "ángulo mágico" (χ de 54.7° en la Figura 17)[109]. En ese caso, las condiciones experimentales evitan las contribuciones provenientes de difusión rotacional y reflejan puramente la dinámica de poblaciones de estados electrónicos. Alternativamente, se puede utilizar un depolarizador en el arreglo experimental, que resulta en polarizaciones aleatorias.

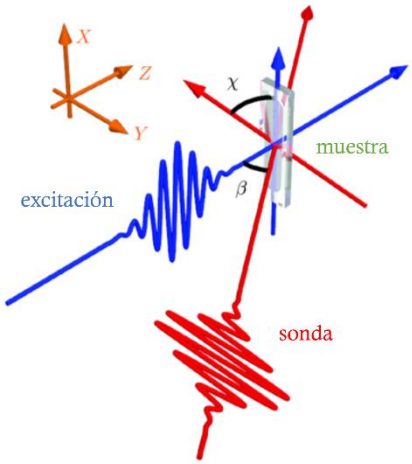


Figura 17. Izquierda: Disposición de ”pump” y “probe” en el setup experimental de espectroscopía de absorción de transiente y sistema de coordinadas usado, el haz de ”pump” coincide con la dirección $\hat{z}$. Esquema tomado de Schott et al.[110]

En un experimento de TAS, el ”pump” y el de ”probe” están, por lo general, polarizados linealmente. Así, cuando el haz de excitación irradia la muestra, se excitan únicamente aquellas transiciones electrónicas cuyo momento dipolar (TDMs) sea paralelo al vector momento dipolar del haz de “pump” $\overrightarrow{\mu_{pu}}$ (Figura 18, a) y b)). Esto genera que sólo una subpoblación de moléculas, es decir, únicamente aquellas orientadas de manera que el TDM fuera paralelo al haz de excitación, sean promovidas al ES. Así, en un experimento de anisotropía de absorción de transiente, se monitorea, mediante un haz de “probe”, la evolución temporal de la subpoblación de moléculas generada por la excitación (Figura 18, c)). Es importante considerar el vector momento dipolar del haz de sonda $\overrightarrow{\mu_{pr}}$. En solución, las moléculas rotan a través de un proceso denominado difusión rotacional, cambiando con el tiempo su orientación y, por ende, la orientación de los TDMs. Este proceso genera contribuciones a la evolución temporal de la absorción diferencial. Además, como en toda dinámica de estados excitados, se pueden poblar otros ESs con una estructura electrónica y por lo tanto TDM diferentes a la del ES inicial. En estos casos, puede ser complicado distinguir entre la dinámica de estados excitados y la difusión rotacional (Figura 18, d)). Hay estudios previos que indican tiempos de rotación de entre decenas y cientos de picosegundos, dependiendo del solvente, para **Rub$_3$** y moléculas similares, por lo que se podrán detectar estos cambios en fsTAS.[58,111–113] En escalas de tiempo mucho mayores a la difusión rotacional, los cambios espectrales sí se deben únicamente a dinámica electrónica. A tiempos infinitamente largos, las moléculas excitadas volverán al EF, independientemente de la orientación espacial de la molécula, por lo que no será posible continuar detectándolas (Figura 18, e)).

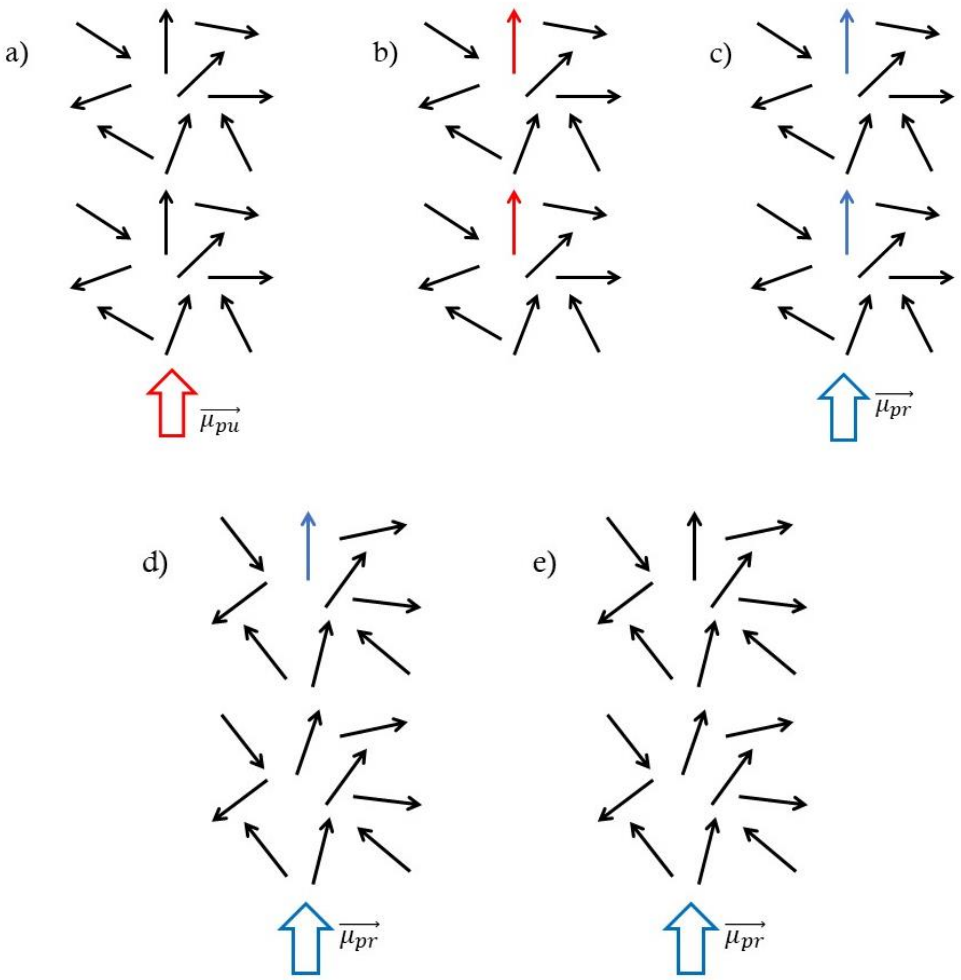


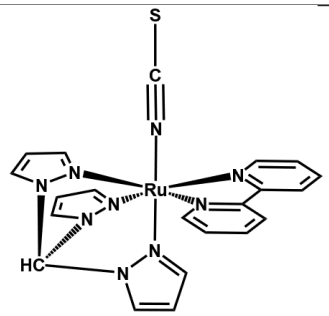
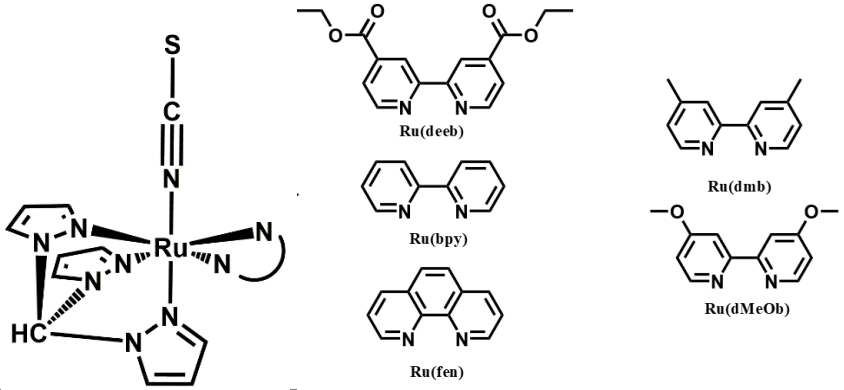
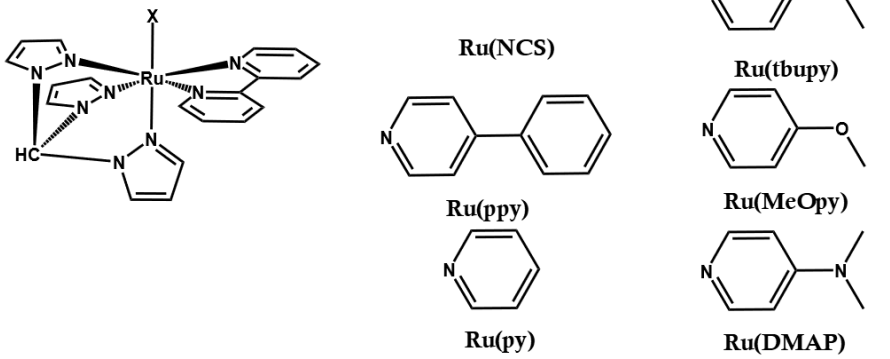
Figura 18. Evolución temporal de la distribución de TDMs. a) Excitación. La flecha grande roja representa el "pump" $\overrightarrow{\mu_{pu}}$. b) Sólo las moléculas correctamente orientadas son promovidas al ES. Las flechas rojas pequeña representa aquellas moléculas en el ES. c) Monitoreo de absorción. La flecha azul representa el "probe" $\overrightarrow{\mu_{pr}}$, y la flecha azul pequeña las moléculas sensibles al mismo. d) Algunas moléculas han rotado y ya no son sensibles al haz de sonda. Aquellas que no lo hayan hecho continúan siendo detectadas e) A tiempos largos, todas las moléculas decaen al EF, por lo que ya ninguna molécula será detectada en esta técnica. La orientación relativa entre $\overrightarrow{\mu_{pu}}$ y $\overrightarrow{\mu_{pr}}$ es paralela, como la utilizada en esta tesis.

5. Objetivos generales

Esta tesis tiene como objetivo una comprensión más profunda del origen de la barrera para la IC, en particular para procesos de HR, con la intención de diseñar racionalmente cromóforos MLCT que permitan ralentizar dicho proceso por lo menos hasta la escala de tiempo del nanosegundo. Se espera poder emplear la energía en exceso en reacciones de transferencia de electrones o de energía de largo alcance o bimolecular desde el HE-ES.

Para tal fin, en primer lugar se realizó un estudio profundo de **Ru(bpy)** que ya se encontraba parcialmente caracterizado. Luego se prepararon y caracterizaron estructuralmente una serie de compuestos realizando modificaciones sistemáticas en la esfera de coordinación. Se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de cada cromóforo,

haciendo foco en la identidad de los ESs involucrados en la cascada de decaimiento. Se realizaron experimentos de espectroscopía de absorción de transiente utilizando configuración de ángulo mágico entre los haces de excitación y de sonda para confirmar la identidad de los ESs y por lo tanto de la IC involucrada. Por último, en algunos casos se realizaron experimentos de anisotropía de absorción de transiente, prestando especial atención a los espectros diferenciales resultantes. En todos los casos, se realizaron cálculos de DFT/TD-DFT para poder complementar los resultados experimentales. Las familias de compuestos estudiadas en el presente trabajo se resumen en la Tabla 1.

Capítulo	Compuestos estudiados
1	 **Ru(bpy)**
2	 Ru(deeb) Ru(bpy) Ru(fen) Ru(dmb) Ru(dMeOb)
3	 NCS⁻ Ru(NCS) Ru(ppy) Ru(py) Ru(tbupy) Ru(MeOpy) Ru(DMAP)

4

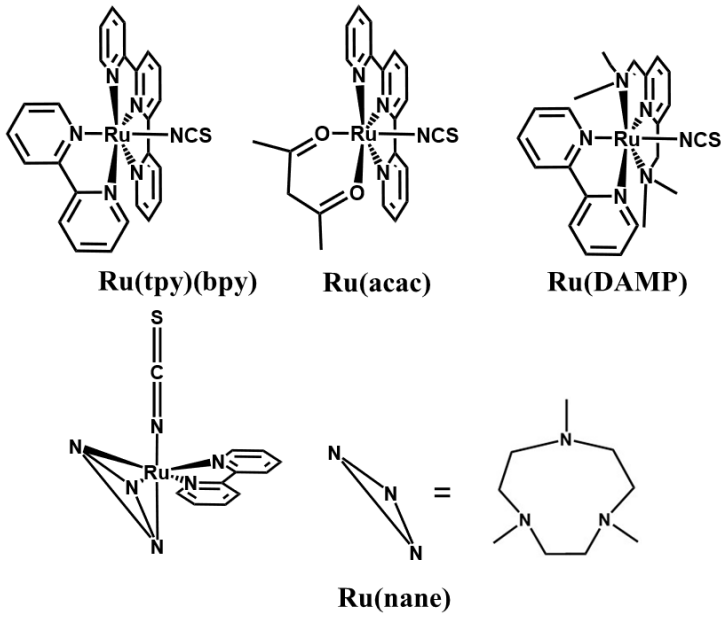


Tabla 1. Estructuras de los compuestos estudiados en cada uno de los Capítulos de esta tesis.

En el Capítulo 1 se realiza un análisis más detallado de la barrera de **Ru(bpy)**, que ya había demostrado ser particularmente alta, al presentar este compuesto un tiempo de vida de la IC unas 40 veces mayor que el de **Rub3**. En este capítulo además se presentan una multiplicidad de experimentos dependientes de la temperatura que permiten completar el modelo para la cascada de decaimiento, incluyendo a los cuatro sub-estados originados en la configuración electrónica LE-^{3}MLCT y al MC, y la altura de la barrera cinética. También se realizaron experimentos variando el solvente, especulando sobre su capacidad de acomodar la esfera de solvatación luego de la IC y con la capacidad del cromóforo de reordenarse en distintos medios. Los cálculos de intersección cónica de mínima energía revelan que es necesaria, por un lado, la distorsión de la bpy, y por otro, la elongación del enlace Ru-N para poder sobrepasar la intersección cónica entre superficies de energía potencial.

En el Capítulo 2 se explora la familia de complejos $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$ con B = bipiridinas modificadas, variando el ligando bidentado con distinto carácter donor o aceptor de electrones y estructura. Los experimentos ponen de manifiesto la relevancia de la rigidez en B, en consonancia con los resultados del capítulo anterior, que logra ralentizar la IC hasta la escala de los nanosegundos.

En el Capítulo 3 se testea el otro resultado del Capítulo 1, modificando el ligando monodentado mediante la familia de complejos $[Ru(tpm)(bpy)(R\text{-}py)]^{2+}$ con R-py = piridinas con diferente carácter donor o aceptor de electrones. Las piridinas fuertemente donoras promueven una interacción donor-aceptor fuerte, lo que dificulta la elongación del enlace Ru-N anteriormente mencionado. No obstante, al ser pequeña la variación del carácter donor de las piridinas, el tiempo de vida de la IC no presenta grandes modificaciones.

En el Capítulo 4 se abordan complejos con otros motivos estructurales, $[Ru(tpy)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(tpy)(bpy)**), $[Ru(DAMP)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(DAMP)**), $[Ru(tpy)(acac)(NCS)]^-$ (**Ru(acac)**) y $[Ru(nane)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(nane)**), donde DAMP es 2,6-bis(dimetilaminometil)piridina, acac es acetilacetonato y nane es 1,4,7-trimetil-1,4.7-triazaciclononano. Se observa por primera vez, un compuesto que manifiesta dos HR sucesivas.

Materiales y métodos

1. Caracterización estructural (RMN, DRX, IR y análisis elemental)

Los espectros de RMN fueron medidos en un espectrómetro Bruker Avance Neo 500 en el UMyMFOR (servicio del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires), utilizando solventes deuterados Sigma-Aldrich directamente como fueron provistos. Los espectros IR fueron registrados o bien en un equipo Nicolet FTIR 510P o bien en Nicolet FTIR iS5 sobre pastillas de KBr o bien en Shimadzu Prestige 21 en modo ATR.

Las determinaciones de difracción de rayos X se realizaron seleccionando un único cristal entre varios potencialmente aptos previamente embebidos en un aceite protector de perfluoropolialquiléster sobre un portaobjetos. Se transfirió al haz de nitrógeno frío del difractómetro.

Los compuestos de la familia [Ru(tpm)(bpy)(R-py)]$(PF_6)_2$ con R-py= ppy, tbupy fueron medidos por el Dr. Frank Heinemann (Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg) en las condiciones detalladas a continuación. Se colectó usando radiación MoK_α (λ = 0.71073 Å) en un difractómetro Bruker Kappa PHOTON2 $I\square S$ Duo equipado con óptica QUAZAR focusing Montel a 100 K. Se corrigieron los datos por efectos de Lorentz y de polarización, se realizaron correcciones de absorción semiempírica al realizar escaneos múltiples usando SADABS.[114] La estructura fue elucidada por métodos directos (SHELX XT 2014/5) [115] y refinada por procedimientos de cuadrados mínimos de matriz completa sobre F^2 usando SHELXL 2019/3.[116] Todos los átomos distintos de hidrógeno se refinaron con parámetros de desplazamiento anisotrópico. Todos los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones de geometría optimizada, sus parámetros de desplazamiento isotrópico se ajustaron según los parámetros de los átomos correspondientes, a menos de un factor 1.2 o 1.5. Se usó Olex2[117] para preparar el material para publicación.

Por otro lado, el [Ru(tpm)(bpy)(DMAP)]$(PF_6)_2$ fue medido por el Dr. Alejandro Funes del grupo del Dr. Pablo Alborés en INQUIMAE, en un difractómetro Oxford Xcalibur, Eos, Gemini CCD area-detector que usa radiación Mo$K\alpha$ (λ = 0.71069 Å) que se hizo monocromática con grafito. Los datos de absorción se corrigieron con CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66, aplicando una corrección de absorción empírica usando armónicos esféricos, implementando el algoritmo de escalado SCALE3 ABSPACK.[118] La estructura se resolvió por métodos directos con SHELXT[115] y se refinó por cuadrados mínimos de matriz completa sobre F^2 usando SHELXL-2014[116] en la plataforma WinG[119]. Los átomos de hidrógeno se agregaron en posiciones acordes a la geometría optimizada y se refinaron como átomos montados con un valor uniforme de U_{iso}.

[Ru(tpm)(bpy)(MeOpy)]$(PF_6)_2$ y [Ru(DAMP)(bpy)(SCN)](PF_6) fueron medidas por la Lic. Rosario Borda del grupo de la Dra. Florencia Di Salvo en la línea de luz MANACA en Sirius (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brasil). Los datos se adquirieron a 100 K. Se empleó un detector PILATUS2M utilizando radiación de rayos

X monocromática (0.670185 Å). Los datos se registraron en modo de rotación utilizando la técnica de escaneo ω con $2\theta_{max} = 60°$. El software de adquisición de datos MXCuBE[120] se utilizó para la recolección de datos.

Debido a que MANACA es una línea de luz dedicada a la cristalografía macromolecular, fue necesario recolectar datos desde múltiples orientaciones kappa utilizando un cabezal de goniómetro mini-kappa para evitar la falta de completitud en ángulos altos[121]. La reducción y combinación de los datos se realizaron con XDS[122], según lo establecido en el protocolo de trabajo MANACAAutoproc.[123] Los datos fueron corregidos por efectos de absorción utilizando el método empírico implementado en XDS.[122]

Las estructuras se resolvieron mediante el método de fases intrínsecas utilizando ShelXL[115] en Olex2[117] y se refinaron con el paquete ShelXL mediante minimización por cuadrados mínimos. Los átomos no hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se colocaron mayormente en posiciones geométricamente calculadas, con parámetros térmicos derivados de los átomos parentales.

Los ensayos de microanálisis fueron realizados en el INQUIMAE por el Lic. Andrés Hunt o el Dr. Horacio Bogo. Se utilizó un instrumento Carlo Erba EA 1108 utilizando ácido sulfanílico como patrón. Para el análisis se produjo la combustión de la muestra en un tubo reactor donde los elementos a analizar fueron convertidos en CO_2, H_2O, N_2 y SO_2. La separación de los gases resultantes se realizó por cromatografía gaseosa con columna de porapac de longitud variable y para la detección se utilizó un detector de conductividad térmica.

2. Voltametría cíclica

Los voltamperogramas cíclicos se midieron bajo argón en una celda Schlenk con un potenciostato TEQ V3. Las muestras medidas eran soluciones milimolares en el compuesto y 0.1 M en $TBAPF_6$. El arreglo de tres electrodos incluye un electrodo de trabajo de carbono vítreo (de área 9.4 mm^2), un contraelectrodo que consiste en un alambre de Pt y un electrodo de pseudoreferencia de alambre de Ag. Se referenció mediante voltametría de onda cuadradada con ferroceno como referencia interna y todos los potenciales reportados se referenciaron al estándar Ag/AgCl 3M KCl (0.21 V vs. ENH).[124] El propilencarbonato Sigma-Aldrich se utilizó directamente como fue provisto, el acetonitrilo fue purificado según el procedimiento reportado,[125] el DMF y el DMSO se secaron sobre tamices moleculares de 4 Å. El $TBAPF_6$ se recristalizó de etanol.

3. Espectroscopía estacionaria

La espectroscopía estacionaria de absorción permitió conocer los espectros electrónicos de absorción del estado fundamental de los cromóforos estudiados. Los espectros de absorción UV-visible se midieron en un espectrofotómetro AvaSpec 2048 o bien en un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453 en una cubeta de paso óptico de 1 cm.

La espectroscopía estacionaria de emisión se utilizó como técnica esencial para caracterizar los estados excitados de los cromóforos. Los experimentos de espectroscopía de emisión estacionaria se realizaron en el laboratorio del Dr. Guldi en Erlangen. Se utilizó un fluorómetro FS5 de Edinburgh Instruments usando soluciones saturadas con argón en cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Para medidas dependientes de la temperatura, se utilizó un criostato Optistat DN de Oxford Instruments. Los rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia se obtuvieron por actinometría indirecta/comparativa usando **Rub3** como referencia.[126,127] En estas medidas todos los solventes anhidros se utilizaron directamente como fueron provistos. Se eliminaron los datos alrededor de λ_{exc} y sus múltiplos dado que allí se observa la saturación del detector generada por la dispersión del haz de excitación.

Para los experimentos de emisión a bajas temperaturas, se realizó un análisis del perfil espectral según Franck-Condon (FCLSA) usando un software reportado.[128] Mediante este análisis, que supone que las transiciones electrónicas son verticales, se pueden obtener los parámetros E_0, la diferencia en energía entre los niveles vibracionales fundamentales de los estados ESs y EF de una molécula, $\hbar\omega_m$ (Figura 20, izquierda), la distancia entre niveles vibracionales, el factor de Huang-Rhys S_M y ancho a media altura fwmh. Los parámetros E_0, $\hbar\omega_m$ y fwmh se pueden entender cualitativamente a partir de un espectro de emisión como el de la Figura 20. $\hbar\omega_m$ se incluye en el modelo como el promedio de las distancias entre los distintos subniveles vibracionales. La constante Huang-Rhys o de acoplamiento electro-vibracional, S_M, es un cálculo adimensional basado en el desplazamiento del equilibrio entre el ES y el EF. [129] Cuanto mayor es este parámetro, más distorsionado se encuentra el ES respecto del EF.

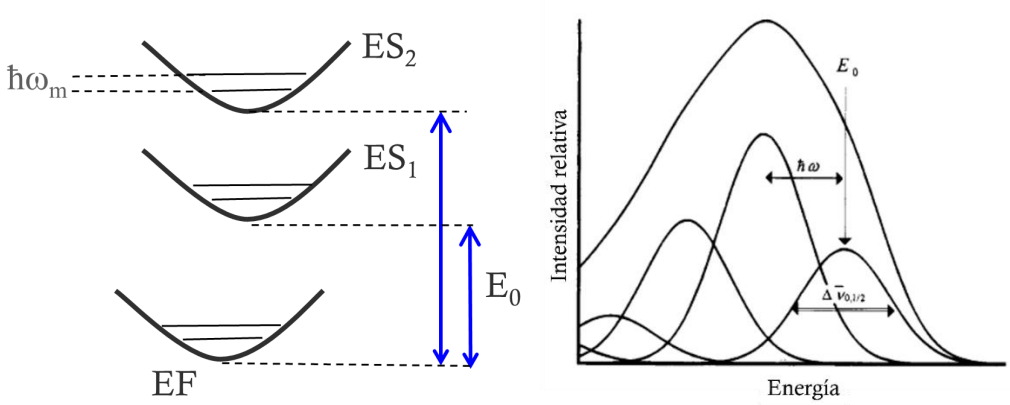


Figura 20. Izquierda: Modelo de Jablonski y parámetros relevantes: $\hbar\omega_m$ (flechas rojas), E_0 (flechas azules). Derecha: Representación gráfica de los parámetros utilizados en el ajuste de la emisión espectral según Franck-Condon, que exhibe la deconvolución en cuatro componentes vibrónicos. Figura modificada de Murtaza et al.[130]

4. Espectroelectroquímica

Las marcas espectroscópicas de los ESs de transferencia de cargas se modelan a partir de la suma de los espectros diferencia correspondientes a las espectroelectroquímicas oxidativa, que se asocia a la señal del hueco excitado, y

reductiva, que permite asignar la señal del electrón excitado. Las medidas espectroelectroquímicas se realizaron indistintamente de algunas de las siguientes maneras según disponibilidad. En nuestro laboratorio en la UBA (Buenos Aires) se realizó la determinación en una celda OTTLE (acrónimo en inglés de celda electroquímica de capa delgada ópticamente transparente) con ventana de CaF_2, utilizando una malla de Pt como electrodo de trabajo, otra malla de Pt como contraelectrodo y una pieza de Ag como electrodo de pseudoreferencia. Se detectó con espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453.

Alternativamente se realizó la determinación en una cubeta de cuarzo de capa delgada con paso óptico de 1 mm, utilizando un electrodo "Honeycomb" que posee el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de Pt impresos y un electrodo de referencia independiente de Ag/AgCl. Se ajustaron los potenciales con un potenciostato WaveNow XV y se detectó con espectrofotómetro AvaSpec 2048 de Avantes.

Los espectros se colectaron en soluciones 0.1 M de TBAPF6 en acetonitrilo purificado según el procedimiento reportado[125] a temperatura ambiente.

5. Recuento único de fotones correlacionados en el tiempo

Estos experimentos también se realizaron en el laboratorio del Dr. Dirk Guldi. Por otro lado, las medidas de recuento de fotones únicos correlacionados en el tiempo (TCSPC) se realizaron con un instrumento Fluorolog 3 de Horiba Jovin Yvon, con un láser supercontinuo SuperK Fianium FIU6PP de NKT Photonics como fuente de excitación y un fotomultiplicador R3809U-50 MCP de Hammamatsu. En estas medidas todos los solventes anhidros Sigma Aldrich fueron utilizados directamente como fueron provistos.

6. Experimentos de espectroscopía ultrarrápida de absorción de transiente, de femtosegundo y nanosegundo

Tanto los experimentos ultrarrápidos de absorción de transiente de femtosegundo (fsTAS) como en los de nanosegundo (nsTAS) se realizaron en el arreglo experimental de la Figura 21, con un sistema láser amplificado Ti:zafiro de femtosegundo (Astrella-F-1K, 1kHz, FWHM = 80 fs, λ_{exc} = 460 nm, 500 nm o 505 nm, 300-700 nJ por pulso) con sistema de detección de TA de "pump-probe" de Helios (fsTAS) o EOS (nsTAS) de Ultrafast Systems. En los experimentos fsTAS, se generó luz blanca enfocando una fracción de la emisión fundamental en 775 nm en un disco de zafiro de 2 mm (~430−760 nm) o en un disco de zafiro de 1mm (~800−1600 nm). En los experimentos nsTAS, la luz blanca (~370 to >1600 nm) se generó mediante una fuente de láser de luz blanca (supercontinuo) de fibra de cristal fotónico integrada. Este presenta emisión al estado fundamental de 1064 nm, y opera con una frecuencia de 2 kHZ y ancho de pulso de aproximadamente 1 ns. Para evitar dinámicas rotacionales, o bien se empleó una configuración de ángulo mágico entre las polarizaciones de los haces de "pump" y de "probe" o bien se utilizó un depolarizador intercalado en el haz de "pump". En los experimentos en los que se analizó anisotropía, el arreglo entre las polarizaciones de los haces fue paralelo. Los pulsos de excitación se generaron con un amplificador óptico

paramétrico no-colineal (NOPA, por sus siglas en inglés). Los filtros de ancho de banda de ± 5 o ± 10 nm se usaron para asegurar ancho espectral bajo y excluir los fotones a 775 nm. Las áreas típicas de excitación se corresponden con círculos con diámetros (1/e considerando haces Gaussianos) de alrededor de 150-200 µm y se aseguró que fueran más grandes que las áreas del haz de "probe". Todas las medidas se realizaron en una cubeta de cuarzo de 1 mm o 2 mm ya que una más ancha genera efectos indeseados tales como la disminución de la resolución temporal gracias al aumento del chirp del pulso. Para las medidas nsTAS dependientes de la temperatura para temperaturas mayores que la temperatura ambiente, los porta-muestras se acoplaron a un dispositivo termoeléctrico Peltier. Para temperaturas menores a 298 K se utilizó un criostato Optistat DN de Oxford Instruments.

El recorrido del haz de luz comienza en la fuente láser, luego se divide mediante un divisor de haces (BS). La componente más intensa se utiliza para generar el haz de excitación, mientras que el resto conforma el haz de "probe". Por un lado, el haz de excitación se hace pasar por el amplificador óptico paramétrico donde se selecciona la longitud de onda de excitación. Por otro lado, el haz de "probe" se hace pasar por una plataforma de retardo, donde se determinan retrasos temporales t entre los haces de excitación y de "probe" al variar la longitud del camino óptico. La longitud máxima de la plataforma de retardo se corresponde con un retardo temporal de 7 ns. Ambos haces se hacen ingresar al compartimento donde se encuentra la muestra, donde el haz de excitación atraviesa un "chopper" para comparar la señal en presencia y en ausencia de excitación. Finalmente, se detectan los espectros diferenciales en la transmisión entre la prueba y la referencia para cada τ, es decir, una matriz en función de la longitud de onda y de τ, $\Delta A_{(\lambda,\tau)}$, La detección se realiza tomando más puntos a tiempos cortos que hacia el final de la medición con la finalidad de minimizar el tiempo de recolección de datos sin perder información en el comienzo del experimento, cuando se esperan cambios espectrales más rápidos.

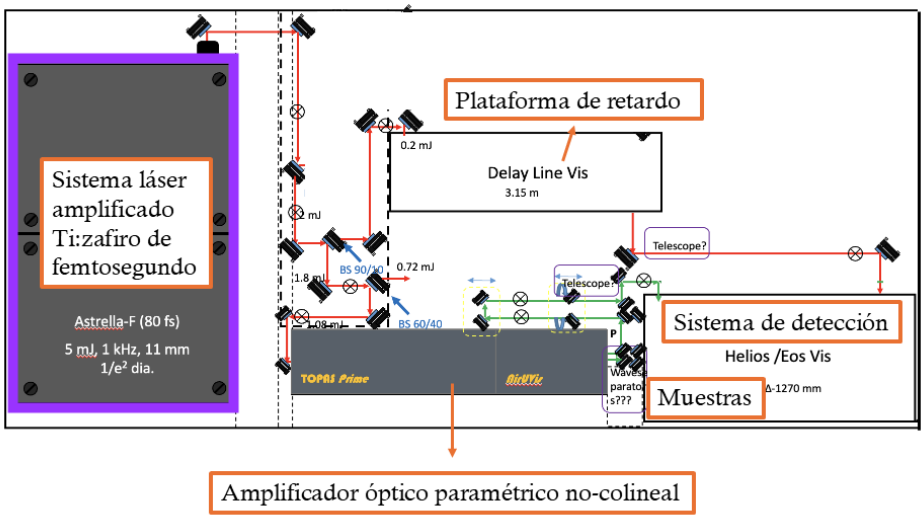


Figura 21. Arreglo experimental de los experimentos de fsTAS y nsTAS. La línea verde representa el haz de excitación mientras que la línea roja representa al haz de "probe". Figura realizada por la Lic. Elena Mack del grupo del Dr. Guldi en Erlangen.

Las soluciones se prepararon con absorbancias a temperatura ambiente entre 0.4 y 0.5 a la longitud de onda de excitación y no mayor a 0.8 en ninguna región de la ventana de detección. Esto se hace con la finalidad de obtener una concentración apreciablemente alta de estados excitados, y por ende una señal de TA intensa, sin incurrir en desviaciones ópticas por concentraciones demasiado altas de cromóforos, que resultarían en la llegada de muy poca luz blanca al detector. Las soluciones se desoxigenaron con Ar, con la intención de evitar el quenching de los estados excitados por reacción con oxígeno. Todos los solventes anhidros utilizados, DMSO, acetonitrilo, propionitrilo y butironitrilo, se utilizaron sin procesos adicionales de purificación.

Se verifica el adecuado funcionamiento el arreglo experimental chequeando la alineación del delay line, que el espectro de la luz blanca sea adecuado y que esté correctamente enfocado sobre la fibra óptica que luego lo conduce hacia el detector. El ajuste de alineación es automático, mediante 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 haz de luz blanca no presente patrones de interferencia, lo que podría ocurrir si la potencia incidente sobre el cristal de zafiro que transforma el haz del láser en luz blanca fuera demasiado alta. De esta manera, se impide que pequeñas oscilaciones en el láser generen respuestas que no corresponden a la muestra. Por último, se verifica que el haz de sonda esté correctamente enfocado en el detector, regulando la posición del último espejo previo a la fibra. Esto se realiza para minimizar la repercusión de eventuales desvíos pequeños del haz de luz a lo largo de los experimentos. Se selecciona la longitud de onda de excitación y se alinea el último set de espejos chequeando que el haz pase por el centro.

Se dispone la muestra de referencia, tetrafenilporfirina, y se superponen en ella los haces de “pump” y “probe”, cuidando que el área alcanzada por el haz de “pump” sea mayor que la alcanzada por el haz de “probe” para asegurar que la totalidad de la muestra sondeada ha sido excitada o no, dependiendo de la posición del “chopper”. Se ajusta el delay line en un tiempo suficientemente largo (típicamente 500 ps o 1 ns) para garantizar que el haz de “pump” preceda al haz de “probe” y que, en consecuencia, se haya superado con seguridad el tiempo cero. La superposición espacial de haces se maximiza regulando la posición del último espejo por el que pasa el haz de ”pump” antes de llegar a la muestra mientras se monitorea la señal de la tetrafenilporfirina, que debe maximizarse. Luego se determina el tiempo 0, es decir, se hacen coincidir temporalmente los haces de “pump” y “probe”, moviendo el delay line hasta encontrar el límite en el cual la señal de la tetrafenilporfirina deja de visualizarse. Por último, se realiza una corrida de prueba con la referencia. Se espera un aumento en la intensidad de la señal en torno a 430 – 450 nm en el orden de los nanosegundos, asociada a la ISC de singulete a triplete. Luego se coloca la muestra y se realiza la medición.

Para analizar los datos de TA, se utilizó un procedimiento sugerido.[105] En primer lugar, se eliminaron los datos alrededor de λ_{exc} y sus múltiplos donde se observa la saturación del detector generada por la dispersión del “pump”. Se descontó la línea de base considerando aquellos espectros a tiempos anteriores a la excitación. Posteriormente, se realizó SVD y análisis global, usando un modelo de decaimiento completamente

secuencial o completamente paralelo que provee espectros asociados a la evolución de las especies potencialmente intervinientes, para determinar el número de especies que participan de la cascada de decaimiento. Sin embargo, esto no necesariamente provee espectros con significado físicoquímico genuino. Posteriormente, se aplicó un análisis target que resultó en espectros asociados a especies con un significado físicoquímico genuino. Los datos obtenidos se trataron por SVD, análisis global y target usando el paquete de R TIMP y GloTarAn.[105–108]

7. Cálculos computacionales

Se empleó DFT para optimizar las especies de este trabajo. Los cálculos se realizaron en Gaussian 09[131] usando el funcional híbrido de tres parámetros de Becke con el funcional de correlación de Lee, Tang y Parr formalizado como el funcional híbrido B3LYP[132–135] y el conjunto de bases de potenciales de núcleo efectivo LANL2DZ implementado en Gaussian 09 que describe los elementos del primer período usando el conjunto de bases D95V de Dunning y el Los Alamos ECP con las bases DZ para los elementos más pesados.[136–139] Los criterios de convergencia de SCF se ajustaron en "tight" para las optimizaciones geométricas. No se impusieron restricciones de simetría. Se modeló la solvatación en DMSO mediante PCM. La naturaleza de los puntos estacionarios obtenidos en los procedimientos de optimización se chequeó por análisis de las vibraciones. Los espectros electrónicos se calcularon por (TD)DFT, involucrando por lo menos 130 estados excitados en el mismo nivel de teoría.

8. Análisis de datos

Todos los análisis de datos y las figuras fueron realizadas mediante el software OriginLab.

Capítulo 1: $[Ru(tpm)(bpy)(NCS)]^+$: un estudio detallado de la barrera cinética para la reconfiguración de hueco

1.1. Introducción

En este capítulo se estudia el compuesto polipirídinico de rutenio $[Ru(tpm)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(bpy)**). (Figura 1.1) Anteriormente[91] se había estudiado este compuesto por espectroscopía de absorción de transiente en DMSO y se había encontrado un proceso de 375 ps en la cascada de decaimiento luego de excitar a 20000 cm^{-1} (500 nm). Este proceso era significativamente más lento que el análogo para el compuesto modelo **Rub3** [26,27] y proviene de un estado excitado de alta energía HE-^{3}MLCT que no es un estado centrado en el metal, ni un estado intraligando centrado en la bpy ni el conocido cuarto MLCT.[15,97] Este estado tampoco involucra al tpm, dado que este ligando no es un buen donor ni aceptor electrónico.

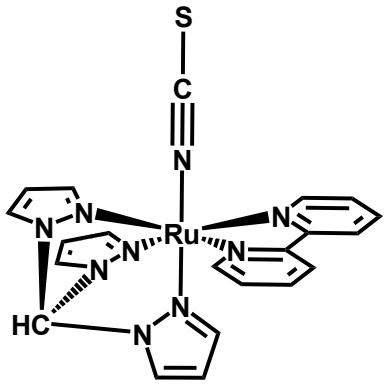


Figura 1. 1. Estructura de **Ru(bpy)**.

La esfera de coordinación de este compuesto fue planificada según las propiedades de cada uno de los ligandos. El tpm se eligió dado su mencionado carácter espectador al no ser ni donor ni aceptor electrónico tanto en la electroquímica como en la dinámica de estados excitados. Por lo tanto, el sistema se simplifica al poder asegurar que el electrón excitado se encuentra fijo en la bpy durante toda la cascada de decaimiento, lo que permite confirmar que la IC corresponde a una reconfiguración de hueco excitado. El NCS^- se utiliza porque al ser donor electrónico, cuando la simetría permite acoplamiento orbital entre el Ru y el NCS^- se activa una PIA (PI-)LMCT NCS→Ru característica alrededor de los 16700 cm^{-1} (600 nm). Esta señala el hueco excitado alojado en el rutenio, como en el monómero oxidado o excitado.

1.2. Sección experimental

1.2.1. Síntesis

La síntesis se realizó según procedimientos previamente reportados.[94] La caracterización estructural (espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal) se realizó anteriormente.[90]

1.3. Resultados y discusión

1.3.1. Caracterización estructural: Espectroscopía de infrarrojo

Se midió el espectro de infrarrojo del compuesto en pastilla de KBr (Figura 1.2). Se espera que haya una señal única correspondiente al estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ dado que ese modo normal pertenece a la representación irreducible A' del grupo puntual Cs, al igual que las direcciones "x" e "y". Se observa una señal intensa en 2121 cm^{-1}, valor semejante al de las señales análogas de otros compuestos {Ru(NCS)}.[90,140–143] Si bien no se puede aún asegurar que el isómero de enlace presente es el buscado dada la poca diferencia entre $\nu_{N\equiv CS}$ para tiocianato (SCN) e isotiocianato (NCS)[144], se puede confirmar que la muestra se corresponde con un solo isómero de enlace.

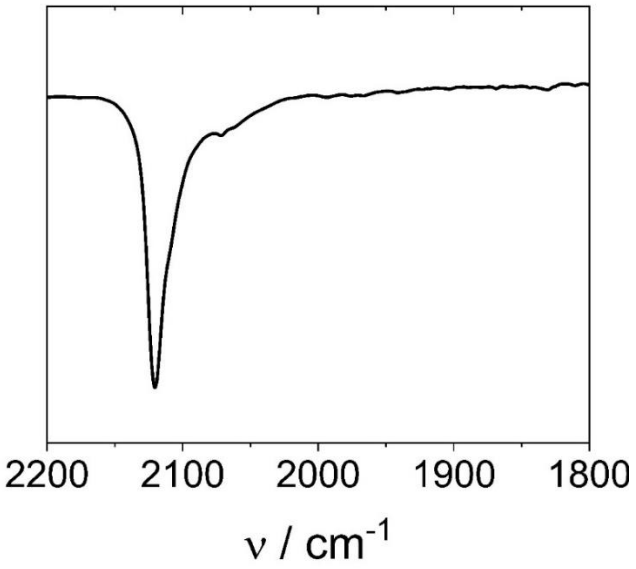


Figura 1. 2 . Espectro IR del compuesto **Ru(bpy)** en pastilla de KBr.

También se ha propuesto [145–147] la señal del estiramiento del enlace $\nu_{NC\text{-}S}$ como herramienta de diagnóstico. Las energías de enlace varían entre 860-780 cm^{-1} para el N-SCN y entre 720-690 cm^{-1} para S-SCN. Lo mismo sucede con las bandas de "scissoring" del SCN[146], que aparecen cerca de 480 cm^{-1} para compuestos con tiocianato y cerca de 420 cm^{-1} para los compuestos con isotiocianato. Sin embargo, estas bandas son débiles y se encuentran entre otras señales que las podrían enmascarar.

En la literatura se reportan mezclas de isómeros de enlace como productos de reacción, con distintas proporciones de isotiocianato y tiocianato[141,148]. En ese caso, se manifiestan en el espectro de RMN-^{1}H con desplazamientos químicos distintos para cada uno de los isómeros de enlace. Como los desplazamientos coinciden con los previamente reportados, se confirma que el isómero es el esperado.

1.3.2. Electroquímica

Los procesos redox se estudiaron mediante voltametría cíclica[124] y se referenciaron con ferroceno mediante voltametría de onda cuadrada (Figura A.1.1). Anteriormente, se habían realizado mediciones en acetonitrilo, pero se repitieron en DMSO y en los solventes no-coordinantes DMF y propilencarbonato con la finalidad de descartar la posibilidad de sustitución o reacción del NCS^- en la especie de Ru(III). Este fenómeno ya había sido observado anteriormente en otros compuestos de rutenio utilizando NCS^- como ligando.[149,150] Mediciones en DMSO como en DMF mostraron ondas irreversibles para la oxidación del ion metálico. Por ello, se procedió a utilizar propilencarbonato como solvente en la electroquímica y posteriormente en la espectroelectroquímica. La voltamperometría se aprecia en la Figura 1.3.

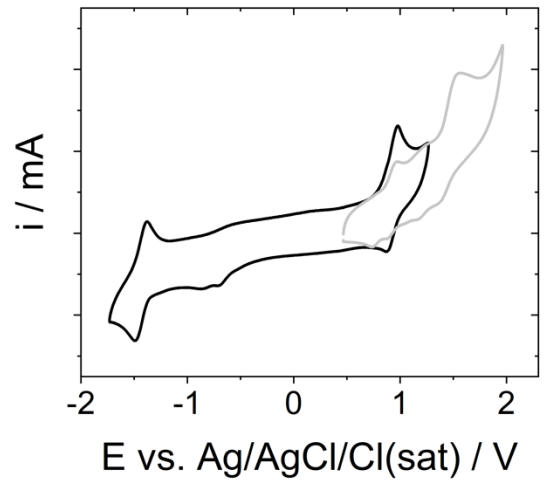


Figura 1. 3. Voltamperogramas de **Ru(bpy)** en propilencarbonato 0.1 M en $TBAPF_6$.

Los potenciales obtenidos son similares a los reportados para compuestos relacionados.[13–16] La señal observada a potenciales catódicos, en –1.44 V, se asocia a la reducción cuasi-reversible de la bipiridina. El valor es similar al obtenido previamente en acetonitrilo.[90] En el intervalo de potenciales estudiado, se confirma el carácter espectador del tpm ya que no se observan señales redox asociadas.

Por otro lado, se observan dos procesos oxidativos. El primero, en 0.93 V, es cuasi-reversible y se asocia a la cupla Ru^{III}/Ru^{II}. La segunda oxidación, en 1.45 V, es irreversible y corresponde a la oxidación del NCS^-, que conduce a productos que sufren subsecuentes procesos electroquímicos, similar a lo que ocurre en otros complejos con

SCN^-.[149,150,154–156] Ambos potenciales de oxidación coinciden con los reportados anteriormente en acetonitrilo.[90]

1.3.3. Espectroscopía estacionaria de absorción y emisión

Se midió el espectro de absorción en el visible de **Ru(bpy)** en DMSO, en propilencarbonato y en una mezcla de propionitrilo y butironitrilo 4:5 (PN/BN), se muestran en la Figura 1.4. Se incluyó aquí la mezcla PN/BN porque genera vidrios transparentes a bajas temperaturas, permitendo realizar estudios espectrosocópicos en un intervalo amplio de temperaturas, como los que se presentarán más adelante en este Capítulo. Los espectros son similares entre sí y al medido para el mismo compuesto en acetonitrilo[90]. También se asemejan a los de otras polipiridinas de rutenio.[100–102] Entre 22000 y 20000 cm^{-1} se aprecian las típicas bandas MLCT Ru^{II}→bpy, mientras que las transiciones MLCT Ru^{II}→tpm se esperan a energías más altas dado el menor carácter conjugado del tpm respecto de la bpy. Estas asignaciones fueron realizadas tomando como referencia espectros de absorción de compuestos similares.[90,157,158] Los mapas de emisión completos se pueden apreciar en la Figura A.1.2.

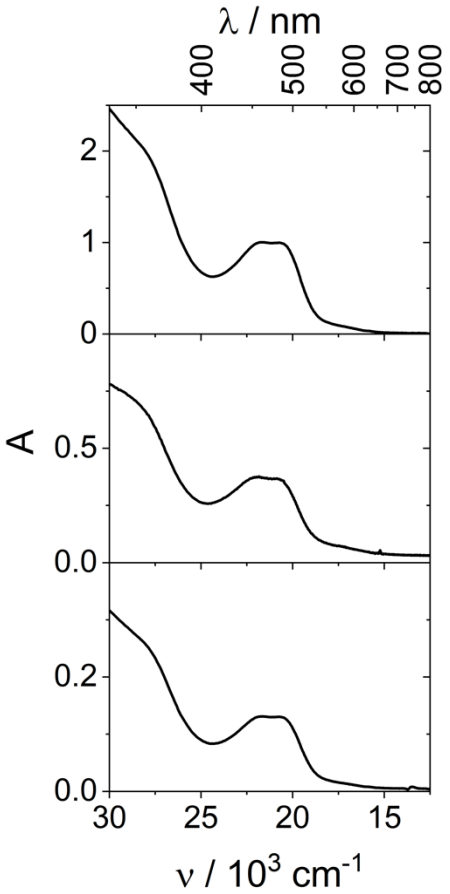


Figura 1. 4. Espectro de absorción de **Ru(bpy)** en DMSO (arriba), en propilencarbonato (centro) y en una mezcla de propionitrilo y butironitrilo 4:5 (abajo) a temperatura ambiente.

Al excitar a 20000 cm^{-1} (500 nm) tanto en DMSO como en PN/BN, se ve una única banda a 13800 cm^{-1} (725 nm), correspondiente a un único estado emisor, el estado excitado de menor energía LE-^{3}MLCT. (Figuras 1.5 y Tabla 1.1) Anteriormente se había asignado este estado como el ^{3}MLCT con el electrón excitado en la bpy y el hueco excitado en un orbital metálico.[90] Los rendimientos cuánticos de emisión, 7.10^{-3} en DMSO y 5.10^{-3} en PN/BN, son similares a los de otros compuestos con el fragmento {Ru(tpm)(bpy)}[101,159] y también a los previamente obtenidos en acetonitrilo.[90] El espectro de excitación en DMSO coincide con el espectro de absorción, como es esperado. Todas las soluciones son fotoestables en la escala de tiempo de los experimentos realizados.

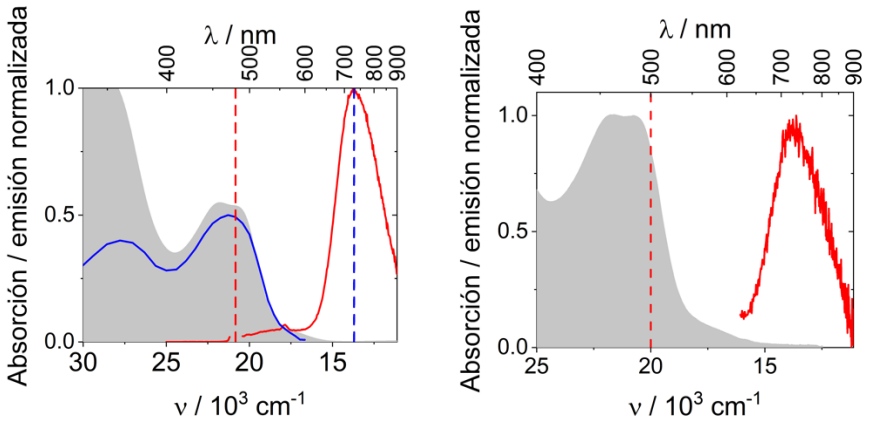


Figura 1. 5. Izquierda: Espectros de absorción UV-VIS (sombra gris), emisión (línea roja continua) y excitación (línea azul continua) en DMSO a temperatura ambiente de **Ru(bpy)**. La longitud de onda de excitación utilizada para detectar los espectros de emisión se indica con una línea roja punteada, y la longitud de onda de emisión utilizada para detectar los espectros de excitación con una línea azul punteada. Derecha: Espectros de absorción UV-VIS (sombra gris) y emisión (línea roja continua) en PN/BN a temperatura ambiente de **Ru(bpy)**.

Solvente	Máximo de absorción / cm^{-1} (nm)	Máximo de emisión / cm^{-1} (nm)	Φ_{500} / 10^3
DMSO	21798, 20610 (459, 485)	13800 (725)	7
PN/BN	21834, 20610 (458, 485)	13800 (725)	5

Tabla 1. 1. Parámetros fotofísicos seleccionados para **Ru(bpy)** a temperatura ambiente.

1.3.4. Cálculos DFT y TD-DFT para el estado fundamental

Se calcularon las transiciones electrónicas mediante TD-DFT sobre las geometrías optimizadas del estado fundamental singulete en DMSO. (Figura 1.6, Tablas A.1.1 y A.1.2 y Figura A.1.3). Los cálculos predicen una señal de estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ en el IR en 2140 cm^{-1}, que coincide con el valor experimental en 2121 cm^{-1}. Las transiciones electrónicas también coinciden con el espectro experimental, lo que implica que la estructura electrónica calculada es una buena descripción de la estructura electrónica real.

Las transiciones electrónicas de menor energía son Ru+NCS→bpy mientras que a energías ligeramente mayores, por encima de los 28000 cm^{-1}, comienza a haber contribuciones del tpm en los orbitales de llegada de las transiciones. Un ejemplo de ello

es la transición #11, que es una transición LLCT/MLCT Ru+NCS→tpm+bpy. El hombro de absorción débil entre los 15000 y los 18000 cm^{-1} se asocia a la transición electrónica de menor energía, HOMO→LUMO (98%). Ligeramente más al azul hay otra señal correspondiente a la transición H-1→LUMO (93%). A energías aún mayores se involucran otros orbitales de partida y también orbitales desocupados de mayor energía, que incluyen al tpm.

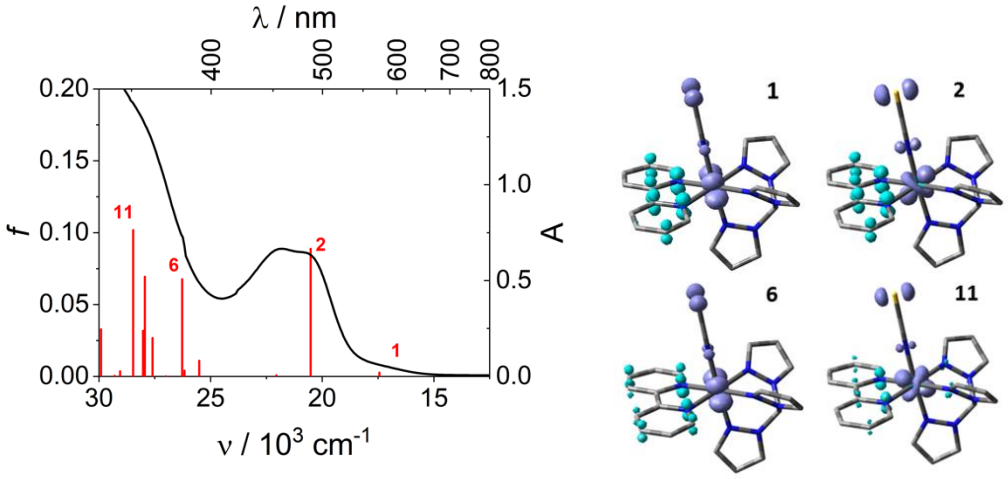


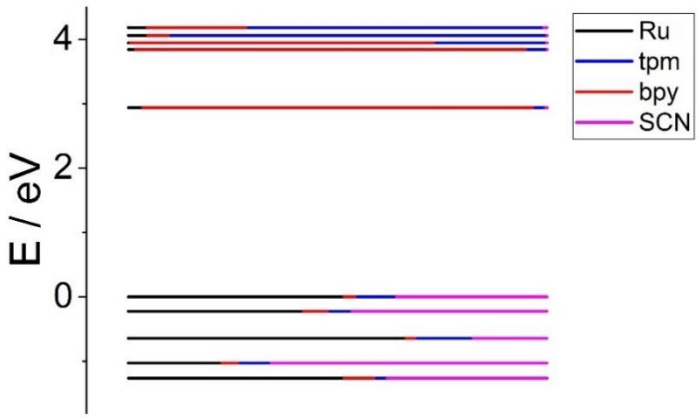
Figura 1. 6. Izquierda: Transición calculada para el estado singulete optimizado de **Ru(bpy)** (barras rojas) en DMSO y espectro experimental UV-VIS en DMSO (línea negra). Derecha: Mapas diferenciales de densidad electrónica de transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

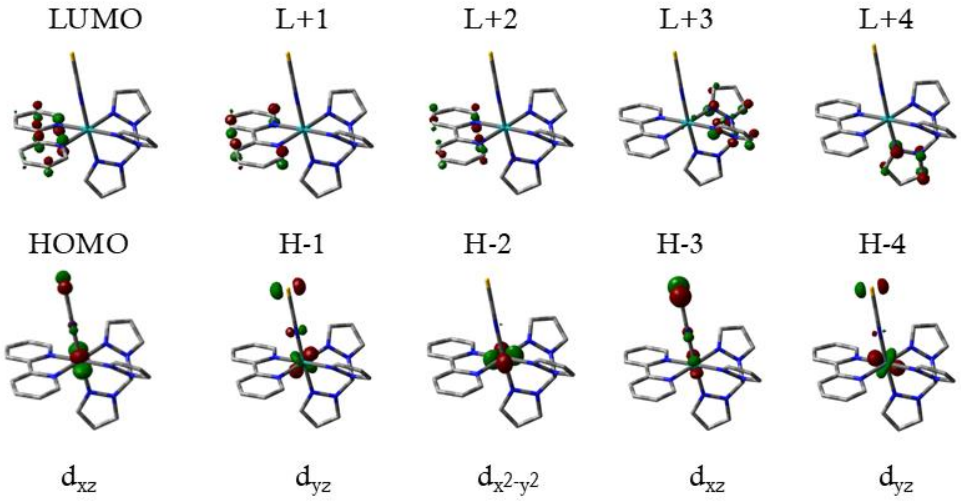
Utilizando TD-DFT también se calculó un diagrama de orbitales moleculares, que se muestra fijando la energía del HOMO en cero en la Figura 1.7 (Tabla 1.2). Los mismos no son los orbitales t2g canónicos, sino combinaciones lineales de los mismos. Se definieron entonces los ejes para simplificar la descripción de los orbitales (Figura 1.7, abajo). El HOMO presenta contribuciones mayoritarias del orbital metálico d_{xz}(a''), consistente con la asignación de la primera oxidación electroquímica centrada en el rutenio. El HOMO-1 tiene contribuciones principalmente del d_{yz}(a'), el HOMO-2 del d_{x2-y2}(a'), el HOMO-3 del d_{xz}(a'') y el HOMO-4 del d_{yz}(a') nuevamente. Esto implica que el estado excitado de menor energía, asignado a un estado ^{3}MLCT al interpretar los experimentos de emisión estacionaria, es el ^{3}MLCT(A'')$_{xz}$. Le siguen en energía los estados excitados ^{3}MLCT(A')$_{yz}$ y el ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$.

Al igual que para compuestos similares[53], tal como se observa en los mapas diferenciales de densidad electrónica, los orbitales ocupados cercanos a la frontera son centrados en el metal y, con excepción del HOMO-2, presentan contribuciones considerables del tiocianato. Esto se da gracias a que el NCS^- es un ligando donor de simetría cilíndrica, y presenta orbitales π adecuados para el solapamiento lateral con los orbitales metálicos. Sin embargo, para HOMO-2 la mezcla entre orbitales metálicos y del NCS^- es significativamente menor. Esto se debe a la incompatibilidad de las simetrías de los orbitales de ambos fragmentos, ya que el orbital d_{x2-y2}(a') es perpendicular al eje Ru-NCS. Esta diferencia proporciona un marcador espectroscópico para estados excitados

según la simetría de su hueco excitado. Si el mismo se encontrara en HOMO-2, es esperable que no se aprecie la señal correspondiente a la PI-LMCT NCS→Ru. En cambio, para huecos excitados en los orbitales HOMO u HOMO-1, es posible la mezcla y la consecuente señal alrededor de los 16000 cm^{-1}. Es notable que HOMO-2 tampoco solapa por su simetría con los orbitales centrados en la bpy, por lo que se anula también la posibilidad de observar en los experimentos de absorción de transiente una absorción fotoinducida correspondiente con una PI-LMCT bpy→Ru, por lo que se esperan señales positivas poco intensas para los espectros diferenciales correspondientes a estados excitados con el hueco en HOMO-2.

Por otro lado, el orbital LUMO π*(a') está centrado en la bpy, consistente con lo asignado a la reducción electroquímica. También los orbitales LUMO+1 π*(a') y LUMO+2 π*(a') presentan una contribución mayoritaria de orbitales centrados en la bpy, mientras que LUMO+3 π*(a') y LUMO+4 π*(a'') presentan contribución mayoritaria del tpm. Esto es razonable dado que bpy presenta un sistema conjugado extendido, y por lo tanto sus orbitales están estabilizados respecto de los del tpm, como muestra la electroquímica. Estas observaciones son coincidentes con las transiciones Ru+NCS→bpy a baja energía y Ru+NCS→tpm a energías mayores.





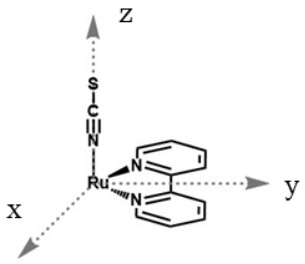


Figura 1. 7. Arriba: Diagrama de orbitales moleculares de **Ru(bpy).** Negro representa la contribución orbital de Ru, azul de tpm, rojo de la bpy y magenta del NCS^-. Abajo: Orbitales moleculares seleccionados.

Orbital calculado	Orbital canónico asociado	%Ru	%SCN
HOMO	d_{xz}	52	36
HOMO-1	d_{yz}	42	47
HOMO-2	d_{x2-y2}	66	18
HOMO-3	d_{xz}	22	66
HOMO-4	d_{yz}	51	38

Tabla 1. 2. Densidades de spin de Mulliken calculadas para el estado singulete de menor energía de **Ru(bpy)** en DMSO.

La diferencia entre el HOMO y el HOMO-2, orbitales involucrados en la reconfiguración del hueco excitado que hacen a la conversión interna (*vide infra*), es de 0.64 eV, es decir, de 5162 cm^{-1}. Este valor es una buena estimación de la diferencia de energía entre los estados excitados HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT y ofrece una aproximación de la fuerza impulsora de la IC, es decir, de la energía que se podría ahorrar potencialmente si se lograran reacciones bimoleculares con HE-^{3}MLCT.

La magnitud de la energía de activación de este proceso no se puede calcular con los métodos empleados dado que los cálculos son sobre mínimos locales en las superficies de energía potencial, lo que impide hacer cálculos sobre el estado de transición. Para hacerlo, recurrimos a nuestra colaboración con el grupo del Prof. Escudero de la Universidad KULeuven en Bélgica (*vide infra*).

1.3.5. Aproximación a la espectroscopía de absorción de los estados excitados MLCT mediante espectroelectroquímica y cálculos DFT y TD-DFT para las especies oxidadas

Se realizaron medidas espectroelectroquímicas en propilencarbonato, al igual que en los experimentos electroquímicos, para preservar la estabilidad de la especie de Ru(III). La evolución de los espectros al oxidar por un electrón se observa en la Figura 1.8. Al oxidar el rutenio, desaparece la banda MLCT Ru^{II}→bpy y aparece una señal LMCT NCS→Ru^{III} en 13812 cm^{-1} (724 nm), dado el carácter donor de NCS^-. Este fenómeno es común para compuestos de rutenio con NCS^- como ligando[86,91,92,113,160–162]. La energía para la LMCT es similar a la reportada para el mismo compuesto en acetonitrilo, 13700 cm^{-1}.[94] Las oxidaciones monoelectrónicas son irreversibles en la

escala de tiempo de los experimentos espectroelectroquímicos, más lentos que los electroquímicos. Al continuar oxidando, la banda LMCT desaparece al consumirse el NCS^- donor de la LMCT, y el resto del espectro manifiesta cambios debido a que la segunda oxidación produce reacciones secundarias. (Figura A.1.2).

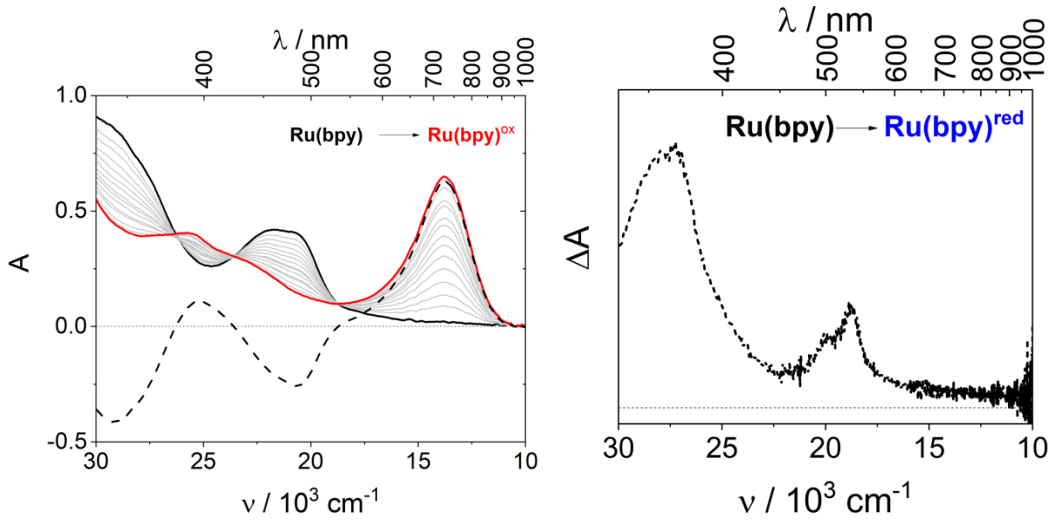


Figura 1. 8. Izquierda: Espectroelectroquímica de **Ru(bpy)** al oxidar por un electrón en propilencarbonato a 25°C. El espectro original se muestra en negro y el final, en rojo. El espectro diferencia se muestra en línea punteada. Derecha: Espectro diferencia de **Ru(bpy)** al reducir por un electrón, en propilencarbonato a 25°C.

Se realizaron cálculos DFT y TD-DFT del estado doblete de menor energía para el compuesto oxidado por un electrón **Ru(bpy)^{ox}**. Las transiciones LMCT calculadas coinciden con las observadas experimentalmente (Figura 1.9, Tablas A.1.3 y A.1.4 y Figura A.1.5). El mapa de densidad de spin muestra que el hueco generado electroquímicamente está en un orbital con contribuciones del orbital metálico $d(a'')_{xz}$ y del tiocianato. Este orbital coincide con el HOMO del estado fundamental.

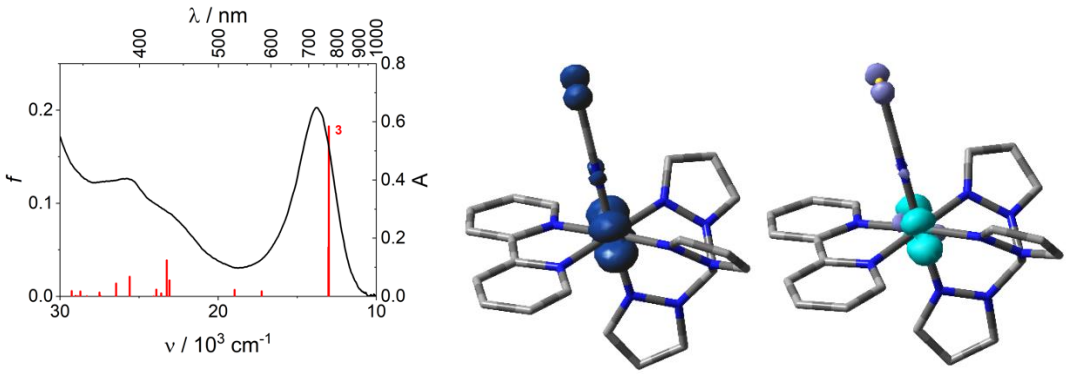


Figura 1. 9. Izquierda: Transiciones calculadas para los estados dobletes optimizados de **Ru(bpy)^{ox}** (líneas rojas) y espectro de absorción experimental en propilencarbonato (líneas negras). Centro: Mapa de densidad de spin (isovalor=0.01) para el estado doblete optimizado de **Ru(bpy)^{ox}**. Derecha: Mapa diferencial de

densidad electrónica de la LMCT más intensa (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

También se midió la evolución espectral al reducir por un electrón. Se observa la forma típica para el electrón en un orbital centrado en la bpy, un doble pico cerca de los 20000 cm^{-1} y una señal intensa y ancha en 27500 cm^{-1}.[62,94,163–169] En la Figura 1.8, a diferencia de la espectroelectroquímica oxidativa, se presenta únicamente el espectro diferencia correspondiente a la reducción de la bpy. Esto se debe a que, a potenciales alrededor de 0.8 V, insuficientes para reducir a la bpy, se observa un proceso no electroquímico que produce cambios espectrales pequeños. Este fenómeno está siendo estudiado por separado.

Se realizaron también medidas espectroelectroquímicas en DMF detectando en la zona IR del espectro. (Figura 1.10) Se observa que la señal inicial correspondiente al estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ del NCS^- coordinado a Ru disminuye su intensidad conforme aumenta el potencial oxidado mientras que aumenta otra señal correspondiente a dicho estiramiento a 2085 cm^{-1}, asociada a SCN^- libre.[170] Por lo tanto, este ligando no es compatible con este solvente, como se mencionó anteriormente.

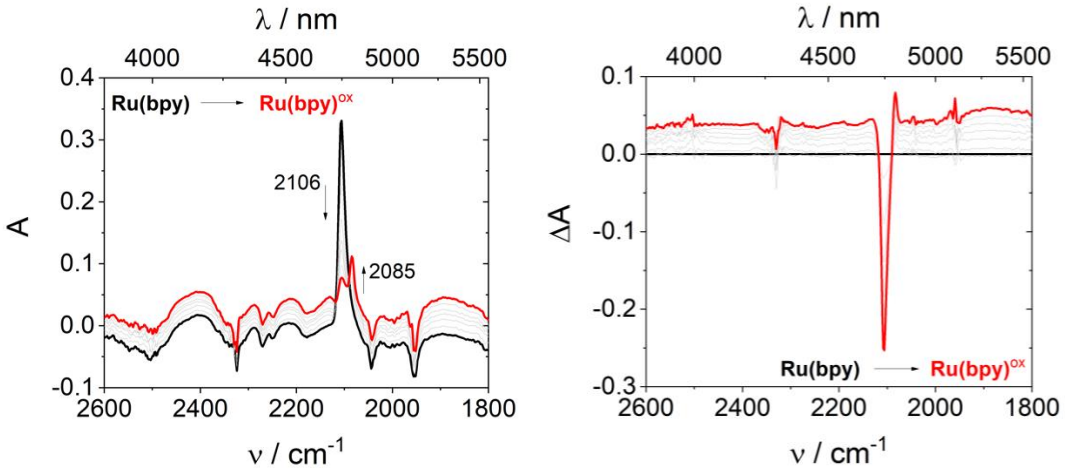


Figura 1. 10. Izquierda: Espectroelectroquímica de **Ru(bpy)** al oxidar por un electrón en DMF a 25°C. El espectro original se muestra en negro y el final, en rojo. Los espectros intermedios se muestran en gris. Derecha: : Espectros diferencia de **Ru(bpy)** al oxidar por un electrón en DMF a 25°C. El espectro diferencia original se muestra en negro y el final, en rojo. Los espectros diferencia intermedios se muestran en gris.

1.3.6. Espectroscopía estacionaria de emisión dependiente de la temperatura

Se realizaron medidas de emisión estacionaria en PN/BN variando la temperatura entre 296 y 80 K. La banda de emisión que a temperatura ambiente se observa con máximo en 13800 cm^{-1} (725nm) se corre al azul a temperaturas menores debido a un aumento en la viscosidad del solvente[171] y revela estructura vibrónica, al igual que en **Rub$_3$** [172]. No se observaron emisiones adicionales a energías por debajo de los 19000 cm^{-1}.

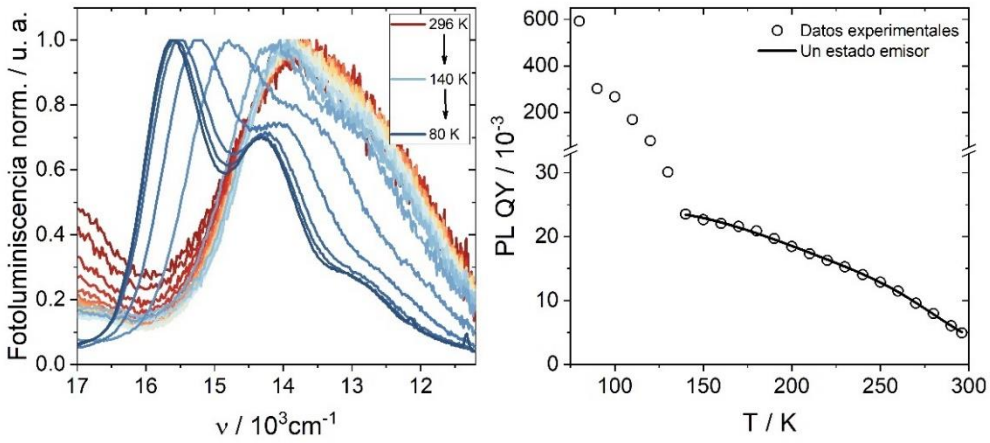


Figura 1. 11. Izquierda: Espectro normalizado de fotoluminiscencia de **Ru(bpy)** en PN/BN a diferentes temperaturas. Derecha: Rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia de **Ru(bpy)** en PN/BN a diferentes temperaturas. La curva negra representa el ajuste de los datos considerando un sólo estado emisor.

Se calcularon los rendimientos cuánticos de emisión ϕ considerando el modelo de Jablonski de la Figura 4 para cada una de las temperaturas estudiadas (Tabla A.1.5) y se analizó su dependencia con la temperatura considerando un único estado emisor según la Ecuación 5:

$$\phi(T) = \frac{k_{dr}^{LE}}{k_{dr}^{LE}+k_{dnr}^{LE}+k_{4to}+k_{MC}} = \frac{k_{dr}^{LE}}{k_{dr}^{LE}+k_{dnr}^{LE}+A_{4to}e^{-Ea_{4to}/k_BT}+A_{MC}e^{-Ea_{MC}/k_BT}} \quad (5)$$

donde k_{dr}^{LE} es la constante de velocidad de decaimiento radiativo y k_{dnr}^{LE} la de decaimiento no radiativo del estado excitado de menor energía LE-^{3}MLCT al estado fundamental. Se consideraron ambos procesos como independientes de la temperatura. Adicionalmente, se consideraron dos procesos activados que aportan a la dependencia con la temperatura. Se trata de la población de estados centrados en el metal (k_{MC}),[20,95] por un lado, y la población del "cuarto estado MLCT" (k_{4to}) que también se corresponde con una configuración electrónica LE-^{3}MLCT. [19,21,173,174] El modelo utilizado es el mismo que describe el comportamiento de **Rub$_3$**, de manera que es posible concluir que LE-^{3}MLCT en **Ru(bpy)** es análogo a LE-^{3}MLCT en **Rub$_3$**.

No hubo indicios de otros estados emisores distintos de LE-^{3}MLCT entre 300 y 140 K. Por debajo de esta temperatura, los rendimientos cuánticos aumentan dramáticamente como consecuencia de la transición vítrea de la mezcla de solventes, evitando la detección de un posible estado excitado de mayor energía que podría contribuir a la dependencia de ϕ con la temperatura.

1.3.7. Análisis del perfil espectral según Franck-Condon (FCLSA, Franck-Condon line shape analysis)

El espectro de emisión medido a 80 K muestra la estructura típica de polipiridinas de rutenio y no hay evidencia de otros estados emisores distintos de LE-^{3}MLCT. Se realizó FCLSA sobre dicho espectro de emisión (Figura 1.12) y se obtuvieron los parámetros de la Tabla 1.3.[128]

	E_0 / cm^{-1}	$\hbar\omega_m$ / cm^{-1}	S_M	fwhm / cm^{-1}
Ru(bpy)	15580	1321	0.90	1067
Rub$_3$	17180	1250	0.82	940

Tabla 1. 3. Parámetros obtenidos al realizar el ajuste FCLSA en PN/BN 4:5.

Los valores para E_0 y $\hbar\omega_m$ son típicos para modos aceptores asociados a modos de estiramiento C-C y C-N en ligandos polipiridínicos.[78,175,176] S_M es ligeramente mayor que para el compuesto modelo, lo que implica un estado emisor en **Ru(bpy)** más distorsionado respecto del estado fundamental comparado con el del compuesto modelo **Rub$_3$**. El ancho a media altura es de 1067 cm^{-1}, también similar al de otras polipiridinas de rutenio. [78,175,176]

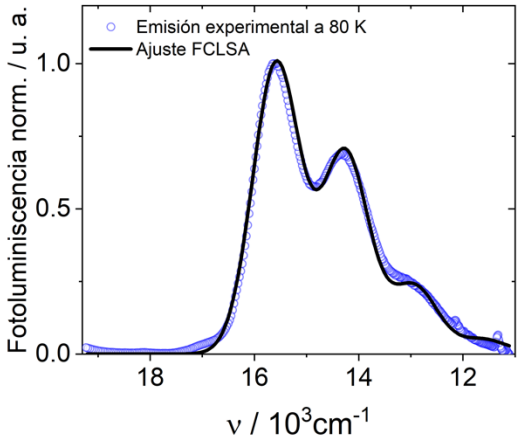


Figura 1. 12. Análisis de la forma de los espectros según Franck-Condon del espectro de emisión a 80 K de **Ru(bpy)** en PN/BN.

1.3.8. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo y cálculos de DFT/TD-DFT para el estado excitado de menor energía

Se realizaron medidas de nsTAS en soluciones desoxigenadas de **Ru(bpy)** en PN/BN a temperatura ambiente excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) (Figura 1.13). Los datos pudieron ajustarse con funciones monoexponenciales, que se asocian al decaimiento del estado excitado de menor energía LE-^{3}MLCT, asignado previamente como

^{3}MLCT(A'')$_{xz}$. Se hizo un análisis global de los datos, obteniendo el tiempo de vida de LE-^{3}MLCT y el espectro diferencial de absorción. El tiempo de vida de **Ru(bpy)** en PN/BN, de 16.9 ns (correspondiente a una constante de velocidad de 59.07 $\mu s^{-1} \pm 0.03\ \mu s^{-1}$), es similar al previamente publicado en DMSO, de 31.1 ns (correspondiente a una constante de velocidad de 32 $\mu s^{-1} \pm 1\ \mu s^{-1}$).[91]

No se realizaron medidas de TCSPC en PN/BN para comparar los tiempos de vida, aunque en DMSO el tiempo de vida obtenido excitando a 460 nm y detectando a 715 nm fue de 34.7 ns (Figura A.1.6), similar al tiempo de vida reportado en acetonitrilo, de 20.1 ns.[94] El valor para el tiempo de vida más lento se encuentra dentro de los reportados para polipiridinas de rutenio, en las decenas de nanosegundos.[94,177,178]

Los espectros diferenciales obtenidos a partir de los ajustes muestran la característica señal intensa PI-LMCT NCS→Ru^{III} fotoinducida en 16257 cm^{-1} (615 nm). Esta PI-LMCT se encuentra corrida al azul respecto de la LMCT de la espectroelectroquímica oxidativa, que aparece en 13812 cm^{-1}, porque el orbital aceptor de la transición centrado en el Ru se encuentra desestabilizado en el estado LE-^{3}MLCT por la presencia del radical $bpy^{\bullet -}$. También se observan señales más débiles entre 22000 y 18000 cm^{-1} asociadas a la absorción fotoinducida de $bpy^{\bullet -}$, lo que confirma que LE-^{3}MLCT es un estado excitado con el electrón excitado en bpy. [67–71] Estas últimas señales están parcialmente compensadas con el blanqueo del estado fundamental, y como resultado la señal se encuentra cerca de cero. Estos resultados son similares a los anteriormente obtenidos en DMSO.[91]

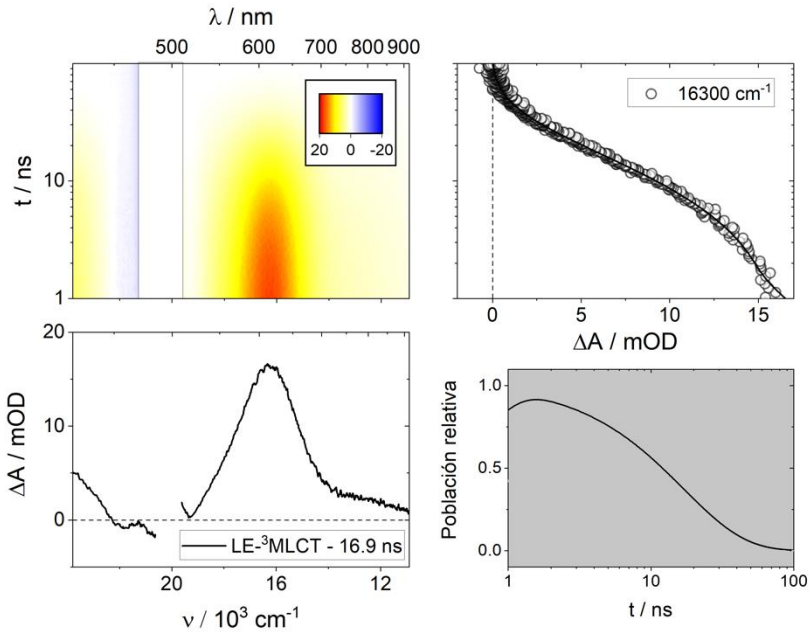


Figura 1. 13. Izquierda, arriba: Mapa de absorción diferencial 3D obtenido de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en PN/BN a temperatura ambiente. Derecha, arriba: Trazas cinéticas de absorción diferencial a 16300 cm^{-1}. Izquierda, abajo: Espectro diferencial asociado a especies. Derecha, abajo: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Se realizaron cálculos DFT y TD-DFT para el estado triplete de menor energía en DMSO, que reafirman las interpretaciones del LE-^{3}MLCT (Figura 1.14, Figura A.1.8 y Tablas A.1.6 y A.1.7). De acuerdo con los mapas de densidad de spin calculados, LE-^{3}MLCT es un ^{3}MLCT cuyo electrón excitado se encuentra en la bpy y el hueco excitado en un orbital d_{xz} del rutenio, parcialmente mezclado con los orbitales π del NCS^-. También predice una transición PI-LMCT NCS→Ru en 14652 cm^{-1} que coincide con el espectro diferencia experimental. Esto confirma que LE-^{3}MLCT es ^{3}MLCT(A'')$_{xz}$.

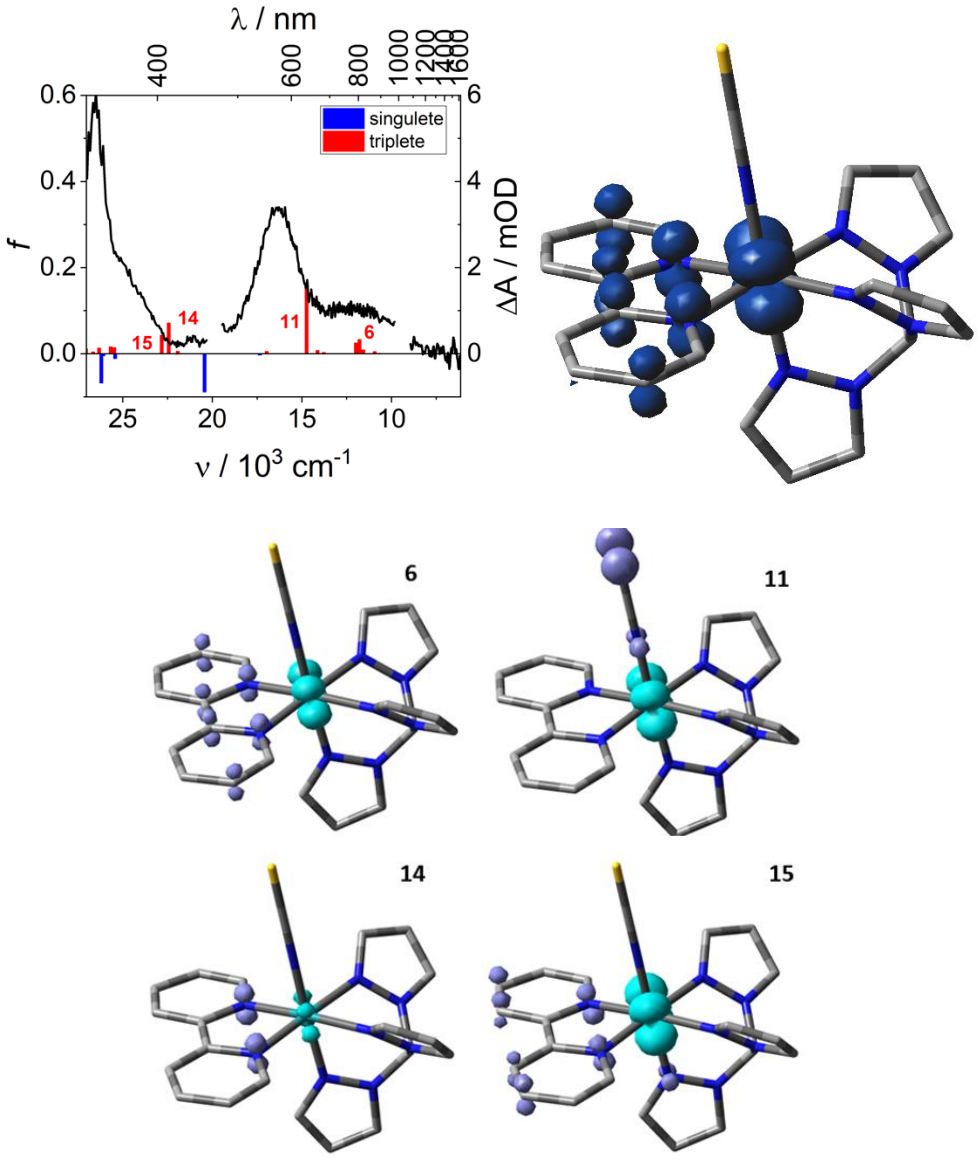


Figura 1. 14. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra) en DMSO, transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(bpy)**. Arriba, -derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(bpy)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

1.3.9. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo dependientes de la temperatura

Se realizó el mismo experimento nsTAS en PN/BN variando la temperatura entre 190 y 350 K. Para cada una de las temperaturas, los datos se pudieron ajustar con decaimientos monoexponenciales en todo el intervalo espectral, asociados al decaimiento de LE-^{3}MLCT al estado fundamental. Como se espera, a menor temperatura, mayor tiempo de vida, llegando a 1136 ns para los experimentos a 80 K (Figura A.1.9). Es notable que en los experimentos a temperaturas menores a los 190 K se observa un tiempo de vida adicional, atribuido a la conversión interna HE-^{3}MLCT → LE-^{3}MLCT. En la Figura 1.15 se ven las trazas experimentales a 16300 cm^{-1} a distintas temperaturas, característica de la PI-LMCT NCS→Ru^{III}, y los correspondientes ajustes.

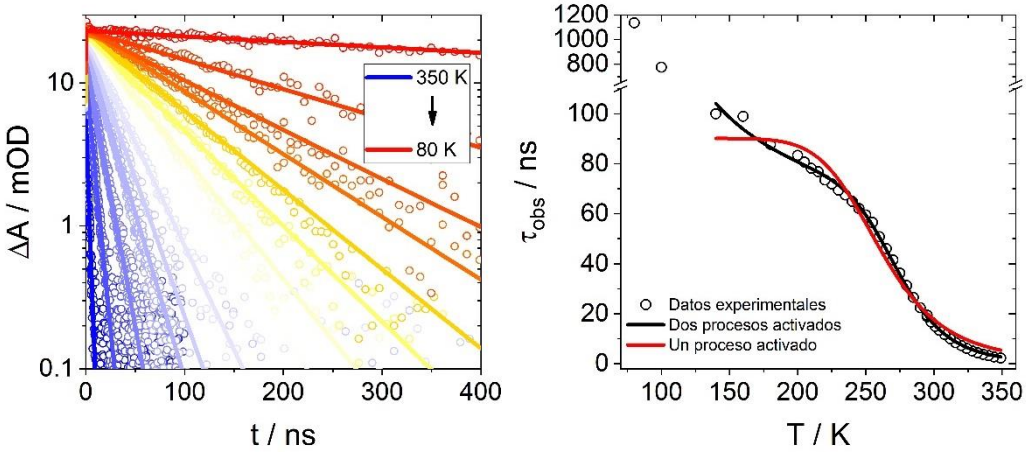


Figura 1. 15. Izquierda: Trazas cinéticas a 16300 cm^{-1} (puntos) y ajustes exponenciales (líneas) obtenidas de experimentos nsTAS de **Ru(bpy)** en PN/BN a algunas temperaturas bajo excitación a 20000 cm^{-1}. Derecha: Tiempos de vida experimentales de los estados excitados a diferentes temperaturas (círculos) y ajustes calculados considerando un único (curva roja) o dos (curva negra) procesos activados según la Ecuación 6.

Los tiempos de vida de decaimiento al estado fundamental (Tabla A.1.8) entre 350 y 140 K fueron analizados usando la siguiente ecuación de Arrhenius modificada que considera los mismos dos procesos activados que la Ecuación 6.

$$\frac{1}{\tau_{obs}}(T) = k_{dr}^{LE} + k_{dnr}^{LE} + k_{4th}(T) + k_{LF}(T) =$$

$$k_{dr}^{LE} + k_{dnr}^{LE} + A_{4to}e^{-Ea_{4to}/k_BT} + A_{MC}e^{-Ea_{MC}/k_BT} \qquad (6)$$

Los términos independientes de la temperatura ($k_{dr}^{LE} + k_{dnr}^{LE}$) se fijaron en 8.81x10^5 s^{-1}, que se corresponde con el valor límite observado a 80 K. Los parámetros obtenidos se ven en la Tabla 1.4.

LE-^{3}MLCT	$k_{dr}+k_{dnr}$ / s^{-1}	A_{4to}	Ea_{4to} / cm^{-1}	A_{MC}	Ea_{MC} / cm^{-1}
	8 x 10^6	(6.8 ± 0.8) x 10^7	390 ± 20	(4 ± 2) x 10^{14}	3340 ± 70

Tabla 1. 4. Parámetros obtenidos al ajustar tiempos de vida obtenidos a diferentes temperaturas en PN/BN considerando dos procesos activados.

Los valores Ea y A suelen mostrar gran variabilidad: se reportaron valores para polipiridinas de rutenio entre 200 y 1000 cm^{-1} para Ea_{4to} y entre 10^5 y 10^9 s^{-1} para A_{4to}.[15,73,97,174,179,180] Para **Rub3** el Ea_{MC} es de 3460 cm^{-1} y el A_{MC} es de 1.1x10^{13} s^{-1}.[73] Los valores encontrados en este caso entonces se encuentran dentro de los valores esperados. Cuando se consideró un solo proceso activado, el ajuste no fue bueno y agregar un tercer proceso activado no mejoró la calidad del ajuste. Por lo tanto, no hay evidencia a temperaturas mayores a 140 K de que se pueble algún estado excitado adicional desde LE-^{3}MLCT que no sea el cuarto LE-^{3}MLCT o el MC que habían sido considerados previamente.

Los espectros diferenciales conservan a grandes rasgos las mismas señales en todo el intervalo de temperaturas hasta los 80 K, aunque la absorción PI-LMCT NCS→Ru^{III} se corre al azul hasta llegar a 16800 cm^{-1}. Esto indica que el LE-^{3}MLCT domina el decaimiento de estados excitados en esta escala de tiempo a todas las temperaturas que se exploraron. Teniendo esto en cuenta, se puede concluir que el LE-^{3}MLCT se comporta muy similar al estado emisor de menor energía de **Rub3**.

1.3.10. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo

Se realizaron también medidas de fsTAS en DMSO, irradiando a 20000 cm^{-1} (500 nm) y detectando entre los 30800 y los 14300 cm^{-1} (325 y 700 nm). Esto permitió expandir el intervalo utilizado previamente, entre los 23800 y los 13200 cm^{-1} (420 y 760 nm), para incluir la detección de las señales intensas en el azul asociadas a $bpy^{\bullet-}$.[94] Esta señal es clave para diferenciar estados MLCT, que contienen $bpy^{\bullet-}$, de estados MC o dd, que no contienen $bpy^{\bullet-}$. Se realizó un análisis global de los datos, fijando el tiempo de vida más largo en 31.1 ns (32 μs^{-1} ± 1 μs^{-1}) según lo reportado. Se detectaron dos procesos adicionales en la escala de picosegundos, con tiempos de vida de 6 y 200 ps, asociados a la relajación vibracional en primer lugar, y una subsiguiente conversión interna (Figura A.1.10). Los mismos son consistentes con los medidos anteriormente.[91] La utilización de un modelo de ajuste totalmente paralelo arrojó espectros diferenciales casi idénticos entre sí lo que implicaría que entre los últimos dos estados no hay cambio de configuración electrónica, mientras que un modelo totalmente secuencial ofrece un espectro diferencial sin sentido físicoquímico para dos de los tres estados excitados. Esto es incompatible con la conversión interna, por lo que se descartan esos modelos. Es por ello que se plantea un modelo para la cascada de decaimiento consistente con el modelo de la Figura 1.16, donde k_{VC} es la constante de velocidad de relajación vibracional y k_{IC} es la constante de velocidad de la conversión interna. Se exploraron distintos parámetros de ramificación, los mismos se eligieron de forma cualitativa de acuerdo con la forma de los espectros diferenciales resultantes, priorizando espectros diferenciales con significado físico y

señales distintas para HE y LE-^{3}MLCT (Figura 1.16). Se emplearon los parámetros de ramificación de la Tabla A.1.9.

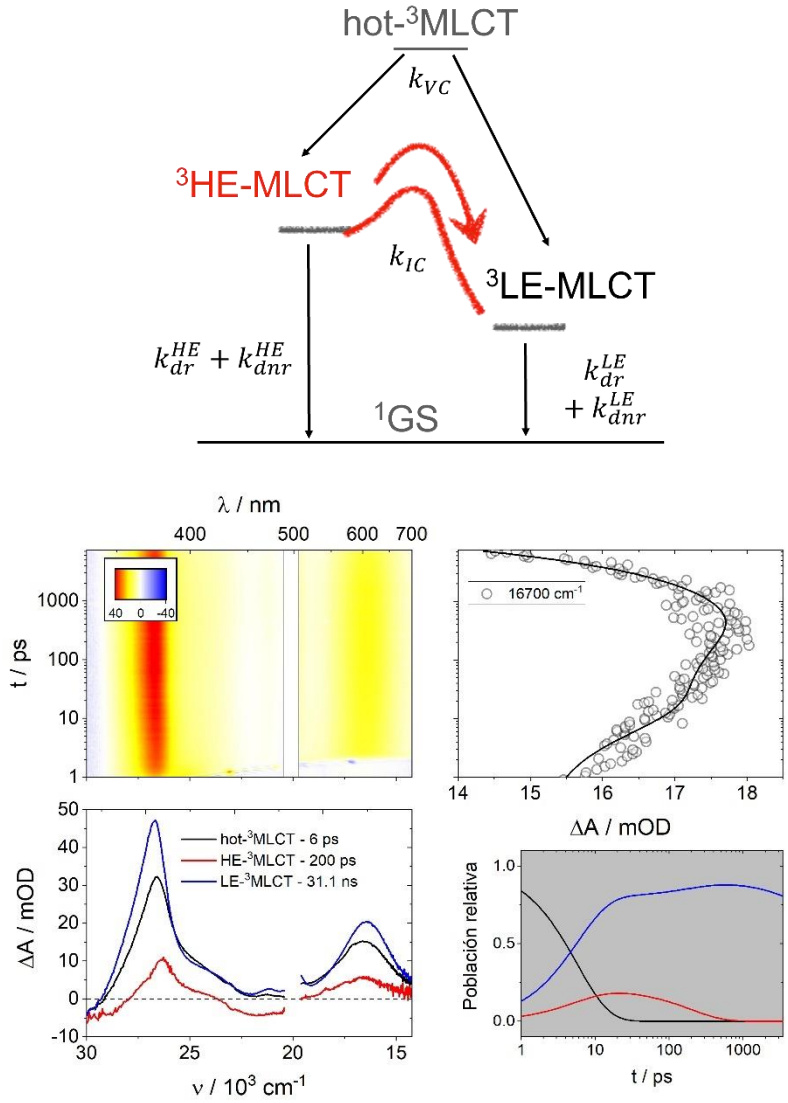


Figura 1. 16. Arriba: Modelo cinético empleado. Izquierda, centro: Mapa de absorción diferencial 3D obtenido de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Derecha, centro: Trazas cinéticas de absorción diferencial a 16700 cm^{-1}. Izquierda, abajo: Espectros diferenciales asociados a especies. Derecha, abajo: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Se obtuvieron espectros diferenciales para los tres estados excitados. Todos los espectros coinciden, en el intervalo visible, con los resultados previamente reportados. Esto implica absorciones fotoinducidas aproximadamente a los 16000 cm^{-1}, asociadas a la PI-LMCT NCS→Ru^{III} y un blanqueo alrededor de los 20000 cm^{-1}. La PI-LMCT es significativamente más intensa para LE-^{3}MLCT que para HE-^{3}MLCT, lo que sugiere un solapamiento orbital menos eficiente entre Ru y NCS^- para este último estado. Se observaron, además, absorciones fotoinducidas intensas por encima de los 26000 cm^{-1}

(385 nm) características para la absorción fotoinducida de $bpy^{\bullet-}$.[62,63,103,104,64–71] Dicha señal compensa parcialmente al blanqueo de la señal del estado fundamental en HE-^{3}MLCT, y confirma que HE-^{3}MLCT, al igual que LE-^{3}MLCT, presenta también al electrón excitado centrado en la bpy. No obstante, el hueco excitado se encuentra en un orbital del rutenio distinto del d_{xz}, en particular, dicho orbital metálico debe ser perpendicular al NCS^- dado el solapamiento pobre entre los orbitales del NCS^- y los del rutenio. Por lo tanto, se trata del orbital metálico d_{x2-y2}, el HOMO-2. El estado HE-^{3}MLCT, que presenta el electrón en el LUMO π^*(a') y el hueco en HOMO-2$_{x2-y2}$(a'), es entonces el ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$. Por todo lo expuesto anteriormente, la conversión interna se trata, sin lugar a duda, de una reconfiguración de hueco excitado del orbital d_{x2-y2} al d_{xz}, o entre los estados ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$ y ^{3}MLCT(A'')$_{xz}$.

A continuación se analiza, por única vez en la tesis, el inicio de la cascada de decaimiento en términos de las reglas de selección para la ISC, considerando el acoplamiento de Russell-Saunders. HE-^{3}MLCT presenta simetría A' mientras que el LE-^{3}MLCT presenta simetría A''. Los estados vibracionalmente calientes, aunque modelados cinéticamente como un solo estado, son dos, correspondientes a cada uno de los estados vibracionalmente relajados, y presentan la misma identidad electrónica y por lo tanto la misma simetría. Al excitar a 500 nm, según los cálculos DFT/TD-DFT (transición #2) se puebla inicialmente casi exclusivamente un estado ^{1}MLCT con el hueco en HOMO-1 y el electrón en LUMO por lo que presenta simetría A'. Esto implica que la única ISC permitida entre este estado singulete y el ramillete de estados triplete ocurre exclusivamente entre el ^{1}MLCT(A') y el hot-^{3}MLCT(A''). Sin embargo, hot-^{3}MLCT(A'') no es el único estado vibracionalmente caliente que se puebla. El hot-^{3}MLCT(A'')$_{xz}$, a su vez, puede sufrir IC caliente en escalas de tiempo ultrarrápida, poblando esencialmente todos los demás estados electrónicos disponibles a la energía correspondiente. Entre otros, se puebla el estado hot-^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$. Luego se da la IC a los estados vibracionalmente fríos, seguida del decaimiento ramificado anteriormente planteado en nuestro modelo. Así, una descripción detallada de la cascada de decaimiento se presenta en la Figura A.1.11, donde k_{ISC} es la constante de velocidad de la conversión intersistema, y que contiene las etiquetas de los estados excitados anteriormente introducidos considerando la ubicación del hueco excitado y la simetría del estado según los cálculos DFT/TD-DFT. Por todo esto, si bien esta descripción detallada de la cascada de decaimiento aporta información acerca de la identidad de cada uno de los estados involucrados, ya sean singulete o triplete, fríos o calientes, no aporta novedades acerca de los ES que participan de la IC, que es, finalmente, el proceso en el que se hace foco en el presente trabajo. En resumen, independientemente de cuál sea el ^{1}MLCT en el cual se origina la cascada de decaimiento, la IC caliente (Proceso 3 en la Figura 5 de la Introducción) generará una mezcla de ^{3}MLCT calientes cuya composición requiere de un control fino de las poblaciones calientes que, de momento, no se ha logrado.

1.3.11. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo dependientes de la temperatura

Se realizaron experimentos de fsTAS en PN/BN, utilizando luz de 20000 cm^{-1} (500 nm) para la excitación. Se eligió este solvente con la finalidad de explorar

variaciones de la temperatura. El análisis global de los datos a temperatura ambiente arrojó tres procesos con tiempos de vida distintos. (Tabla 1.5 y Figura A.1.12) Primero, un proceso corto con un tiempo de vida de 0.4 picosegundos, compatible con relajación vibracional, seguido de un proceso intermedio con un tiempo de vida de 85 picosegundos -significativamente más rápido que en DMSO-, asociado al decaimiento del estado HE-^{3}MLCT. Por último, un proceso más largo que lo tolerado por la ventana del experimento. Este último se asocia al decaimiento de LE-^{3}MLCT al estado fundamental encontrado en los experimentos de nsTAS, dada la coincidencia entre espectros.

	τ_{12} / ps (k_{12} / ps^{-1})	τ_{23} / ps (k_{23} / ps^{-1})	τ_{30} / ps (k_{30} / μs^{-1})*
DMSO (detección visible)[94]	3 (0.330 ± 0.006)	375 (0.00267 ± 0.00001)	>10 (32 ± 1)
DMSO (detección UV)	6 (0.174 ± 0.003)	200 (0.0050 ± 0.0001)	>10 (32 ± 1)
PN/BN	0.4 (2.23 ± 0.07)	85 (0.0118 ± 0.0001)	>10 (59.07 ± 0.03)

Tabla 1. 5. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de fsTAS a temperatura ambiente de **Ru(bpy)** *obtenidos de nsTAS.

Al igual que en el experimento en DMSO, se asocia el tiempo de vida intermedio a un cambio de configuración electrónica, al que le corresponde un cambio espectral, que no se observa en los espectros diferenciales obtenidos mediante un ajuste global. En la traza a 16700 cm^{-1}, correspondiente a la PI-LMCT, se ve que la intensidad crece en dos pasos y es por ello que se plantea el modelo de la Figura 1.16 para la cascada de decaimiento (Figura 1.17). Los parámetros de ramificación se eligieron de forma cualitativa y ambos resultaron ser de 0.5.

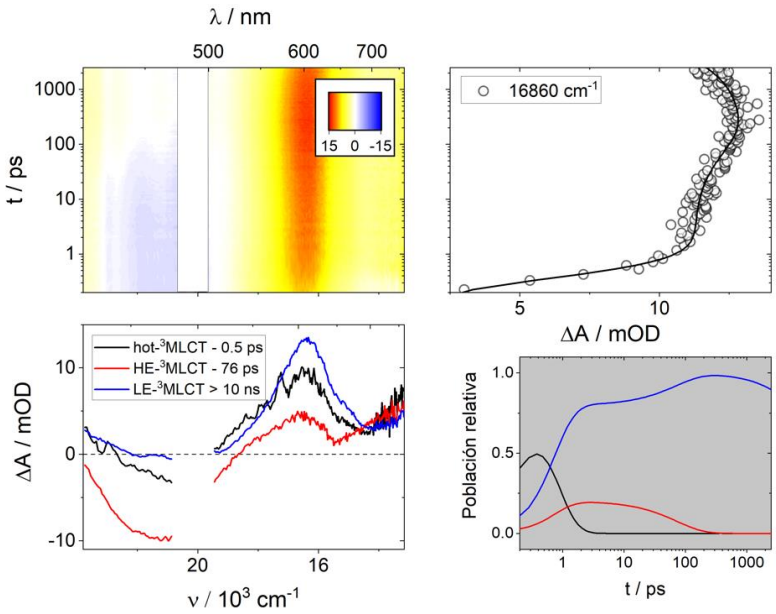


Figura 1. 17. Izquierda, arriba: Mapa de absorción diferencial 3D obtenido de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm-1 (500 nm) sobre Ru(bpy) en PN/BN a temperatura ambiente.

Derecha, arriba: Trazas cinéticas de absorción diferencial a 16700 cm-1. Izquierda, abajo: Espectros diferenciales asociados a especies. Derecha, abajo: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Se obtuvieron tres espectros diferenciales, con el espectro diferencial de HE-^{3}MLCT diferente del de LE-^{3}MLCT. Los espectros para LE-^{3}MLCT coinciden, como es esperable, con los obtenidos previamente en los análisis de los experimentos de nsTAS. Las señales relevantes de HE-^{3}MLCT, es decir, la PI-LMCT en 16000 cm^{-1} y el blanqueo en 20000 cm^{-1} presentan el mismo patrón que en DMSO. [91] Esto implica que también en PN/BN la conversión interna se trata de una reconfiguración de hueco excitado del orbital d_{x2-y2} al d_{xz}, o entre los estados ^{3}MLCT(A'')$_{x2-y2}$ y ^{3}MLCT(A')$_{xz}$.

Se repitieron los experimentos de fsTAS en PN/BN variando la temperatura en el intervalo de 180-300 K. Se obtuvieron, mediante análisis global de los datos, constantes de velocidad intermedias para la conversión interna (Tabla A.1.9), que se complementaron con los datos de nsTAS en el intervalo de 120-180 K donde también se había observado la HR. La dependencia con la temperatura se puede ajustar considerando un único proceso activado según la ecuación de Arrhenius modificada:

$$\frac{1}{\tau(T)} = k_{dr}^{HE} + k_{dnr}^{HE} + k_{IC}(T) = k_{dr}^{HE} + k_{dnr}^{HE} + A_{IC}e^{\frac{-Ea_{IC}}{RT}} \qquad (7)$$

donde k_{dr}^{HE} representa las contribuciones de procesos radiativos al decaimiento desde HE-^{3}MLCT y k_{dnr}^{HE} representa las contribuciones de procesos no radiativos al decaimiento desde el mismo estado excitado. Se considera un único proceso activado, la conversión interna HE-^{3}MLCT → LE-^{3}MLCT, representado en la ecuación en un término que incluye un factor pre-exponencial A_{IC} y una energía de activación Ea_{IC}. No fue necesario considerar la población del MC desde el HE-^{3}MLCT en este modelo.

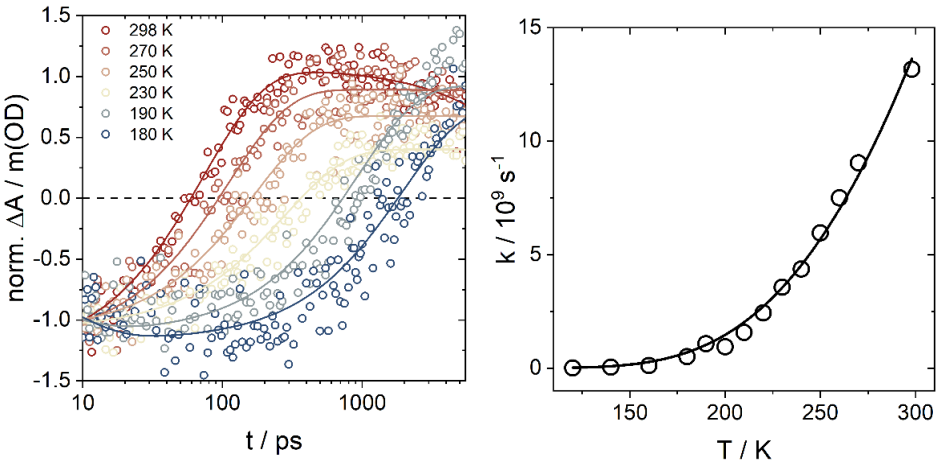


Figura 1. 18. Izquierda: Trazas cinéticas a 22700 cm^{-1} (círculos) y ajustes exponenciales (líneas) obtenidos de experimentos fsTAS a diferentes temperaturas. Derecha: Análisis de Arrhenius modificado sobre experimentos fsTAS a diferentes temperaturas.

Los resultados de realizar dicho ajuste fijando los términos independientes de la temperatura en el valor límite detectado a 120 K, $1.08x10^7$ s^{-1}, se presentan en la Tabla 1.6. Dado que el valor a 120 K podría ser una sobreestimación, se verificó que el uso de valores fijos entre $1x10^4$ – $1x10^8$ no afecta significativamente los resultados de A_{CI} y Ea_{CI}.

A_{IC} / cm^{-1}	Ea_{IC} / cm^{-1}
$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{12}$	944 ± 40

Tabla 1. 6. Parámetros obtenidos al ajustar tiempos de vida en PN/BN considerando un proceso activado.

Estos resultados confirman que el modelo representado en el diagrama de Jablonski de la Figura 1.16 describe este sistema adecuadamente, es decir, que hay una barrera cinética para la conversión interna HE-^{3}MLCT→LE-^{3}MLCT, de 944 cm^{-1}. Este valor es consistente con la diferencia de energía estimada por los cálculos entre HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT, de 5162 cm^{-1}, lo que marca que la barrera es relativamente alta. Esto implica que el modelo de decaimiento para **Ru(bpy)** es análogo al de **Rub3** pero considerando adicionalmente el proceso de conversión interna antidisipativo de HE-^{3}MLCT a LE-^{3}MLCT.

1.3.12. Identificación computacional de HE-^{3}MLCT

Como se mencionó anteriormente, los métodos empleados en nuestro grupo brindan información acerca de los mínimos locales en las superficies de energía potencial, lo que impide hacer cálculos sobre el estado de transición y sobre estados excitados de mayor energía, entre ellos el HE-^{3}MLCT. Para ello recurrimos a nuestra colaboración con el grupo del Dr. Daniel Escudero, de la KU Leuven en Bélgica. Se realizaron cálculos TD-DFT en propionitrilo optimizando los 3 estados triplete de menor energía. Los cálculos fueron realizados por el Dr. Koen Veys, pero de igual manera se discuten aquí, sin entrar en detalles metodológicos, pues permiten analizar con mayor profundidad las características de los tripletes altos en energía. Se encontraron tres estados tripletes de baja energía, $T_{1\text{-}3,}$ cuyos mapas de densidad electrónica se observan en la Figura 1.19.

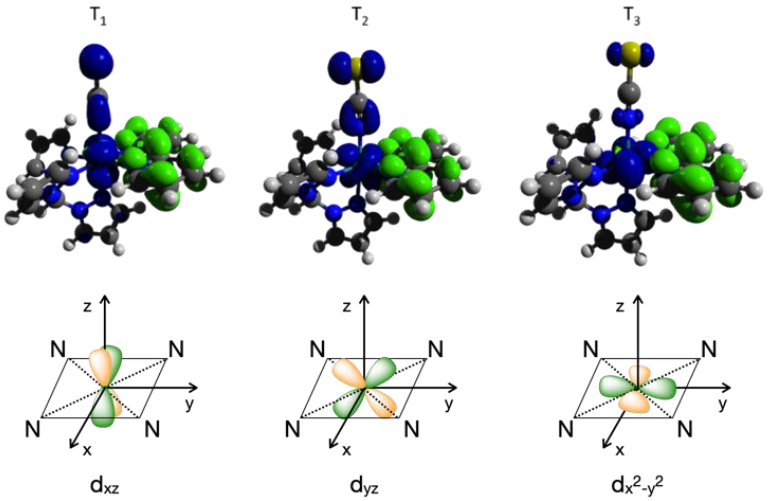


Figura 1. 19. Arriba: Mapa de diferencia de densidad electrónica calculado para $T_{1\text{-}3}$ en sus respectivas geometrías optimizadas. El verde (azul) representa un aumento (decrecimiento) de la densidad electrónica en el estado triplete con respecto del estado fundamental (isovalor = 0.002). Abajo: Coordenadas de referencia para los orbitales metálicos dπ involucrados en cada estado.

La Tabla 1.7 muestra los principales parámetros de los estados excitados, utilizando una descripción del sistema como el de la Figura 1.20. E_{FC} es la energía vertical en la región de Franck-Condon, es decir, a la geometría del mínimo de la superficie de energía potencial correspondiente al estado fundamental, ΔE_{ad} es la diferencia adiabática de energía, entre los niveles vibracionales con v=0, ΔE_{00} es la diferencia de energía entre los mínimos de las superficies de energía potencial y E_{phos} es la energía de emisión vertical en la geometría optimizada. Se debe notar que $T_{1\text{-}3}$ son adiabáticamente los tres tripletes de menor energía a la geometría de Franck-Condon. A otras geometrías, sin embargo, los estados ^{3}MC podrían tener una energía entre T_1 y T_3, pero no se tuvieron en cuenta porque ya se descartó anteriormente que el HE-^{3}MLCT fuera ^{3}MC.

Estado	**Contribución orbital**	**E_{FC} / cm^{-1}**	**ΔE_{ad} / cm^{-1}**	**ΔE_{00} / cm^{-1}**	**E_{phos} / cm^{-1}**	**k_r**
T_1	HOMO→LUMO(94%)	17230	15210	14669	13327	$8.70\text{x}10^4$
T_2	H-1→LUMO(94%)	18857	16963	16485	15087	$3.76\text{x}10^4$
T_3	H-2→LUMO(94%)	22470	20766	20165	19147	$7.42\text{x}10^5$

Tabla 1. 7. Contribuciones orbitales principales calculadas para $T_{1\text{-}3}$, energía vertical en la región de Franck-Condon, energía de emisión vertical y las constantes de velocidad de fosforescencia calculadas para $T_{1\text{-}3}$.

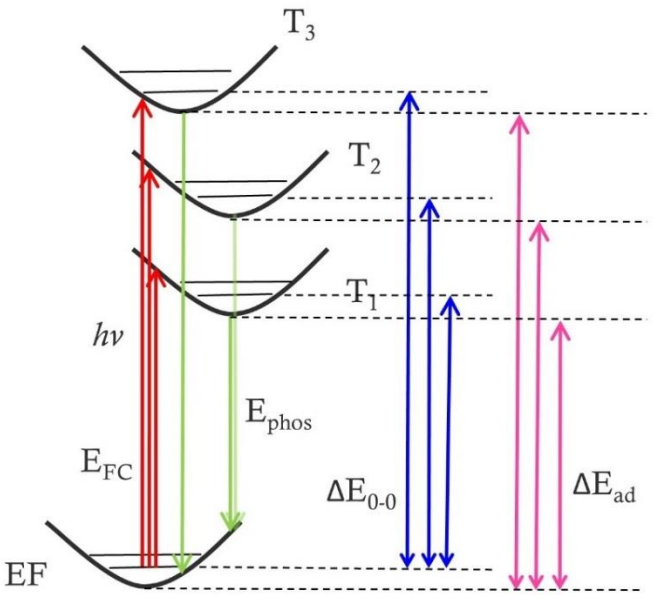


Figura 1. 20. Modelo de Jablonski y parámetros relevantes calculados para $T_{1\text{-}3}$, con algunos parámetros relevantes marcados: E_{FC} (flechas rojas), ΔE_{ad} (flechas azules dobles), ΔE_{00} (flechas fucsia dobles), E_{phos} (flecha verdes).

T_1 y T_2 son estados ^{3}LLCT/^{3}MLCT. T_1, el estado excitado de menor energía, se corresponde con una excitación HOMO→LUMO. El HOMO está compuesto por un orbital centrado en el rutenio d_{xz} (51%) mezclado con el orbital π centrado en el NCS^- (37%) (Figura 1.21). Esto se debe al carácter π-donor del NCS^-, lo que es común para polipiridinas de rutenio que contienen el fragmento {Ru(NCS)},[92,93] lo que lleva al carácter LLCT de T_1 y T_2. Esta descripción es similar a lo previamente obtenido para el estado triplete de menor energía.

Por otro lado T_2 se corresponde con una transición HOMO-1→LUMO y es un estado ^{3}LLCT/^{3}MLCT análogo a T_1. Las contribuciones de los orbitales centrados en NCS^- y en Ru son similares a las de T_1, 47% y 41%, respectivamente. Las geometrías de T_1 y T_2 en los mínimos de sus superficies de energía potencial (PES) son similares. En consecuencia, las superficies de energía potencial de T_1 y T_2 están anidadas, con una diferencia de energía entre los mínimos de las PESs de 1816 cm^{-1}.

Por último, T_3, cuya geometría optimizada es significativamente diferente de T_1 y T_2 y se corresponde con una transición HOMO-2→LUMO. Esto implica que el hueco se encuentra en un orbital metálico $d_{x2\text{-}y2}$, perpendicular al eje Ru-NCS y coplanar al bpy. La contribución de Ru es del 73% y del NCS^- es del 10% dado el solapamiento orbital pobre. Es por ello que T_3 tiene un carácter ^{3}MLCT predominante.

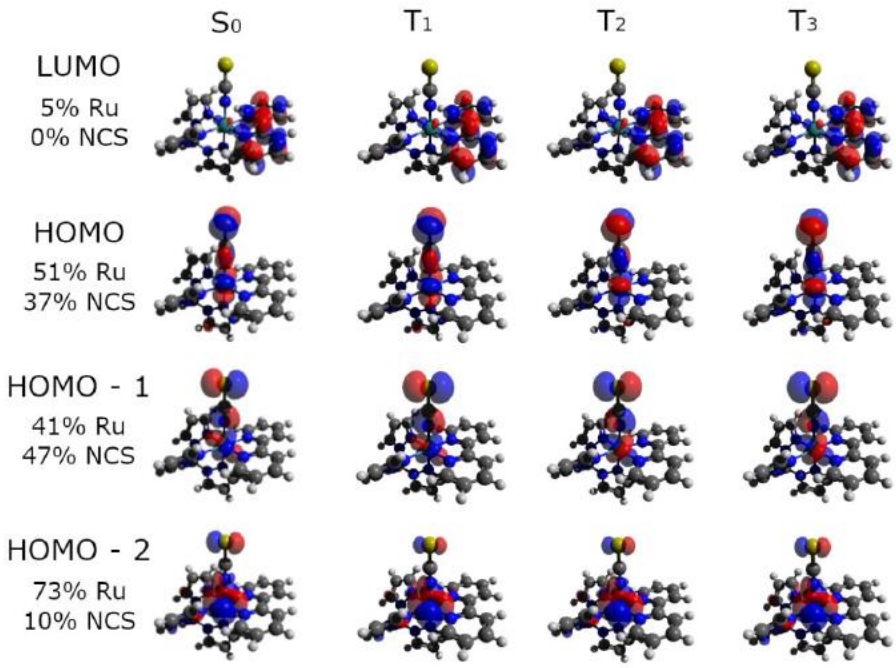


Figura 1. 21. Orbitales de frontera del estado fundamental (S_0) y las geometrías de los tres primeros estados excitados ($T_{1\text{-}3}$) (isovalor=0.04). Para cada orbital, se presenta la carga presente en el Ru y en el NCS^- (difieren en menos del 2% dependiendo de la geometría).

Se calcularon los espectros de fosforescencia de $T_{1\text{-}3}$. El único espectro que concuerda en forma y posición con el espectro experimental es T_1, tal como se aprecia en la Figura 1.22. T_1 es entonces, la única especie responsable por la emisión estacionaria de **Ru(bpy)** a temperatura ambiente. El estado emisor es el $^3MLCT(A'')_{xz}$ entonces, tal como se había propuesto anteriormente.

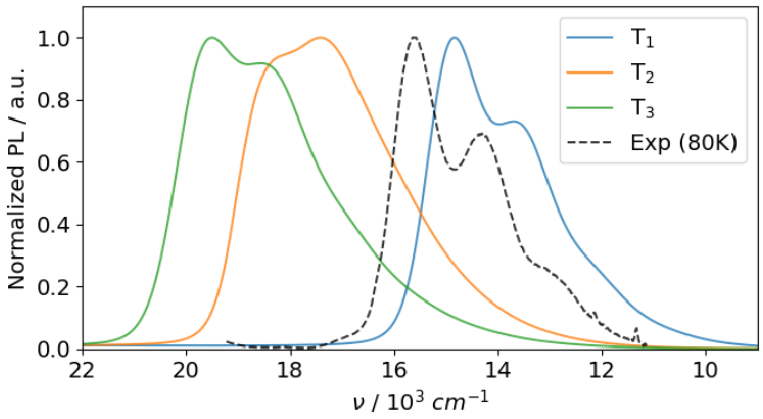


Figura 1. 22. Espectros calculados de fosforescencia de $T_{1\text{-}3}$ (línea celeste, naranja y verde, respectivamente). Espectro experimental de **Ru(bpy)** a 80K (línea punteada negra).

También se calcularon espectros de absorción de los estados excitados. (Figura 1.23 y Tabla A.1.10) Mientras que los espectros de ES para T_1 y T_2 son similares, el correspondiente a T_3 es realmente diferente. El espectro de T_1 está dominado por la transición $T_1 \rightarrow T_{12}$ con un pico en 13318 cm^{-1} que se corresponde principalmente con una PI-LMCT NCS$\rightarrow Ru^{III}$. Esta transición coincide con las observaciones experimentales de absorciones fotoinducidas PIA intensas a 16300 cm^{-1} (nótese que la exactitud esperada de TD-DFT para las energías de transición calculadas es de 3200 cm^{-1}). Además se observan PIA intensas alrededor de los 24000 cm^{-1} debido a una PI-LMCT bpy$\rightarrow Ru^{III}$. Cuando se observa el espectro diferencial para LE-^{3}MLCT, se observa una señal casi nula entre 22000 y 18000 cm^{-1}, que se puede atribuir a una compensación del blanqueo con la PIA. Por lo tanto, T_1 es inequívocamente una buena descripción de LE-^{3}MLCT.

Como los espectros calculados para T_1 y T_2 son similares entre sí, el proceso de IC observado en los experimentos de fsTAS, asociado a un cambio espectral apreciable, no puede ser $T_2 \rightarrow T_1$. Dado que las PESs están anidadas y muy cercanas en energía, $T_2 \rightarrow T_1$ se trata probablemente de un proceso ultrarrápido, gobernado por la "energy gap law" y ocurre via solapamiento de las funciones de onda vibracionales de T_2 y T_1. Por ejemplo, para cromóforos orgánicos las diferencias de energía S_n-S_1 debajo de 3000 cm^{-1} y mayores que los 1816 cm^{-1} de diferencia de T_2-T_1, aseguran un factor nuclear sustancial para lograr una IC $S_n \rightarrow S_1$ rápida. En este escenario, en cambio, $T_2 \rightarrow T_1$ probablemente gobierna el decaimiento de T_2, ganándole a la desactivación radiativa directa hacia el EF. Esto en consistente con la falta de emisión de T_2 en la espectroscopía de emisión de estado estacionario.

Notablemente, la banda NCS$\rightarrow Ru^{III}$ PI-LMCT es mucho menos intensa en el caso de T_3. No es la única banda débil: se calculan transiciones muy débiles a lo largo de todo el espectro visible, que surge de la simetría incompatible entre HOMO-2 con los orbitales π(NCS) y π(bpy). Esto es consistente con el blanqueo intenso y las PIA débiles observadas en el espectro diferencia del HE-^{3}MLCT. Por lo tanto, únicamente el espectro calculado para T_3 coincide con la evidencia experimental para la especie HE-^{3}MLCT.

Esto implica que la IC observada experimentalmente HE-^{3}MLCT$\rightarrow$LE-^{3}MLCT es $T_3 \rightarrow T_2$. Los espectros calculados son consistentes con los cambios espectrales observados en fsTAS. En la cascada de decaimiento, a este proceso le sigue $T_2 \rightarrow T_1$, que es un proceso ultrarrápido. Como los espectros de T_1 y T_2 son similares, no se puede observar experimentalmente dicho proceso. HE-^{3}MLCT$\rightarrow$LE-^{3}MLCT es un proceso exergónico y no equilibrado. T_3 se encuentra a una energía tan alta que no se puebla desde T_1 incluso a temperaturas altas, consistente con la dependencia de la emisión de LE-^{3}MLCT con la temperatura. La emisión desde T_3 no se observa, incluso a temperaturas bajas, donde las contribuciones de la IC activada HE-^{3}MLCT$\rightarrow$LE-^{3}MLCT son pequeñas. Esto sugiere que $k_{dnr}^{HE} >> k_{dr}^{HE}$. En línea con esto, las constantes de fosforescencia calculadas de $T_{1\text{-}3}$ sugieren que el decaimiento radiativo de T_3 es probablemente no competitivo con otros procesos no radiativos.

La diferencia entre HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT, correspondiente con la diferencia entre T_3 y T_1 presenta una disipación neta de 5496 cm^{-1}. Este valor es similar al de 5162 cm^{-1} calculado a partir de la diferencia entre los orbitales HOMO y HOMO-2. Este valor es una aproximación de la fuerza impulsora de la IC pero no ofrece información acerca

de la barrera cinética entre estados, que será estudiada con más detalle mediante cálculos de intersección cónica de mínima energía (MECI por sus siglas en inglés, *vide infra*). Dado que tanto en T_3 como T_2 el electrón excitado se encuentra en el LUMO, y tanto HOMO-2 como HOMO-1 están centrados principalmente en el Ru (73 y 41%, respectivamente), la conversión interna es principalmente una reconfiguración de hueco dentro del conjunto octaédrico t_{2g} del ion de rutenio, desde el plano xy (plano de la bpy, HOMO-2) a otro plano perpendicular, paralelo al eje z (eje Ru-NCS, HOMO-1). Esto confirma nuestras interpretaciones iniciales de una IC donde los estados excitados involucrados presentan funciones de onda con distintas simetría.[86,91,181,182] Hasta este momento, nunca antes se había reportado una barrera cinética para un proceso de este tipo.

La transición $T_3 \rightarrow T_2$ presenta las condiciones necesarias para una IC relativamente lenta según la Ecuación 1 de la Introducción dado que, como los orbitales HOMO-2 y HOMO-1 son considerablemente ortogonales entre sí, el solapamiento entre las funciones de onda ψ_i y ψ_f será pobre. En consecuencia, se requieren perturbaciones vibrónicas para mezclar ambos orbitales. Dadas las diferentes contribuciones de los orbitales π centrados en el NCS^- a los orbitales HOMO-2 (10%) y HOMO-1 (47%), HE-^{3}MLCT→LE-^{3}MLCT tiene una contribución no despreciable de transferencia de hueco Ru→NCS, o transferencia electrónica NCS→Ru. Por lo tanto, en el marco de la teoría de Marcus para la transferencia electrónica, las reorganizaciones intramoleculares y de solvente podrían contribuir al origen físico de la barrera. Los cambios estructurales calculados que acompañan a $T_3 \rightarrow T_2$ se relacionan en principio con la reorganización intramolecular y del solvente alrededor del cromóforo.

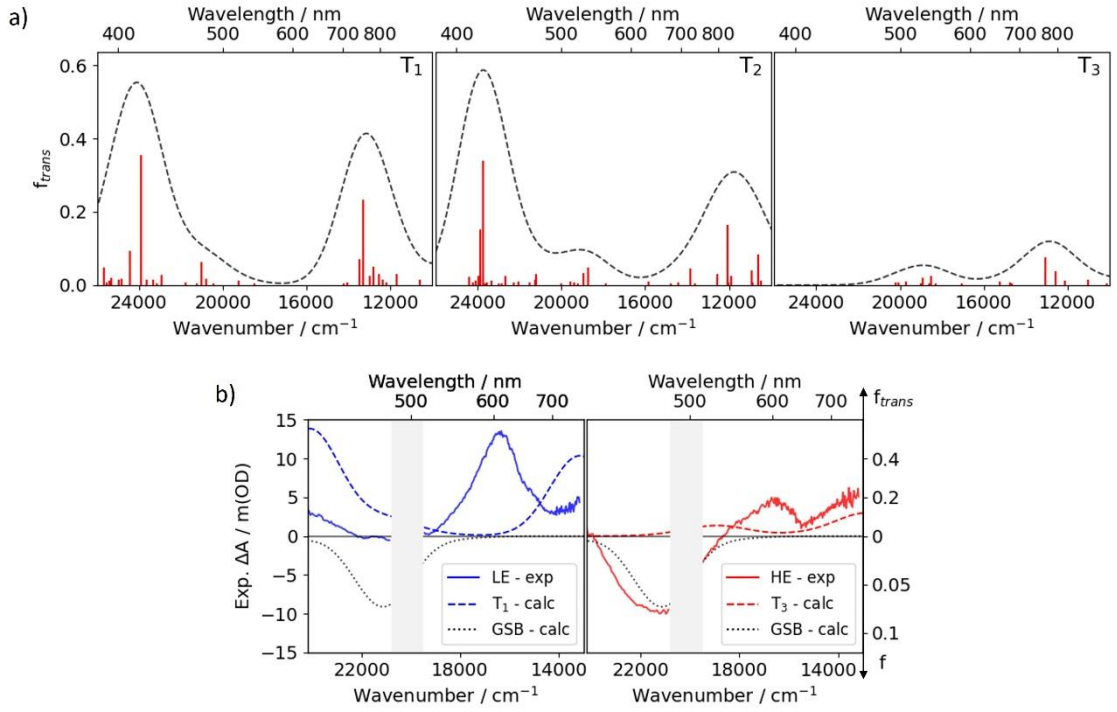


Figura 1. 23. Arriba: Transiciones calculadas $T_{1\text{-}3} \rightarrow T_x$ para los estados tripletes optimizados de **Ru(bpy)** (barras rojas) en propionitrilo. Espectros calculados para $T_{1\text{-}3}$ a partir de convoluciones Gaussianas con

fwhm de 0.2 eV (líneas punteadas). Abajo, izquierda: Espectro calculado (línea punteada azul) de T_1 junto con el espectro diferencia experimental (línea sólida azul) de LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Espectro calculado (línea punteada roja) de T_3 junto con el espectro diferencia experimental (línea sólida roja) de HE-^{3}MLCT. El espectro de absorción calculado invertido (línea punteada negra) se agrega para modelar el blanqueo.

1.3.13. Cálculos en la intersección cónica de mínima energía

Una vez que se lograron asignar sin ambigüedades los estados excitados involucrados en la cascada de decaimiento de **Ru(bpy)**, es necesario enfocarse en la barrera para la conversión interna $T_3 \rightarrow T_2$. La misma debería encontrarse entre la superficie de energía potencial de HE-^{3}MLCT, que es T_3, y la de T_2, dado que la superficie correspondiente a T_2 está anidada y a mayor energía de la de T_1. Se realizó entonces una optimización de la intersección cónica de mínima energía entre las PES de T_3 y T_2 mediante (SF)-TD-DFT. La geometría optimizada de la intersección cónica de mínima energía se muestra en la Figura 1.24 junto con las de T_2 y T_3. (Figura A.1.14)

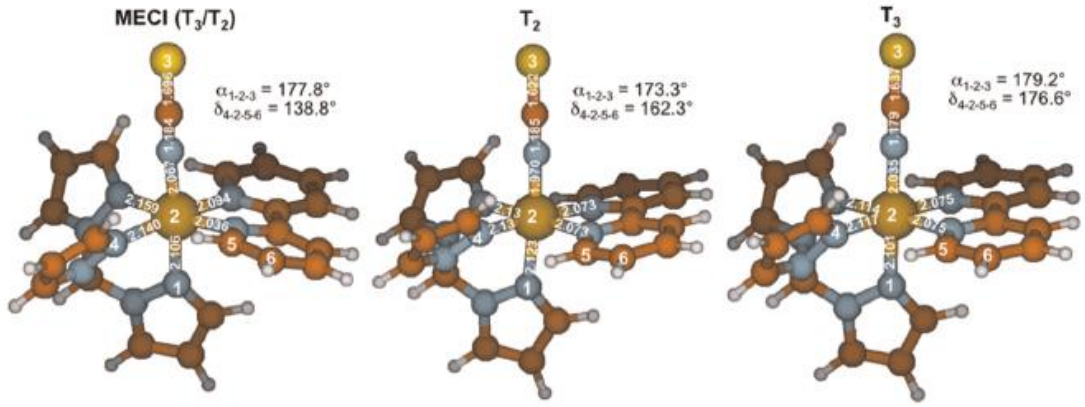


Figura 1. 24. Izquierda: Geometría optimizada de la MECI entre T_2 y T_3. Centro y derecha: Geometrías optimizadas de T_2 y T_3, respectivamente. Las distancias relevantes se muestran en Å.

Como se mencionó, T_2 y T_3 se parecen entre sí en términos de distancias Ru-N_{bpy} ecuatoriales (2.073 Å y 2.075 Å para ambos enlaces para T_2 y T_3, respectivamente). Por otro lado, la geometría optimizada para MECI muestra distorsiones asimétricas de esas distancias, 2.036 Å y 2.094 Å. Además, se observan cambios en las distancias de enlace N-C y C-S con respecto a los obtenidos para T_3 y T_2. (Tabla A.1.11) También en la geometría MECI, la bpy perdió la coplanaridad y está desviada con respecto al plano ecuatorial comparado con las geometrías de T_2 y T_3. Además, el enlace Ru-NCS se encuentra elongado en la MECI. La barrera calculada para superar la estructura MECI es de 1043 cm^{-1}, muy similar al valor experimental, de 944 cm^{-1}. Así, este cálculo confirma nuestra asignación.

La conversión interna $T_3 \rightarrow T_2$ requiere entonces una coordenada de reacción que alivie la ortogonalidad entre HOMO-2 y HOMO-1 en la intersección cónica. Esto se logra mediante la deformación del fragmento {Ru(bpy)}que lleva del estado T_3, cuya geometría

es esencialmente simétrica, a un estado de transición fuertemente asimétrico, y luego a un T_2 simétrico. Por lo tanto, aunque las contribuciones de la bpy a los orbitales HOMO-2 y HOMO-1 es despreciable, el rol de la bpy es esencial y asiste en el proceso de reconfiguración de hueco/transferencia de carga. Esto sugiere que imponer alguna restricción en la torsión del ligando bpy podría ser beneficioso para obtener barreras de conversión interna mayores. Por otro lado, la coordenada de IC involucra una elongación del enlace Ru-NCS, sugiriendo que las características de este enlace son importantes para este proceso. Estas conclusiones son muy importantes en el marco de esta tesis y motivaron los estudios detallados en los capítulos siguientes.

1.3.12. Medidas en diferentes solventes nitrilo

En el contexto de la teoría de Marcus para la transferencia electrónica, la energía de reorganización tiene contribuciones intramoleculares y del solvente. Las reorganizaciones intramoleculares asociadas a la IC ya fueron estudiadas. Para analizar la contribución de la reorganización de los solventes al origen físico de la barrera, se realizaron experimentos de fs-TAS a temperatura ambiente en distintos solventes. Una serie de nitrilos fue utilizada para preservar la naturaleza de las interacciones intermoleculares al moverse en la serie (Figura 1.25 y Figura A.1.15): acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo y benzonitrilo. Esta estrategia fue utilizada en la literatura para analizar la dependencia con el solvente de procesos de ISC en cromóforos del tipo $\{Fe^{II}(bpy)_3\}$.[183] Los resultados fueron completamente análogos a los observados en PN/BN a temperatura ambiente. Se obtuvieron constantes de velocidad de conversión interna k_{IC} para cada uno de los experimentos y se analizaron en función de distintas propiedades de los solventes. Se encontró correlación con la polarizabilidad y con el volumen molar de los solventes, que se relacionan con su capacidad de acomodar la esfera de solvatación luego de la conversión interna . Los valores de k_{IC} varían por un factor de cuatro indicando que, efectivamente, la HR observada tiene carácter de transferencia de carga.

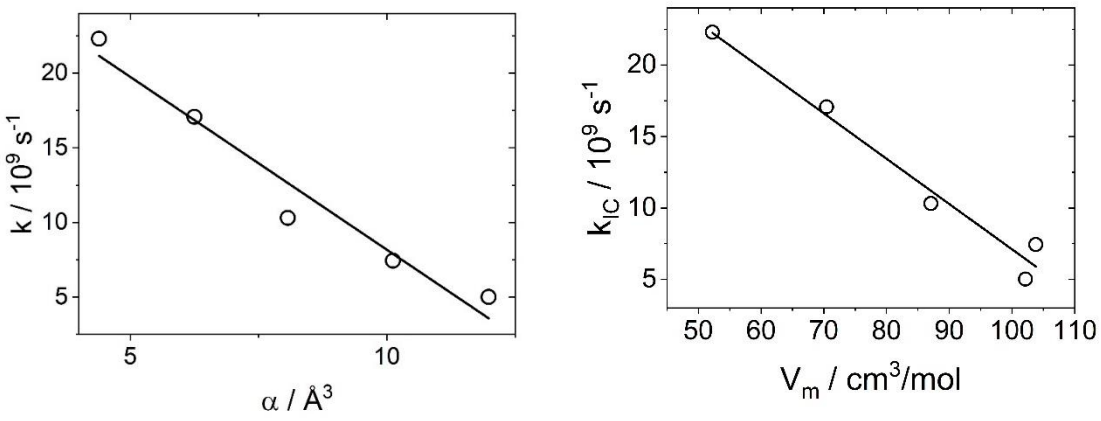


Figura 1. 25. Izquierda: Dependencia de las constantes de decaimiento de HE-^{3}MLCT con la polarizabilidad a temperatura ambiente. Derecha: Dependencia de las constantes de decaimiento de HE-^{3}MLCT con la viscosidad y el volumen molar a temperatura ambiente.

Las constantes dieléctricas óptica y estática también correlacionan con la constante de velocidad, si se descarta el valor para benzonitrilo al desviarse de la tendencia (Figura A.1.15). Estas propiedades dependen de un factor estructural g, que es una medida del ordenamiento local del material, relacionado con las interacciones intermoleculares, en ausencia de un campo externo.[184] Los valores atípicos para el benzonitrilo se deben a que, además de interactuar mediante dipolo transitorio como los otros solventes, el benzonitrilo interactúa con otras moléculas del mismo solvente mediante "π-stacking".

1.3.13. Medidas en líquido iónico

Con la finalidad de continuar evaluando el rol del solvente en la conversión interna, se realizaron experimentos con un solvente que no forma parte de la familia de nitrilos y que por lo tanto presenta interacciones intermoleculares completamente diferentes. Se exploró el líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio EMIM(AcO). Este solvente se utilizó dada su alta viscosidad y polarizabilidad, de 24.4 cP[185] y 10.74 Å, respectivamente, y su elevada constante dieléctrica entre 10 y 16, por analogía con otros líquidos iónicos.[186,187] La polarizabilidad se calculó según la Ecuación de Lorentz-Lorenz y considerando valores experimentales previamente publicados para el índice de refracción y densidad molar.[188] En este caso se procedió a caracterizar la espectroscopía de absorción y emisión estacionaria, TCSPC y TA de nano- y femtosegundo.

Al excitar a 20000 cm^{-1} (500 nm) se ve una banda intensa a 13800 cm^{-1} (725 nm), correspondiente a un estado emisor LE-^{3}MLCT, según los cálculos el $^3MLCT(A'')_{xz}$ (Figuras 1.26 y A.1.4, Tabla 1.8). El hombro en 18180 cm^{-1} (550 nm) se debe a impurezas del solvente. El rendimiento cuántico de emisión, de 2.10^{-3}, es similar a los de otros compuestos con el fragmento {Ru(tpm)(bpy)}[101,159] y también a los previamente obtenidos en acetonitrilo,[90] DMSO y PN/BN. Los espectros de excitación coinciden con los espectros de absorción, como es esperado. Todas las soluciones son fotoestables en la escala de tiempo de los experimentos realizados.

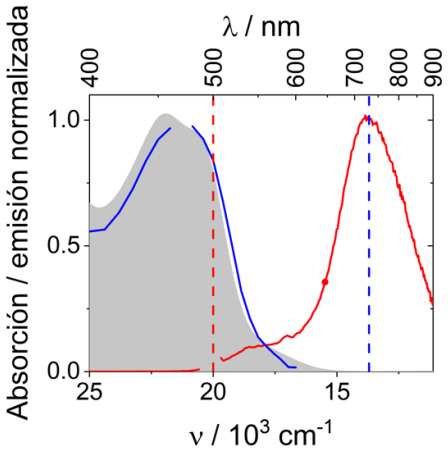


Figura 1. 26. Espectros de absorción UV-VIS (sombra gris), emisión (línea roja continua) y excitación (línea roja punteada) en EMIM(AcO) a temperatura ambiente de **Ru(bpy)**. La longitud de onda de excitación

utilizada para detectar los espectros de emisión se indica con una línea azul continua, y la longitud de onda de emisión utilizada para detectar los espectros de excitación con una línea azul punteada.

Solvente	Máximo de absorción / cm^{-1} (nm)	Máximo de emisión / cm^{-1} (nm)	Φ_{500} / 10^3
EMIM(AcO)	21876, 20600 (457, 485)	13800 (725)	2

Tabla 1. 8. Parámetros fotofísicos seleccionados para **Ru(bpy)** a temperatura ambiente.

Se determinaron los tiempos de vida de **Ru(bpy)** en EMIM(AcO) mediante TCSPC. Se excitó a 21277 cm^{-1} (470 nm) y se detectó a 13889 cm^{-1} (720 nm) dado que allí se observa el máximo de emisión en el mapa de emisión estacionaria. Se obtuvieron dos tiempos de vida relativamente largos, de (3.4 ± 0.4) ns y de (36.2 ± 0.4) ns (Figura A.1.7).

También se realizaron medidas nsTAS en EMIM(AcO), excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm). Al realizar el análisis global de los datos, se ven dos tiempos de vida de nanosegundos (Tabla A.1.12) y compatibles con los resultados de TCSPC. El tiempo de vida más largo es de 28,3 ns (correspondiente a una constante de velocidad de 35,3 μs^{-1} ± 0,2 μs^{-1}) y el más corto, de 5,1 ns (correspondiente a una constante de velocidad de 194 μs^{-1} ± 2 μs^{-1}), se asocia por analogía con los experimentos previos a una conversión interna lenta, unas 8 veces más lenta que la medida en DMSO (Tabla 1.8). Esto se puede explicar en términos de las mismas propiedades analizadas anteriormente, dado que las polarizabilidades de DMSO y del líquido iónico son de 8.00[189] y 10.74 Å, respectivamente, mientras que los V_m son de 71.0 cm^3/mol[189] para DMSO y para el líquido iónico es de 154.5 cm^3/mol. La elevada viscosidad, también asociada a la capacidad de reacomodarse del **Ru(bpy)** en el solvente, y la alta constante dieléctrica juegan un rol en este fenómeno y conservan la misma tendencia observada en la familia de nitrilos.

Se plantea un modelo análogo al modelo ramificado anteriormente utilizado, que debe contrastarse con los datos de fsTAS (Figura 1.27). Nuevamente, se exploran modelos con distintos parámetros de ramificación k_{12} y k_{10} y poblaciones iniciales J_1 y J_2 de manera cualitativa. Todas las combinaciones de k_{12} y k_{10}, J_1 y J_2 dan resultados similares. Se grafican en la Figura 1.27 los resultados del ajuste considerando k_{12}= 0.8 y k_{10}=0.2, con poblaciones iniciales $J_1 = J_2$ =0.5. Se obtuvieron los espectros diferenciales para los dos estados excitados (Figura A.1.16). Todos los espectros presentan, al igual que los obtenidos en DMSO, las absorciones fotoinducidas débiles aproximadamente a los 16000 cm^{-1}, asociadas a la PI-LMCT NCS→Ru^{III} y unas más intensas por encima de los 26000 cm^{-1}, características para la absorción fotoinducida de $bpy^{\bullet-}$.

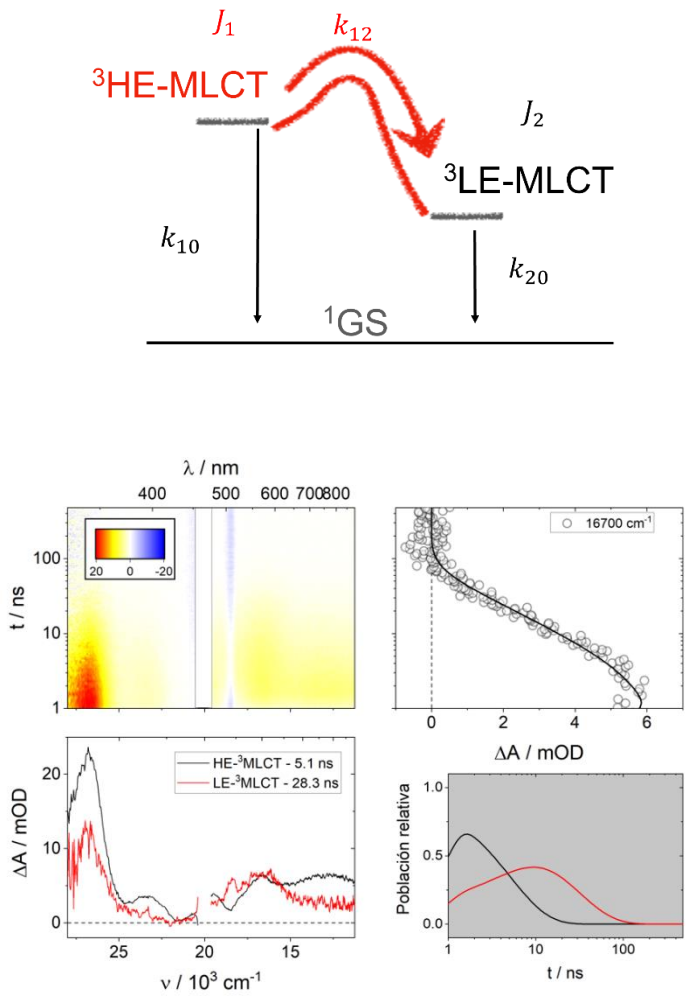


Figura 1. 27. Arriba: Modelo cinético. Centro, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos excitando nsTAS 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en EMIM(AcO) a temperatura ambiente . Centro, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

También se realizaron medidas de fsTAS en EMIM(AcO) irradiando a 20000 cm^{-1} (500 nm). Se realizó un análisis global de los resultados y se obtuvieron tres procesos: uno corto con un tiempo de vida de 7 ps, asociado a una relajación vibracional, uno intermedio en el orden de los nanosegundos, y el último tan lento que excede a la ventana de tiempo del experimentos (Tabla 1.9 y Figura A.1.17). Los tiempos de vida de los dos últimos procesos son similares a los observados en los experimentos de nsTAS. Al analizar la traza a 16700 cm^{-1}, donde se espera visualizar la PI-LMCT NCS→Ru^{III}, se ven claramente los tres procesos. En particular, el intermedio involucra un crecimiento de la PI-LMCT, lo que confirma que la cascada de decaimiento en este solvente también incluye una reconfiguración de hueco, al igual que en DMSO y PN/BN. Se realizó también un análisis target de los datos con un modelo de decaimiento ramificado como el de la Figura 1.28 pero aplicando los parámetros obtenidos a partir del análisis de nsTAS, es decir, con constantes de ramificación de k_{12} y k_{13} de 0.8 y 0.2 en lugar de 0.2 y 0.8.

	k_{12} / ps^{-1} (τ / ps)	k_{23} / ps^{-1} (τ / ps)	k_{30} / μs^{-1} (τ / ns)
EMIM(AcO)	0.144 ± 0.002 (7)	0.00056 ± 0.00001 (1779)	124 ± 1 (8.0)

Tabla 1. 9. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de fsTAS de **Ru(bpy)**

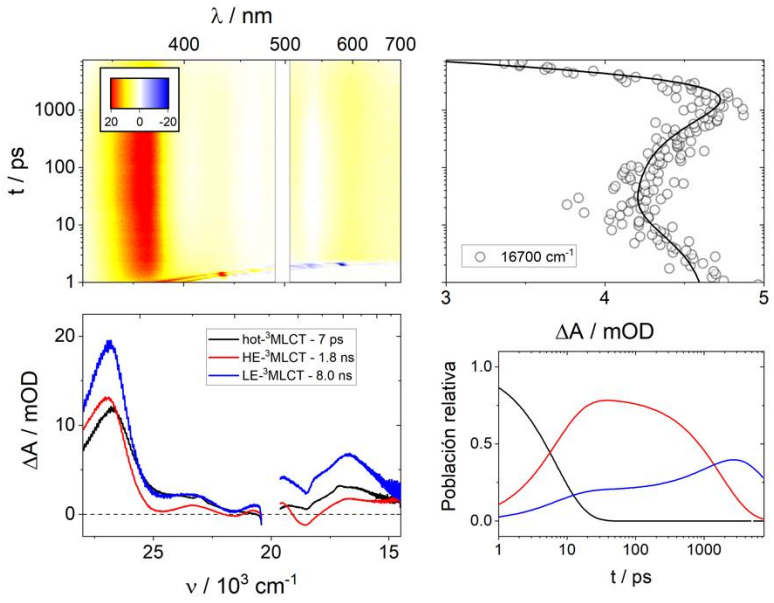


Figura 1. 28. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en EMIM(AcO) a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Los espectros diferenciales resultantes para HE- y LE-^{3}MLCT coinciden con los obtenidos en el mismo solvente en nsTAS. Como LE-^{3}MLCT presenta una intensificación en la PI-LMCT en 16700 cm^{-1} respecto del HE-^{3}MLCT, y una consecuente compensación del blanqueo, al igual que en DMSO y PN/BN, la conversión interna también es, una reconfiguración de hueco del orbital d_{x2-y2} al d_{xz}, es decir, entre los estados ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$ y ^{3}MLCT(A'')$_{xz}$.

Este caso es similar al de otros compuestos de renio con la misma simetría que fueron estudiados en distintos solventes. El tiempo de vida de IC determinado mediante TRES de $[Re(bpy)(CO)_3(etpy)]^+$ donde etpy=etilpiridina, varía entre 0.87 ps en ACN y 1,57 ns en (BMIM)PF_6 (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio), [190] mientras que el mismo parámetro obtenido mediante fsTAS varía entre 10 ps en DMF y 1 ns en (EMIM)BF_4. [191] Esto sugiere que la IC es, al menos parcialmente, dependiente del solvente al participar en la dinámica de reorganización de los cromóforos, al encontrarse las moléculas de solvente entre medio de los ligandos. Esto es razonable puesto que al ocurrir la HR se produce un reordenamiento de las cargas que requiere de una reorientación del solvente para reacomodar dichas cargas. Es notable que, a pesar de que

se logró acceder a un tiempo de conversión interna en el intervalo de los nanosegundos, es necesario continuar analizando la influencia de otros factores sobre los τ_{IC} dado que la alta viscosidad del EMIM(AcO) retrasa la difusión de los reactivos, lo que lo hace un mal candidato para evaluar una posible reactividad bimolecular.

1.3.14. Anisotropía de Absorción de Transiente

Se realizaron también experimentos de fsTAS en DMSO y en EMIM(AcO) utilizando un arreglo paralelo entre la polarización del pump y del probe. Se debe advertir que las señales características de los compuestos {Ru(NCS)}, la PI-LMCT NCS→Ru^{III} y la PIA centrada en $bpy^{\bullet-}$, corresponden a transiciones con momentos dipolares perpendiculares a la dirección del vector asociado a la excitación MLCT Ru^{II}→bpy (Figura 1.29). Por ello, dichas transiciones serán poco intensas a tiempos anteriores a la rotación difusional y a la conversión interna. Esto es desafortunado, pues, justamente, la presencia de la PI-LMCT es lo que distingue al estado LE-MLCT del HE-MLCT, en donde la PI-LMCT está ausente en condiciones de ángulo mágico. Así, un hipotético estado LE-^{3}MLCT antes de la difusión rotacional tendrá características similares al estado HE-^{3}MLCT, con las señales típicas minimizadas por anisotropía y por simetría, respectivamente. Además, estudios previos sugieren que los tiempos de rotación de **Rub3** y moléculas similares ocurren entre decenas y cientos de picosegundos dependiendo del solvente,[58,111–113] similar a los tiempos típicos de conversión interna. De esta manera, es complicado resolver tanto espectral como temporalmente la difusión rotacional de la IC en experimentos de anisotropía de absorción de transiente. Sin embargo, esta técnica tiene cierta utilidad, pues permite obtener espectros "exagerados" de HE-^{3}MLCT, con la PI-LMCT especialmente débil, que sirven como guía para modelar, en una etapa diferente, los resultados de los experimentos a ángulo mágico.

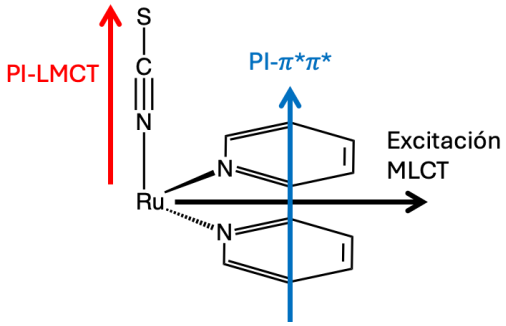


Figura 1. 29. Representación de los momentos dipolares de las transiciones de la excitación MLCT (flecha negra, contenida en el plano de bpy), PI-LMCT (flecha roja, perpendicular al plano de bpy) y PI-$\pi^*\pi^*$ (flecha azul, contenida en el plano de bpy) de **Ru(bpy)**. Todos los vectores son perpendiculares entre sí.

Se realizaron entonces experimentos de fsTAS en DMSO y en EMIM(AcO) utilizando un arreglo paralelo entre la polarización del pump y del probe, utilizando luz de 20000 cm^{-1} (500 nm) para la excitación. En ambos solventes, el análisis global de los datos arrojó a grandes rasgos resultados similares a los de ángulo mágico. Se identificaron

tres procesos con tiempos de vida distintos (Figuras A.1.17 y A.1.18): un proceso corto con un tiempo de vida compatible con relajación vibracional, seguido de un proceso intermedio y, por último, un proceso más largo que lo tolerado por la ventana del experimento. Este último se asocia al decaimiento de LE-^{3}MLCT al estado fundamental. La PI-LMCT NCS→Ru^{III} en 16000 cm^{-1} y la PIA en 26000 cm^{-1} son muy poco intensas en los espectros iniciales y como consecuencia, el blanqueo encima de los 20000 cm^{-1} se ve más pronunciado.

Al igual que en los experimentos a ángulo mágico, los espectros diferenciales obtenidos luego del análisis global considerando un modelo totalmente secuencial no presentan cambios espectrales al ocurrir HE-^{3}MLCT→LE-^{3}MLCT. Se plantea entonces un modelo de decaimiento ramificado como el de la Figura 1.16, escogiendo constantes de ramificación de manera cualitativa (Tabla A.1.9). Se obtienen entonces espectros diferenciales para LE-^{3}MLCT idénticos a los obtenidos previamente. Se debe tener en cuenta que el modelo utilizado no pretende arrojar espectros "reales" para el estado de tiempo de vida intermedio, pues en estos experimentos conviven, en esas escalas de tiempo, poblaciones de estado excitado relajadas y no relajadas rotacionalmente, que, por lo expuesto anteriormente, tienen características espectrales diferentes. Así, en los espectros diferenciales para la especie intermedia se advierten notablemente las disparidades con el estado anterior, es decir, un blanqueo más intenso alrededor de los 20000 cm^{-1} y una PIA proveniente de la PI-LMCT NCS→Ru^{III} menos intensos para el estado intermedio que para el de menor energía. El tiempo de vida intermedio es mayor en el líquido iónico que en DMSO y se debe a una combinación de dos factores: tanto la reconfiguración de hueco como la difusión rotacional son más lentas en EMIM(AcO) que en DMSO. Se espera que la rotación sea más lenta en el líquido iónico dada su alta viscosidad, como ya se observó anteriormente en otros solventes viscosos como el etilenglicol,[192] mientras que la conversión interna sufre la misma ralentización por el alto volumen molar y polarizabilidad, como se discutió anteriormente.

	τ_{12} / ps (k_{12} / ps^{-1})	**τ_{23} / ps^{-1} (k_{23} / ps^{-1})**	**τ_{30} / µs (k_{30} / μs^{-1})***
DMSO	9 (0.110 ± 0.003)	280 (0.00357 ± 0.00002)	>10 (32 ± 1)
EMIM(AcO)	3 (0.314 ± 0.007)	1757 (0.00057 ± 0.00001)	>10 (35.3 ± 0.2)

Tabla 1. 10. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de fsTAS de **Ru(bpy)** usando una configuración paralela entre pump y probe. *obtenidos de nsTAS midiendo a ángulo mágico.

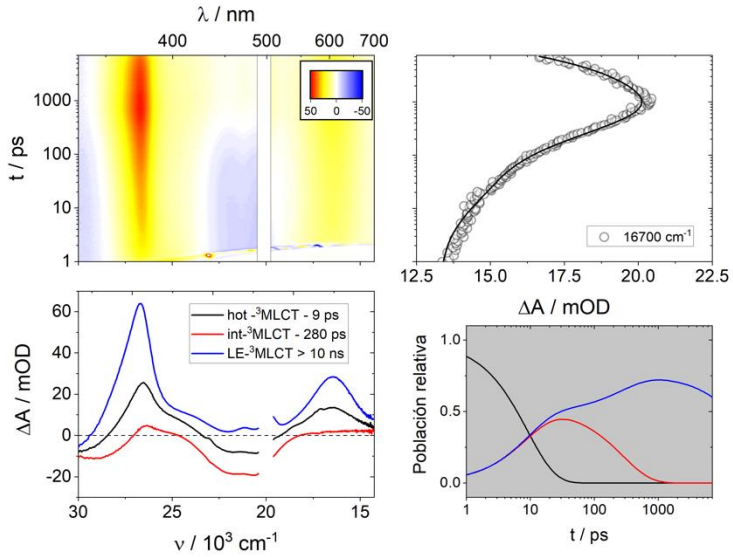


Figura 1. 30. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

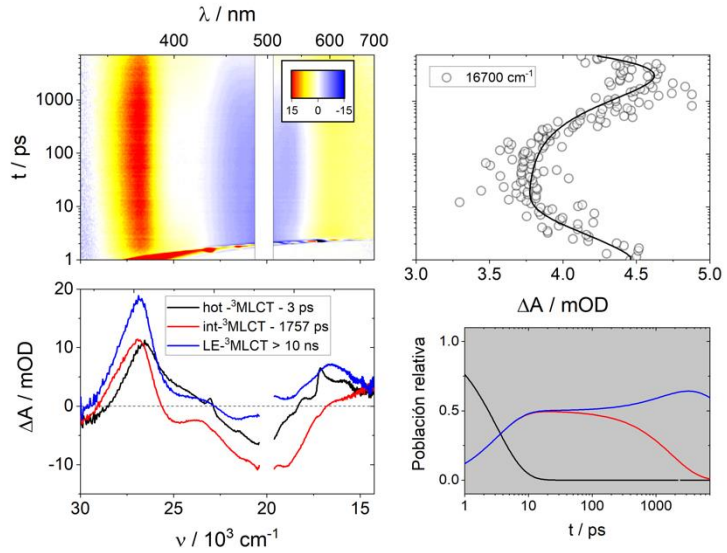


Figura 1. 31. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en EMIM(AcO) a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

1.4. Conclusiones

Los cromóforos moleculares con conversión interna lenta son interesantes porque permitirían extraer energía del sistema antes de perderla por disipación. Para **Ru(bpy)**, la

energía disipada es de aproximadamente 5000 cm^{-1} o 0.6 eV. La incorporación de estas moléculas en esquemas anti-disipativos de conversión de energía solar es una estrategia prometedora para mejorar las eficiencias de conversión.

En el caso de **Ru(bpy)**, el comportamiento del LE-^{3}MLCT emisivo es análogo al de **Rub$_3$**, incluyendo la población activada del cuarto sub-estado ^{3}MLCT y los estados MC. La diferencia entre las cascadas de decaimiento de **Ru(bpy)** y **Rub$_3$** es la conversión interna desde estados ^{3}MLCT de alta energía, que es rápida y sin barrera en la práctica para **Rub$_3$**, mientras que **Ru(bpy)** muestra una barrera considerable. Esta barrera se estudió en el intervalo de temperatura de 120-300 K, resultó ser de 944 cm^{-1}, un valor comparable a los 5240 cm^{-1} calculados para la separación de los estados HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT.

La conversión interna en este caso se asigna inequívocamente a una reconfiguración de hueco excitado del orbital HOMO–2 (con contribuciones del orbital metálico d_{x2-y2}) al HOMO (con contribuciones del d_{xz}), o entre los estados $^3MLCT(A'')_{x2-y2}$ y $^3MLCT(A')_{xz}$. No obstante, dada la ortogonalidad de los orbitales involucrados, la conversión interna requiere una coordenada de reacción que alivie la ortogonalidad en la intersección cónica. Esto se logra mediante la distorsión de la bpy y el estiramiento del enlace Ru-NCS. En el contexto de la teoría de Marcus para la transferencia electrónica, esta es la contribución intramolecular al origen físico de la barrera. Se estudió también la contribución del solvente. Se encontró correlación con la polarizabilidad y el volumen molar de los solventes, propiedades relacionas con la capacidad de los solventes acomodar la esfera de solvatación luego de la conversión interna.

El siguiente paso es el desarrollo de cromóforos donde la conversión interna se logre retardar hasta la escala de tiempo de los nanosegundos, compatible con la reactividad bimolecular. Si bien se logró generar condiciones experimentales en las que el tiempo de vida de IC alcanzó los 5.1 nanosegundos en EMIM(AcO), se continúa trabajando sobre otras maneras de alcanzar τ_{IC} dado que la alta viscosidad del solvente desfavorece la difusión de reactivos necesaria para que ocurran las reacciones bimoleculares. Así, tomando como pautas la información obtenida en este capítulo, en los próximos capítulos se profundiza nuestra exploración sobre los efectos de la distorsión de la bpy (Capítulo 2) y del enlace del rutenio con el ligando monodentado (Capítulo 3).

1.5. Apéndice 1

Electroquímica

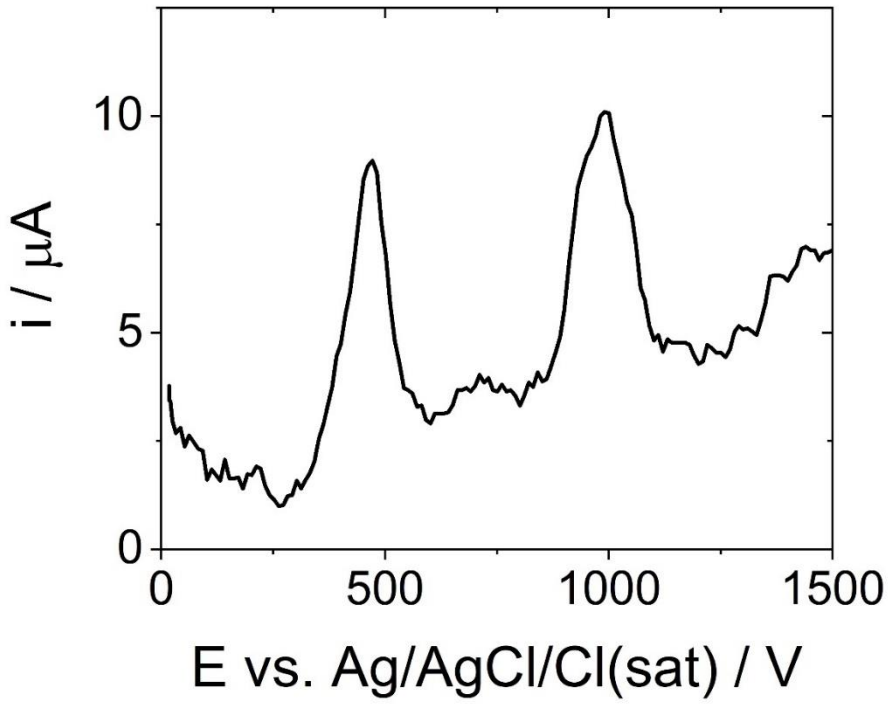


Figura A. 1. 1. Voltamograma de onda cuadrada de **Ru(bpy)** referenciado con ferroceno en propilencarbonato 0.1 M en $TBAPF_6$.

Espectroelectroquímica

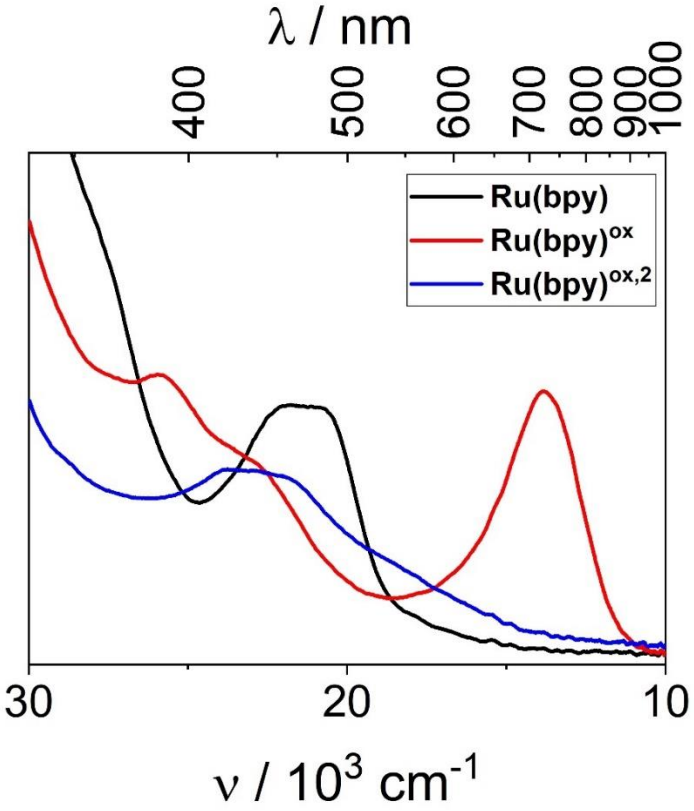


Figura A. 1. 2. Espectro UV-VIS de **Ru(bpy)** (línea negra), al oxidar por un electrón (línea roja), al oxidar por dos electrones (línea azul) en propilencarbonato a 25°C.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado singulete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.01771	0.07278	-0.00165
S	-1.81258	4.67411	-0.16345
N	1.49666	0.67938	1.37833
N	2.79307	0.12148	-1.19724
N	-1.48158	-0.46377	1.33252
N	1.49915	0.58592	-1.41546
N	0.91773	-1.8045	0.06236
N	2.30748	-1.86867	0.06316
N	2.79008	0.19828	1.19525
N	-1.47632	-0.55726	-1.29978
N	-0.77153	1.98152	-0.06847
C	-1.20153	3.09103	-0.10766
C	3.0793	-0.6308	0.02479
C	2.7405	-3.1769	0.10235
C	-2.69903	-0.79925	-0.71389
C	3.64899	0.71713	2.13968
C	1.56362	1.50067	2.44841
C	3.65362	0.57994	-2.17088
C	-2.70313	-0.74175	0.7603
C	2.89123	1.5498	2.96003
C	2.89645	1.35499	-3.04637
C	-3.83125	-1.00692	1.5579
C	-2.42514	-1.03286	-3.47102
C	-1.34586	-0.68956	-2.64641
C	1.60183	-3.97826	0.12829
C	-3.82001	-1.13712	-1.49392
C	-1.35797	-0.49621	2.68584
C	-3.70587	-1.01352	2.9558
C	0.49312	-3.08587	0.10227
C	1.56733	1.33561	-2.53675
C	-3.68744	-1.24848	-2.88668
C	-4.54533	-1.5068	-3.49875
C	-2.44374	-0.76772	3.52853
H	4.14044	-0.8828	0.03439
H	3.78926	-3.4313	0.10904
H	4.69825	0.46424	2.1592
H	0.68355	2.02003	2.79442
H	4.70342	0.32906	-2.16951
H	3.2412	2.11577	3.80827
H	3.24781	1.86525	-3.92869
H	-4.79173	-1.21165	1.10082
H	-2.27373	-1.12376	-4.54079
H	-0.35983	-0.51832	-3.05708
H	1.56904	-5.05534	0.16137
H	-4.78001	-1.31974	-1.02656
H	-0.37237	-0.30229	3.08734
H	-4.56928	-1.21485	3.58135
H	-0.56092	-3.31457	0.11036
H	0.68678	1.82848	-2.91843
H	-2.29774	-0.77963	4.60282

Tabla A. 1. 1. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(bpy)**.

No	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
2	20516	0.0888	H-1->LUMO (93%)	Ru+SCN→bpy	20686
4	25509	0.0109	HOMO->L+1 (96%)	Ru+SCN→bpy	>30000
6	26274	0.0676	HOMO->L+2 (95%)	Ru+SCN→bpy	
8	27601	0.0268	H-1->L+1 (92%)	Ru+SCN→bpy	
9	27943	0.0694	H-4->LUMO (25%), H-1->L+3 (15%), HOMO->L+4 (50%)	Ru+SCN→bpy + tpm	
10	28027	0.0317	H-1->L+2 (85%)	Ru+SCN→bpy	
11	28467	0.1018	H-4->LUMO (55%), H-1->L+3 (31%)	Ru+SCN→bpy + tpm	
14	29911	0.0328	H-2->L+3 (18%), H-1->L+3 (38%), HOMO->L+4 (20%)	Ru+SCN→tpm	

Tabla A. 1. 2. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(bpy)**.

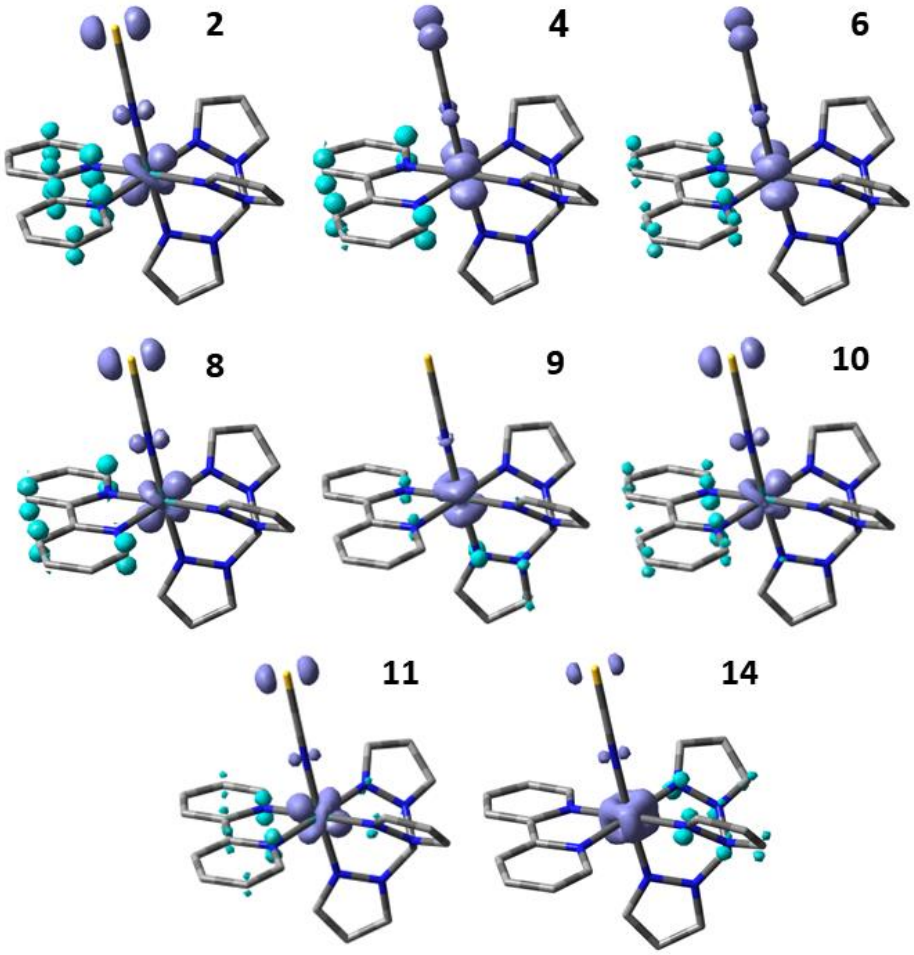


Figura A. 1. 3. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.1.2 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Emisión estacionaria

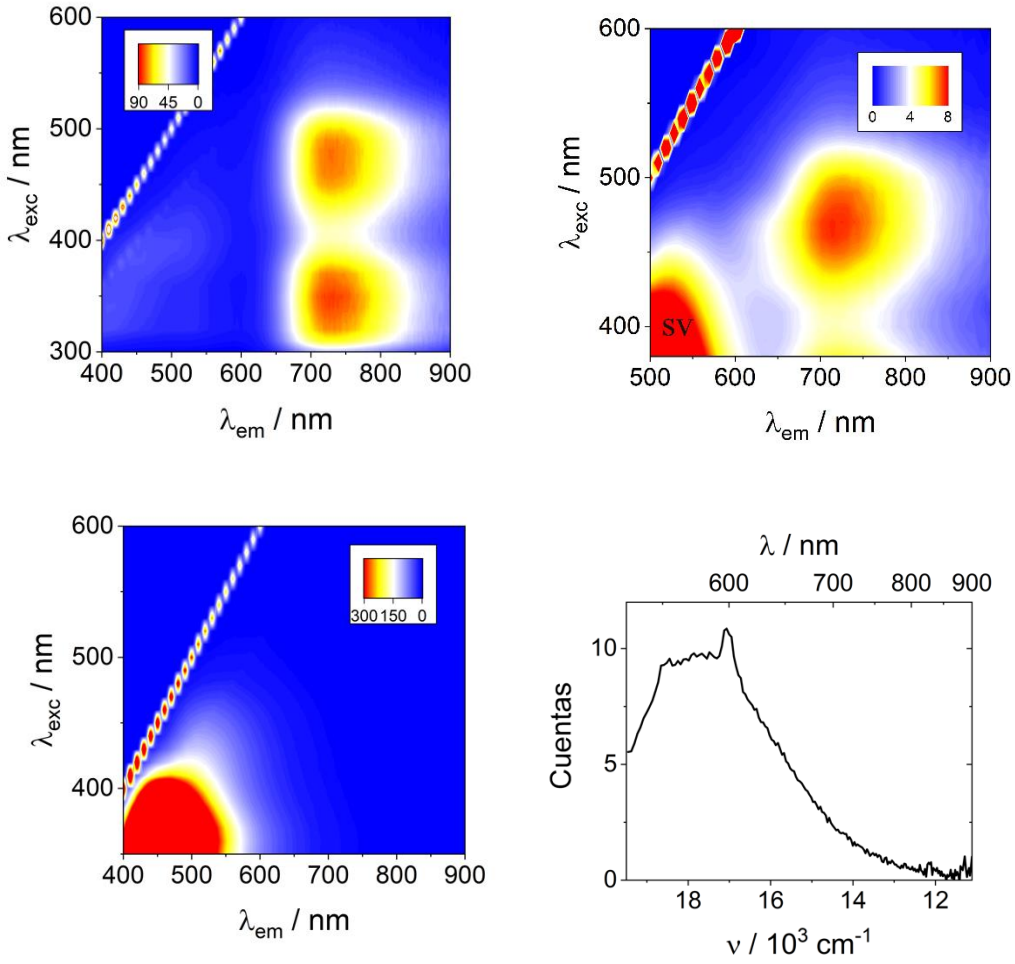


Figura A. 1. 4. Arriba: Mapa de excitación/emisión 3D para **Ru(bpy)** en DMSO (izquierda) y en EMIM(AcO) (derecha) a 25°C. Abajo: Mapa de excitación/emisión 3D de EMIM(AcO) a 25°C (izquierda) y espectro de emisión de EMIM(AcO) excitando a 500 nm a 25°C (derecha). En este último espectro se aprecia la señal correspondiente a la dispersión Raman del agua en 600 nm. La misma no afecta la medida de **Ru(bpy)** en EMIM(AcO).

Cálculos DFT y TD-DFT del estado doblete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.014095	0.110541	-0.004972
S	-1.664527	4.642203	-0.19519
N	1.532251	0.662411	1.366157
N	2.801516	0.024144	-1.19345
N	-1.496672	-0.39145	1.335046
N	1.532767	0.546864	-1.41496
N	0.829492	-1.793177	0.074937
N	2.215422	-1.929874	0.078845
N	2.799505	0.117742	1.19368
N	-1.491625	-0.507606	-1.300407
N	-0.68226	1.959261	-0.082608
C	-1.096316	3.082481	-0.129711
C	3.054547	-0.732705	0.031705
C	2.568149	-3.253321	0.13528
C	-2.710946	-0.74703	-0.709196
C	3.672009	0.604255	2.138609
C	1.627336	1.492299	2.428544
C	3.676326	0.438358	-2.170145
C	-2.715004	-0.677178	0.762646
C	2.949828	1.482037	2.945822
C	2.954193	1.244243	-3.048899
C	-3.840002	-0.93226	1.564238
C	-2.43308	-0.98061	-3.467873
C	-1.353293	-0.636161	-2.645319
C	1.383974	-3.995492	0.167885
C	-3.829443	-1.08618	-1.488399
C	-1.364802	-0.396879	2.686772
C	-3.710167	-0.915923	2.962083
C	0.330657	-3.052473	0.128924
C	1.628911	1.288361	-2.540784
C	-3.693005	-1.197879	-2.881229
C	-2.450526	-0.656893	3.532227
H	4.101525	-1.037257	0.043856
H	3.599326	-3.572311	0.147944
H	4.70776	0.301444	2.169919
H	0.773105	2.058926	2.765422
H	4.713579	0.139832	-2.170746
H	3.321269	2.039864	3.789869
H	3.327315	1.734283	-3.933314
H	-4.800288	-1.147223	1.112711
H	-2.282253	-1.072002	-4.537089
H	-0.367759	-0.467593	-3.056794
H	1.296173	-5.068572	0.213058
H	-4.789492	-1.269677	-1.022657
H	-0.379769	-0.197968	3.086011
H	-4.572132	-1.110712	3.5912
H	-0.733824	-3.225657	0.136789
H	0.773774	1.820927	-2.927102
H	-4.550029	-1.458464	-3.493064
H	-2.304853	-0.651378	4.606031

Tabla A. 1. 3. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(bpy)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
3	13009	0.1826	H-5(B)->LUMO(B) (18%), H-1(B)->LUMO(B) (76%)	SCN→Ru	13812
4	13032	0.0526	H-5(B)->LUMO(B) (62%), H-1(B)->LUMO(B) (22%)	Ru→Ru	
7	23079	0.0171	H-7(B)->LUMO(B) (99%)	tpm→Ru+SCN	23106
8	23255	0.0387	H-6(B)->LUMO(B) (96%)	tpm→Ru+SCN	
12	25597	0.0211	HOMO(A)->LUMO(A) (83%), HOMO(B)->L+1(B) (12%)	Ru+SCN→bpy	25654
13	26449	0.0138	H-9(B)->LUMO(B) (92%)	tpm+bpy→Ru+SCN	

Tabla A. 1. 4. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(bpy)**^{ox}.

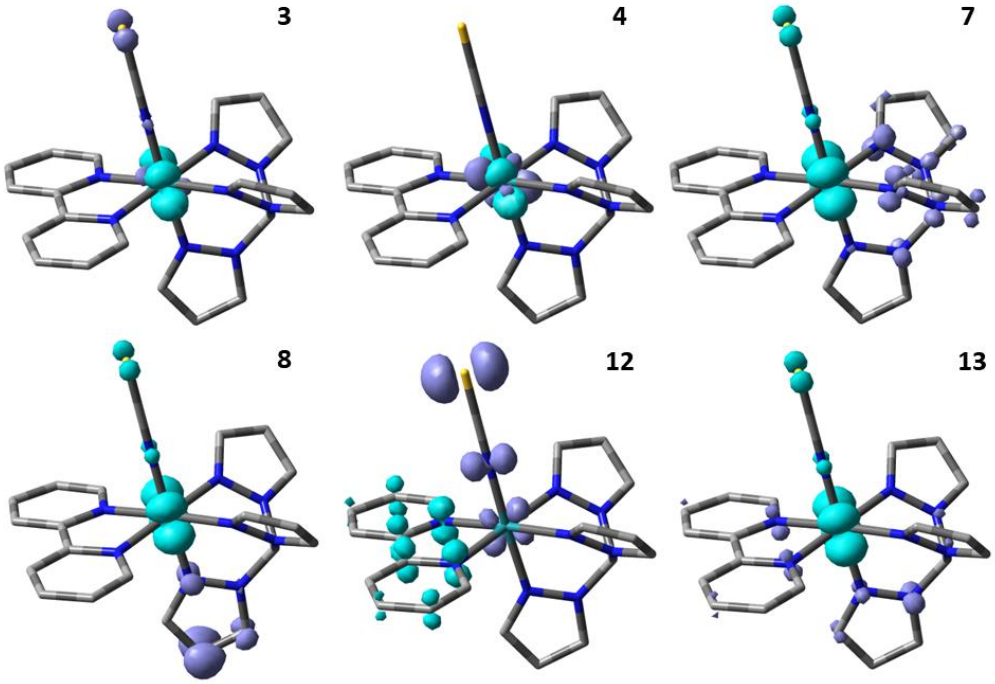


Figura A. 1. 5. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.1.4 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Emisión estacionaria dependiente de la temperatura

T / K	Φ_{500} / 10^3
110	169.2
120	78.57
130	30.1
140	23.52
150	22.66
160	22.07
170	21.59
180	20.93
190	19.7
200	18.48
210	17.32
220	16.31
230	15.28
240	14.06
250	12.89
260	11.49
270	9.61
280	7.99
290	6.06
296	4.96

Tabla A. 1. 5. Rendimientos cuánticos de emisión en PN/BN en función de la temperatura.

Recuento único de fotones correlacionados en el tiempo

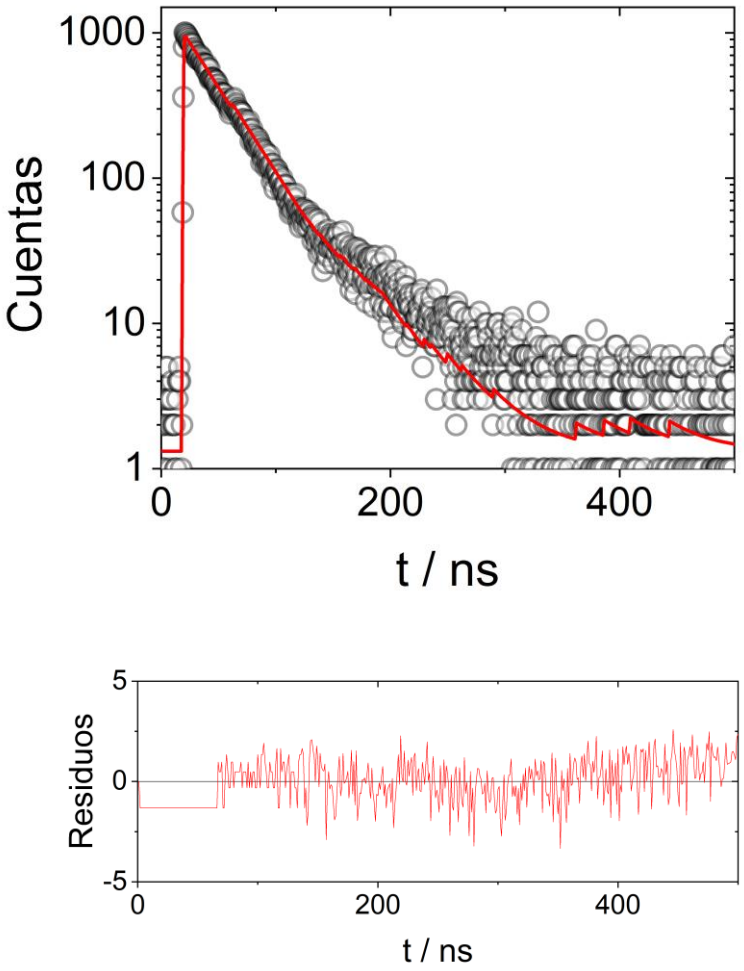


Figura A. 1. 6. Arriba: Decaimiento de la emisión excitando a 460 nm y detectando a 715 nm con ajuste monoexponencial de **Ru(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Abajo: Residuos asociados al ajuste monoexponencial.

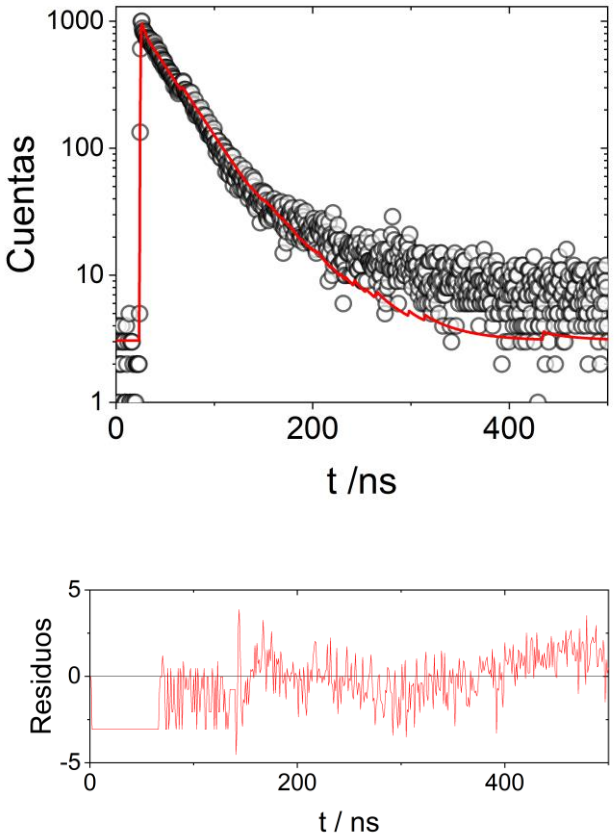


Figura A. 1. 7. Arriba: Decaimiento de la emisión excitando a 470 nm y detectando a 720 nm con ajuste monoexponencial de **Ru(bpy)** en EMIM(AcO) a temperatura ambiente. Abajo: Residuos asociados al ajuste monoexponencial.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado triplete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	-0.009688	0.136376	-0.005372
S	-1.864602	4.625789	-0.161732
N	1.516676	0.719314	1.379054
N	2.797649	0.125729	-1.196469
N	-1.464886	-0.434048	1.331193
N	1.518932	0.621985	-1.422834
N	0.861069	-1.74715	0.060852
N	2.249232	-1.849886	0.06365
N	2.794407	0.203553	1.1935
N	-1.460454	-0.527331	-1.302896
N	-0.76729	1.97926	-0.070158
C	-1.228794	3.08181	-0.108303
C	3.061906	-0.633667	0.024809
C	2.634002	-3.166064	0.108777
C	-2.689857	-0.848741	-0.686312
C	3.665318	0.698967	2.136883
C	1.603462	1.53808	2.449679
C	3.671356	0.561003	-2.166528
C	-2.692766	-0.796727	0.734857
C	2.930962	1.552794	2.958011
C	2.937826	1.353673	-3.047353
C	-3.808176	-1.10455	1.57901
C	-2.385817	-1.015569	-3.484517
C	-1.334204	-0.634601	-2.66025
C	1.467805	-3.935626	0.135377
C	-3.800877	-1.221144	-1.509917
C	-1.344029	-0.442142	2.693248
C	-3.671227	-1.085482	2.957967
C	0.391533	-3.015425	0.104346
C	1.607599	1.366391	-2.54632
C	-3.658663	-1.30207	-2.886103
C	-2.399649	-0.759945	3.538881
H	4.114513	-0.918694	0.034897
H	3.672836	-3.459014	0.119119
H	4.707296	0.417329	2.156977
H	0.73741	2.077786	2.80006
H	4.714595	0.284064	-2.161056
H	3.296752	2.10963	3.80535
H	3.305839	1.853685	-3.92849
H	-4.761493	-1.360918	1.129383
H	-2.234602	-1.087401	-4.555648
H	-0.358209	-0.411234	-3.073303
H	1.405243	-5.01093	0.17189
H	-4.754764	-1.448543	-1.046145
H	-0.368898	-0.192094	3.09287
H	-4.517804	-1.322141	3.595921
H	-0.670294	-3.205471	0.111315
H	0.741095	1.876657	-2.937298
H	-4.501923	-1.587869	-3.508132
H	-2.252651	-0.754409	4.612991

Tabla A. 1. 6. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(bpy)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
6	11703	0.033	HOMO(A)->L+3(A) (50%), H-1(B)->LUMO(B) (48%)	bpy→Ru	16297
7	11906	0.0249	HOMO(A)->L+2(A) (85%)	bpy→Ru	
11	14652	0.1613	H-2(B)->LUMO(B) (92%)	SCN→Ru	
14	22352	0.0715	HOMO(A)->L+7(A) (71%), H-7(B)->LUMO(B) (16%)	bpy→Ru	>23800
15	22740	0.043	H-6(B)->LUMO(B) (97%)	bpy+tpm→Ru	

Tabla A. 1. 7. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete optimizado de **Ru(bpy)**.

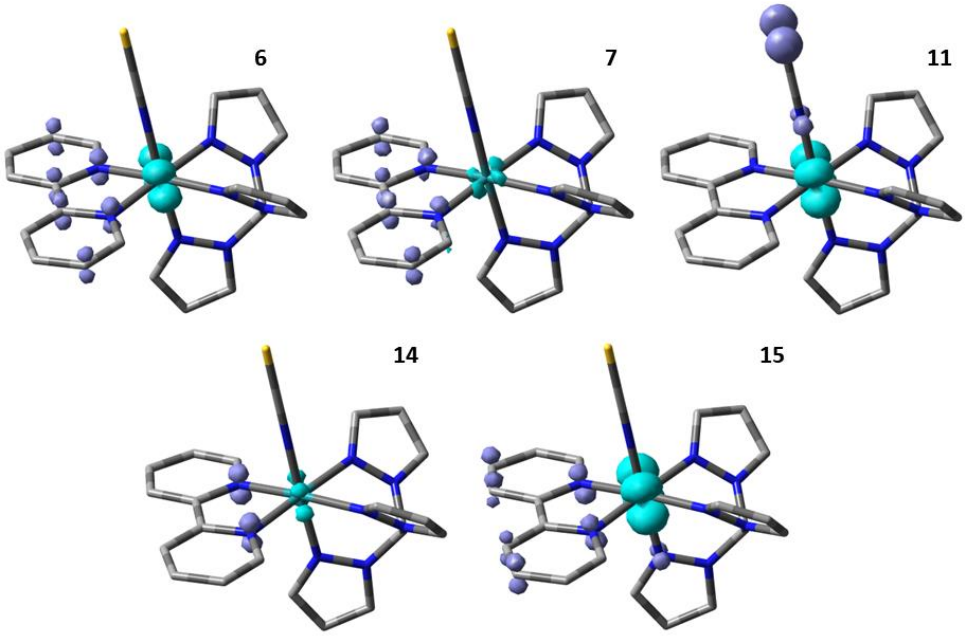


Figura A. 1. 8. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.1.7 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Espectroscopía de absorción de transiente de nanosegundo dependientes de la temperatura

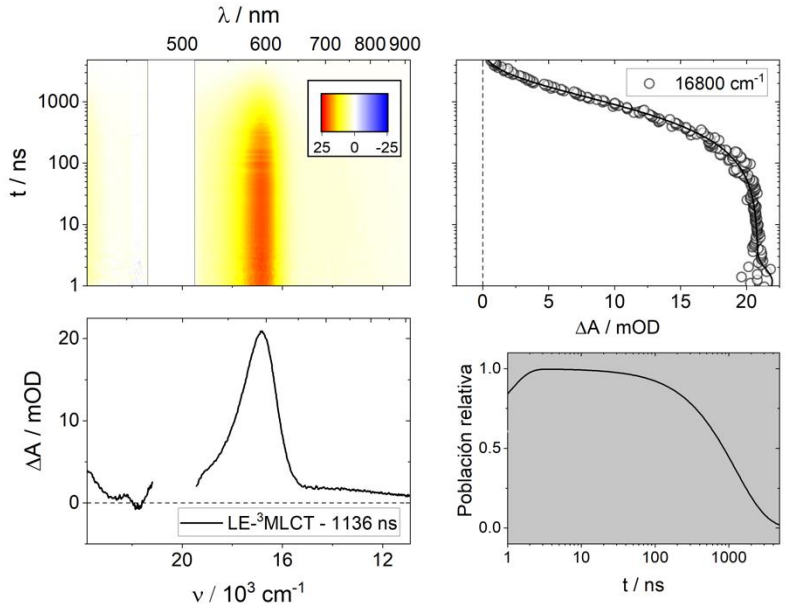


Figura A. 1. 9. Izquierda, arriba: Mapa de absorción diferencial 3D obtenido de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en PN/BN a 80 K. Derecha, arriba: Trazas cinéticas de absorción diferencial a 16800 cm^{-1}. Izquierda, abajo: Espectro diferencial asociado a especies. Derecha, abajo: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

T/K	**k_{obs} / s^{-1}**		**T/K**	**k_{obs} / s^{-1}**	
	Decaimiento a EF	Proceso intermedio		Decaimiento a EF	Proceso intermedio
349	$(4.375 \pm 0.007).10^8$	a	**265**	$(2.165 \pm 0.002).10^7$	a
344	$(3.671 \pm 0.005).10^8$	a	**260**	$(1.965 \pm 0.001).10^7$	a
340	$(3.092 \pm 0.003).10^8$	a	**255**	$(1.767 \pm 0.001).10^7$	a
336	$(2.655 \pm 0.002).10^8$	a	**250**	$(1.676 \pm 0.001).10^7$	a
332	$(2.285 \pm 0.002).10^8$	a	**245**	$(1.609 \pm 0.001).10^7$	a
328	$(1.940 \pm 0.001).10^8$	a	**240**	$(1.541 \pm 0.001).10^7$	a
324	$(1.6336 \pm 0.0008).10^8$	a	**235**	$(1.480 \pm 0.001).10^7$	a
320	$(1.3773 \pm 0.0006).10^8$	a	**230**	$(1.440 \pm 0.001).10^7$	a
316	$(1.1881 \pm 0.0005).10^8$	a	**225**	$(1.389 \pm 0.001).10^7$	a
312	$(1.0052 \pm 0.0003).10^8$	a	**220**	$(1.361 \pm 0.001).10^7$	a
308	$(8.612 \pm 0.003).10^7$	a	**215**	$(1.289 \pm 0.001).10^7$	a
304	$(7.498 \pm 0.002).10^7$	a	**210**	$(1.277 \pm 0.001).10^7$	a
301	$(6.693 \pm 0.002).10^7$	a	**205**	$(1.243 \pm 0.001).10^7$	a
298	$(6.001 \pm 0.002).10^7$	a	**200**	$(1.203 \pm 0.002).10^7$	a
295	$(5.154 \pm 0.002).10^7$	a	**180**	$(1.142 \pm 0.001).10^7$	$(4.67 \pm 0.07).10^8$
290	$(4.468 \pm 0.002).10^7$	a	**160**	$(1.012 \pm 0.003).10^6$	$(1.15 \pm 0.03).10^8$
285	$(3.772 \pm 0.002).10^7$	a	**140**	$(9.27 \pm 0.02).10^6$	$(4.35 \pm 0.07).10^7$
280	$(3.196 \pm 0.001).10^7$	a	**120**	$(6.11 \pm 0.05).10^6$	$(1.08 \pm 0.02).10^7$
275	$(2.764 \pm 0.001).10^7$	a	**100**	$(1.292 \pm 0.002).10^6$	n.o.
270	$(2.407 \pm 0.002).10^7$	a	**80**	$(8.81 \pm 0.02).10^5$	n.o.

Tabla A. 1. 8. Constantes de velocidad observada extraídas de análisis global de experimentos de **Ru(bpy)** de nsTAS en PN/BN a diferentes temperaturas. [a] Fuera de la ventana de tiempo experimental. n.o.: no observado.

Espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo

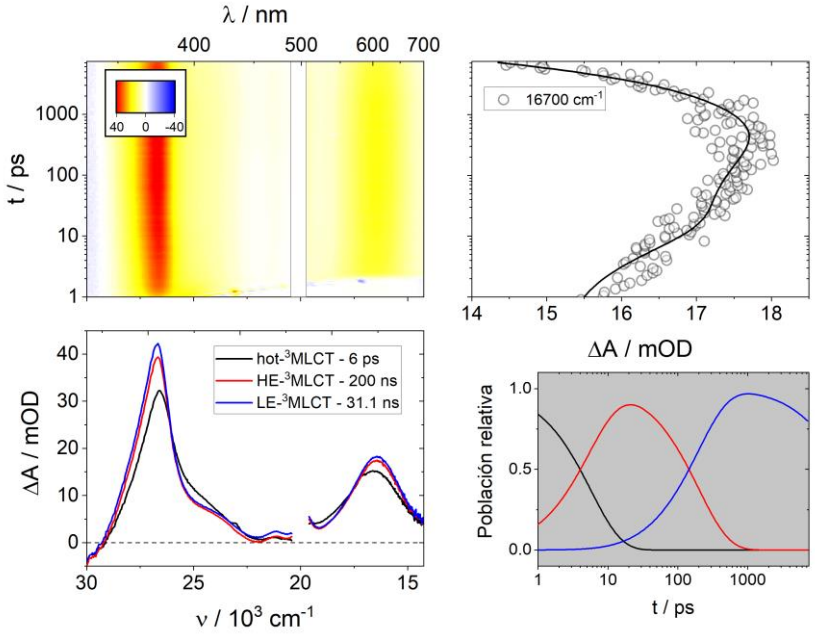


Figura A. 1. 10. Izquierda, arriba: Mapa de absorción diferencial 3D obtenido de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Derecha, arriba: Trazas cinéticas de absorción diferencial a 16700 cm^{-1}. Izquierda, abajo: Espectros diferenciales asociados a especies. Derecha, abajo: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

	hot-^{3}MLCT		**HE-^{3}MLCT**	
	k_{12}	k_{13}	k_{20}	k_{23}
DMSO	0.5	0.5	0.5	0.5
EMIM(AcO)	0.5	0.5	0.5	0.5

Tabla A. 1. 9. Parámetros de ramificación utilizados para el análisis target de los experimentos fsTAS según el modelo de la Figura 1.16 para **Ru(bpy)** en distintos solventes. Los datos fueron tomados con una configuración paralela entre los haces pump y probe.

Cascada de decaimientos de ESs de Ru(bpy)

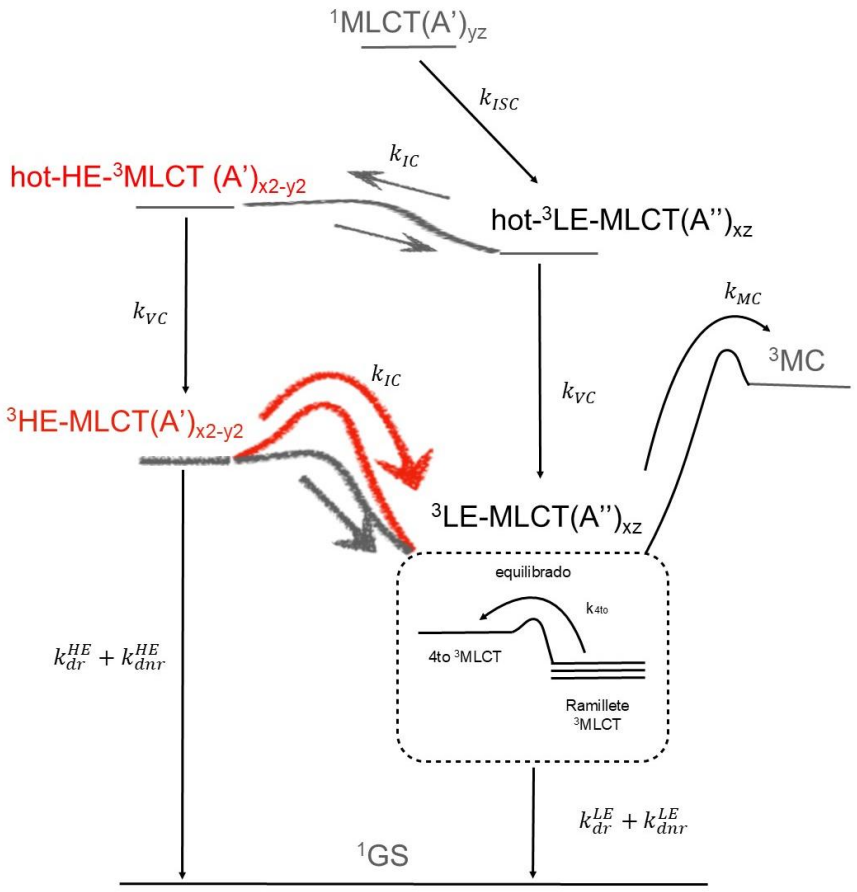


Figura A. 1. 11. Diagrama de Jablonski de **Ru(bpy)**.

Espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo dependiente de la temperatura

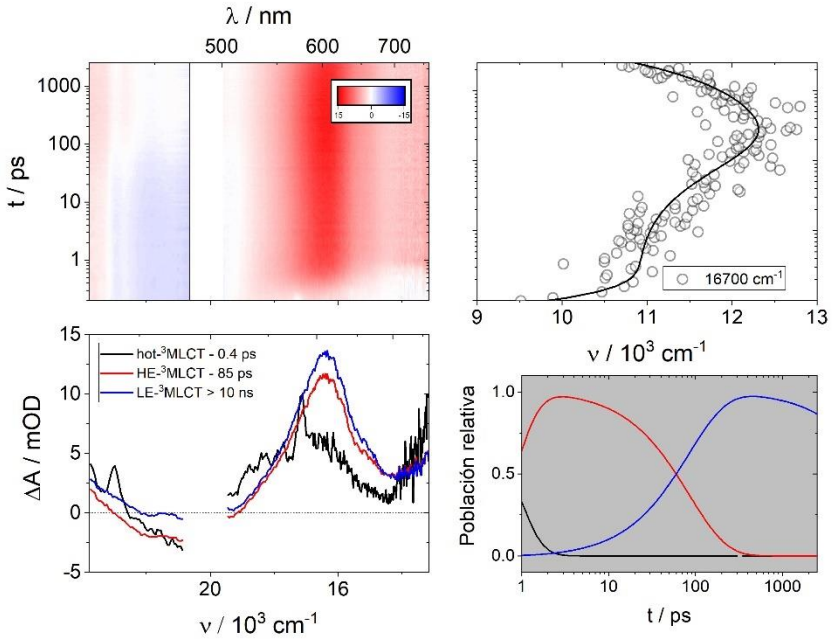


Figura A. 1. 12. Izquierda, arriba: Mapa de absorción diferencial 3D obtenido de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en PN/BN a temperatura ambiente. Derecha, arriba: Trazas cinéticas de absorción diferencial a 16700 cm^{-1}. Izquierda, abajo: Espectros diferenciales asociados a especies. Derecha, abajo: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

T/K	**k_{obs} / s^{-1}**		**T/K**	**k_{obs} / s^{-1}**	
	Decaimiento a EF	Proceso intermedio		Decaimiento a EF	Proceso intermedio
298	a	$(1.32 \pm 0.02).10^{10}$	**220**	a	$(2.44 \pm 0.03).10^{9}$
270	a	$(9.1 \pm 0.1).10^{9}$	**210**	a	$(1.58 \pm 0.02).10^{9}$
260	a	$(7.51 \pm 0.07).10^{9}$	**190**	a	$(9.5 \pm 0.2).10^{8}$
250	a	$(5.96 \pm 0.07).10^{9}$	**200**	a	$(1.08 \pm 0.02).10^{9}$
240	a	$(4.37 \pm 0.04).10^{9}$	**180**	a	$(5.1 \pm 0.1).10^{8}$
230	a	$(3.57 \pm 0.04).10^{9}$			

Tabla A. 1. 10. Constantes de velocidad observada extraídas de análisis global de experimentos de **Ru(bpy)** de fsTAS en PN/BN a diferentes temperaturas. [a] Fuera de la ventana de tiempo experimental.

Energía / cm^{-1}	*f*	Transición	Asignación
13318	0.23	$T_1 \rightarrow T_{12}$	SCN→Ru
23900	0.35	$T_1 \rightarrow T_{37}$	bpy→Ru
12473	0.16	$T_2 \rightarrow T_{15}$	SCN→Ru
23758	0.34	$T_2 \rightarrow T_{45}$	bpy→Ru
13435	0.07	$T_3 \rightarrow T_{24}$	bpy→bpy

Tabla A. 1. 11. Selección de transiciones electrónicas (f>0.1 excepto para T_3) calculadas para los estado triplete $T_{1\text{-}3}$ de **Ru(bpy)**.

Cálculos en la intersección cónica de mínima energía

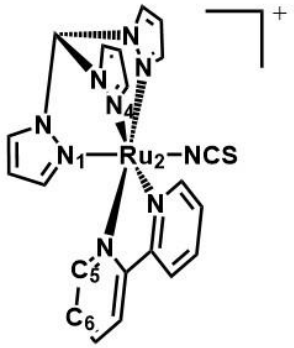


Figura A. 1. 13. Estructura de **Ru(bpy)** con átomos seleccionados etiquetados.

Compuestos	**Distancias / Å**			**Ángulos / grados**	
	Ru-N_{SCN} **N_{SCN}-C_{SCN}** **C_{SCN}-S_{SCN}**	**Ru-N_B**	**Ru-N_{tpm}**	**$\delta_{4-2-5-6}$**	**α_{1-2-3}**
MECI (T_3/T_2)	2.067 1.184 1.696	2.094 2.036	2.159 2.140 2.106	138.8	177.8
T_2	1.970 1.185 1.622	2.073 2.073	2.13 2.13 2.123	162.3	173.3
T_3	2.035 1.179 1.637	2.075 2.075	2.117 2.114 2.101	176.6	179.2

Tabla A. 1. 12. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para las estructuras calculadas de los compuestos.

Espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo con distintos solventes

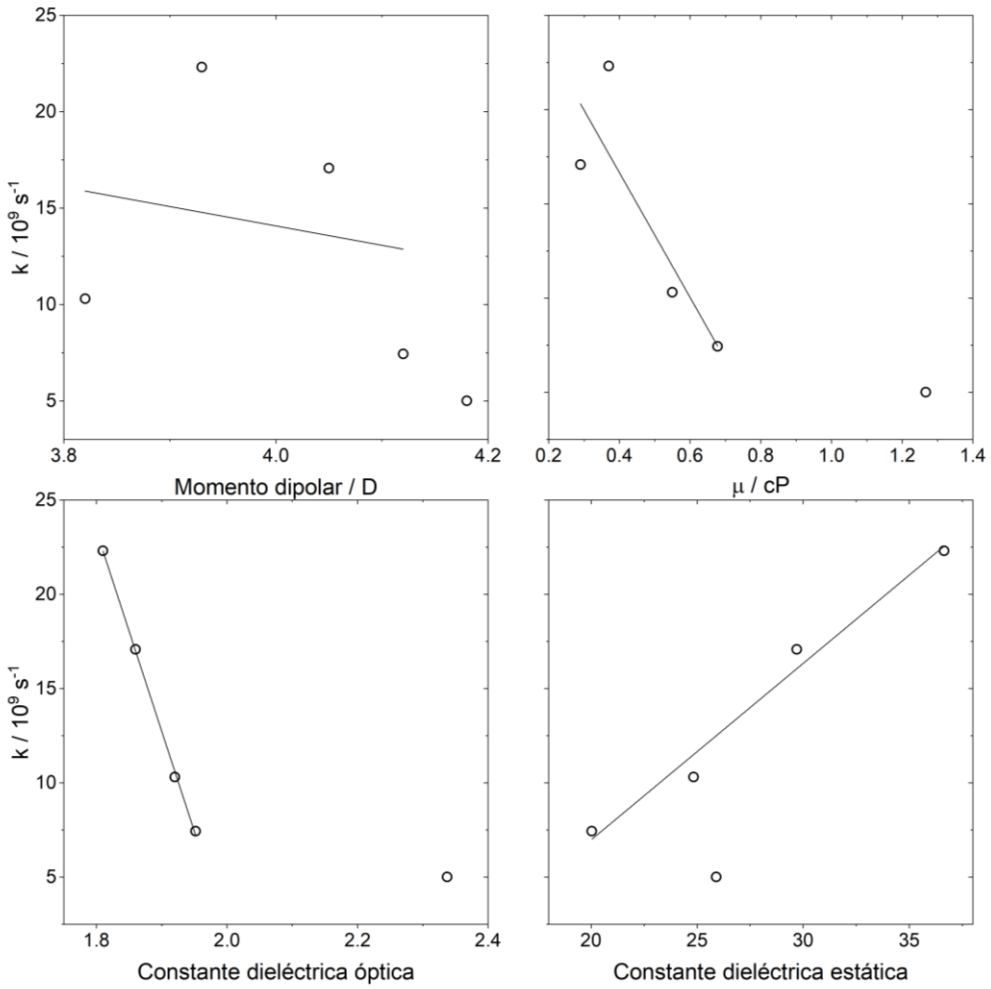


Figura A. 1. 14. Dependencia de las constantes de decaimiento de HE-^{3}MLCT con el momento dipolar (arriba, izquierda), viscosidad (arriba, derecha), constante dieléctrica óptica (abajo, izquierda), constante dieléctrica estática (abajo, derecha) en acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo y benzonitrilo a 298 K. Para las constantes dieléctricas óptica y estática, no se considera al benzonitrilo por representar una desviación de la tendencia lineal.

	τ_{23} / μs(k_{23} / μs^{-1})	τ_{30} / μs (k_{30} / μs^{-1})
EMIM(AcO)	5.1 (194 ± 2)	28.3 (35.3 ± 0.2)

Tabla A. 1. 13. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de nsTAS de **Ru(bpy)** en EMIM(AcO).

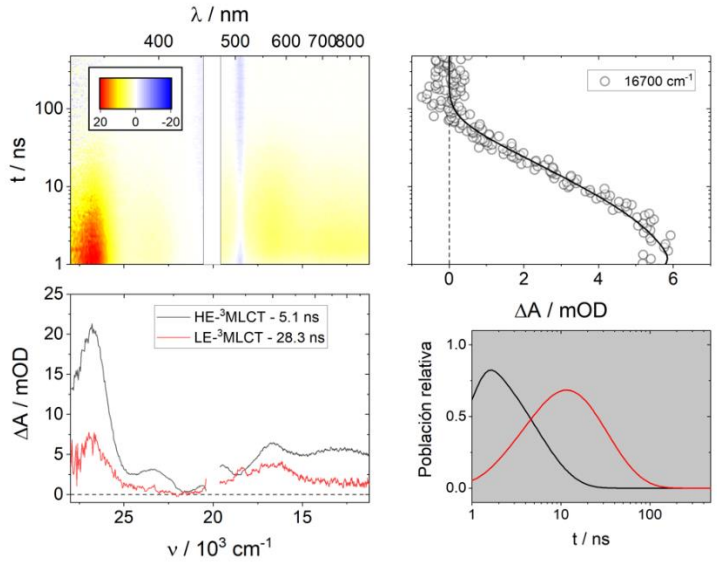


Figura A. 1. 15. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en EMIM(AcO) a temperatura ambiente Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

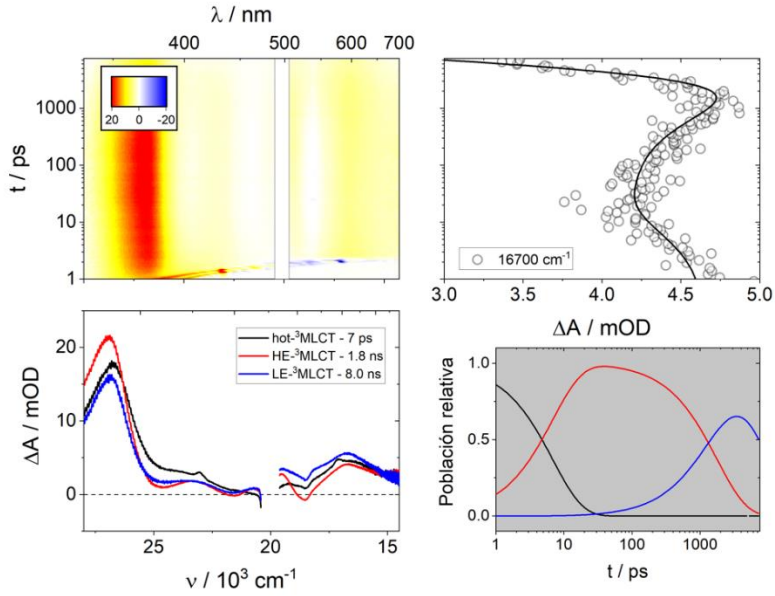


Figura A. 1. 16. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en EMIM(AcO) a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Espectroscopía de anisotropía de absorción de transiente de femtosegundo

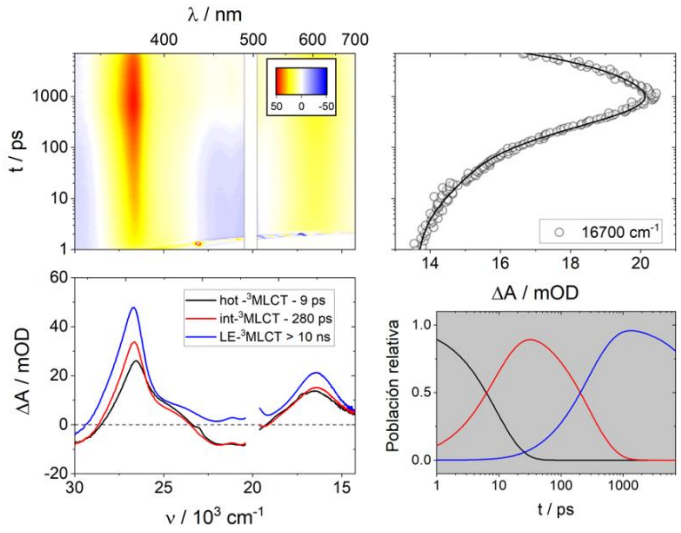


Figura A. 1. 17. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente, utilizando una configuración de polarizaciones paralelas de pump y probe. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociado a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

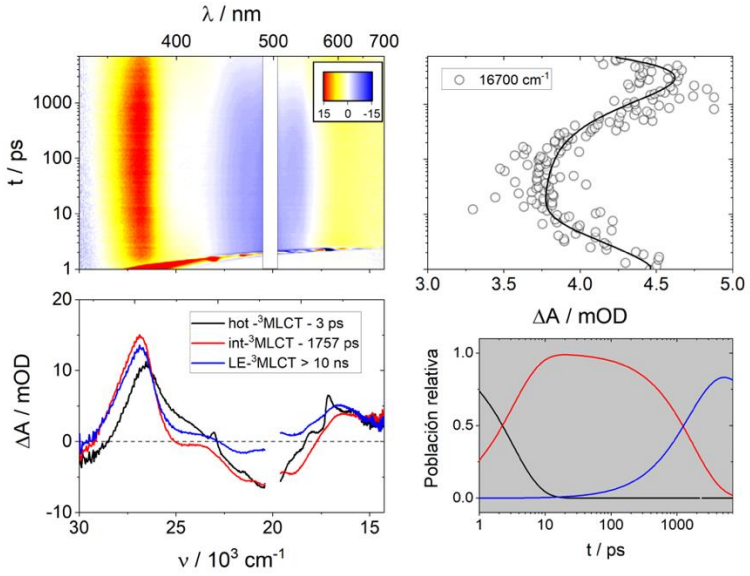


Figura A. 1. 18. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(bpy)** en EMIM(AcO) a temperatura ambiente, utilizando una configuración de polarizaciones paralelas de pump y probe. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociado a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Capítulo 2: $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$: el rol de la bpy en la reconfiguración del hueco

2.1. Introducción

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de los compuestos de la familia {Ru(tpm)(B)(NCS)} donde y B es un ligando nitrogenado bidentado, como deeb (4,4'-dietiléster-2,2'-bipiridina, **Ru(deeb)**), bpy (**Ru(bpy)**), fen (1,10-fenantrolina, **Ru(fen)**), dmb (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, **Ru(dmb)**) o dMeOb (4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina, **Ru(dMeOb)**) (Figura 2.1).

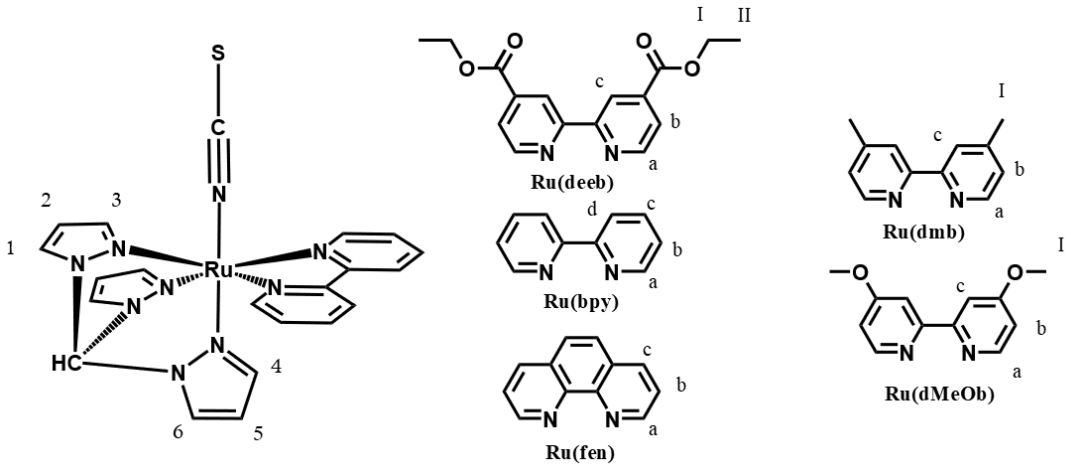


Figura 2. 1. Estructuras de los compuestos, con los H etiquetados para la asignación en RMN-^{1}H.

Anteriormente se discutió la importancia del ligando bidentado dentro del proceso de conversión interna, en particular con respecto a la distorsión de la coplanaridad de los anillos aromáticos. Con la finalidad de explorar ligandos con distinto carácter donor o aceptor de electrones y distinta rigidez, se eligió un abanico de bipiridinas modificadas y la fenantrolina, un análogo más rígido de la bpy. Los ligandos restantes fueron elegidos de manera estratégica. Por un lado, al igual que en el capítulo anterior, se mantiene el tpm como ligando espectador lo que simplifica el sistema al poder asegurar que el electrón excitado se encuentra fijo en la bpy durante toda la cascada de decaimiento. Por otro lado, el NCS^- fue nuevamente elegido porque su carácter donor activa una señal (PI-)LMCT en complejos oxidados y excitados, que puede servir como marca de la simetría del hueco excitado.

2.2. Sección experimental

2.2.1. Síntesis

Los ligandos tpm[193] y deeb[194,195], los precursores [Ru(tpm)Cl_3] y [Ru(tpm)(B)(Cl)]Cl/PF_6 y **Ru(bpy)** se sintetizaron según procedimientos publicados.[90,196]

[Ru(tpm)(deeb)(NCS)]PF_6 (**Ru(deeb)**). Se disolvieron 156.4 mg de [Ru(tpm)(deeb)(Cl)]Cl y 270 mg de KSCN (~ 12 eq) en 160 ml de etanol absoluto. La solución resultante se reflujó por 9 horas. Se agregaron 10 ml de KPF_6 (sat.) y se redujo el volumen en rotavap hasta formación de un sólido marrón. Se filtró, lavó con agua y se recristalizó en acetona/éter. Rendimiento: 22%. ^{1}H NMR (500 MHz, Acetone-d_6) δ 10.45 (s, 1H), 9.27 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 9.12 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 8.82 (s, 2H), 8.72 (s, 1H), 8.42 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 8.10 (dd, *J* = 5.9, 1.8 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.87 (dd, *J* = 2.9, 2.2 Hz, 2H), 6.40 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.53 (qd, *J* = 7.1, 3.0 Hz, 4H), 1.45 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). IR: 2100 cm^{-1}.

[Ru(tpm)(fen)(NCS)]PF_6 (**Ru(fen)**). Se disolvieron 100 mg de [Ru(tpm)(fen)(Cl)]PF_6 y 700 mg de KSCN (~ 49 eq) en 50 ml de acetona/agua 1:1. La solución resultante se reflujó por 22 horas. Se agregaron 10 ml de KPF_6 (sat.) y se redujo el volumen en rotavap hasta formación de un sólido marrón claro. Se filtró, lavó con agua y se recristalizó en acetona/éter y en acetonitrilo/agua. Rendimiento: 85%. ^{1}H NMR (500 MHz, Acetone-d_6) δ 10.09 (s, 1H), 9.31 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 8.83 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.79 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 8.62 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H), 8.56 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 8.40 (s, 2H), 8.05 (dd, *J* = 8.1, 5.2 Hz, 2H), 6.91 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.63 (d, *J* = 2.2 Hz,1H), 6.29 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H). IR: 2112 cm^{-1}.

[Ru(tpm)(dmb)(NCS)]PF_6 (**Ru(dmb)**). Se disolvieron 108 mg de [Ru(tpm)(dmb)(Cl)PF_6 y 170 mg de KSCN (~11 eq) en 50 ml de etanol absoluto. La solución resultante se reflujó por 7 horas. Se agregaron 10 ml de KPF_6 (sat.) y se redujo el volumen en rotavap hasta formación de un sólido marrón claro. Se filtró, lavó con agua y éter. Se recristalizó dos veces por evaporación lenta en acetonitrilo/agua. Rendimiento: 26%. 1H NMR (500 MHz, Acetonitrile-d3) δ 8.83 (s, 1H), 8.44 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 8.36 (d, 4H), 8.23 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 8.18 (d, 2H), 7.34 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 6.67 (t, J = 2.5 Hz, 2H), 6.54 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 6.23 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 2.60 (s, 6H). IR: 2113 cm^{-1}.

[Ru(tpm)(dMeOb)(NCS)]PF_6 (**Ru(dMeOb)**). Se disolvieron 50 mg de [Ru(tpm)(dMeOb)(Cl)]PF_6 y 240 mg de KSCN (~ 33 eq) en 15 ml de metanol. La solución resultante se reflujó por 7 horas. Se agregaron 10 ml de KPF_6 (sat.) y se redujo el volumen en rotavap hasta formación de un sólido marrón claro. Se filtró, lavó con agua y éter. Se recristalizó en acetona/éter. Rendimiento: 53 %. 1H NMR (500 MHz, Acetonitrile-d3) δ 10.01 (s, 1H), 8.87 (d, J = 2.9 Hz, 2H), 8.81 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 8.77

(d, J = 2.9 Hz, 2H), 8.59 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 8.57 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.48 (dd, J = 6.5, 2.7 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.03 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 6.63 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 4.36 (s, 3H). IR: 2110 cm^{-1}.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Estrategia sintética

Reacción:

$[Ru(tpm)(B)(Cl)]Cl \rightarrow [Ru(tpm)(B)(NCS)]PF_6$

Condiciones:

exceso KSCN, etOH abs/ acetona-H_2O 1:1/metanol, reflujo, KPF_6

Se reemplazó el Cl^- por NCS^- siguiendo las reacciones por espectroscopía UV-VIS hasta que no hubiera más cambios espectrales. El KSCN fue agregado en exceso para aumentar la velocidad de reacción y para evitar la formación de posibles oligómeros con el NCS como ligando puente.

Los rendimientos de reacción fueron algo bajos, es posible que esto se deba a la manipulación excesiva en los pasos de purificación dada la solubilidad relativamente baja de los compuestos.

2.3.2. Caracterización estructural: Espectroscopía de RMN, de infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal

Con la finalidad de determinar la pureza de los compuestos preparados, se midieron los espectros de RMN-^{1}H en solventes deuterados adecuados (Figura 2.2). Las asignaciones (Tabla A.2.1) se realizaron por comparación con compuestos análogos previamente estudiados[90,100] considerando las etiquetas de la Figura 2.1. Los compuestos pertenecen al grupo puntual Cs, presentan un plano de reflexión que divide a la bpy en dos partes iguales y que contiene al NCS y un pirazol de la tpm. Por eso, la bpy presenta cuatro señales que integran para dos cada una, mientras que la tpm, además del protón alifático ácido, presenta dos tipos de señales aromáticas: tres señales que integran para un protón cada una (del anillo contenido en el plano) y tres señales que integran para dos (de los dos anillos restantes).

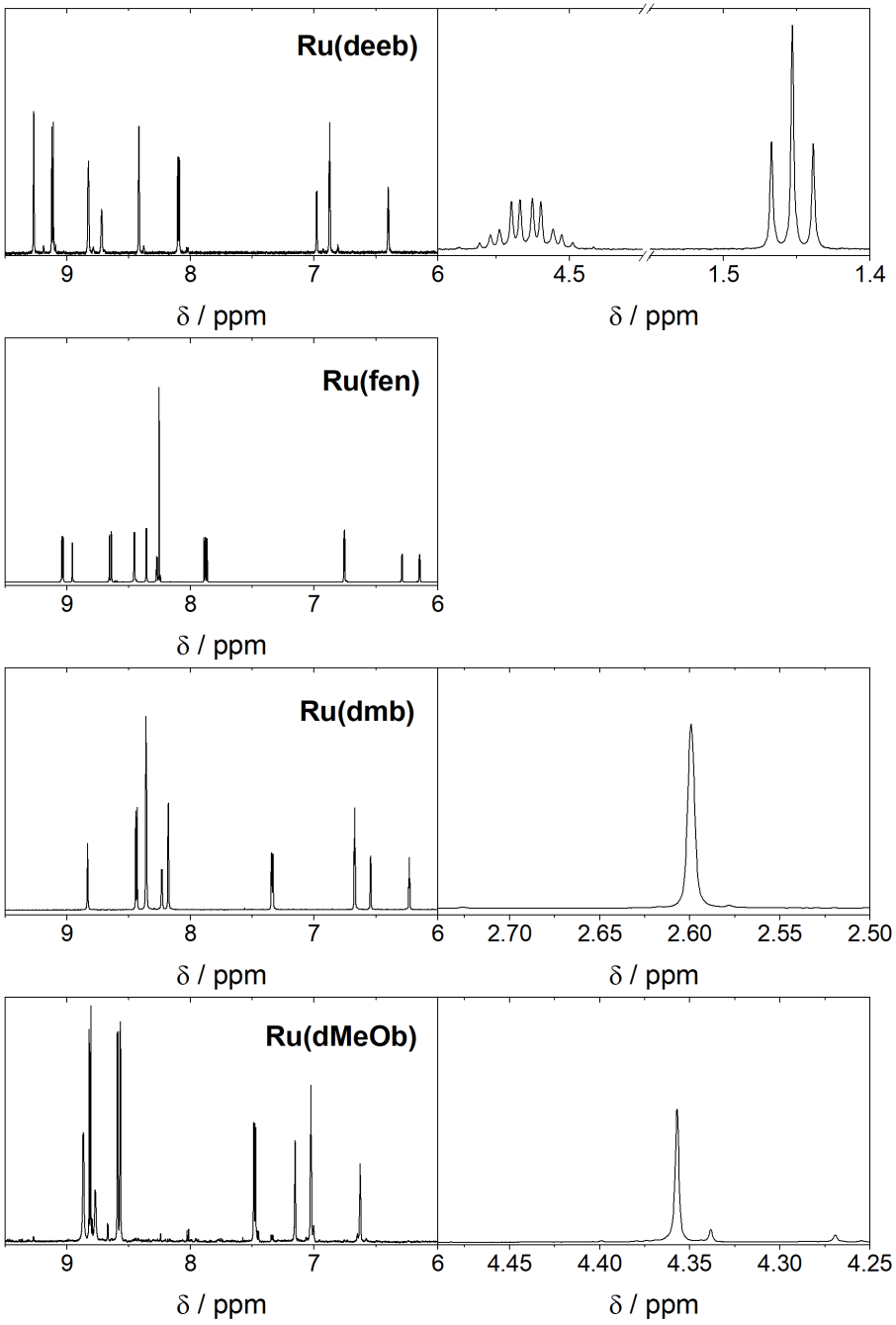


Figura 2. 2. Izquierda, de arriba hacia abajo: Espectros de RMN de los compuestos **Ru(deeb)** y **Ru(fen)** en acetona-d^6 y **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** en acetonitrilo-d^3. Derecha: Detalle de la región alifática.

En la literatura se reportan mezclas de isómeros de enlace como productos de reacción, con distintas proporciones de isotiocianato (NCS^-) y tiocianato (SCN^-)[141,148]. En ese caso, se manifiestan como señales duplicadas en el espectro de RMN-^{1}H, con intensidades proporcionales a los porcentajes de la mezcla. La isomerización se da a altas temperaturas, produciendo una mezcla de reacción enriquecida en {Ru(NCS)}. Dadas las condiciones de reacción -reflujo durante tiempos relativamente largos- y los espectros de RMN limpios, se demuestra que hay un único isómero presente en nuestras muestras, el {Ru(NCS)}.

Se midieron espectros de infrarrojo de los compuestos en pastilla de KBr (Figura 2.3). Al igual que para **Ru(bpy)**, se espera una señal correspondiente al estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ dado que ese modo normal pertenece a la representación irreducible A' del grupo puntual Cs, al igual que "x" e "y". En todos los casos se observa una señal alrededor de los 2100 cm^{-1}, similar a las señales de estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ de otros compuestos {Ru(NCS)}.[90,140–143] . El hombro observado a 2050 cm^{-1} en los espectros de **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** se asigna inequívocamente a la presencia de KSCN libre [170]. Si bien no se puede aún asegurar que el enlace es por N dada la poca diferencia entre $\nu_{N\equiv CS}$ para tiocianato e isotiocianato[144], se puede confirmar que la muestra se corresponde con un solo isómero de enlace.

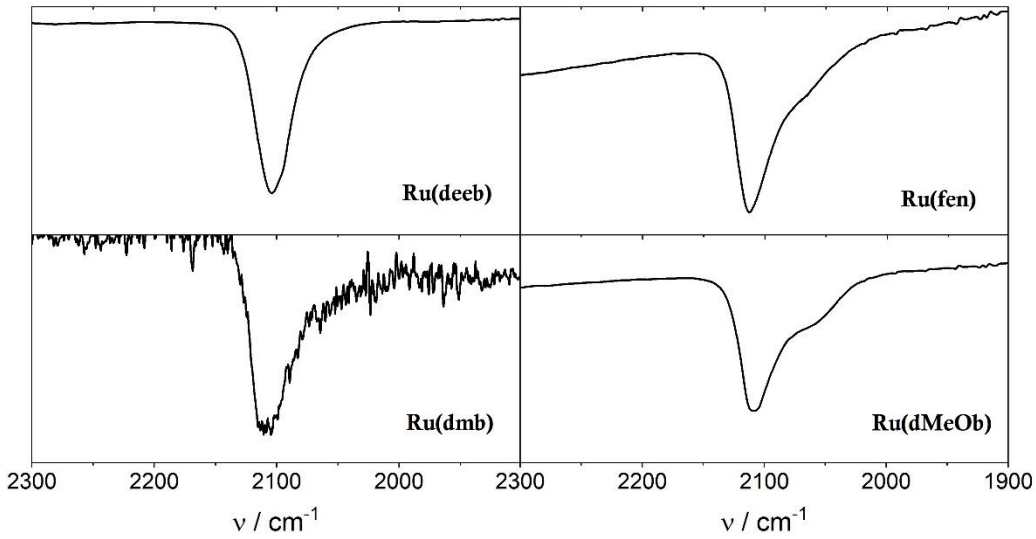


Figura 2. 3. Espectros IR de **Ru(deeb)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** en pastillas de KBr.

Continuando con la caracterización, se obtuvieron monocristales de todos los compuestos mediante las técnicas descriptas anteriormente. Las estructuras de **Ru(deeb)**, **Ru(fen)** y **Ru(dmb)** fueron medidas y refinadas por el Dr. Frank Heinemann en la Friedrich-Alexander Universität en Erlangen, Alemania. En **Ru(deeb)** y **Ru(dmb)**, el NCS^- fue reemplazado parcialmente por el solvente de recristalización, acetonitrilo, pudiendo determinar sus estructuras por difracción de rayos X. Las estructuras cristalinas de los compuestos con NCS^- se pueden apreciar en la Figura 2.4. En algunos casos, durante el proceso de cristalización se observó sustitución del NCS^- por ACN. Las estructuras cristalinas de los compuestos con acetonitrilo se encuentran en el Apéndice (Figura A.2.1). Algunos parámetros estructurales relevantes se revelan en la Tabla A.2.2.

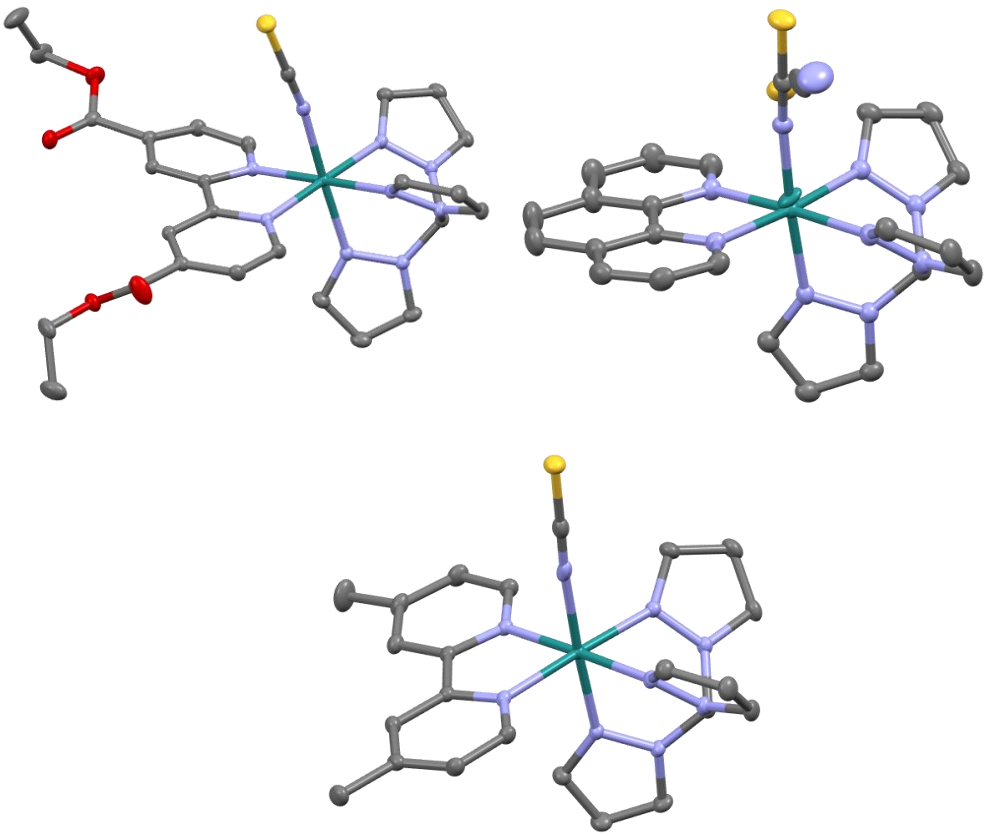


Figura 2. 4. Estructuras cristalinas de los compuestos **Ru(deeb)** (izquierda, arriba), **Ru(fen)** (derecha, arriba) y **Ru(dmb)** (abajo). Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Los elipsoides representan un 50 % de probabilidad de desplazamiento. Los átomos de hidrógeno, contraiones y moléculas de solvente fueron omitidos para ganar claridad.

La esfera de coordinación alrededor del Ru es similar en todos los compuestos reportados y dentro del intervalo esperado para polipiridinas de Ru(II)[90,100–102,177,197], mostrando poca influencia del ligando bidentado. Los enlaces Ru-N varían entre 2.021 Å para **Ru(fen)** y 2.071 Å para **Ru(dmb)**, de manera análoga a lo observado para compuestos similares que indican la presencia de retrodonación π NCS→Ru.[198] Los valores para los ángulos N_B-Ru-N_B se encuentran bastante alejados de los 90° esperados para una geometría octaédrica causado por la rigidez estructural de las bipiridinas. Esto ocurre en menor medida en los ángulos N_{tpm}-Ru-N_{tpm} dada la mayor flexibilidad de la tpm. El ángulo Ru-N-CS se encuentra dentro del valor esperado, entre 130-180°. En particular, es cercano a 180°, lo que sugiere que estamos frente a un caso de retrodonación π.[140,199] Para **Ru(fen)**, la muestra medida se corresponde con un batch de síntesis distinto del analizado mediante RMN e IR, y por ello presenta dos estructuras cristalinas correspondientes con los isómeros de enlace mencionados anteriormente.

Ru(deeb) se empaqueta formando dímeros que consisten en la deeb interactuando por "π-stacking", con una distancia aproximada de 3 Å (Figura A.2.2). Asimismo, también se dan interacciones de Van der Waals entre moléculas de complejo y con el contraion. Para los compuestos restantes, las interacciones presentes son las mismas, con distancias interplano estimadas de 3 Å para **Ru(fen)** y **Ru(dmb)** (Figuras A.2.3 y A.2.4).

2.3.3. Electroquímica

Los procesos redox se estudiaron mediante voltametría cíclica y de onda cuadrada en propilencarbonato, seleccionado como solvente por lo explicado en la sección 1.3.2. Las voltamperometrías se aprecian en la Figura 2.5 mientras que los valores electroquímicos relevantes se observan en la Tabla 2.1.

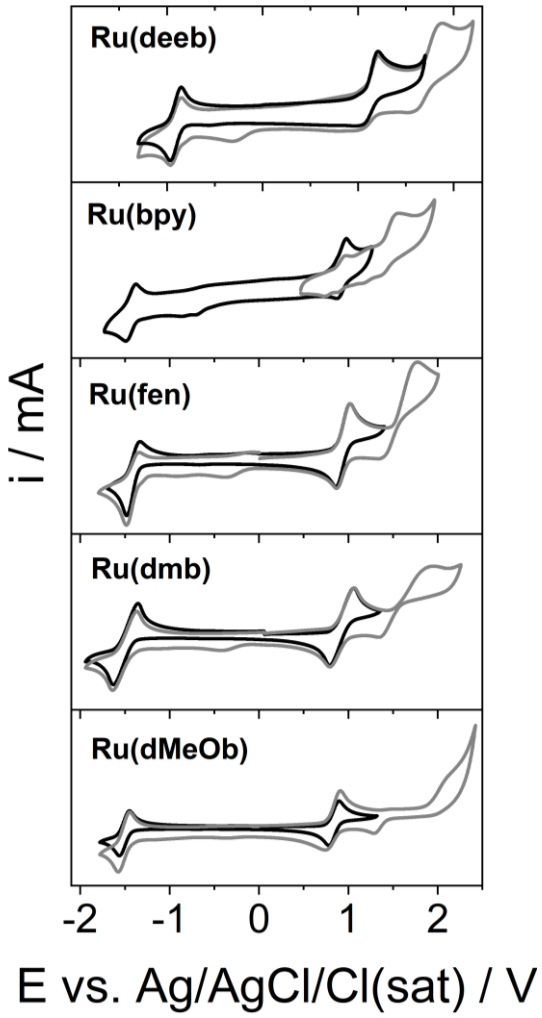


Figura 2. 5. Voltamperogramas de **Ru(deeb)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** en propilencarbonato 0.1 M en $TBAPF_6$.

	$E_{1/2}$ / V		
	$B/B^{\bullet-}$	Ru^{III}/Ru^{II}	NCS/NCS^{-}
Ru(deeb)	-1.09	1.00	1.58
Ru(bpy)	-1.44	0.93	1.45
Ru(fen)	-1.46	0.94	1.50
Ru(dmb)	-1.55	0.93	1.43
Ru(dMeOb)	-1.54	0.84	1.40

Tabla 2. 1. Potenciales de reducción en propilencarbonato 0.1 M en $TBAPF_6$.

Todos los potenciales son similares a los reportados para compuestos relacionados.[90,102,151–153] Los compuestos muestran una señal cuasi-reversible, entre los -1.09 V para **Ru(deeb)** y los -1.55 V para **Ru(dmb)**, asociada a la reducción de la bipiridina sustituida. Se verifica el carácter espectador del tpm, que no participa en ningún proceso electroquímico en el intervalo de potenciales explorado. Los potenciales a los cuales ocurre la reducción de B siguen la tendencia esperada: cuanto más donor es el ligando bidentado, mayor es la energía del LUMO centrado en la bpy sustituida, por lo que es necesario emplear más energía para llenar ese orbital con un electrón. El menor potencial para **Ru(deeb)** resalta por la diferencia con el resto de los valores, y es consecuencia del fuerte carácter aceptor de los grupos dietiléster.

También se observan dos procesos oxidativos. El primero, en el intervalo 0.8-1 V, es cuasi-reversible y se asocia a la cupla Ru^{III}/Ru^{II}. La segunda oxidación, por encima de 1.4 V, es irreversible y corresponde a la oxidación del NCS^-, que genera productos que sufren a su vez nuevos procesos electroquímicos en sucesivos ciclos, similar a lo que ocurre en otros complejos con NCS^-.[149,150,154–156] Tanto el primero como el segundo potencial de oxidación disminuyen con el aumento del carácter donor de B dada la mayor estabilización de los orbitales centrados en el metal y en NCS^- y la consecuente mayor facilidad para extraer un electrón.

2.3.4. Espectroscopía estacionaria de absorción y emisión

Se midió espectroscopía UV-VIS de los compuestos **Ru(deeb)**, **Ru(bpy)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** en propilencarbonato, los espectros se observan en la Figura 2.6 y los datos espectroscópicos relevantes se encuentran en la Tabla 2.2. Todos los espectros son los característicos para polipiridinas de rutenio. Las absorciones en el intervalo visible se asocian a transiciones MLCT Ru+NCS→B, en contraste con las transiciones MLCT Ru+NCS→tpm que de acuerdo con publicaciones anteriores[90,157,158] se encuentran a energías más altas.

A medida que B presenta un mayor carácter aceptor, las señales MLCT se desplazan al azul. Esto se da porque, a pesar de que hay una estabilización de los orbitales desocupados centrados en los ligandos conforme aumenta el carácter donor de sus sustituyentes, predomina la estabilización simultánea de los orbitales centrados en el metal. Es notable que **Ru(deeb)** es significativamente diferente al resto en la forma de su espectro, poniendo de manifiesto nuevamente el fuerte carácter aceptor del grupo –COOEt.

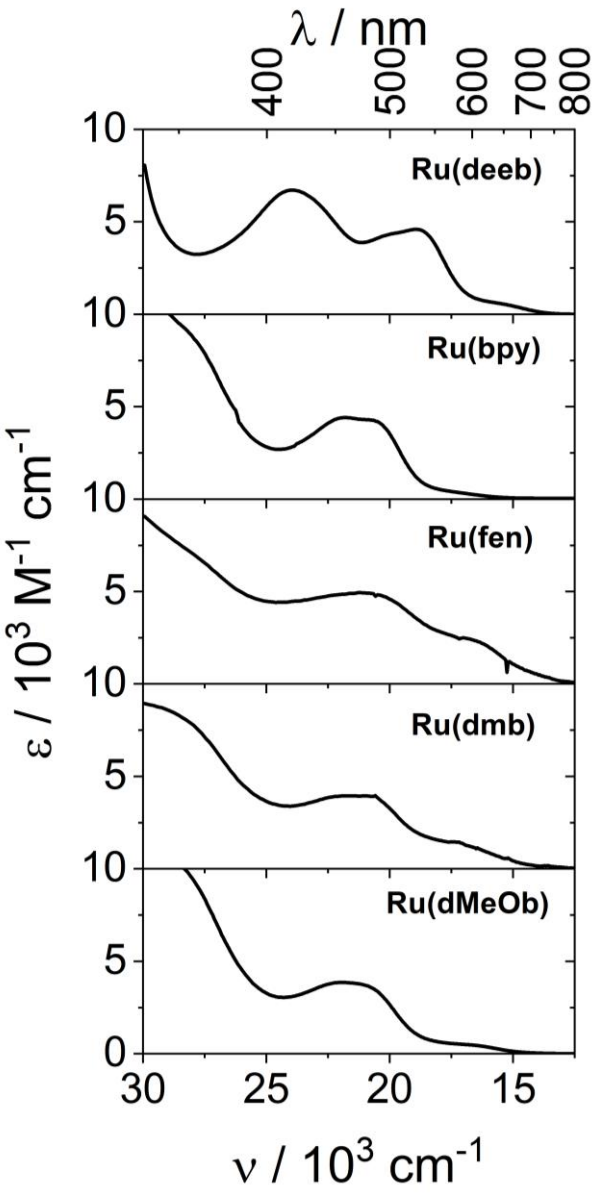


Figura 2. 6. Espectros de absorción UV-VIS de **Ru(deeb)**, **Ru(bpy)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** en propilencarbonato a temperatura ambiente.

Se midió emisión estacionaria en DMSO, los mapas de excitación/emisión completos se muestran en la Figura A.2.5 mientras que los espectros de excitación y emisión relevantes se observan en la Figura 2.7. Todas las soluciones son fotoestables en la escala de tiempo de los experimentos realizados.

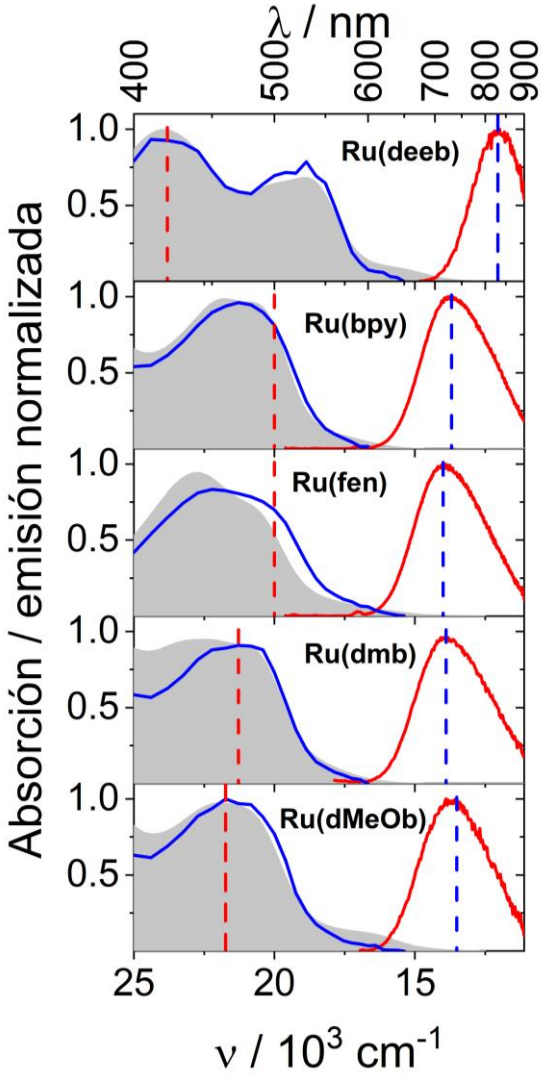


Figura 2. 7. Espectros de absorción UV-VIS (sombra gris), emisión (línea roja continua) y excitación (línea roja punteada) en DMSO a temperatura ambiente de los complejos **Ru(deeb)**, **Ru(bpy)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)**, de arriba hacia abajo. La longitud de onda de excitación utilizada para detectar los espectros de emisión se indica con una línea azul continua, y la longitud de onda de emisión utilizada para detectar los espectros de excitación con una línea azul punteada.

Compuesto	Máximo de absorción / cm^{-1} (nm)	ε en el máximo / M^{-1} cm^{-1}	Máximo de emisión / cm^{-1} (nm)	Φ_{500} / 10^3
Ru(deeb)	23996, 18816 (417, 531)	6708	12020 (830)	0.5
Ru(bpy)	21798, 20610 (459, 485)*	4410*	13793 (725)	7.0
Ru(fen)	22253, 20773 (449, 481)	4758	13945 (715)	5.0
Ru(dmb)	22024, 20743 (454, 482)	3932	13945 (715)	2.0
Ru(dMeOb)	22150, 20805 (451, 481)	3848	13700 (730)	0.9

Tabla 2. 2. Parámetros fotofísicos seleccionados para los compuestos en DMSO a temperatura ambiente. * reportado en Cadranel et al.[90]

Los experimentos de emisión estacionaria muestran una única banda, que se asigna a un único estado emisor con rendimientos cuánticos similares a los reportados para otros compuestos con el fragmento {Ru(tpm)(bpy)}, del orden de 10^{-3}.[101,159] La

emisión, al igual que para compuestos análogos, se origina probablemente en el estado ^{3}MLCT(A'')$_{xz}$. Los máximos de emisión van desde 12020 cm^{-1} para **Ru(deeb)** hasta 13945 cm^{-1} para **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)**. **Ru(deeb),** el compuesto con el ligando bidentado más aceptor, presenta el máximo de emisión marcadamente corrido al rojo dada una fuerte estabilización de los orbitales de B y una menor estabilización relativa de los orbitales t_{2g} , y la consecuente estabilización relativa del estado emisor. Al igual que en la electroquímica y la espectroscopía de absorción, este efecto es menos notorio en el resto de los compuestos, lo que vuelve a distinguir al dietiléster por su carácter aceptor, mientras que en los otros compuestos el carácter donor varía sólo ligeramente.

2.3.5. Cálculos DFT y TD-DFT para el estado fundamental

Se optimizaron las geometrías de los estados fundamentales singulete de **Ru(deeb)**, **Ru(bpy)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** en DMSO. A partir de las mismas, se calcularon las frecuencias de vibración y las transiciones electrónicas para los compuestos en DMSO mediante TD-DFT (Figura 2.8 y Tabla 2.3, Figuras A.2.6-A.2.8, Tablas A.2.4-A.2.11). En todos los casos, tanto las frecuencias de estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ como las transiciones electrónicas calculadas coinciden con los espectros experimentales. Por lo tanto, las estructuras electrónicas calculadas son una buena descripción de las estructuras electrónicas reales.

Compuesto	Energía de estiramiento calculada / cm^{-1}	Energía de estiramiento experimental / cm^{-1}
Ru(deeb)	2140	2099
Ru(bpy)	2140	2121
Ru(fen)	2141	2113
Ru(dmb)	2140	2113
Ru(dMeOb)	2140	2108

Tabla 2. 3. Energía de la señal de estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ en el IR, medida en pastilla de KBr.

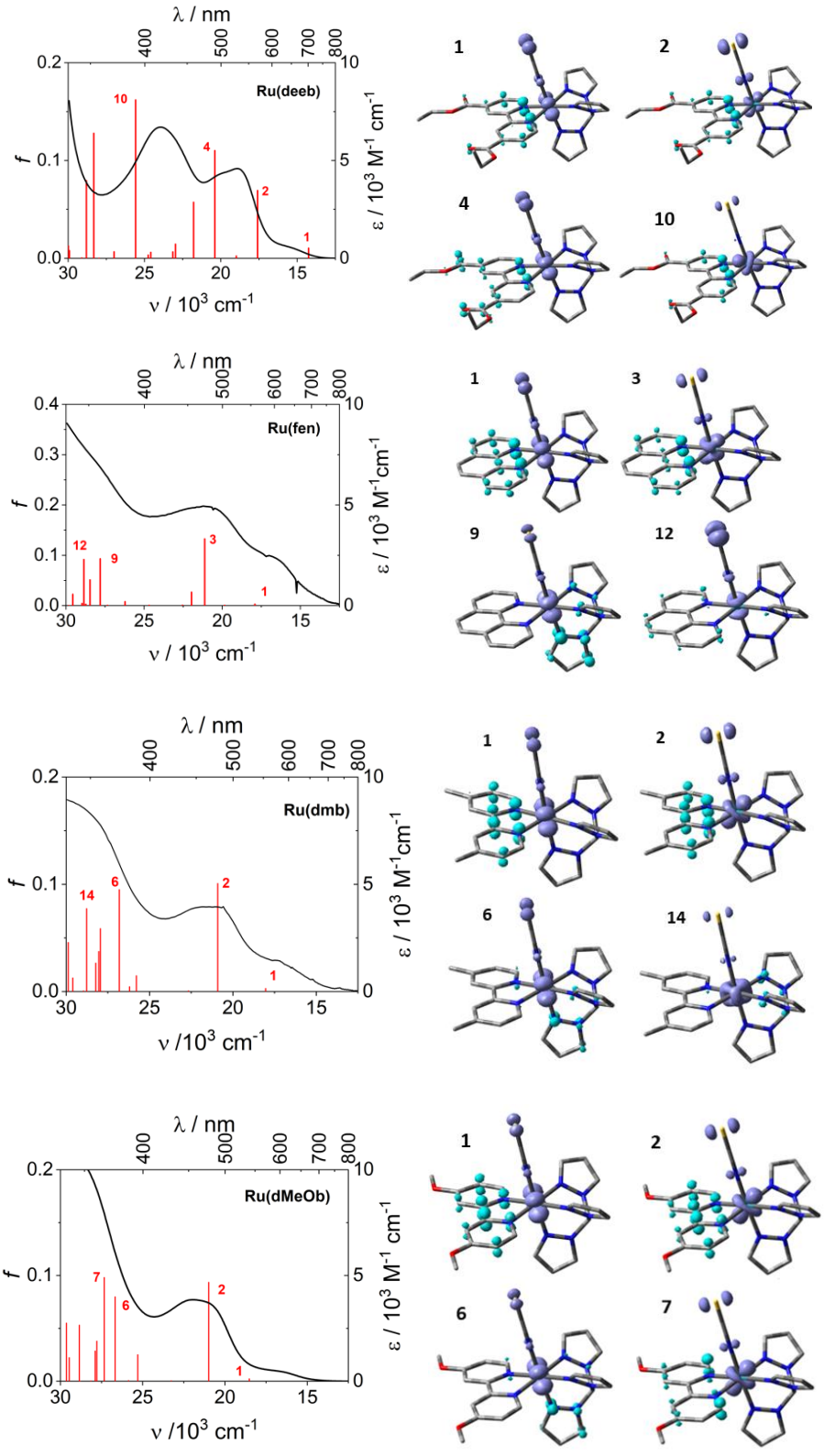


Figura 2. 8. Izquierda: Transiciones calculadas para los estados singuletes optimizado de **Ru(deeb)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** (barras rojas) en DMSO y espectros experimentales UV-VIS en DMSO (línea negra). Derecha: Mapas diferenciales de densidad electrónica de transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

Para **Ru(deeb)**, todas las transiciones son Ru+NCS→deeb, mientras que para el resto de los compuestos se observan las transiciones Ru+NCS→tpm, aunque a energías mayores que 25000 cm^{-1} (400 nm). Esto es debido a que los orbitales desocupados centrados en la deeb se encuentran estabilizados, a causa de su carácter aceptor. Las transiciones electrónicas de menor energía son naturalmente las HOMO→LUMO, y se revelan como un hombro entre los 15000 y los 18000 cm^{-1}. Sin embargo, únicamente para **Ru(deeb)** se predice una intensidad apreciable (f>0.1) para esta señal. Estas transiciones se corresponden con Ru+NCS→B, tal como se había asignado. Ligeramente más al azul, se visualiza otra señal MLCT asociada a una mezcla de las transiciones HOMO-1→LUMO (73%) y HOMO→L+1 (21%) para **Ru(fen)** mientras que **Ru(deeb)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** exhiben MLCTs que se corresponden mayoritariamente con transiciones HOMO-1→LUMO entre los 18000 y los 21000 cm^{-1}. A energías aún mayores se ven para **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** las transiciones al tpm, que presentan al orbital LUMO+2 como orbital de llegada en el caso de **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** y una mezcla entre LUMO+2 y LUMO+3 para **Ru(fen)**.

De los cálculos TD-DFT también se extrajeron diagramas de orbitales moleculares, que se comparan fijando la energía del HOMO en cero (Figura 2.9). Tal como se observó en el capítulo anterior y para compuestos similares,[53] el HOMO presenta contribuciones mayoritarias del orbital metálico d_{xz}(a''), consistente con la asignación de la primera oxidación electroquímica centrada en el rutenio. El HOMO-1 tiene contribuciones principalmente del d_{yz}(a'), y el HOMO-2 del d_{x2-y2}(a'). Esto implica que el estado excitado de menor energía sugerido por los cálculos es $^3MLCT(A'')_{xz}$, consistente con la interpretación de los experimentos de emisión estacionaria. Le siguen en energía los estados excitados $^3MLCT(A')_{yz}$ y el $^3MLCT(A')_{x2-y2}$.

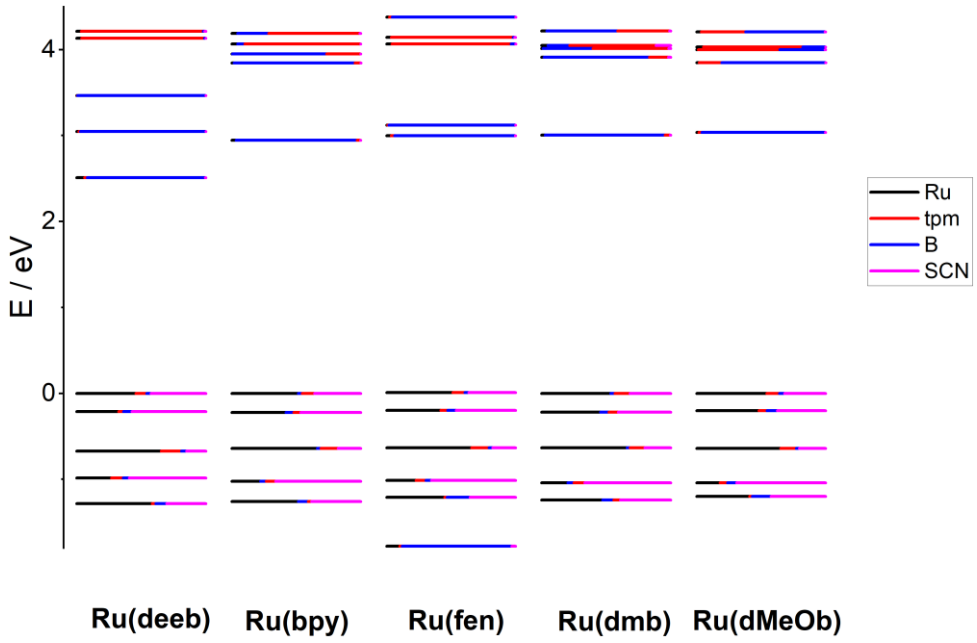
Los orbitales LUMO π*(a') están centrados en los ligandos bidentados, consistente con lo asignado a la reducción electroquímica. El hecho de que se calcule el mismo ordenamiento de orbitales moleculares para toda la serie de compuestos muestra que la misma es una plataforma ideal para realizar comparaciones robustas del comportamiento fotofísico, en particular de los procesos de reconfiguración del hueco excitado.

En todos los casos, el HOMO y el HOMO-1 tienen contribuciones importantes del NCS^-, gracias a la simetría favorable para el solapamiento π. La contribución del NCS en **Ru(deeb)** es mayor que para los compuestos restantes (Tabla A.2.12). En términos de interacción donor-aceptor, el Ru^{II} es mejor aceptor al encontrarse empobrecido en electrones cuando está unido a un ligando aceptor como el deeb, por lo que se ve más favorecida la interacción Ru-NCS. En cambio, para HOMO-2 la mezcla entre orbitales metálicos y del NCS^- es significativamente menor. Esto se debe a la incompatibilidad de las simetrías de los orbitales de ambos fragmentos, ya que el orbital d_{x2-y2}(a') es perpendicular al eje Ru-NCS. Esta situación reproduce la observada en el Capítulo 1 para **Ru(bpy)**, y proporciona un marcador espectroscópico para estados excitados según la simetría de su hueco excitado.

Con respecto a la energía relativa de los orbitales, como se infiere de los experimentos electroquímicos, el LUMO se desestabiliza conforme aumenta el carácter donor de B con una notable estabilización para **Ru(deeb)**, que parece desviarse de la

tendencia. La diferencia de energía HOMO-LUMO varía entre 2.5 eV para **Ru(deeb)** y 3.0 eV para **Ru(dMeOb)**, algo similar a la diferencia entre 2.0 eV y 2.4 eV observada experimentalmente. Por otro lado, es notable que la diferencia entre el HOMO y el HOMO-2, orbitales involucrados en la reconfiguración del hueco excitado que hacen a la conversión interna, varía entre apenas 0.63 y 0.67 eV, es decir, de alrededor de 5200 cm^{-1}. Este valor es una buena estimación de la diferencia de energía entre los estados excitados HE-MLCT y LE-MLCT, similar a los 5240 cm^{-1} calculados por métodos más sofisticados para **Ru(bpy)** en el capítulo anterior,[178] y representa una fuerza impulsora para la reconfiguración del hueco relativamente constante a lo largo de la serie. De este modo, las diferencias observadas en la dinámica de reconfiguración del hueco (ver abajo) deberían ser mayormente debidas a efectos cinéticos de la barrera y no a efectos termodinámicos.

Vale destacar que estas diferencias de energía entre HE-MLCT y LE-MLCT corresponden a la disipación provocada por la conversión interna, que es bastante mayor que la diferencia entre HE-MLCT y LE-MLCT para conversión interna por ILET, como los 0.14 eV determinados experimentalmente para D_m (ver Introducción).[76] Esto muestra que, a pesar de haber sido mucho menos explorado que ILET, el rol de la reconfiguración del hueco es clave en la disipación de energía. Además, en condiciones favorables, el exceso de energía aprovechado en reacciones a partir de HE-MLCT es muy importante y puede ser utilizado para realizar reacciones que demanden mucha energía.



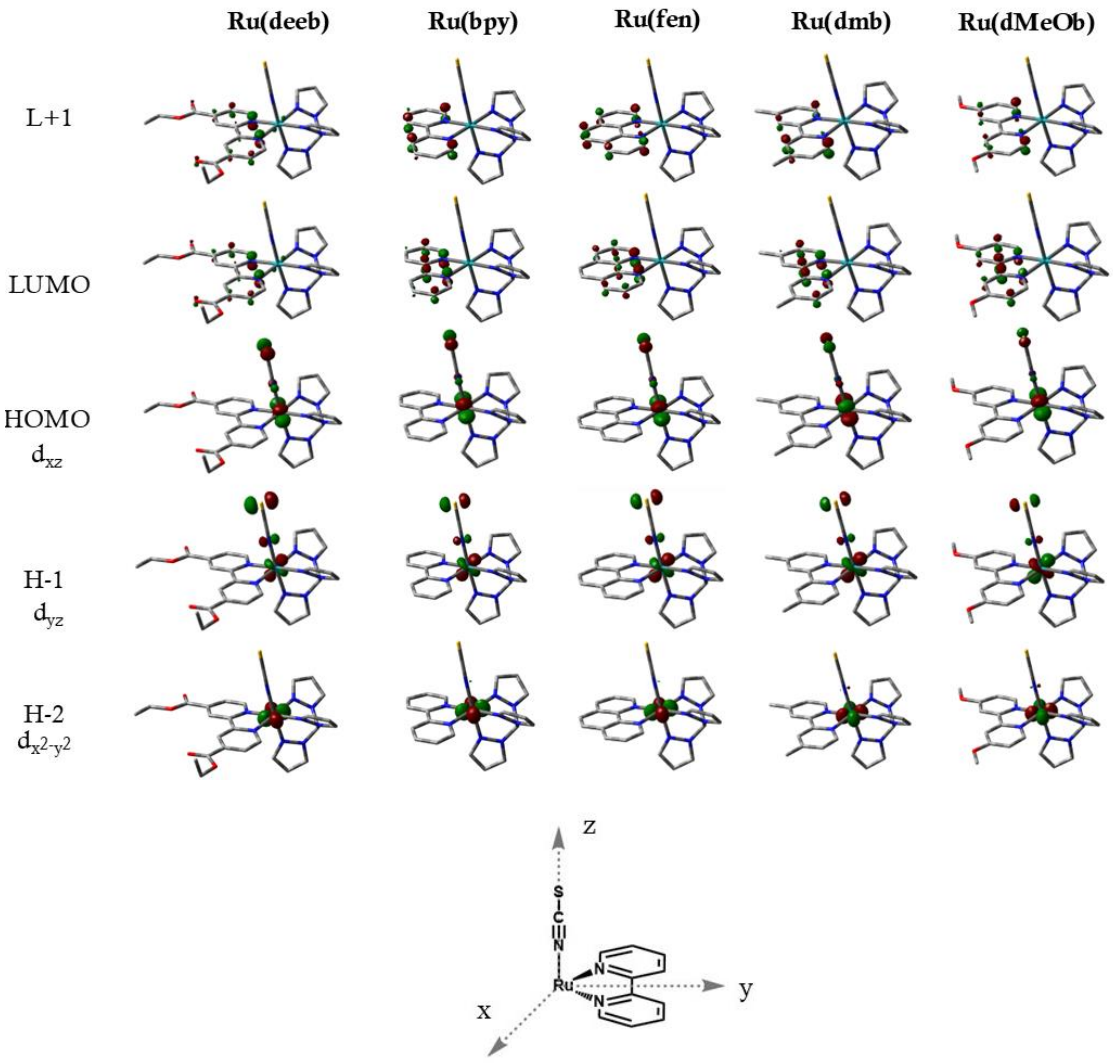


Figura 2. 9. Arriba: Diagrama de orbitales moleculares de **Ru(deeb)**, **Ru(bpy)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)**. Negro representa la contribución orbital de Ru, azul de tpm, rojo de la bpy y magenta del NCS^-. Centro: Orbitales moleculares seleccionados. Abajo: Coordenadas de referencia.

2.3.6. Aproximación a la espectroscopía de absorción de los estados excitados MLCT mediante espectroelectroquímica y cálculos DFT y TD-DFT para las especies oxidadas

Se realizaron medidas espectroelectroquímicas en propilencarbonato, por los mismos motivos expuestos en la sección de electroquímica. La evolución de los espectros al oxidar por un electrón se observa en la Figura 2.10. Al oxidar el rutenio, se blanquean las bandas MLCT Ru^{II}→B. Además, aparecen bandas LMCT (Tabla 2.4) NCS→Ru^{III} entre los 13050 cm^{-1} para **Ru(deeb)** y 14164 cm^{-1} para **Ru(dMeOb)**. Estas señales obedecen al carácter donor de NCS^- y son comunes para compuestos {Ru(NCS)}[86,91,92,113,160–162]. Esta banda se corre al azul conforme aumenta el carácter donor del ligando bidentado, debido al mayor acoplamiento Ru-S conforme el Ru^{III} se torna más rico en electrones. Este fenómeno es análogo al que ocurre con el acoplamiento metal-metal y las absorciones de transferencia de carga de intervalencia (IVCT, por sus

siglas en inglés) en dímeros metálicos con puente de cianuro.[200] Las oxidaciones monoelectrónicas son irreversibles en la escala de tiempo de los experimentos espectroelectroquímicos, más lentos que los electroquímicos. Al oxidar por un segundo electrón, la banda LMCT desaparece al agotarse el NCS^- donor de esa transición.

	LMCT / cm^{-1} (nm)
Ru(deeb)	13050 (766)
Ru(bpy)	13812 (724)
Ru(fen)	13743 (728)
Ru(dmb)	14036 (712)
Ru(dMeOb)	14164 (706)

Tabla 2. 4. Energía de la banda LMCT NCS→Ru de los compuestos oxidados por un electrón, obtenidos por oxidación electroquímica en propilencarbonato.

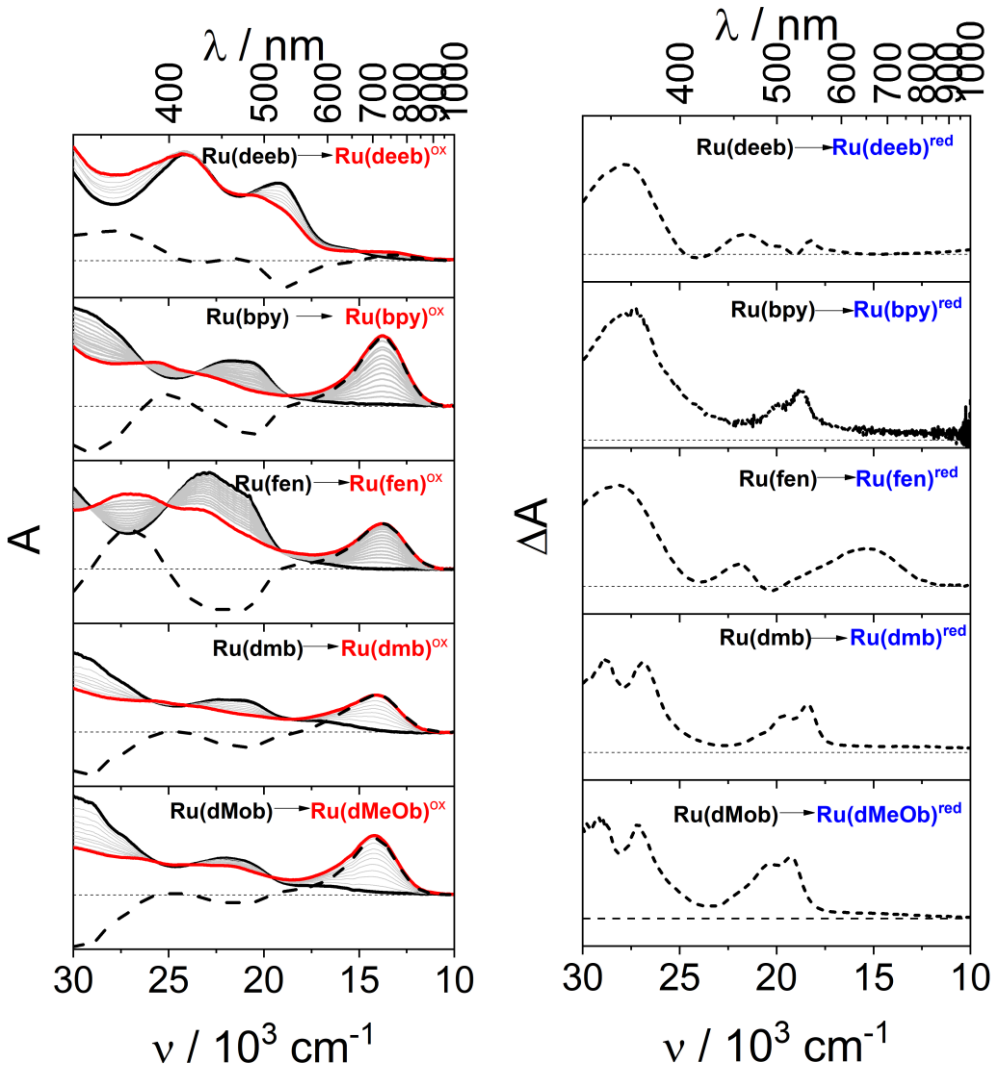
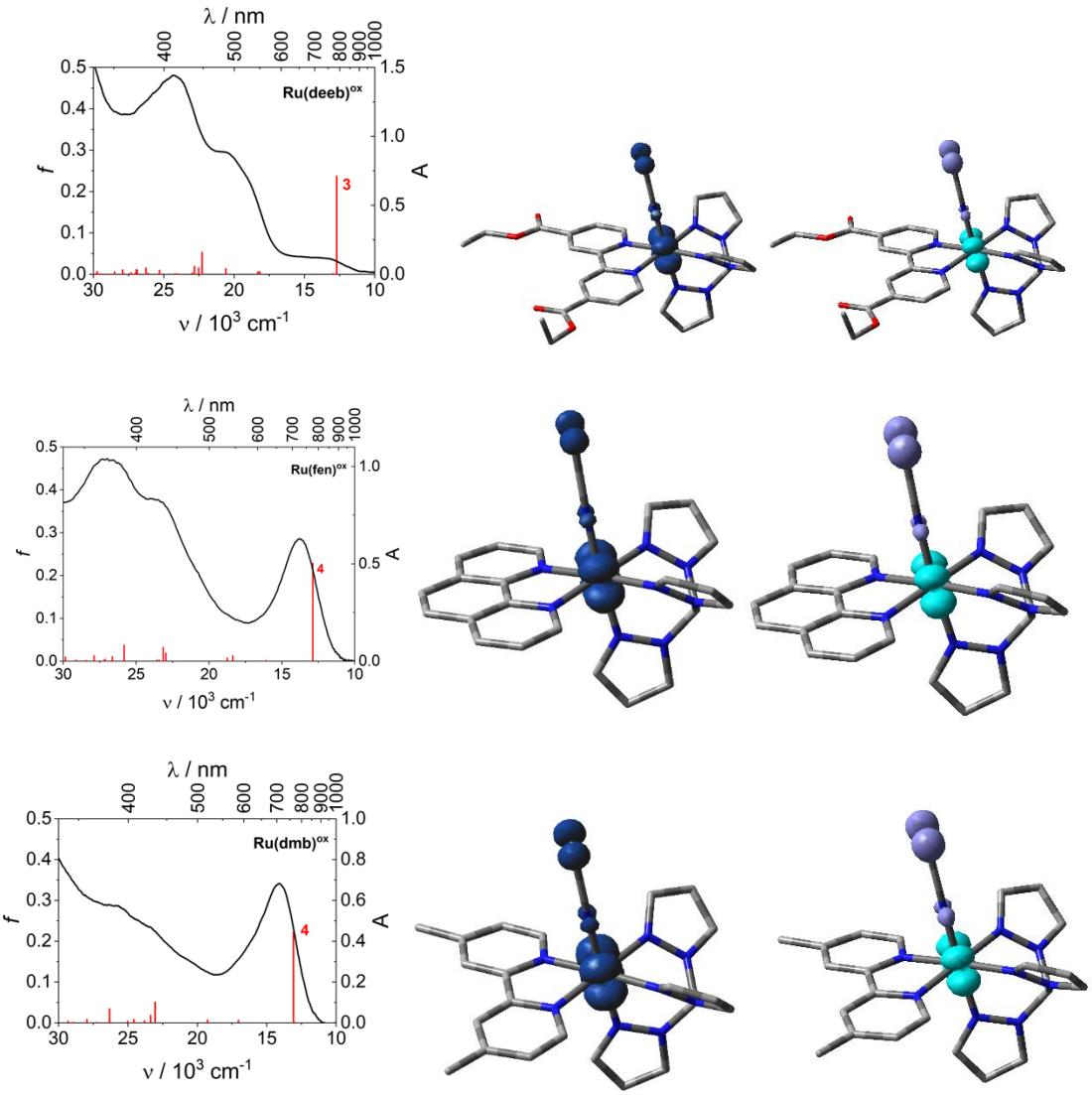


Figura 2. 10. Izquierda: Espectroelectroquímica de **Ru(deeb)**, **Ru(bpy)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** al oxidar por un electrón, en propilencarbonato a 25°C. El espectro original se muestra en negro y el final, en rojo. El espectro diferencia se muestra en línea punteada. Derecha: Espectro diferencial de **Ru(deeb)**, **Ru(bpy)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** al reducir por un electrón, en propilencarbonato a 25°C.

Se realizaron cálculos DFT y TD-DFT del estado doblete de menor energía para los compuestos oxidados por un electrón; los resultados coinciden con nuestras interpretaciones de lo experimental. Las transiciones LMCT calculadas coinciden con las observadas experimentalmente (Figura 2.11, Figuras A.2.10 - A.2.13 y Tablas A.2.13 - A.2.19). Los mapas de densidad de spin muestran que el hueco generado electroquímicamente está en el orbital $d(a'')_{xz}$ para toda la serie de compuestos. Este orbital coincide con el HOMO del estado fundamental.



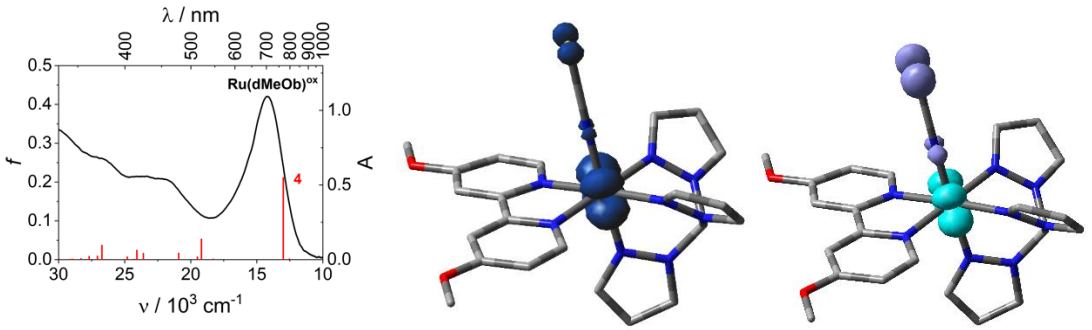


Figura 2. 11. Izquierda: Transiciones calculadas para los estados dobletes optimizados de **Ru(deeb)^{ox}, Ru(fen)^{ox}, Ru(dmb)^{ox} y Ru(dMeOb)^{ox}** (líneas rojas) y espectro de absorción experimental en propilencarbonato (líneas negras). Centro: Densidad de spin (isovalor=0.01) para el estado doblete optimizado de **Ru(deeb)^{ox}, Ru(fen)^{ox}, Ru(dmb)^{ox} y Ru(dMeOb)^{ox}**. Derecha: Mapas diferenciales de densidad electrónica de la LMCT más intensa (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

Por otro lado, se midió la evolución espectral al reducir por un electrón. Para **Ru(deeb)**, **Ru(bpy)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** se observa la forma típica para el electrón en un orbital centrado en la bpy, un doble pico cerca de los 20000 cm^{-1}.[62,94,163–169] En la Figura 2.10, a diferencia de la espectroelectroquímica oxidativa, se presentan únicamente los espectros diferencia correspondientes a la reducción de B. En todos los casos se observa un proceso químico adicional previo a la reducción, que se manifiesta espectralmente como un corrimiento al rojo de todas las bandas. Este proceso no tiene correlato en las medidas de voltametría, por lo cual el cambio espectral no corresponde a un proceso electroquímico. Preliminarmente, se asigna a un proceso ácido-base que ocurre en la superficie del electrodo polarizado negativamente, posiblemente la disociación del protón ácido del tpm. Para confirmar esta hipótesis, se propone en un futuro repetir los experimentos con ligandos análogos a la tpm, como el 1,1,1-tris(1-pirazolil)etano, donde se reemplaza el protón ácido con un metilo.[201] Otra alternativa es ejecutar el proceso ácido/base químicamente, mediante la adición de una base que retire el protón ácido, y comparar con el espectro de la especie generada en los experimentos de espectroelectroquímica.

Se realizaron también medidas espectroelectroquímicas en DMF para **Ru(fen)** y **Ru(dmb)** detectando en la zona IR del espectro (Figura 2.12). Al aumentar el potencial, se observa que la señal inicial correspondiente al estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ del NCS$^-$ coordinado a Ru disminuye su intensidad mientras que aumenta otra señal correspondiente a dicho estiramiento, pero en SCN$^-$ libre.[170] Por lo tanto, este ligando no es compatible con este solvente tampoco en estos compuestos.

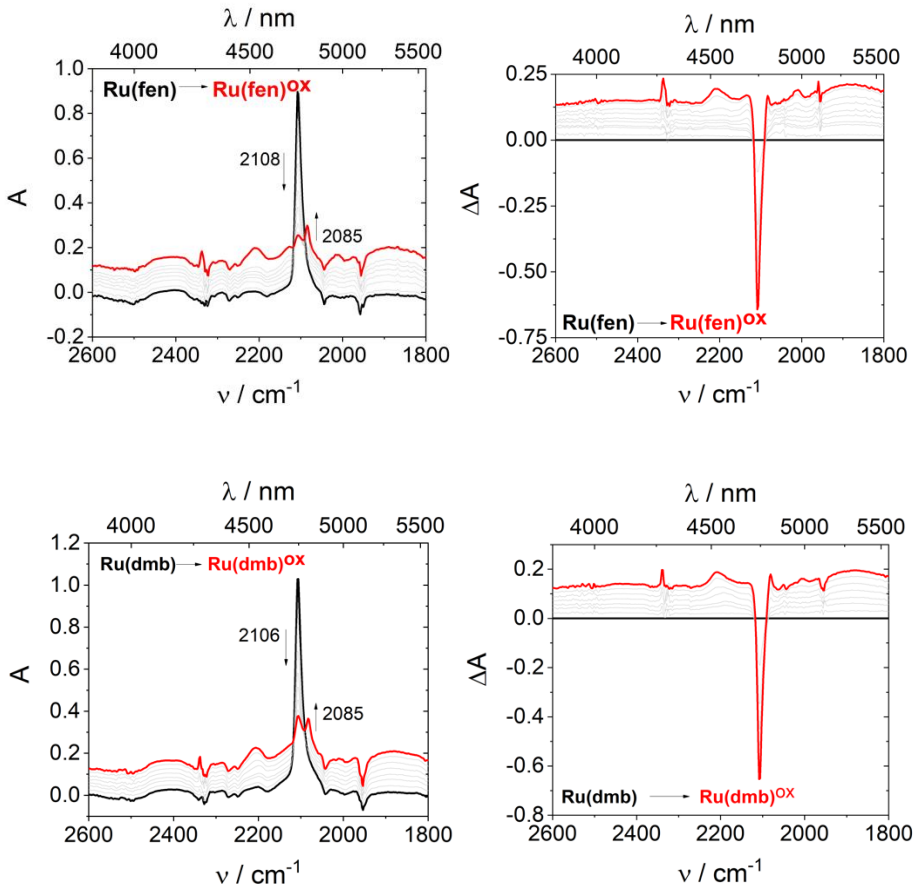


Figura 2. 12. Espectroelectroquímica de **Ru(fen)** y **Ru(dmb)** al oxidar por un electrón en DMF a 25°C. El espectro original se muestra en negro y el final, en rojo. Los espectros intermedios se muestran en gris.

2.3.7. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo y cálculos de DFT/TD-DFT para el estado excitado de menor energía

Se realizaron medidas de nsTAS en DMSO a temperatura ambiente (Figuras 2.13 – 2.16), utilizando luz de 20000 cm^{-1} (500 nm) para la excitación. En todos los casos excepto **Ru(fen)**, los datos pudieron ajustarse con funciones monoexponenciales, que se asocian al decaimiento del estado excitado de menor energía LE-^{3}MLCT, asignado como ^{3}MLCT(A'')$_{xz}$. Los datos de **Ru(fen)** muestran dos procesos en la escala de nanosegundos. Se hizo un análisis global de los datos, obteniendo tiempos de vida de los LE-^{3}MLCT y espectros diferenciales de absorción. Los valores para las constantes de decaimiento se encuentran en la Tabla 2.5.

	τ_{23} / ns (k_{23} / μs^{-1})	τ_{30} / ns (k_{30} / μs^{-1})	τ_{TCSPC} / ns
Ru(deeb)	-	18.2 (55.00 ± 0.05)	18.0
Ru(bpy)	-	31.1 (0.032 ±0.001)[a]	34.7 [b]
Ru(fen)	4.5 (223 ± 4)	39.6 (25.28 ± 0.05)	33.3 [c]
Ru(dmb)	-	15.4 (65.13 ± 0.08)	17.3 [c]
Ru(dMeOb)	-	14.2 (70.6 ± 0.1)	13.4

Tabla 2. 5. Tiempos de vida derivados de análisis global de los datos de nsTAS en DMSO y tiempo de vida obtenido por TCSPC en DMSO. [a]reportado previamente[94] [b]excitando a 460 nm y detectando a 715 nm [c]excitando a 490 nm y detectando a 690 nm.

Se realizaron medidas de TCSPC para contrastar los tiempos de vida, para **Ru(bpy)**, **Ru(fen)** y **Ru(dmb)**, cuyos tiempos de vida coinciden con los obtenidos mediante nsTAS (Tabla 2.5 y Figuras A.2.14-A.2.17). Los valores para el tiempo de vida más lento se encuentran dentro de los reportados para polipiridinas de rutenio.[94,177,178] Aquí varían sólo un factor de 2.5 dentro de la serie. Es notable que **Ru(fen)** muestra un tiempo de vida adicional de 4.5 ns, que se asigna a una conversión interna excepcionalmente lenta. Esto es consistente con el rol de la distorsión de los ligandos bidentados en la conversión interna (ver Capítulo 1). Al ser fen un ligando más rígido en comparación con el resto de los B, las vibraciones/deformaciones asociadas a la conversión interna se encuentran impedidas.

En cuanto a los espectros diferenciales obtenidos en los ajustes, en todos los casos se observan las señales características para la absorción fotoinducida de $B^{\bullet-}$ alrededor de los 26000 cm^{-1} (385 nm),[67–71] lo que confirma que LE-^{3}MLCT es un estado excitado con el electrón excitado en B. Lo mismo ocurre con la señal característica de $B^{\bullet-}$ alrededor de 20000 cm^{-1} (500 nm), que se observa para todos los compuestos excepto para **Ru(fen)**, que tampoco muestra dicha señal en la espectroelectroquímica reductiva (Figura 2.10). También se observa, a excepción del compuesto **Ru(dMeOb)**, la señal correspondiente a la PI-LMCT NCS→Ru^{III}, cuyas energías se aprecian en la Tabla 2.6. Al igual que en la espectroelectroquímica, esta banda se corre al azul conforme aumenta el carácter donor del ligando bidentado, lo que se atribuye a una mayor estabilización de los orbitales con más contribución del NCS respecto de la estabilización de los orbitales centrados en el rutenio. **Ru(dMeOb)** presenta una excepción a esta regla, esperable pues la LMCT exhibida no es NCS→Ru como en el resto de los casos, sino que se trata, de acuerdo con nuestros cálculos, de una LMCT dMeOb→Ru al ser la dMeOb, al igual que el NCS^-, un ligando donor. Las tendencias en la misma dirección que en los experimentos espectroelectroquímicos son reflejo de que el donor y el aceptor de las transiciones LMCT y PI-LMCT son los mismos fragmentos en los compuestos oxidados y en los estados LE-^{3}MLCT, respectivamente. Además, las PI-LMCT en TA se encuentran corridas al azul respecto de las LMCT de las espectroelectroquímicas oxidativas porque los orbitales centrados en el rutenio se encuentran desestabilizados en LE-^{3}MLCT por la presencia del radical $bpy^{\bullet-}$.

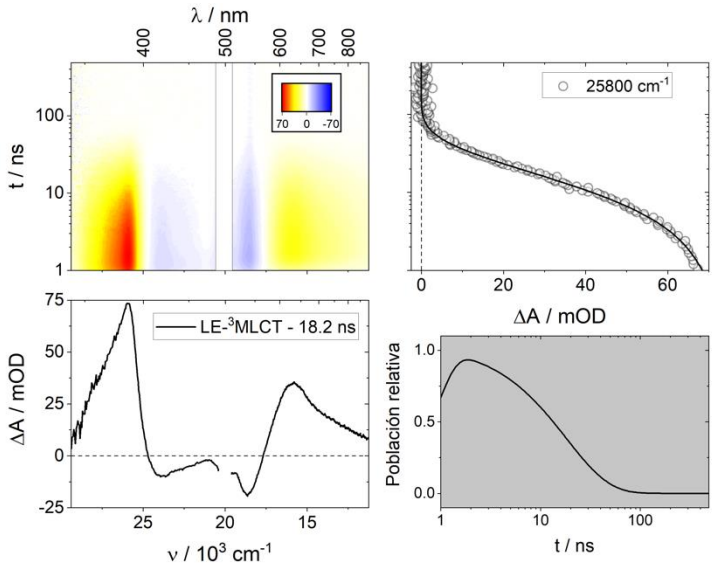


Figura 2. 13. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(deeb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 25800 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

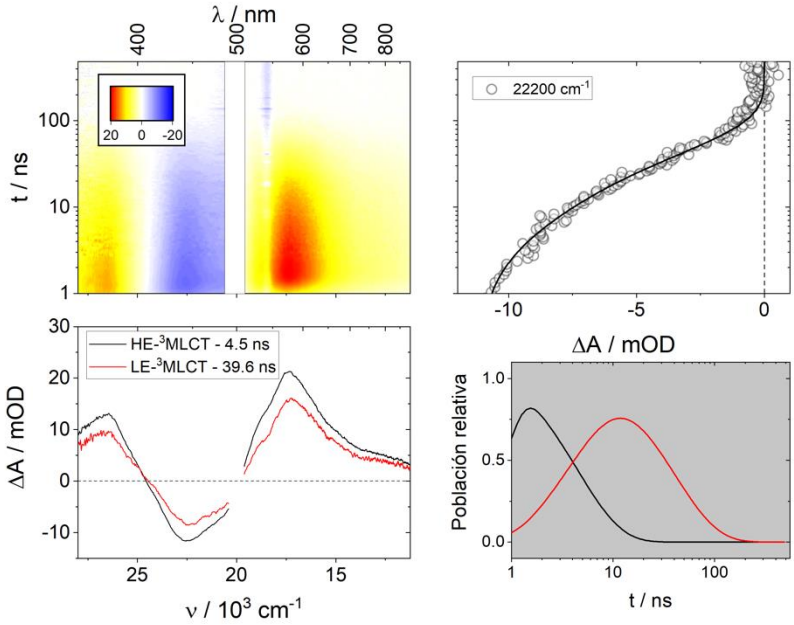


Figura 2. 14. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(fen)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 22000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

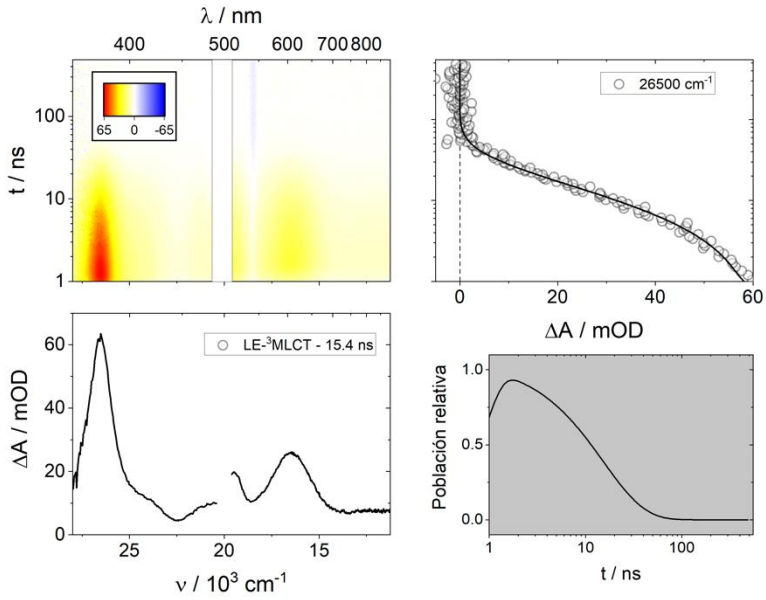


Figura 2. 15. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(dmb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

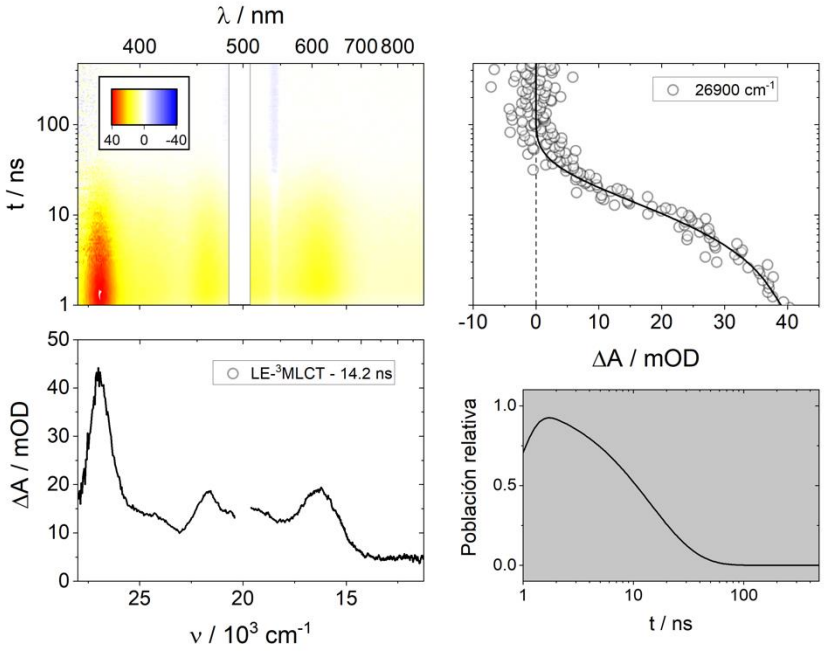
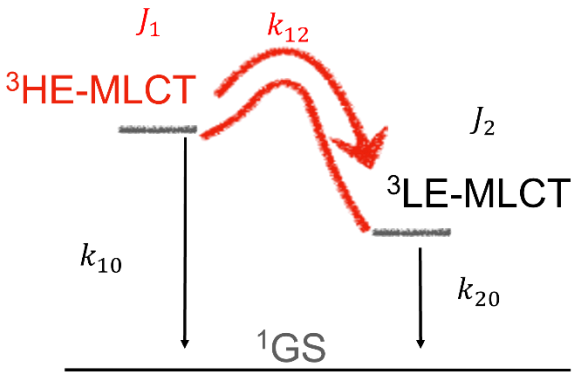


Figura 2. 16. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(dMeOb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26900 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Si se ajustan con un modelo puramente secuencial, los dos espectros diferenciales de **Ru(fen)** son similares entre sí y no reflejan el cambio en la configuración electrónica esperado, dado por HE-^{3}MLCT→LE-^{3}MLCT. Se plantea entonces un modelo de decaimiento según la Figura 2.17, variando los parámetros de ramificación k_{12} y k_{10} y las poblaciones iniciales J_1 y J_2 y buscando cualitativamente espectros con sentido físico y distintos para HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT. Los espectros resultantes son equivalentes para las combinaciones de J_1 y J_2 empleadas con $J_1 \geq 0.5$. Cuanto mayor es el parámetro k_{10} planteado, más difieren los espectros diferenciales entre sí. Esta tendencia se mantiene incluso considerando k_{10} con valor nulo, es decir, un modelo completamente paralelo sin conversión interna. En otras palabras, los espectros diferenciales obtenidos por los ajustes sugieren que no hay reconfiguración de hueco o que este se encuentra desfavorecido frente al decaimiento directo al estado fundamental. Las trazas cinéticas a 16700 cm^{-1} no permiten confirmar ni descartar la presencia de dicho proceso ya que el tiempo de vida correspondiente a la conversión interna se encuentra en el límite de la ventana de tiempo que se puede resolver en nsTAS.

Independientemente de si hay reconfiguración de hueco o no, es claro que el decaimiento del HE-^{3}MLCT al estado fundamental domina por sobre la conversión interna, lo que implica que la barrera cinética para este proceso es significativamente alta. Se grafican en la Figura 2.17 los resultados del ajuste considerando que no hay reconfiguración de hueco, con poblaciones iniciales $J_1 = J_2 = 0.5$.



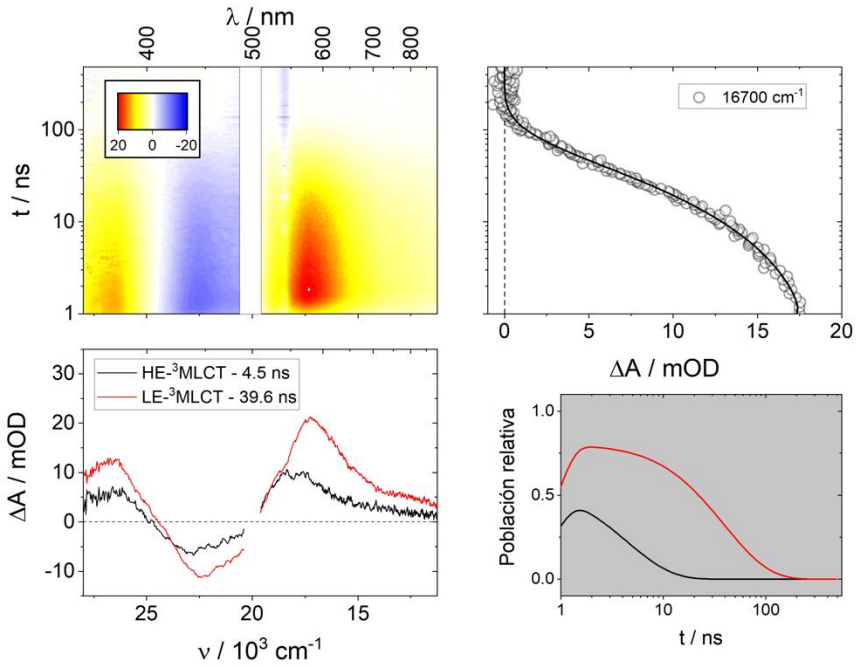
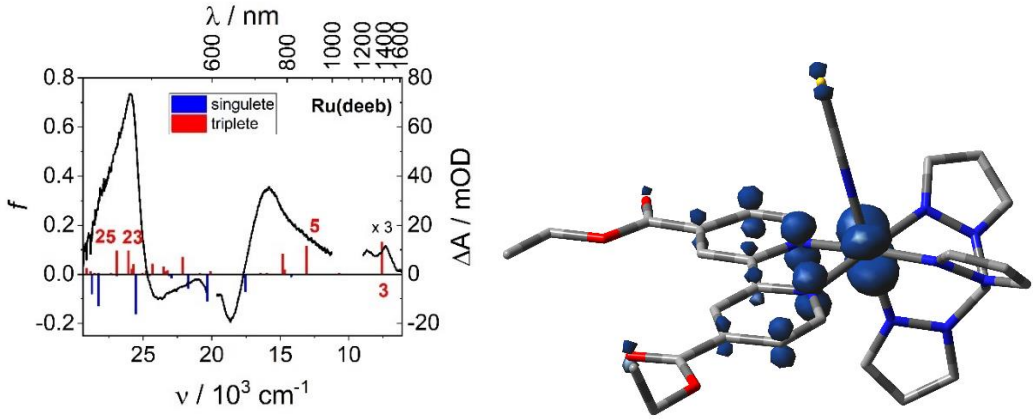


Figura 2. 17. Arriba: Modelo cinético. Centro, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(fen)** en DMSO a temperatura ambiente. Centro, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Se realizaron cálculos DFT y TD-DFT para el estado triplete de menor energía, que reafirman las interpretaciones de nsTAS (Figuras 2.18-2.21, Figuras A.2.18-A.2.21 y Tablas A.2.21-A.2.28). De acuerdo con los mapas de densidad de spin calculados, LE-^{3}MLCT es un ^{3}MLCT cuyos SOMOs involucrados corroboran que el electrón excitado se encuentra en B y el hueco excitado en un orbital d_{xz} del rutenio, parcialmente mezclado con los orbitales π del NCS^-. También predicen transiciones PI-LMCT NCS→Ru^{III} para todos los compuestos excepto para **Ru(dMeOb)**, que involucra en su lugar transiciones LMCT dMeOb→Ru.



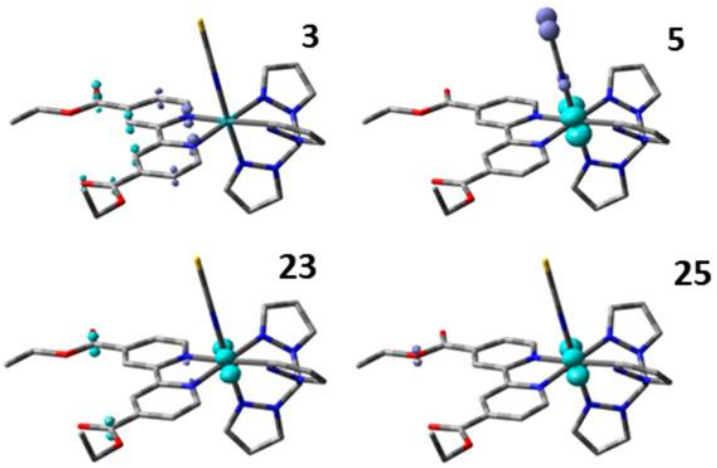


Figura 2. 18. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(deeb)**. El espectro en el NIR proviene de otro experimento y se multiplicó por tres con la finalidad de que se aprecie la existencia de una señal en esa región. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(deeb)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

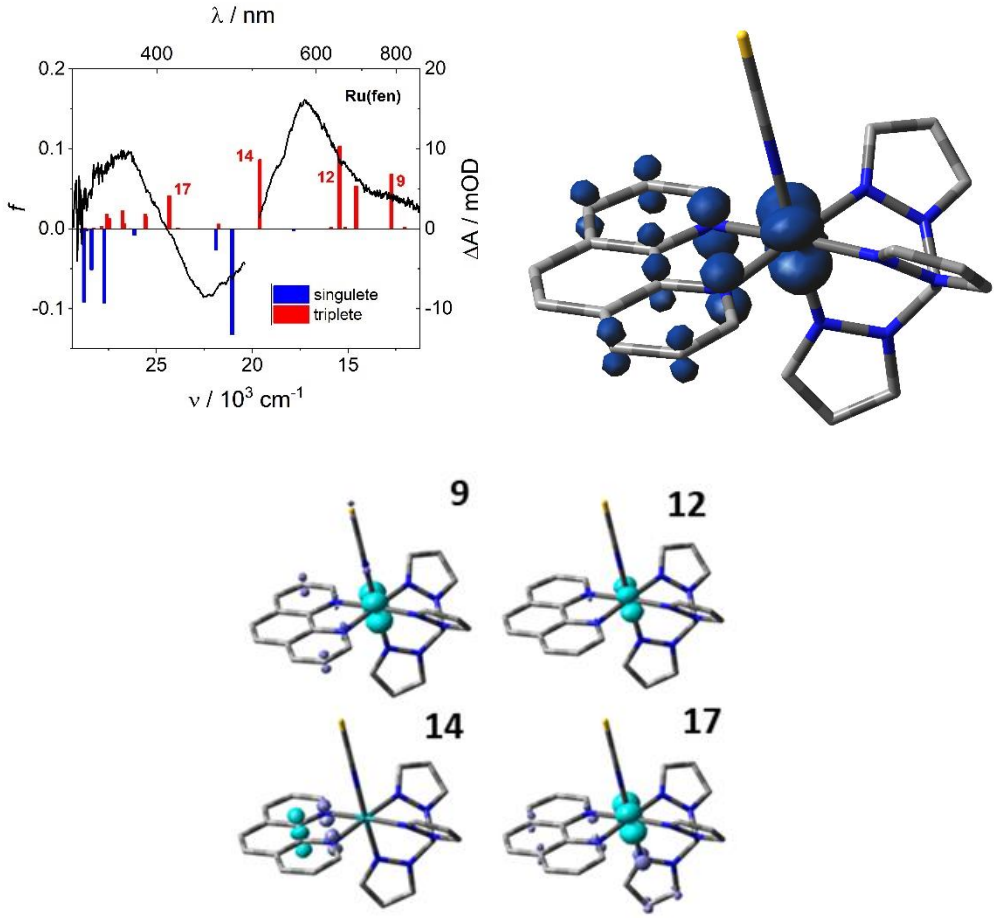


Figura 2. 19. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(fen)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(fen)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

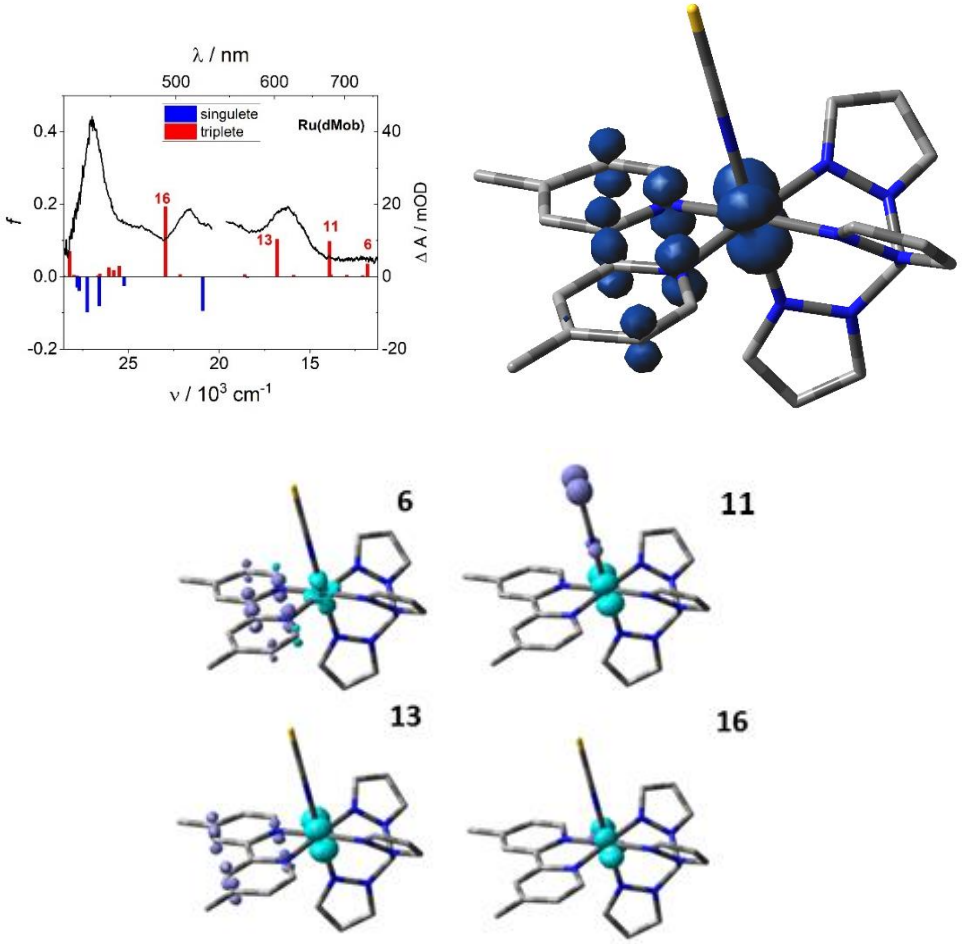


Figura 2. 20. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(dmb)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(dmb)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

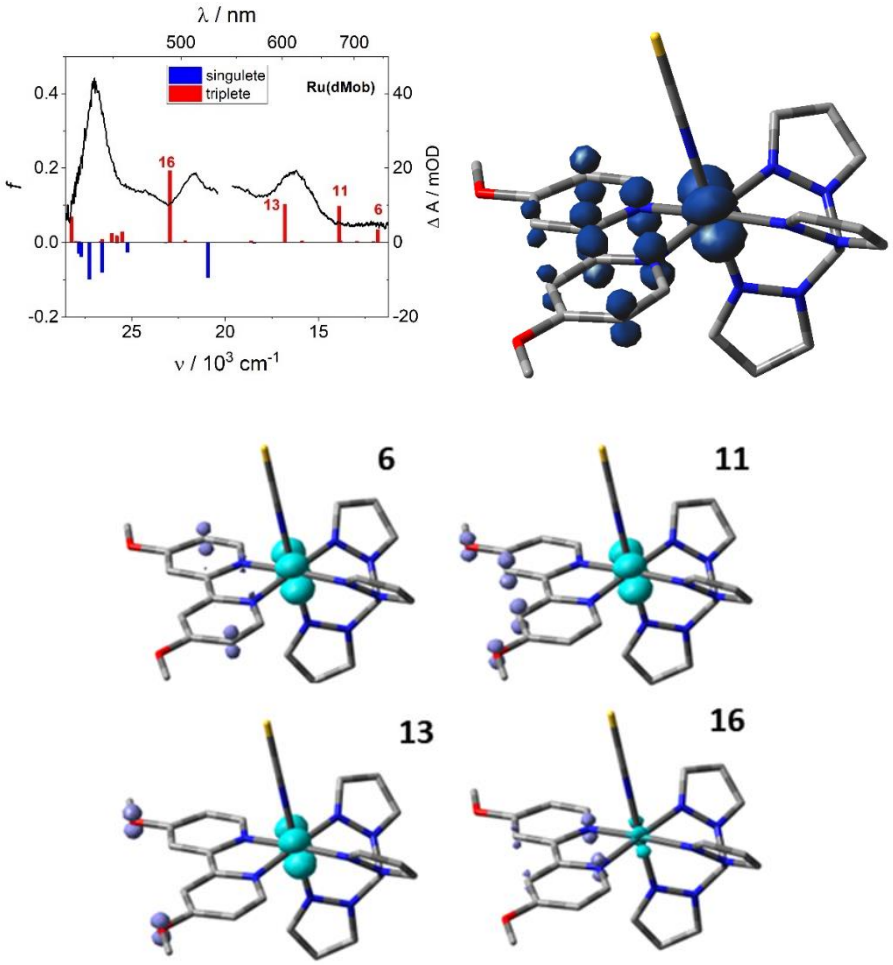


Figura 2. 21. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(dMeOb)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(dMeOb)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

2.3.8. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo

Se realizaron también medidas de fsTAS en DMSO a temperatura ambiente, utilizando luz de 20000 cm^{-1} (500 nm) para la excitación. Esto permite analizar la cascada de decaimiento de estados excitados en etapas tempranas y tener mayor detalle sobre los procesos de reconfiguración del hueco. El análisis global de los datos permitió identificar, para cada compuesto, tres procesos con tiempos de vida distintos (Tabla 2.6). Primero, un proceso corto con un tiempo de vida del orden de algunos picosegundos, compatible con relajación vibracional o "vibrational cooling". Segundo, un proceso intermedio con un tiempo de vida de cientos de picosegundos, asociado al decaimiento del estado HE-^{3}MLCT. Tercero, un proceso más largo que lo tolerado por la ventana del experimento. Este último se asocia al decaimiento de LE-^{3}MLCT al estado fundamental encontrado en

los experimentos de nsTAS, dada la coincidencia entre espectros. Este escenario replica el encontrado para **Ru(bpy)** en el Capítulo 1.

El tiempo de vida intermedio, que varía entre 102 ps para **Ru(deeb)** y 1.0 ns para **Ru(fen)** (el valor de este tiempo de vida obtenido en fsTAS es ligeramente menor al obtenido por nsTAS, por encontrarse cerca del límite de resolución del experimento), es demasiado lento para corresponder a una relajación vibracional, y se asigna a priori a un cambio electrónico, específicamente al decaimiento de HE-MLCT, ya sea mediante reconfiguración del hueco o decaimiento directo al estado fundamental. Según los cálculos (*vide supra*) las diferencias en energía entre los orbitales HOMO y HOMO-2 son similares para los distintos compuestos, lo que sugiere que las diferencias de energía entre los estados excitados HE-MLCT y LE-MLCT son también similares. Esto genera fuerzas impulsoras para la IC también similares. Así, las diferencias en los tiempos de vida están asociadas a variaciones en la barrera cinética y no a cuestiones termodinámicas.

	τ_{12} / ps (k_{12} / ps^{-1})	**τ_{23} / ps (k_{23} / ps^{-1})**	**τ_{30} / ns (k_{30} / μs^{-1})***	**PI-LMCT / cm^{-1} (nm)**
Ru(deeb)	7 (0.152 ± 0.002)	596 (0.00168 ± 0.00002)	>10 (55.00 ± 0.05)	15836 (631)
Ru(bpy)	6 (0.174 ± 0.003)	200 (0.0050 ± 0.0001)	>10 (32 ± 1)	16393 (610)[a]
Ru(fen)	7 (0.142 ± 0.007)	1043 (0.00096 ± 0.00005)	>10 (25.28 ± 0.05)	17264 (579)
Ru(dmb)	3 (0.302 ± 0.007)	546 (0.0018 ± 0.0001)	>10 (65.13 ± 0.08)	16474 (607)
Ru(dMeOb)	2 (0.63 ± 0.01)	188 (0.0053 ± 0.0002)	>10 (70.6 ± 0.1)	16130 (620)

Tabla 2. 6. Tiempos de vida derivados de análisis global de los datos de fsTAS. *obtenidos de nsTAS [a] reportado previamente.

La conversión interna implica un cambio en la configuración electrónica y un subsecuente cambio en los espectros electrónicos. Esto no se observa en los espectros diferenciales generados por los ajustes global (Figuras A.2.22-A.2.25, abajo, izquierda). Es por ello que se descartan modelos de decaimiento completamente paralelos o completamente secuenciales. Los espectros diferenciales de los estados vibracionalmente calientes de **Ru(deeb)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)** muestran algunas distorsiones por "artifacts" que no se pudieron eliminar durante el análisis de datos, se desestiman por no representar señales con significado físico.

Como ya fue determinado en nsTAS, los estados excitados LE-^{3}MLCT de todos los compuestos presentan señales PI-LMCT NCS→Ru^{III} intensas alrededor de los 16000 cm^{-1}, en una región sin contribuciones de señales negativas, ya sea por blanqueo del estado fundamental o emisión estimulada. Por eso, se pueden interpretar los aumentos de absorbancia a 16000 cm^{-1} como resultados de procesos que alimentan al LE-^{3}MLCT, ya sea por relajación vibracional desde un estado "hot" a tiempos cortos o por conversión interna en el orden de los cientos de picosegundos desde HE-^{3}MLCT. Se analizaron entonces con más detenimiento las trazas a 16000 cm^{-1} para determinar la presencia o no de conversión interna en cada uno de los compuestos. (Figura 2.22)

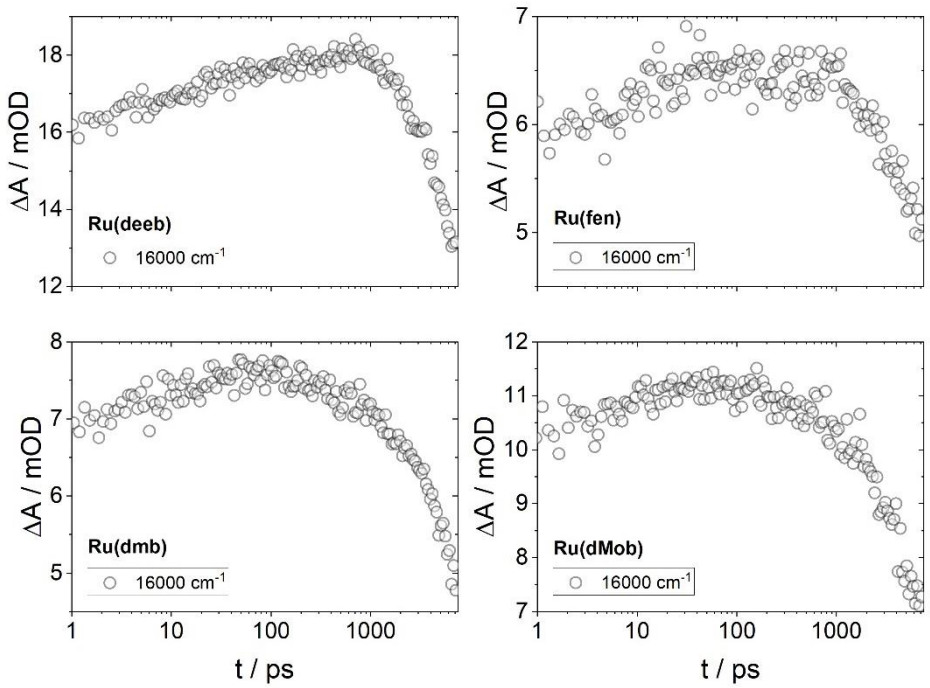


Figura 2. 22. Trazas cinéticas a 16000 cm^{-1} para **Ru(deeb)**, **Ru(fen)**, **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)**.

Para **Ru(deeb)** es notorio el crecimiento de la intensidad desde 1 ps hasta los 1000 ps, lo que se podría interpretar con la población del LE-^{3}MLCT en dos pasos, por relajación vibracional primero y por conversión interna luego. Esto implica que en este sistema hay reconfiguración de hueco y que un modelo cinético de decaimiento adecuado para ajustar los datos es el de la Figura 1.16, como el utilizado para **Ru(bpy)**. Para **Ru(dmb)** y **Ru(dMeOb)**, la intensidad crece desde 1 ps hasta aproximadamente 100 ps, y presenta un tiempo de vida intermedio más bajo que se interpreta como la reconfiguración de hueco. Por ello, para estos compuestos se utilizó para realizar el ajuste el mismo modelo que en el caso anterior . Para **Ru(fen)**, en cambio, el aumento en la señal presenta un máximo más temprano, alrededor de las decenas de picosegundos. Como **Ru(fen)** presenta un tiempo de vida intermedio lo suficientemente largo para que un eventual aumento en la PI-MLCT NCS→Ru^{III} pudiera visualizarse en etapas tardías —lo cual no se observa—, no hay evidencia que sustente tal reconfiguración del hueco. Así, el modelo cinético empleado para ajustar estos datos es el de la Figura 2.23, similar al anterior pero con el canal correspondiente a la reconfiguración de hueco anulado, consistente con lo observado en los experimentos de nsTAS. Los parámetros de ramificación se eligieron de forma cualitativa de acuerdo con la forma de los espectros diferenciales resultantes, priorizando espectros diferenciales con significado físico y señales distintas para HE y LE-^{3}MLCT (Tabla A.2.29); para **Ru(fen)** se eligen parámetros consistentes con los utilizados en los experimentos de nsTAS.

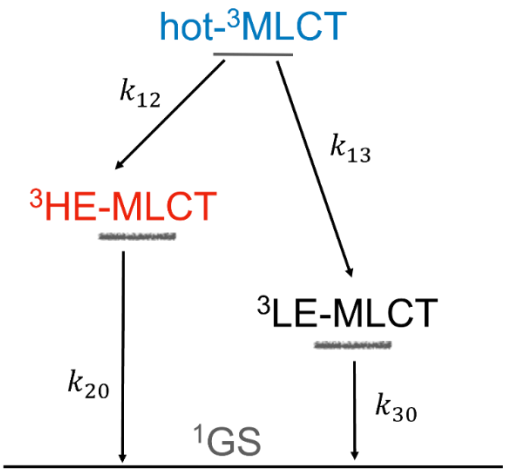


Figura 2. 23. Modelo cinético que descarta la posibilidad de reconfiguración de hueco.

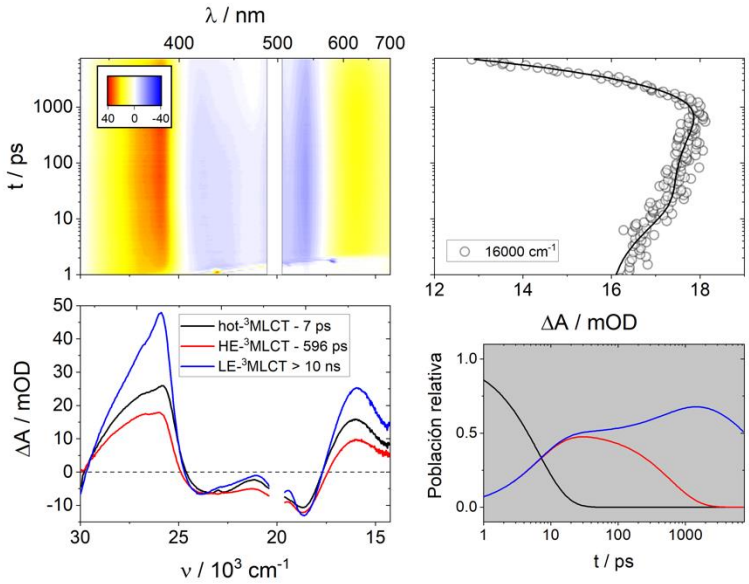


Figura 2. 24. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(deeb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

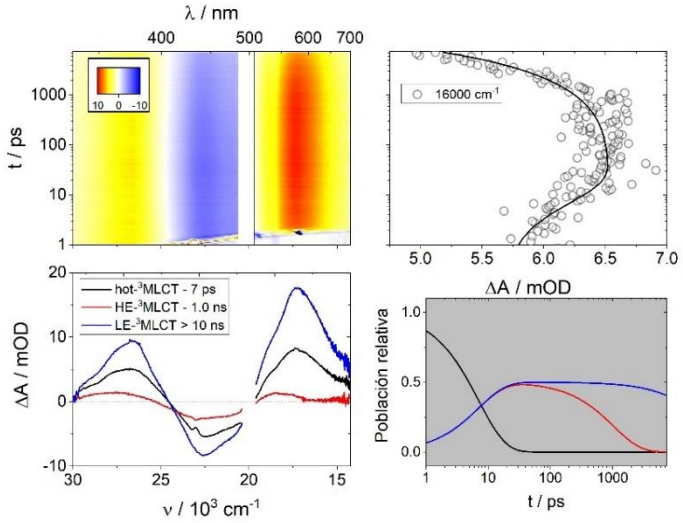


Figura 2. 25. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(fen)** en DMSO a temperatura ambiente . Arriba, derecha: Traza cinética a 16000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

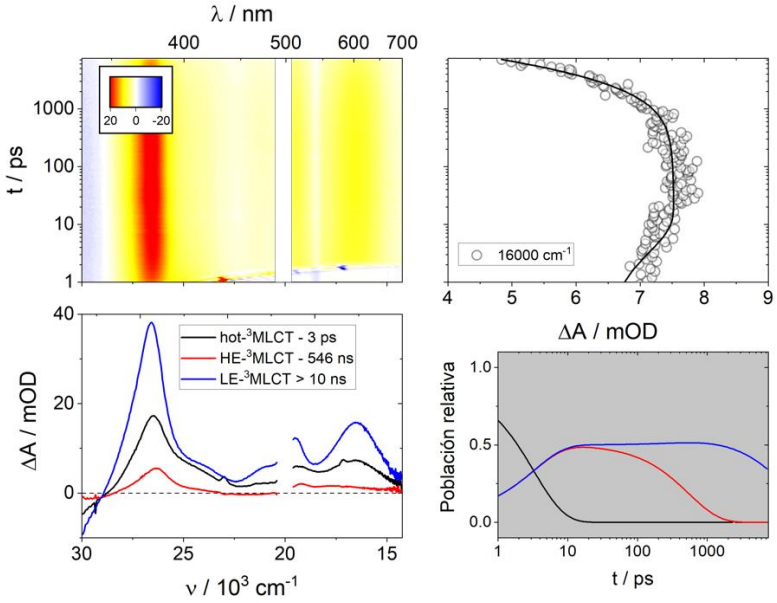


Figura 2. 26. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 2000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(dmb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

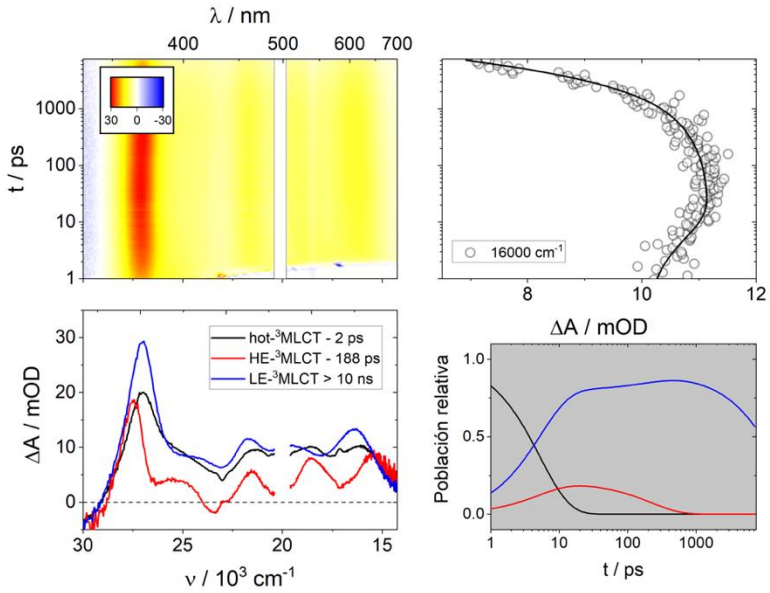


Figura 2. 27. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(dMeOb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Una vez establecidos los modelos, se discuten los espectros diferenciales que se obtuvieron para los tres estados excitados (Figura 2.24-Figura 2.27). Para todos los compuestos, los espectros para LE-^{3}MLCT coinciden, como es esperable, con los obtenidos previamente en los análisis de los experimentos de nsTAS. Esto implica PIAs intensas por encima de los 25000 cm^{-1} y aproximadamente a los 16000 cm^{-1}. Para todos los compuestos, el estado HE-^{3}MLCT presenta la señal característica para $bpy^{\cdot-}$ pero, a diferencia del LE, una señal PI-LMCT NCS→Ru^{III} más débil en los 16000 cm^{-1} y un blanqueo más acentuado en los 20000 cm^{-1}. HE-^{3}MLCT presenta entonces, al igual que LE-^{3}MLCT, un electrón excitado en la bpy, pero el hueco excitado se encuentra en un orbital del rutenio distinto del d_{xz}. En particular, dicho orbital metálico debe ser perpendicular al NCS dada la PI-LMCT NCS→Ru^{III} débil que indica poco solapamiento entre los orbitales del NCS y los del rutenio. Por lo tanto, se trata del orbital metálico d_{x2-y2}, el HOMO-2. El estado HE-^{3}MLCT es entonces el $^3MLCT(A')_{x2-y2}$. Esto implica que la conversión interna se trata de una reconfiguración de hueco excitado del orbital d_{xz} al d_{x2-y2}, o entre los estados $^3MLCT(A')_{xz}$ y $^3MLCT(A'')_{x2-y2}$. Este escenario es idéntico al caso de **Ru(bpy)** analizado en el Capítulo 1.

Ru(fen) no presenta reconfiguración del hueco excitado, lo que se interpreta en términos de rigidez para **Ru(fen)**, que bloquea las distorsiones de la bpy que deben acoplarse a la reconfiguración de hueco para que esta ocurra. Entre los restantes compuestos con reconfiguración de hueco, resaltan **Ru(dmb) y Ru(deeb)**. El primero sobresale por presentar un importante decaimiento del HE-^{3}MLCT al estado fundamental dado que el parámetro de ramificación asociado es de 0.9. Esto implica que la HR es un proceso poco favorecido, llevado a cabo por una fracción de 0.1 de la población. Tal como se sugiere al evaluar que las diferencias de energía HOMO/HOMO-2 se mantienen

relativamente constantes a lo largo de la serie, las diferencias observadas en la dinámica de reconfiguración del hueco son por efectos cinéticos de la barrera y no a efectos termodinámicos, en algunos casos suficientemente alta como para impedir la reconfiguración del hueco o llegar a tiempos intermedios del orden de los nanosegundos.

2.3.9. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo irradiando a diferentes longitudes de onda

También se realizaron medidas excitando a 22200 cm^{-1} y 18200 cm^{-1} (450 y 550 nm) al compuesto **Ru(deeb)**. En lugar de excitar la transición #4 (HOMO→LUMO+1) y poblar el estado $^1MLCT(A'')_{yz}$, se excitan las transiciones #5 y #6 (22200 cm^{-1}, H-1→L+1 y HOMO→LUMO+2) poblando $^1MLCT(A')_{yz}$ y la transición #2 (18200 cm^{-1}, HOMO→LUMO) llegando al estado $^1MLCT(A'')_{yz}$. Esto implica que el panorama para los experimentos excitando a 550 nm es idéntico a aquellos excitando a 500 nm, mientras que excitar a 450 nm involucra otros estados excitados "calientes". De todos modos, esto no impacta en los estados excitados "fríos" observados en fsTAS. Las constantes de velocidad resultantes del análisis global -aunque fijando el tiempo de vida largo- se aprecian en la Tabla 2.7. Los tiempos de vida ajustados son muy similares entre sí.

	τ_{12} / ps (k_{12} / ps^{-1})	τ_{23} / ps (k_{23} / ps^{-1})	τ_{30} / μs^{-1} (k_{30} / μs^{-1})*
λ_{exc}=450 nm	5 (0.189 ± 0.004)	547 (0.00183 ± 0.00004)	18.2 (55.00 ± 0.05)
λ_{exc}=550 nm	6 (0.155 ± 0.003)	518 (0.00193 ± 0.00003)	18.2 (55.00 ± 0.05)

Tabla 2. 7. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de fsTAS excitando a distintas longitudes de onda. *obtenidos de nsTAS excitando a 500 nm.

Se analizaron los espectros de la misma manera que para el caso excitando a 20000 cm^{-1}: al no obtener espectros con sentido físico luego de realizar un análisis global, se optó por proponer un modelo de decaimiento ramificado según el diagrama de Jablonski de la Figura 1.16 (resultados de análisis global y target de estos datos en las Figuras A.2.26-A.2.29). En la Figura 2.28 se ven de manera comparativa los espectros diferenciales obtenidos, que no muestran diferencias. Todo esto valida que las cascadas de decaimiento son las mismas, porque, a pesar de que los estados excitados ^1MLCT poblados inicialmente no son los mismos, los estados excitados vibracionalmente relajados observados en fsTAS sí lo son. Se desistió entonces de replicar esta medida para los otros compuestos.

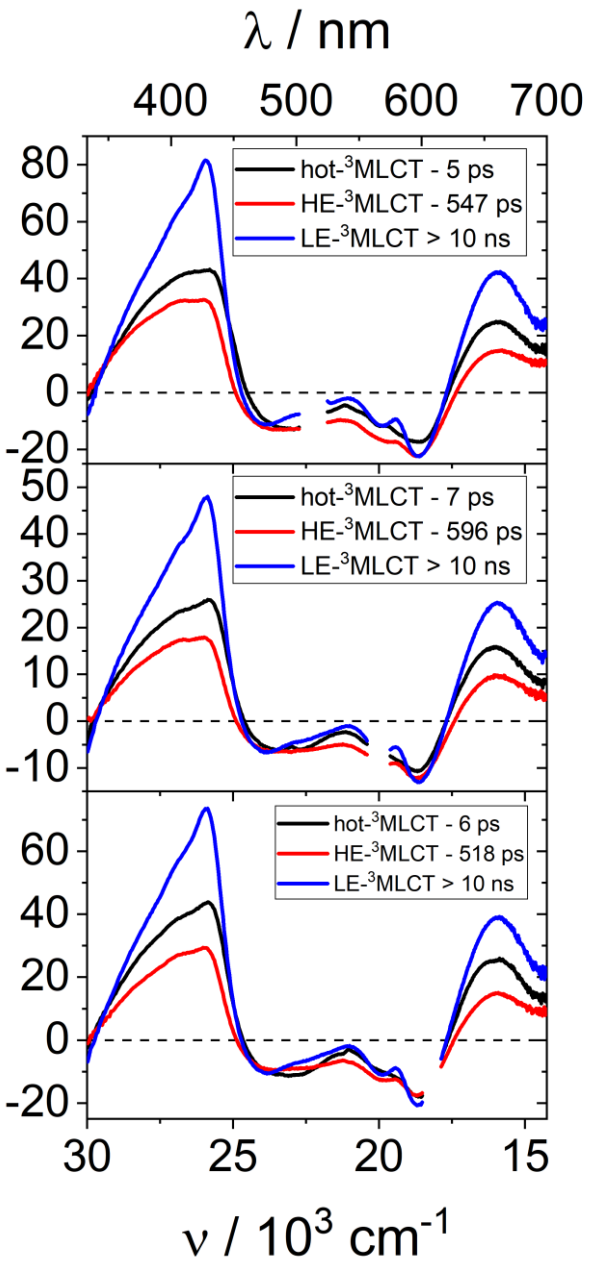


Figura 2. 28. Arriba: Espectro diferencial asociado a los estados excitados excitando a 22200 cm^{-1} (450 nm). Centro: Espectro diferencial asociado a los estados excitados excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm). Abajo: Espectro diferencial asociado a los estados excitados excitando a 18200 cm^{-1} (550 nm).

2.3.10. Anisotropía de Absorción de Transiente

Se realizaron también experimentos de fsTAS utilizando un arreglo paralelo entre la polarización del pump y del probe. (Figuras 2.29-2.32) Vale recordar que, como los tiempos de difusión rotacional para compuestos de rutenio en solventes de uso común es de entre decenas y cientos de picosegundos, y los espectros diferenciales para el HE-^{3}MLCT pre y post-difusión y para LE-^{3}MLCT pre-difusión rotacional son todos similares en estas condiciones, es complicado poder diferenciar a los procesos de difusión rotacional de las conversiones internas.[111] Es por este motivo que no se plantean modelos ramificados para el decaimiento mediante el análisis target de los datos.

Al realizar el análisis global para todos los compuestos fijando la constante de velocidad del proceso más lento, se obtuvieron tres constantes (cuatro para **Ru(fen)**), los resultados se aprecian en la Tabla 2.8. Es destacable que las constantes de velocidad se corresponden con procesos ligeramente diferentes a los discutidos en los experimentos con ángulo mágico. k_{12} se asocia, al igual que antes, a un relajamiento vibracional que antecede a todos los otros procesos. k_{rot} representa la difusión rotacional, mientras que k_{23} se asigna a la IC. Como se esperaba, los tiempos de vida de rotación son del orden de los cientos de picosegundos, similares a los de IC obtenidos en la configuración de ángulo mágico, con excepción del **Ru(fen)**. En ese caso, los tiempos de vida se desacoplan. Para los compuestos restantes, ambos procesos ocurren en simultáneo, por lo que el tiempo de vida intermedio se corresponde con una mezcla de ambos procesos. Por último, k_{30} se corresponde con el decaimiento al EF, una vez ocurrida la difusión rotacional.

El resultado de este experimento para **Ru(fen)** es muy significativo, ya que demuestra inequívocamente que la conversión interna por reconfiguración de hueco, observada poco frecuentemente, es un proceso distinto a la difusión rotacional, validando nuestras interpretaciones.

Se eligió no realizar un análisis target de los resultados, dado que los procesos de IC y de difusión rotacional acoplados impiden asociar un proceso a cada constante de velocidad y por lo tanto no es posible plantear un modelo de decaimiento más elaborado que tenga algún sentido físico. De todos modos, los espectros diferenciales obtenidos por análisis global conservan las propiedades observadas en **Ru(bpy)**. Los espectros diferenciales de LE-^{3}MLCT son indistinguibles de los obtenidos en configuración de ángulo mágico, mientras que los espectros de HE-^{3}MLCT presentan blanqueos más intensos y señales PIA y LMCT NCS→Ru más débiles que los de LE-^{3}MLCT.

	τ_{12} / ps (k_{12} / ps^{-1})	**τ_{rot} / ps (k_{rot} / ps^{-1})**	**τ_{23} / ps^{-1} (k_{23} / ps^{-1})**	**τ_{30} / µs^{-1} (k_{30} / µs^{-1})***
Ru(deeb)	3 (0.344 ± 0.008)	534 (0.001871 ± 0.000008)		18.2 (55.00 ± 0.05)
Ru(bpy)	10 (0.101 ± 0.003)	306 (0.00327 ± 0.0002)		28.3 (35.3 ± 0.2)
Ru(fen)	-	288 (0.00347 ± 0.00009)	3800 (0.00027± 0.00004)	39.6 (25.28 ± 0.05)
Ru(dmb)	4 (0.264 ± 0.008)	480 (0.00208 ± 0.00003)		15.4 (65.13 ± 0.08)
Ru(dMeOb)	5 (0.222 ± 0.007)	285 (0.00351 ± 0.00003)		14.2 (70.6 ± 0.1)

Tabla 2. 8. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de fsTAS usando una configuración paralela entre pump y probe. *obtenidos de nsTAS midiendo a ángulo mágico.

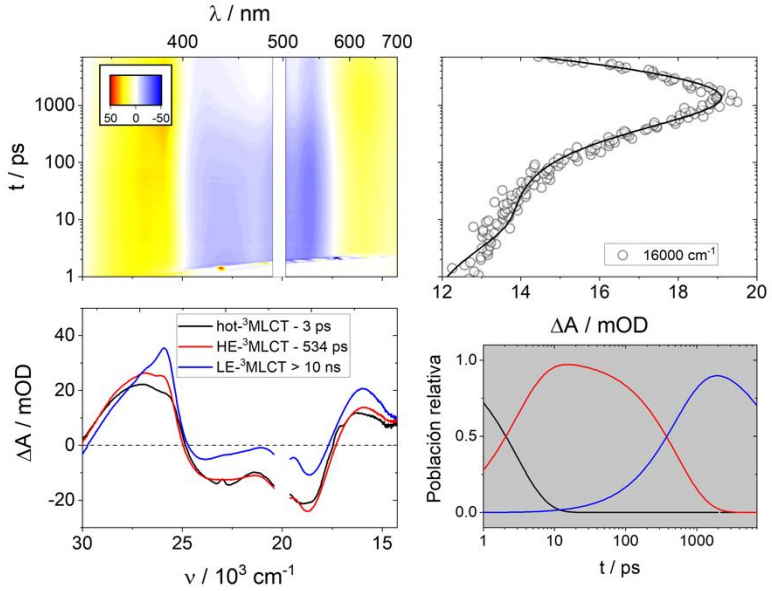


Figura 2. 29. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(deeb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

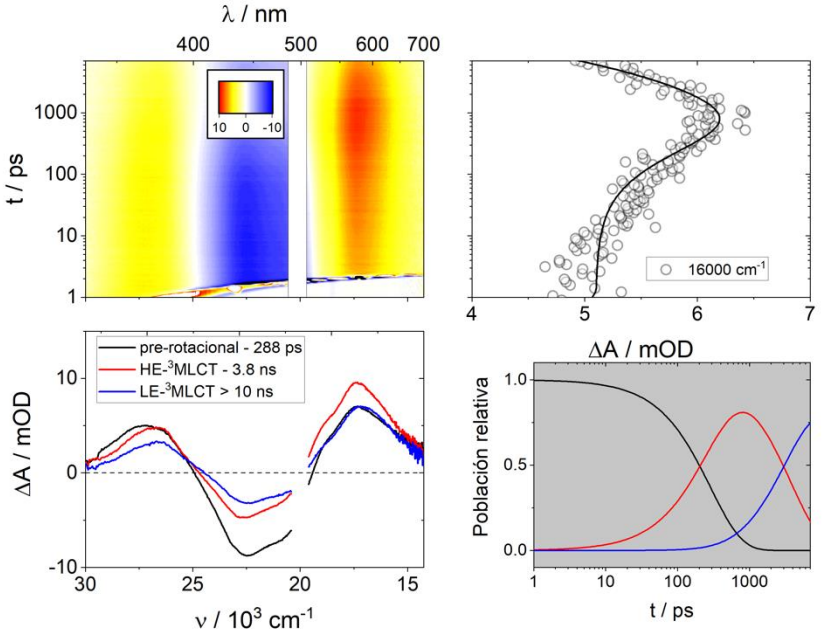


Figura 2. 30. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(fen)** en DMSO a temperatura ambiente . Arriba, derecha: Traza cinética a 16000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

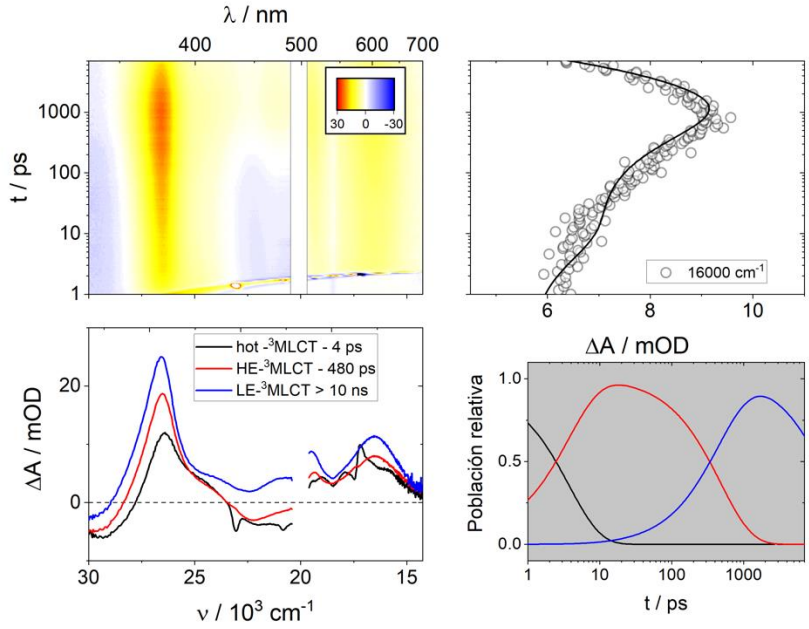


Figura 2. 31. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(dmb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

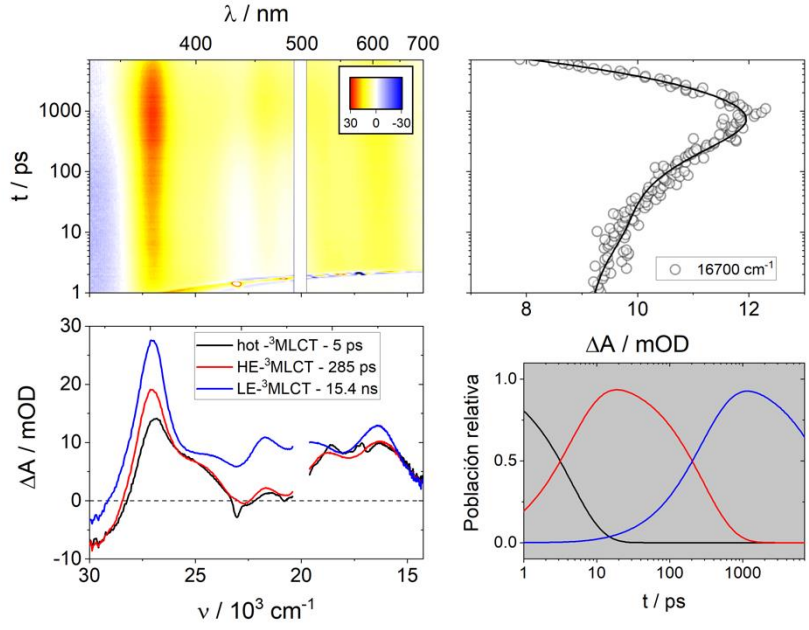


Figura 2. 32. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(dMeOb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

2.3.11. fsTAS dependientes de la temperatura

Se realizaron experimentos de fsTAS para **Ru(fen)** en butironitrilo excitando a 20800 cm^{-1} (480 nm) entre los 166 y los 323 K con la finalidad de evaluar la barrera cinética entre HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT de manera análoga al análisis del Capítulo 1 (Figura 2.33 y Tabla A.2.30).

Los resultados de realizar dicho ajuste fijando los términos independientes de la temperatura en el valor límite detectado a 166 K, 6843 s^{-1}, se presentan en la Tabla 2.9. Se verificó que el uso de valores fijos entre $1x10^4$ – $1x10^8$ no afecta significativamente los resultados de A_{IC} y Ea_{IC}.

A_{IC} / cm^{-1}	Ea_{IC} / cm^{-1}
$(3 \pm 2) \times 10^{13}$	2385 ± 200

Tabla 2. 9. Parámetros obtenidos al ajustar tiempos de vida en PN/BN considerando un proceso activado.

La barrera para la HR HE-^{3}MLCT→LE-^{3}MLCT es de 2385 cm^{-1}, sustancialmente mayor que el valor análogo para **Ru(bpy)**, 944 cm^{-1}. Esto es consistente con nuestras interpretaciones acerca del rol de la rigidez de la esfera de coordinación en bloquear las vibraciones que asisten al proceso de conversión interna. Para continuar explorando en esta dirección, se propone en un futuro repetir los experimentos con fenantrolinas modificadas, como la 1,10-fenantrolina-5,6-diona y derivados.

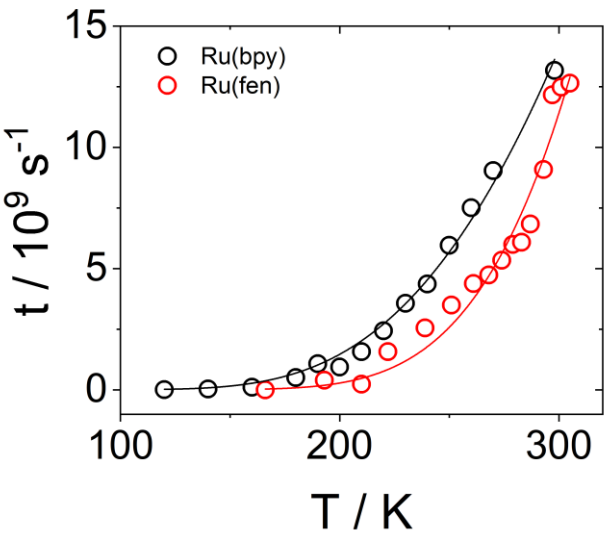


Figura 2. 33. Constantes de decaimiento del estado HE-^{3}MLCT de **Ru(bpy)** (círculos negros) y **Ru(fen)** en butironitrilo (círculos rojos) según experimentos de fsTAS dependientes de la temperatura.

2.4. Conclusiones

Se lograron sintetizar y caracterizar por completo los compuestos de rutenio propuestos $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$ con la finalidad de evaluar el rol del ligando bidentado

dentro del proceso de conversión interna, motivado por los estudios de barrera realizados sobre **Ru(bpy)**. Se exploraron ligandos con distintas estructuras con diverso carácter donor o aceptor de electrones y con distinta flexibilidad.

La rigidez de la fen juega un papel fundamental. Se corroboró la hipótesis de que un impedimento a la torsión del ligando bidentado resulta en un tiempo de vida de HE-^{3}MLCT más lento para **Ru(fen)** que el de sus análogos más flexibles. Así, la identificación de la torsión como componente importante de la coordenada de reacción para la conversión interna disipativa, desarrollada en el Capítulo 2, se aprovecha en este Capítulo para manipular el tiempo de vida del estado HE-^{3}MLCT hasta la escala de los nanosegundos. Esto es beneficioso en un esquema de conversión de energía solar, dado que se podría explotar la energía "extra" haciendo reaccionar al HE-^{3}MLCT de manera bimolecular.

A su vez, los cálculos DFT/TD-DFT indican que la energía extra que se podría aprovechar es aproximadamente igual a 0.65 eV (5200 cm^{-1}) en todos los casos. Esto también sugiere que en estos compuestos la conversión interna HE-^{3}MLCT → LE-^{3}MLCT está controlada por la barrera cinética y no por su fuerza impulsora.

Los experimentos de anisotropía fueron clave al confirmar la naturaleza de la conversión interna como un proceso independiente de la difusión rotacional para **Ru(fen)**. Para el resto de los compuestos, si bien no se han podido resolver la difusión rotacional y la conversión interna, se logró revelar señales más exageradas para los blanqueos y PIA correspondientes al estado excitado de alta energía HE-^{3}MLCT, que permitieron elaborar mejores modelos para la interpretación de la espectroscopía de absorción de transiente en configuración de ángulo mágico.

2.5. Apéndice 2

Resonancia magnética nuclear

Asignación **Ru(deeb)**

δ / ppm	**Multiplicidad**	**Integración**	**Asignación**
10.45	s	1	H_7
9.27	d	2	H_a
9.12	d	2	H_c
8.82	s	2	H_1
8.72	s	1	H_4
8.42	d	2	H_3
8.10	dd	2	H_b
6.98	d	1	H_6
6.87	dd	2	H_2
6.40	t	1	H_5
4.53	qd	4	H_I
1.45	t	6	H_{II}

Asignación **Ru(fen)**

δ / ppm	**Multiplicidad**	**Integración**	**Asignación**
10.09	s	1	H_7
9.31	d	2	H_a
8.83	d	2	H_c
8.79	d	1	H_4
8.62	d	2	H_1
8.56	d	2	H_3
8.40	s	2	H_d
8.05	dd	2	H_b
6.91	t	2	H_2
6.63	d	1	H_6
6.29	t	1	H_5

Asignación **Ru(dmb)**

δ / ppm	**Multiplicidad**	**Integración**	**Asignación**
8.83	s	1	H_7
8.44	d	2	H_a
8.36	d	4	H_c+H_1
8.23	d	1	H_4
8.18	d	2	H_3
7.34	d	2	H_b
6.67	t	2	H_2
6.54	d	1	H_6
6.23	t	1	H_5
2.60	s	6	H_I

Asignación **Ru(dMeOb)**

δ / ppm	Multiplicidad	Integración	Asignación
10.01	s	1	H_7
8.87	d	2	H_a
8.81	d	1	H_4
8.77	d	2	H_c
8.59	d	2	H_1
8.57	d	2	H_3
7.48	dd	2	H_b
7.15	d	1	H_6
7.03	t	2	H_2
6.63	t	1	H_5
4.36	s	3	H_I

Tabla A. 2. 1. Asignaciones de las señales de RMN-^{1}H en solventes deuterados.

Difracción de monocristal por difracción de rayos X

Compuesto	**Ru(deeb)**	**Ru(fen)**	**Ru(dmb)**
Fórmula empírica	$C_{25}H_{26}F_6N_9O_4PS Ru$	$C_{23}H_{18}F_6N_9PSRu$	C_{23} H_{22} F_6 N_9 PSRu
Peso molecular g/mol	818.67	739.62	702.59
T (K)	100 (2)	100 (2)	100
Simetría de celda	Monoclínica	Triclínica	Monoclínica
Grupo espacial	$P2_1/n$	P_{-1}	$P2_1/c$
a (Å)	11.9431(9)	9.6872(6)	13.7972 (7)
b (Å)	22.3495(15)	12.0106(7)	15.2134 (8)
c (Å)	12.7829(9)	14.0483(8)	14.6495 (8)
α(°)	90	104.010(2)	90
β(°)	108.836(2)	107.402(2)	116.061 (2)
γ (°)	90	103.089(2)	90
V (Å^3)	3229.3(4)	1432.28(15)	2762.3 (3)
Z	4	2	4
Densidad calculada (mg/m^3)	1.684	1.715	1.689
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	0.684	0.752	0.77
F(000)	1648	740	1408
l(Å)	0.71073	0.71073	0.71073
q Range data collection (°)	2.7 - 31.5	2.3 - 31.4	2.2 – 31.5
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$	$-14 \leq h \leq 14$	$-20 \leq h \leq 20$
	$-32 \leq k \leq 32$	$-17 \leq k \leq 17$	$-22 \leq k \leq 22$
	$-18 \leq l \leq 18$	$-20 \leq l \leq 20$	$-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected/unique	170438 / 10722	105981 / 9488	249911/ 9198
R_{int}	0.038	0.036	0.037
Observed reflections [$I > 2s(I)$]	9800	8725	8664
Completeness (%)	99.8	99.4	99.7
Maximum / minimum transmission	0.746 / 0.697	0.746 / 0.675	0.746 /0.682
Data/restraints/parameters	10722 / 0 / 444	9488 / 237 / 499	9198 /0/372
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.036	1.063	1.057
Final R-index [$I > 2s$(I)]/ all data	0.0241 / 0.0277	0.0248 / 0.0290	0.0268 / 0.0290
wR index [$I > 2s(I)$] /all data	0.0583 / 0.0567	0.0609 / 0.0580	0.0690 / 0.673
Largest peak and hole (e A^{-3})	0.745 and -0.673	0.483 and -0.738	1.051 and -0.978
Weights, w	$1/[s^2(F_o^2) + (0.0224\ P)^2 + 2.7321\ P]$ where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$1/[s^2(F_o^2) + (0.0209\ P)^2 + 1.2016\ P]$ where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$1/[s^2(F_o^2) + (0.0300\ P)^2 + 3.3030\ P]$ where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

Tabla A. 2. 2**.** Datos cristalográficos principales de los complejos.

Compuestos	Distancias / Å			Ángulos / grados		
	$Ru\text{-}N_{NCS}$	$Ru\text{-}N_{B}$	$Ru\text{-}N_{tpm}$	$N_{tpm}\text{-}Ru\text{-}N_{tpm}$	$N_{B}\text{-}Ru\text{-}N_{B}$	Ru-N-CS
Ru(deeb)	2.051(1)	2.047(1)	2.088(1)	86.62(4)	79.39(4)	168.3(1)
		2.024(1)	2.067(1)	85.98(4)		
			2.050(1)	84.12(4)		
Ru(fen)	2.021(2)	2.066(1)	2.082(2)	87.79(5)	79.78(5)	169.1(3)
		2.054(2)	2.056(1)	86.14(5)		
			2.023(2)	84.78(6)		
Ru(dmb)	2.071(1)	2.051(1)	2.077(1)	87.53(5)	78.75(5)	175.8(1)
		2.046(1)	2.070(1)	87.45(5)		
			2.041(1)	81.48(5)		

Tabla A. 2. 3. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para las estructuras cristalinas de los compuestos.

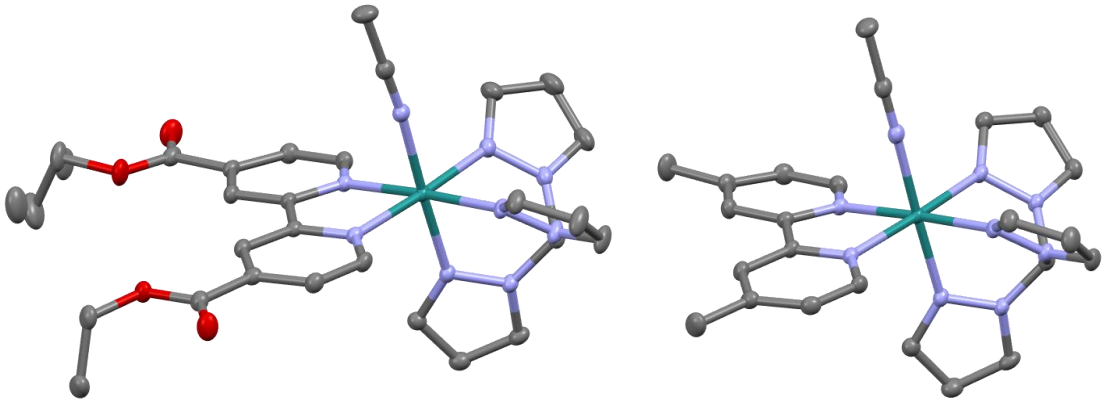
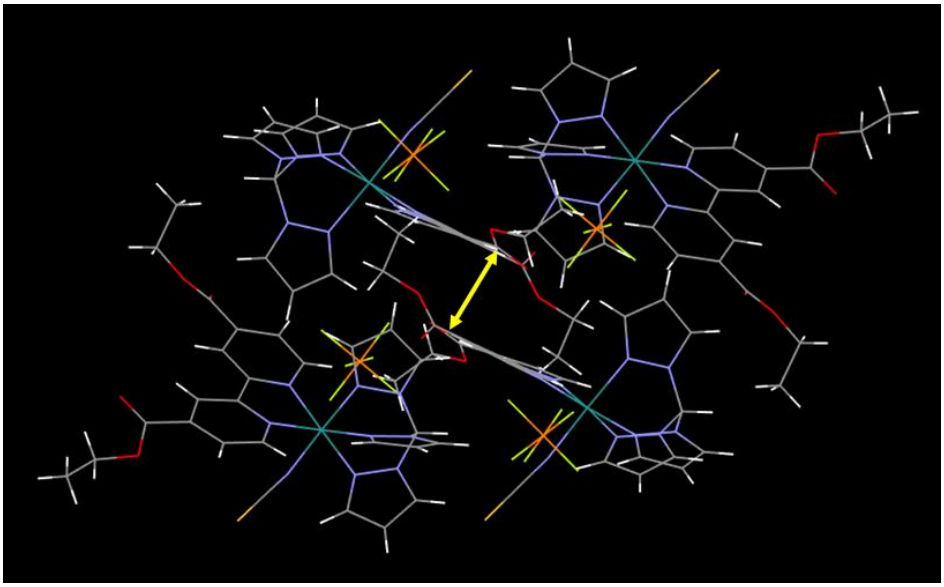


Figura A. 2. 1. Estructuras cristalinas de **Ru(deeb)($NCCH_3$)** (arriba) y **Ru(dmb)($NCCH_3$)** (abajo). Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru Los elipsoides representan un 50 % de probabilidad de desplazamiento. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los del ACN), contraiones y moléculas de solvente fueron omitidas para ganar claridad.



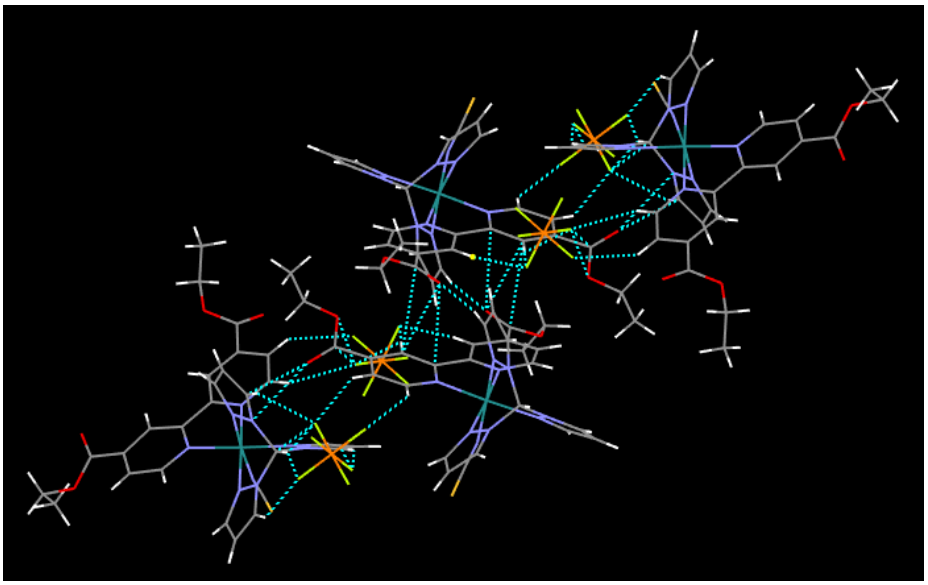
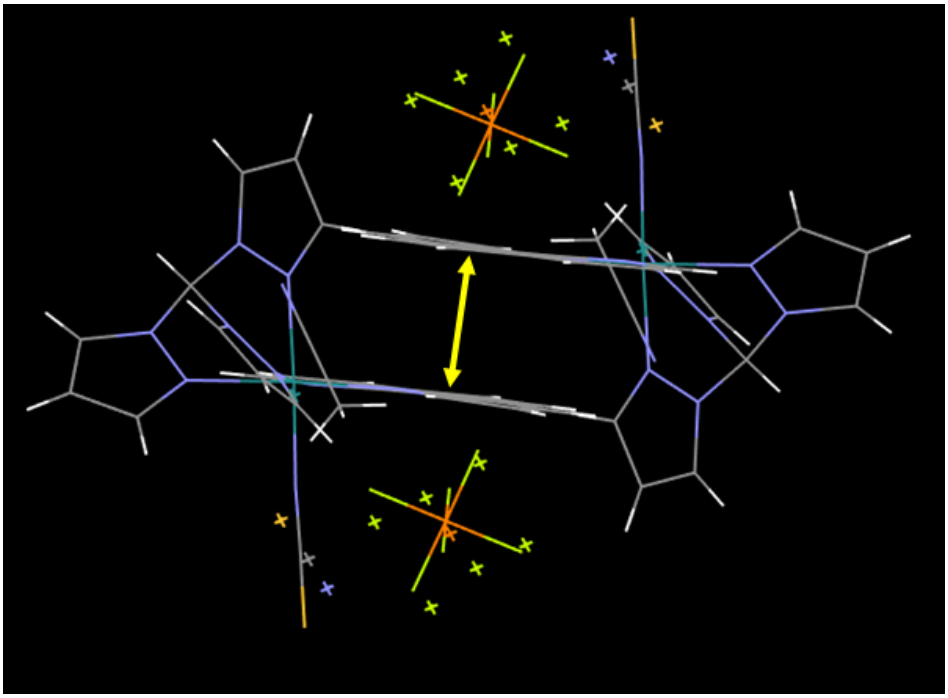


Figura A. 2. 2. Empaquetamiento en la estructura cristalina de **Ru(deeb)**. Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Blanco: H. Flecha amarilla: Interacciones por puente de hidrógeno. Líneas punteadas turquesas: interacciones de corto alcance.



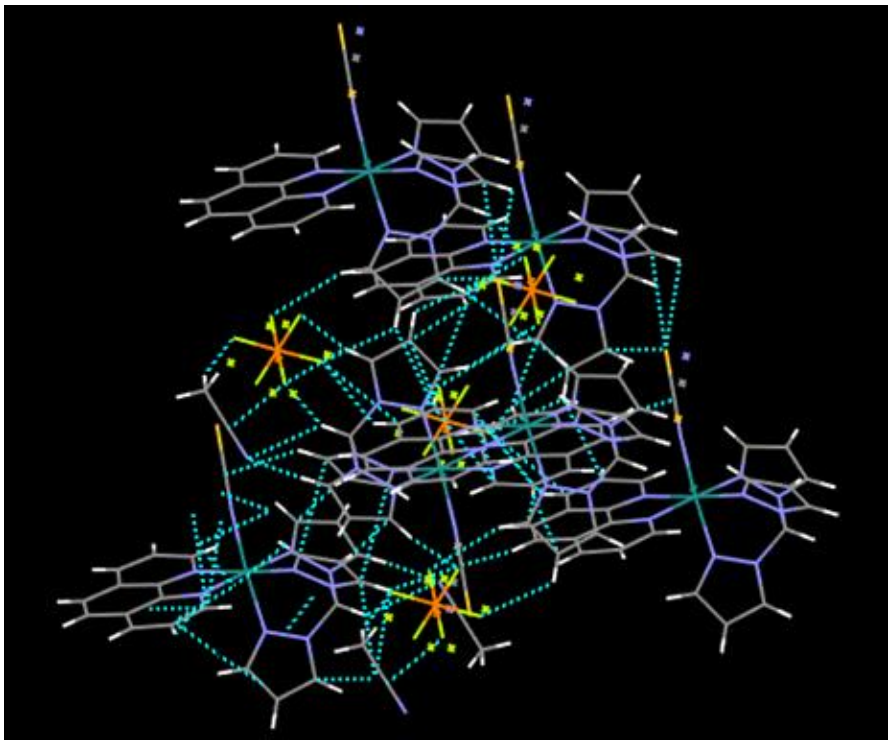
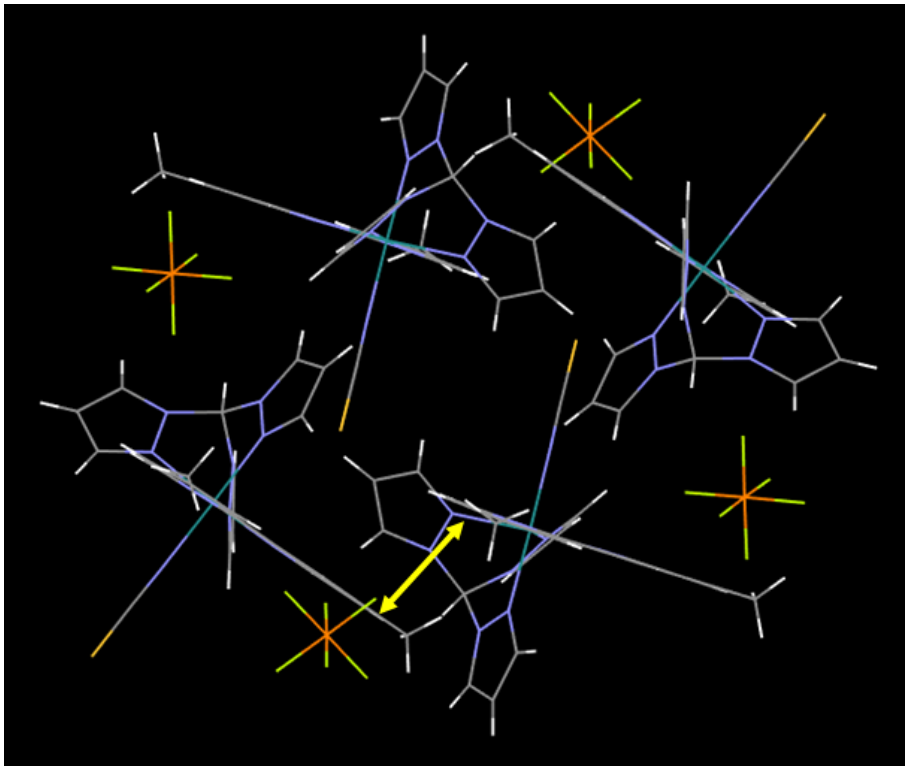


Figura A. 2. 3. Empaquetamiento en la estructura cristalina de **Ru(fen)**. Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Blanco: H. Flecha amarilla: Interacciones por puente de hidrógeno. Líneas punteadas turquesas: interacciones de corto alcance. Las cruces representan la ubicación de los átomos para el isómero de enlace.



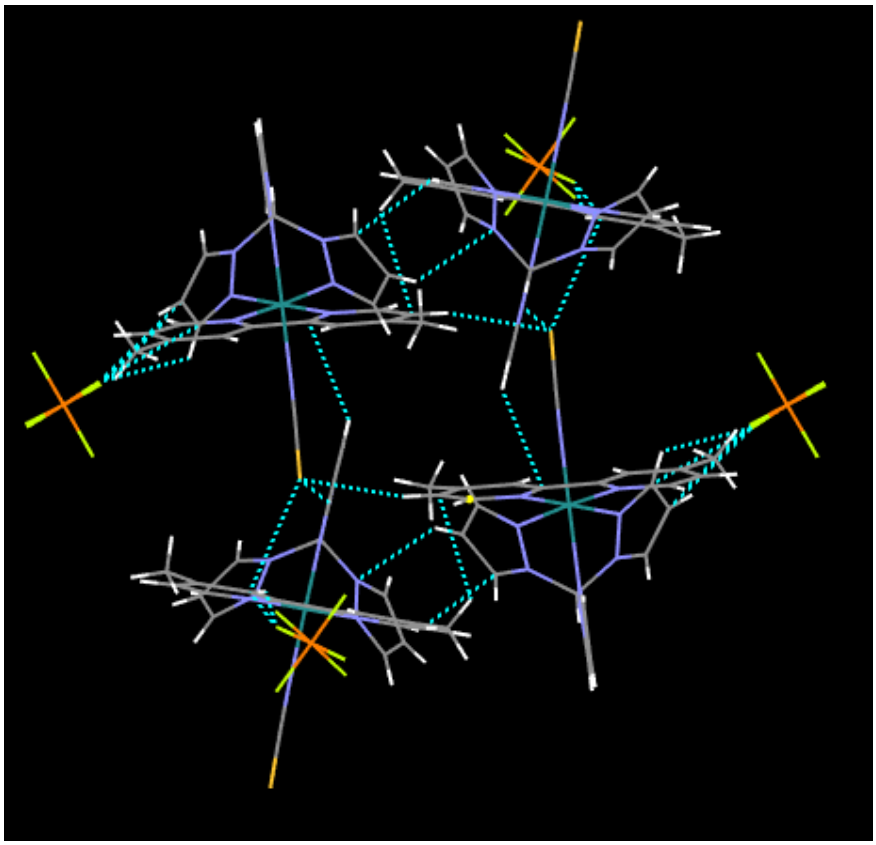


Figura A. 2. 4. Empaquetamiento en la estructura cristalina de **Ru(dmb)**. Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Blanco: H. Flecha amarilla: Interacciones por puente de hidrógeno. Líneas punteadas turquesas: interacciones de corto alcance.

Emisión estacionaria

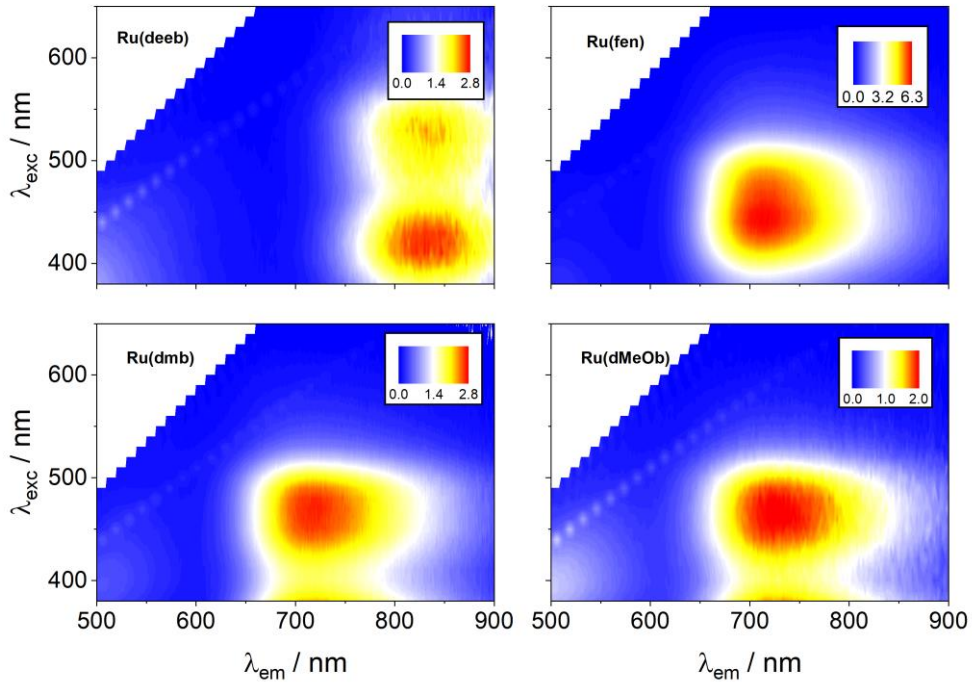


Figura A. 2. 5. Mapas de excitación/emisión 3D en DMSO a 25°C.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado singulete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	5.21E-07	-1.87E-07	-5.64E-07
S	-4.72E-07	2.15E-07	-2.95E-06
O	-1.97E-06	1.32E-06	1.46E-06
O	-2.44E-06	1.65E-06	1.12E-06
O	1.63E-06	-1.01E-06	7.21E-07
O	5.71E-07	-3.65E-07	1.11E-06
N	1.92E-07	-2.20E-08	-1.22E-06
N	1.79E-06	-7.87E-07	-1.10E-06
N	-5.79E-07	2.45E-07	-4.24E-07
N	1.10E-06	-4.74E-07	-1.67E-06
N	8.17E-07	-5.19E-07	8.50E-08
N	1.22E-06	-7.14E-07	-1.08E-07
N	5.71E-07	-3.31E-07	-1.24E-06
N	4.04E-07	-6.37E-07	-2.10E-07
N	1.60E-07	-3.35E-07	-1.79E-06
C	-4.71E-07	6.59E-07	-1.87E-06
C	1.22E-06	-7.67E-07	-9.58E-07
C	1.49E-06	-8.96E-07	4.91E-07
C	4.38E-07	-3.10E-08	2.37E-07
C	2.70E-07	-1.49E-07	-1.50E-06
C	-4.74E-07	2.22E-07	-1.56E-06
C	1.91E-06	-1.27E-06	-2.07E-06
C	-1.54E-07	3.15E-07	3.95E-07
C	-2.78E-07	2.58E-07	-1.81E-06
C	2.16E-06	-1.13E-06	-2.22E-06
C	-9.39E-07	4.38E-07	8.54E-07
C	1.50E-06	-8.55E-07	6.90E-08
C	1.45E-06	-6.14E-07	-5.30E-07
C	1.33E-06	-8.20E-07	1.13E-06
C	3.83E-07	-1.51E-07	4.17E-07
C	-8.62E-07	3.43E-07	3.94E-07
C	-1.52E-06	8.91E-07	6.54E-07
C	9.43E-07	-5.99E-07	8.53E-07
C	1.84E-06	-1.28E-06	-1.60E-06
C	8.48E-07	-6.48E-07	4.11E-07
C	-1.26E-06	9.64E-07	5.30E-07
C	-2.40E-06	9.14E-07	1.23E-06
C	1.04E-06	-6.49E-07	5.64E-07
C	6.53E-07	-3.90E-07	1.39E-06
C	-3.18E-06	1.86E-06	1.60E-06
C	-3.65E-06	2.17E-06	1.11E-06
C	-5.40E-08	-1.90E-08	1.72E-06
H	1.49E-06	-8.76E-07	-9.95E-07
H	1.75E-06	-1.06E-06	4.30E-07
H	5.70E-07	-3.12E-07	-1.63E-06
H	-8.09E-07	5.32E-07	-1.64E-06
H	2.32E-06	-1.39E-06	-1.97E-06
H	-6.63E-07	4.43E-07	-2.09E-06
H	2.50E-06	-1.46E-06	-2.64E-06
H	-9.71E-07	5.52E-07	8.64E-07
H	1.92E-06	-1.17E-06	-3.80E-08
H	1.68E-06	-1.01E-06	-5.63E-07
H	1.46E-06	-9.08E-07	1.71E-06
H	-7.30E-08	6.00E-09	7.67E-07
H	-8.82E-07	5.08E-07	-2.11E-07
H	7.65E-07	-4.56E-07	1.20E-06
H	1.51E-06	-8.59E-07	-2.05E-06
H	-1.87E-06	1.09E-06	5.10E-07
H	9.99E-07	-6.39E-07	1.82E-06
H	7.78E-07	-4.83E-07	9.38E-07
H	-3.32E-06	1.95E-06	1.90E-06
H	-3.02E-06	1.78E-06	2.14E-06
H	-3.45E-06	2.04E-06	8.88E-07
H	-4.10E-06	2.42E-06	1.41E-06
H	-3.73E-06	2.22E-06	6.31E-07
H	-4.11E-07	2.22E-07	1.29E-06
H	-8.00E-09	-3.70E-08	1.98E-06
H	-1.89E-07	7.20E-08	2.17E-06

Tabla A. 2. 4. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(deeb)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
1	14254	0.0103	HOMO->LUMO (97%)	Ru+NCS→deeb	18975
2	17591	0.0692	H-1->LUMO (88%)	Ru+NCS→deeb	
4	20390	0.1102	HOMO->L+1 (85%)	Ru+NCS→deeb	
5	21785	0.0572	H-1->L+1 (96%)	Ru+NCS→deeb	23891
6	22968	0.0144	HOMO->L+2 (96%)	Ru+NCS→deeb	
10	25583	0.0162	H-4->LUMO (77%)	Ru+NCS→deeb	
13	28323	0.1278	H-3->L+1 (82%), HOMO->L+4 (14%)	Ru+NCS→deeb	>30000
14	28808	0.0794	H-1->L+3 (30%), HOMO->L+4 (52%)	Ru+NCS→tpm	
17	29989	0.0126	H-4->L+1 (25%), H-1->L+4 (62%)	Ru+NCS→tpm	

Tabla A. 2. 5. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(deeb)**.

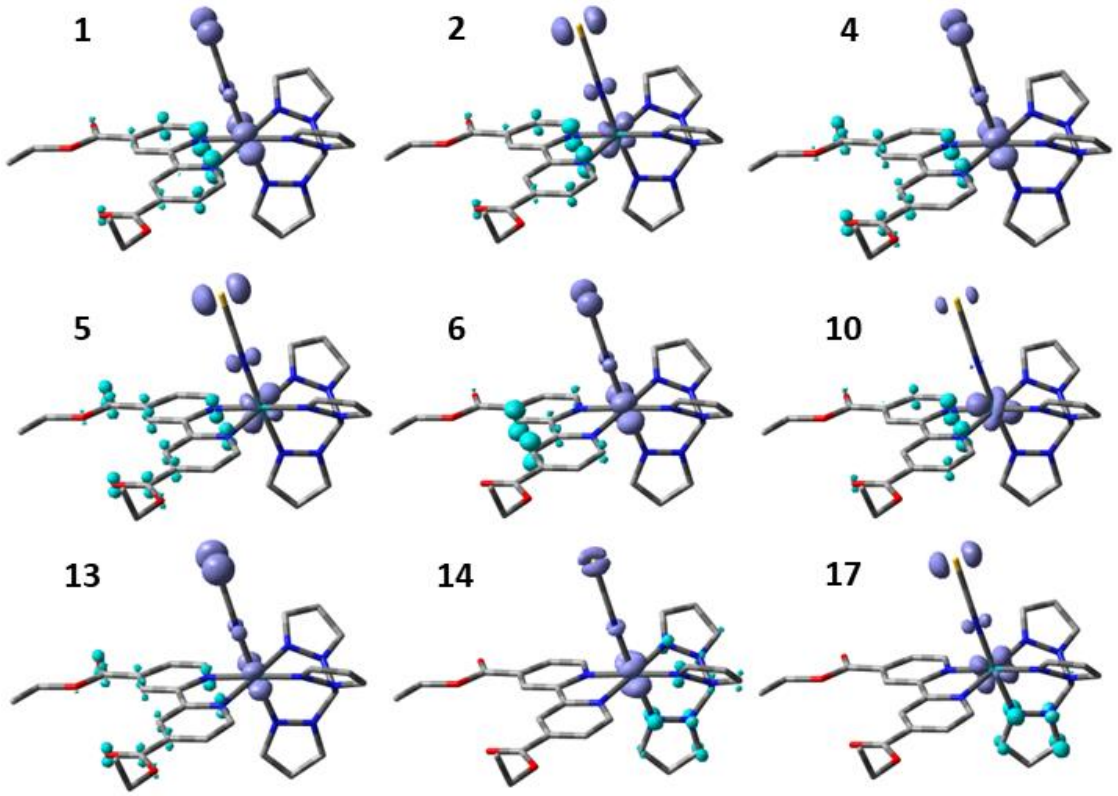


Figura A. 2. 6. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A2.5 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	3.276753	2.309864	10.231409
S	5.397825	-1.816369	8.49245
N	4.954776	3.449733	9.664908
N	4.880232	3.272342	12.598389
N	2.17865	2.473309	8.459772
N	4.323146	2.120906	12.048835
N	2.505756	4.079399	11.013161
N	3.368279	4.918561	11.711205
N	5.417428	4.410024	10.560267
N	1.57504	1.205633	10.738839
N	4.140345	0.58219	9.497006
C	4.657708	-0.406633	9.082446
C	4.767356	4.534211	11.86589
C	2.70751	6.041799	12.16028
C	0.714702	1.016316	9.675019
C	6.543849	5.037283	10.073557
C	5.806637	3.489491	8.617926
C	5.579841	2.98139	13.749594
C	1.037396	1.695031	8.455653
C	6.814054	4.473073	8.828957
C	5.466248	1.608384	13.954866
C	0.181882	1.586962	7.326674
C	0.105764	-0.15469	12.097346
C	1.262938	0.642761	11.923723
C	1.384183	5.925457	11.742387
C	-0.463842	0.228275	9.767053
C	2.472825	3.185754	7.353444
C	0.529901	2.329797	6.164109
C	1.303009	4.693208	11.034288
C	4.682967	1.11418	12.873752
C	-0.755527	-0.375048	11.022203
C	1.669377	3.134205	6.188521
C	-1.302884	0.098042	8.597594
C	-0.993015	0.751006	7.42551
H	5.279352	5.311016	12.435009
H	3.209941	6.812735	12.724166
H	7.050278	5.812524	10.628065
H	5.676148	2.820335	7.781811
H	6.08833	3.744904	14.318437
H	7.62243	4.729721	8.163387
H	5.887722	1.038191	14.766985
H	-0.090437	-0.5865	13.072387
H	1.93743	0.825895	12.750074
H	0.585326	6.627228	11.920209
H	3.357482	3.808143	7.388659
H	-0.093903	2.273989	5.277058
H	0.448082	4.242588	10.555222
H	4.386262	0.099354	12.659367
H	-1.644049	-0.988852	11.136349
H	1.958998	3.724685	5.326544
H	-2.193711	-0.519965	8.665992
H	-1.636293	0.656302	6.555115

Tabla A. 2. 6. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(fen)**.

No	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
3	21124	0.1326	H-1->LUMO (73%), HOMO->L+1 (21%)	Ru+NCS→fen	20773
4	21962	0.0266	H-1->L+1 (97%)	Ru+NCS→fen	
9	27806	0.093	H-1->L+2 (17%), HOMO->L+3 (69%)	Ru+NCS→tpm	>30000
10	28465	0.0511	H-4->LUMO (60%), H-3->L+1 (21%), H-1->L+2 (12%)	Ru+NCS→fen	
12	28856	0.0916	H-3->L+1 (57%), H-1->L+2 (27%)	Ru+NCS→fen	
14	29563	0.0224	H-4->LUMO (18%), H-3->L+1 (18%), H-2->L+2 (11%), H-1->L+2 (34%), HOMO->L+3 (12%)	Ru+NCS→tpm	

Tabla A. 2. 7. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(fen)**.

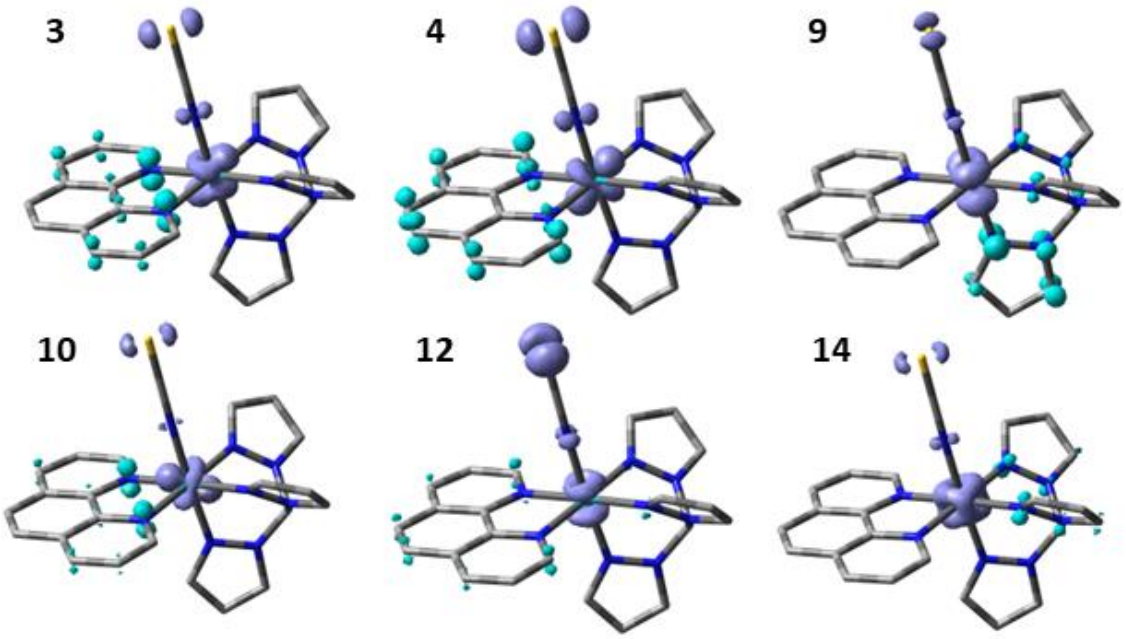


Figura A. 2. 7. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.7 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	5.26E-07	-6.41E-07	-1.56E-07
S	-8.67E-07	2.09E-06	2.66E-06
N	-1.90E-06	-1.13E-06	6.70E-07
N	-2.24E-06	-5.10E-08	6.18E-07
N	2.39E-06	9.74E-07	1.72E-07
N	-1.08E-06	1.24E-06	2.00E-07
N	-1.08E-06	3.54E-07	-5.53E-07
N	4.84E-07	-5.93E-07	9.52E-07
N	6.30E-07	7.43E-07	2.20E-06
N	-9.96E-07	5.27E-07	-3.82E-06
N	-1.42E-06	1.81E-06	1.92E-06
C	3.02E-06	-4.26E-06	-1.30E-07
C	-8.12E-07	1.72E-06	-1.14E-07
C	-8.99E-07	1.35E-06	-1.28E-07
C	1.95E-06	1.13E-06	1.77E-06
C	1.20E-06	-1.90E-07	1.46E-06
C	1.96E-06	-8.40E-08	5.79E-07
C	-5.14E-07	9.73E-07	1.67E-06
C	-1.27E-06	-7.72E-07	-2.68E-06
C	-2.27E-07	-3.30E-07	1.10E-06
C	-1.37E-06	-5.10E-07	8.78E-07
C	1.84E-06	-1.12E-06	5.75E-07
C	2.05E-06	1.41E-06	-4.39E-07
C	-2.34E-06	-1.12E-06	2.60E-06
C	-9.31E-07	2.10E-08	-1.30E-06
C	-1.05E-06	-1.28E-06	-6.51E-07
C	1.79E-06	-6.12E-07	1.56E-06
C	9.92E-07	2.60E-06	-2.75E-07
C	-9.52E-07	3.33E-07	-1.09E-06
C	-1.05E-06	-1.16E-06	2.48E-06
C	-1.71E-06	8.92E-07	-1.74E-06
C	1.61E-06	-1.33E-06	-1.34E-06
C	5.44E-07	-3.47E-07	5.34E-07
C	3.60E-06	-4.00E-06	-2.02E-06
H	-8.32E-07	1.97E-07	1.07E-06
H	-9.56E-07	8.70E-08	-2.55E-07
H	-5.40E-07	1.66E-07	1.84E-06
H	1.11E-06	-6.04E-07	1.48E-06
H	-2.32E-06	3.61E-07	1.34E-06
H	6.54E-07	-5.08E-07	2.11E-06
H	-2.21E-06	7.22E-07	1.48E-06
H	1.32E-06	-4.03E-07	-1.20E-06
H	-1.88E-06	7.90E-08	-6.17E-07
H	-1.05E-06	3.99E-07	-6.43E-07
H	-4.52E-07	4.10E-08	-1.31E-06
H	7.29E-07	-4.23E-07	-1.94E-06
H	9.74E-07	-3.74E-07	-4.70E-08
H	-3.20E-08	2.15E-07	-1.18E-06
H	-1.41E-06	4.78E-07	1.10E-06
H	2.32E-06	-6.39E-07	-7.43E-07
H	-8.89E-07	2.49E-07	-2.60E-06
H	-1.35E-06	1.86E-07	-1.90E-06
H	-1.26E-06	8.34E-07	-2.23E-06
H	2.21E-06	-2.98E-07	-1.06E-06
H	1.68E-06	-1.29E-07	-1.46E-06
H	2.30E-06	7.18E-07	-1.39E-06

Tabla A. 2. 8. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(dmb)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
2	20914	0.1007	H-1->LUMO (93%)	Ru+NCS→dmb	20743
4	25783	0.0147	HOMO->L+1 (54%), HOMO->L+3 (41%)	Ru+NCS→dmb+tpm	>30000
6	26815	0.095	HOMO->L+2 (91%)	Ru+NCS→dmb+tpm	
8	27944	0.0586	H-1->L+1 (35%), H-1->L+3 (25%), HOMO->L+4 (30%)	Ru+NCS→dmb	
9	28045	0.0373	H-1->L+1 (57%), HOMO->L+4 (24%)	Ru+NCS→dmb	
10	28229	0.0264	H-1->L+2 (77%)	Ru+NCS→dmb+tpm	
11	28779	0.0772	H-4->LUMO (72%), H-1->L+3 (18%)	Ru+NCS→dmb	
13	29605	0.0126	H-1->L+4 (62%), HOMO->L+7 (13%)	Ru+NCS→dmb+tpm	
14	29879	0.0457	H-2->L+3 (21%), H-1->L+3 (31%), HOMO->L+4 (15%)	Ru+NCS→dmb+tpm	

Tabla A. 2. 9. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(dmb)**.

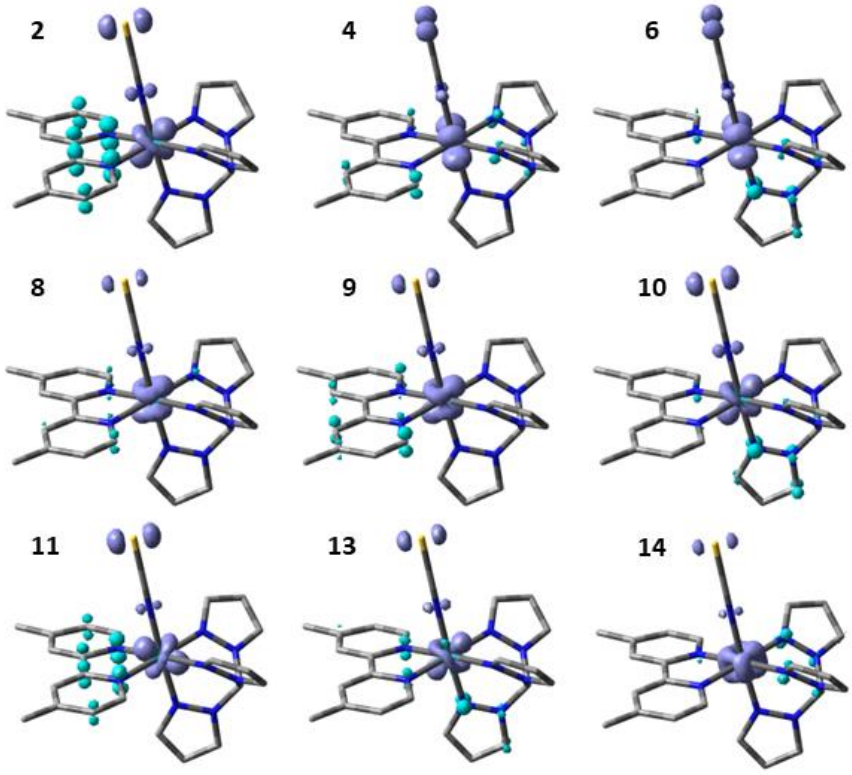


Figura A. 2. 8. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.9 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	3.11E-05	1.84E-06	4.13E-06
S	-2.94E-06	-1.31E-05	1.81E-06
O	4.38E-06	3.95E-06	-1.26E-06
O	4.23E-06	-2.91E-06	-3.30E-06
N	-2.98E-05	-1.03E-05	-1.14E-06
N	-1.36E-05	-7.44E-06	5.81E-06
N	3.55E-06	-3.47E-06	-1.92E-06
N	3.79E-06	-5.17E-06	-1.87E-05
N	-1.06E-05	1.03E-06	2.96E-05
N	-4.34E-06	7.39E-06	-1.47E-05
N	2.07E-06	-7.12E-06	-5.13E-06
N	3.83E-06	1.16E-05	4.79E-06
N	-4.24E-06	-3.52E-06	4.59E-06
C	6.52E-07	7.87E-06	6.11E-06
C	-1.05E-06	5.30E-06	3.71E-06
C	9.42E-06	-7.40E-07	-7.95E-06
C	-7.06E-06	-5.38E-06	-5.50E-06
C	5.77E-06	-1.85E-05	2.30E-06
C	2.06E-06	-1.46E-05	2.12E-05
C	-5.89E-07	-3.03E-06	-4.87E-06
C	-4.13E-06	-1.63E-07	-4.73E-06
C	-3.18E-06	5.44E-06	-5.09E-07
C	-2.22E-06	2.17E-06	1.72E-06
C	3.75E-06	3.17E-06	3.81E-06
C	-1.08E-05	3.86E-06	-9.30E-06
C	2.09E-06	5.30E-07	-3.67E-06
C	3.58E-07	-8.76E-06	1.00E-05
C	5.40E-06	6.50E-06	1.29E-06
C	1.17E-06	-7.79E-06	5.81E-06
C	5.42E-06	8.96E-07	-2.56E-07
C	1.38E-05	1.49E-05	-2.82E-05
C	-6.36E-06	1.14E-05	2.56E-06
C	-1.56E-05	1.01E-05	1.90E-06
C	-2.71E-06	-6.17E-06	1.60E-06
C	4.26E-06	6.54E-06	-2.90E-06
C	2.66E-06	-4.12E-06	-2.78E-06
H	3.70E-06	3.53E-06	5.48E-06
H	6.37E-06	5.80E-06	2.14E-07
H	7.78E-06	1.62E-06	3.40E-06
H	-6.24E-07	-8.22E-06	-5.14E-06
H	1.60E-06	3.55E-06	6.26E-06
H	9.99E-06	-5.47E-06	-3.28E-06
H	-9.65E-07	-4.14E-06	9.89E-06
H	-4.56E-06	-4.08E-06	-2.38E-06
H	-3.39E-06	-1.20E-06	6.85E-06
H	8.07E-07	4.06E-06	6.84E-06
H	-3.85E-06	6.50E-06	-1.69E-06
H	-5.23E-06	-4.77E-07	-5.74E-06
H	1.29E-05	3.68E-07	3.36E-07
H	-4.54E-06	6.37E-07	-5.84E-06
H	-1.02E-05	-5.90E-06	2.66E-06
H	9.17E-06	-2.11E-06	-5.98E-06
H	-1.03E-05	1.01E-05	-2.75E-06
H	-8.84E-06	7.82E-06	1.72E-06
H	-7.50E-06	9.75E-06	4.45E-06
H	5.80E-06	-4.13E-06	-2.76E-06
H	4.76E-06	-1.13E-06	-3.62E-06
H	6.47E-06	9.27E-07	-4.77E-06

Tabla A. 2. 10. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(dMeOb)**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
2	20989	0.0935	H-1->LUMO (96%)	Ru+NCS→dMeOb	18894
4	25303	0.0251	HOMO->L+1 (88%)	Ru+NCS→dMeOb	
6	26672	0.0798	HOMO->L+2 (90%)	Ru+NCS→tpm	
7	27343	0.098	H-1->L+1 (92%)	Ru+NCS→dMeOb	23963
8	27789	0.0379	H-1->L+3 (38%), HOMO->L+4 (52%)	Ru+NCS→dMeOb+ tpm	
9	27891	0.0285	H-1->L+2 (84%)		
12	28853	0.053	H-4->LUMO (69%), H-1->L+3 (13%)	Ru+NCS→dMeOb	
13	29463	0.0223	H-1->L+4 (62%), HOMO->L+7 (17%)	Ru+NCS→dMeOb+ tpm	>30000
14	29637	0.055	H-4->LUMO (18%), H-2->L+1 (18%), H-2->L+3 (15%), H-1->L+3 (24%), HOMO->L+4 (15%)	Ru+NCS→dMeOb+ tpm	

Tabla A. 2. 11. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(dMeOb)**.

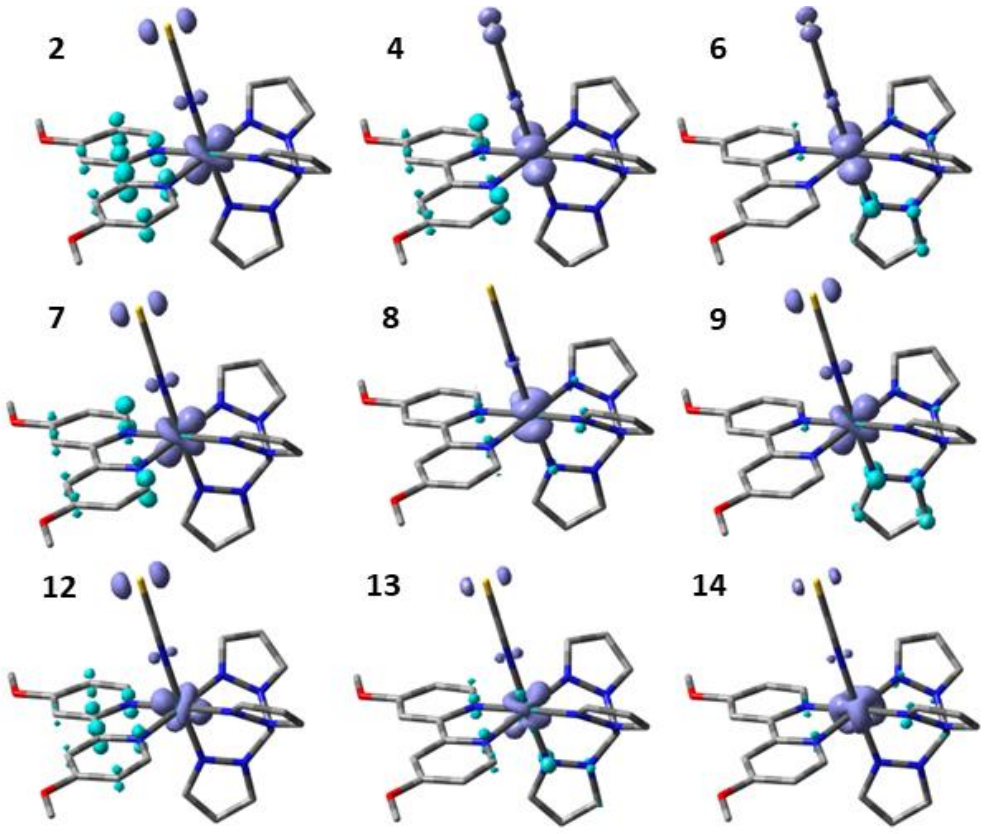


Figura A. 2. 9. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.11 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

		Ru(deeb)	Ru(bpy)	Ru(fen)	Ru(dmb)	Ru(dMeOb)
HOMO	%Ru	46	52	53	54	51
	%NCS	43	36	32	32	36
HOMO-1	%Ru	33	42	46	48	42
	%NCS	57	47	41	37	46
HOMO-2	%Ru	66	66	66	66	65
	%NCS	15	18	18	20	20

Tabla A. 2. 12. Densidades de spin de Mulliken calculadas para el estado singulete de los cuatro complejos en DMSO.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado doblete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	8.85E-07	-4.23E-07	-1.25E-06
S	-1.13E-06	7.52E-07	-4.37E-06
O	-3.51E-06	1.83E-06	2.47E-06
O	-4.21E-06	2.15E-06	2.04E-06
O	2.58E-06	-1.35E-06	1.23E-06
O	8.13E-07	-4.39E-07	1.98E-06
N	2.23E-07	-1.73E-07	-2.06E-06
N	2.60E-06	-1.38E-06	-2.31E-06
N	-6.30E-07	2.46E-07	-2.30E-08
N	2.06E-06	-1.10E-06	-2.40E-06
N	1.60E-06	-9.27E-07	-2.00E-08
N	2.12E-06	-1.04E-06	-2.83E-07
N	9.44E-07	-6.03E-07	-2.08E-06
N	1.10E-06	-6.19E-07	-4.27E-07
N	-2.18E-07	4.28E-07	-2.35E-06
C	-1.17E-07	-4.53E-07	-3.73E-06
C	2.10E-06	-1.10E-06	-1.60E-06
C	2.40E-06	-1.36E-06	6.30E-07
C	3.59E-07	-1.59E-07	3.10E-07
C	6.41E-07	-3.54E-07	-2.74E-06
C	-5.55E-07	3.33E-07	-2.71E-06
C	3.46E-06	-1.94E-06	-3.09E-06
C	-6.91E-07	3.05E-07	4.11E-07
C	-4.40E-07	2.09E-07	-3.04E-06
C	3.55E-06	-1.90E-06	-3.63E-06
C	-1.54E-06	8.88E-07	1.02E-06
C	2.29E-06	-1.25E-06	2.90E-08
C	2.09E-06	-1.17E-06	-4.53E-07
C	2.27E-06	-1.22E-06	1.68E-06
C	4.60E-07	-2.91E-07	8.90E-07
C	-1.45E-06	8.92E-07	-2.43E-07
C	-2.39E-06	1.30E-06	1.27E-06
C	1.40E-06	-6.41E-07	1.36E-06
C	2.77E-06	-1.55E-06	-3.03E-06
C	1.53E-06	-7.59E-07	7.55E-07
C	-2.46E-06	1.22E-06	6.00E-07
C	-3.20E-06	1.95E-06	1.89E-06
C	1.69E-06	-8.96E-07	1.31E-06
C	9.36E-07	-4.88E-07	2.53E-06
C	-5.12E-06	2.78E-06	2.72E-06
C	-5.98E-06	3.22E-06	1.78E-06
C	-1.40E-07	1.03E-07	3.17E-06
H	2.56E-06	-1.39E-06	-1.71E-06
H	2.98E-06	-1.60E-06	5.72E-07
H	1.06E-06	-6.07E-07	-2.77E-06
H	-1.33E-06	6.55E-07	-2.82E-06
H	3.93E-06	-2.15E-06	-3.20E-06
H	-9.93E-07	4.85E-07	-3.55E-06
H	4.15E-06	-2.27E-06	-4.26E-06
H	-1.57E-06	8.58E-07	1.58E-06
H	3.10E-06	-1.65E-06	-5.00E-08
H	2.76E-06	-1.45E-06	-1.02E-06
H	2.44E-06	-1.28E-06	2.63E-06
H	-1.28E-07	9.30E-08	1.39E-06
H	-1.35E-06	7.44E-07	-4.65E-07
H	1.21E-06	-6.51E-07	1.76E-06
H	2.47E-06	-1.37E-06	-3.34E-06
H	-3.00E-06	1.62E-06	7.40E-07
H	1.60E-06	-8.17E-07	3.21E-06
H	1.16E-06	-5.87E-07	1.86E-06
H	-5.44E-06	2.94E-06	2.94E-06
H	-4.96E-06	2.69E-06	3.44E-06
H	-5.69E-06	3.06E-06	1.53E-06
H	-6.73E-06	3.62E-06	2.31E-06
H	-6.14E-06	3.30E-06	1.02E-06
H	-7.77E-07	4.44E-07	2.50E-06
H	-7.20E-08	8.00E-08	3.64E-06
H	-3.25E-07	2.22E-07	3.85E-06

Tabla A. 2. 13. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(deeb)^{ox}**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
3	12711	0.2366	H-1(B)->LUMO(B) (97%)	NCS→Ru	18832
7	20586	0.0132	HOMO(A)->LUMO(A) (11%), HOMO(B)->L+1(B) (83%)	NCS+Ru→ deeb	21097
8	22274	0.0528	HOMO(A)->LUMO(A) (67%), H-8(B)->LUMO(B) (16%)	NCS+Ru→ deeb+Ru	24331
9	22525	0.015	H-9(B)->LUMO(B) (87%)	tpm→NCS+Ru	
11	22820	0.0188	HOMO(A)->LUMO(A) (13%), H-8(B)->LUMO(B) (80%)	tpm→NCS+Ru	
19	26261	0.0152	H-13(B)->LUMO(B) (90%)	tpm→NCS+Ru	
21	26950	0.0114	H-2(A)->LUMO(A) (43%), H-14(B)->LUMO(B) (12%), H-11(B)->LUMO(B) (14%)	tpm+Ru→deeb+Ru	
26	27921	0.0105	HOMO(A)->L+1(A) (68%)	NCS+Ru→ deeb	

Tabla A. 2. 14. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(deeb)^{ox}**.

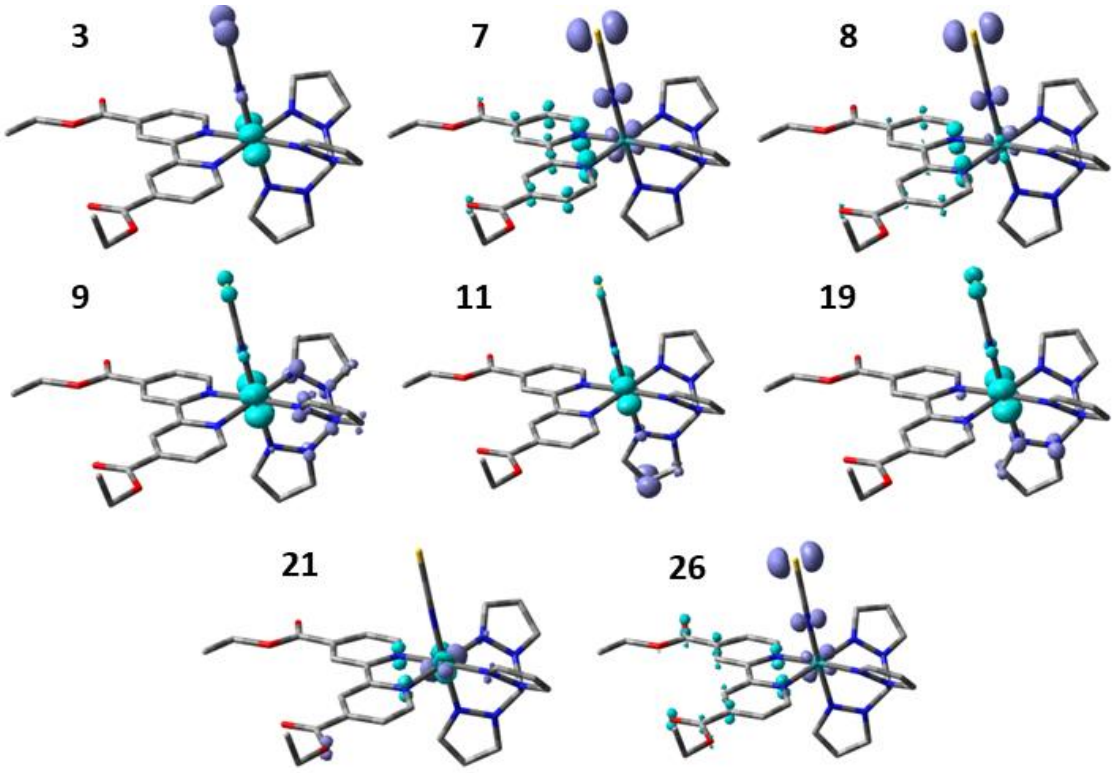


Figura A. 2. 10. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.14 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.274659	0.152943	0.000833
S	-0.832323	4.860237	0.01529
N	1.793026	0.481434	1.409493
N	3.026944	-0.118551	-1.197873
N	-1.285797	-0.275354	1.343821
N	1.792552	0.490573	-1.406027
N	0.945944	-1.84592	-0.005591
N	2.314388	-2.077987	-0.006367
N	3.027544	-0.12591	1.19678
N	-1.286169	-0.26614	-1.344623
N	-0.224736	2.064605	0.006991
C	-0.479276	3.234005	0.010464
C	3.227929	-0.940747	-0.003124
C	2.577967	-3.428718	-0.010178
C	-2.504391	-0.427834	-0.716619
C	3.92599	0.248623	2.166017
C	1.939627	1.237802	2.521418
C	3.925055	0.261909	-2.165099
C	-2.504165	-0.432965	0.715065
C	3.257862	1.116479	3.030331
C	3.256797	1.135573	-3.023456
C	-3.711396	-0.643204	1.429859
C	-2.390069	-0.538162	-3.473445
C	-1.22921	-0.337245	-2.688363
C	1.348122	-4.0829	-0.011952
C	-3.711862	-0.632845	-1.432515
C	-1.228428	-0.355835	2.687013
C	-3.630418	-0.695974	2.850853
C	0.359831	-3.062124	-0.009001
C	1.938864	1.254103	-2.51308
C	-3.631331	-0.675582	-2.853871
C	-2.389	-0.562602	3.471005
C	-4.938502	-0.805479	-0.690484
C	-4.938271	-0.81054	0.686989
H	4.253122	-1.312083	-0.004635
H	3.585587	-3.815176	-0.011249
H	4.942664	-0.113884	2.173259
H	1.123104	1.836778	2.893613
H	4.941594	-0.100932	-2.175186
H	3.664255	1.599136	3.904036
H	3.662919	1.623722	-3.894231
H	-2.290962	-0.581086	-4.551616
H	-0.257702	-0.238259	-3.153445
H	1.181199	-5.147616	-0.014916
H	-0.256788	-0.259951	3.152467
H	-4.529715	-0.851473	3.438793
H	-0.713789	-3.16367	-0.009204
H	1.12236	1.85582	-2.880885
H	-4.530842	-0.826811	-3.442598
H	-2.289567	-0.613017	4.548822
H	-5.863532	-0.9443	-1.242193
H	-5.863136	-0.953419	1.237948

Tabla A. 2. 15. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(fen)^{ox}**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
4	12884	0.229	H-1(B)->LUMO(B) (98%)	NCS→Ru	13794
6	18368	0.0125	H-4(B)->LUMO(B) (99%)	fen→Ru + NCS	23743
9	22972	0.0188	H-8(B)->LUMO(B) (97%)	tpm→Ru + NCS	
10	23138	0.0321	H-7(B)->LUMO(B) (94%)	tpm→Ru + NCS	
13	25828	0.0374	HOMO(A)->LUMO(A) (36%), HOMO(B)->L+1(B) (43%)	NCS + Ru→fen	26835
16	26632	0.0106	H-10(B)->LUMO(B) (92%)	tpm→Ru + NCS	
20	27883	0.0128	H-12(B)->LUMO(B) (16%), H-11(B)->LUMO(B) (23%), HOMO(B)->L+2(B) (28%)	NCS + Ru→fen + Ru	

Tabla A. 2. 16. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(fen)^{ox}**.

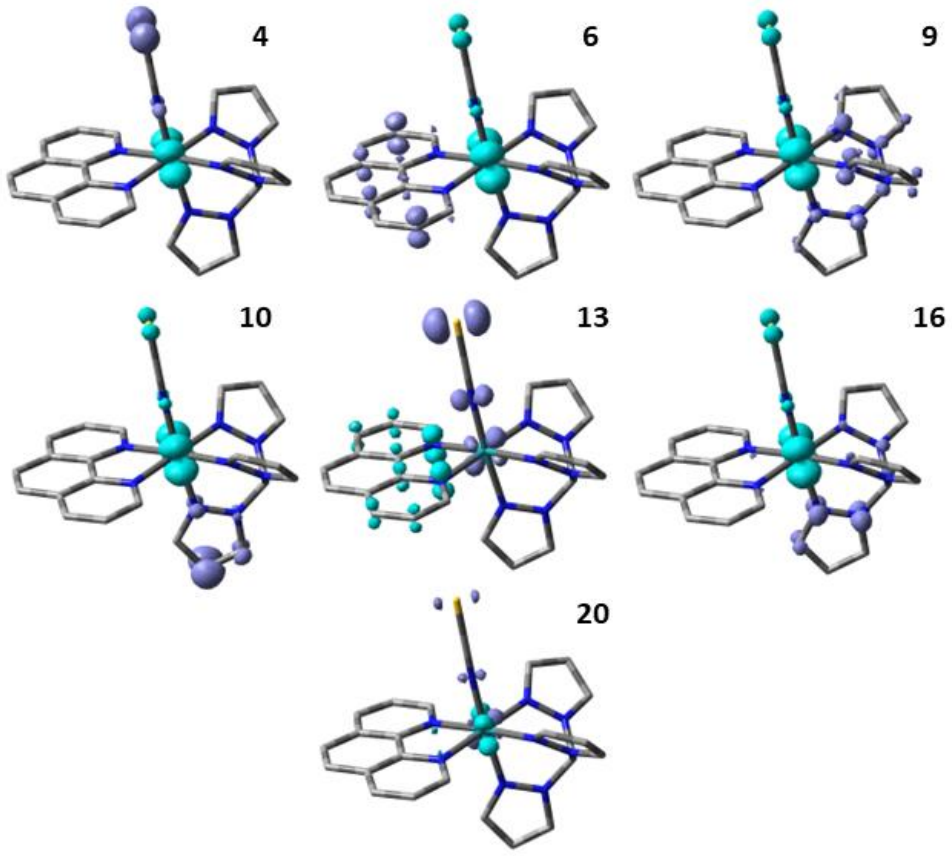


Figura A. 2. 11. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.16 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-2.60E-06	2.73E-06	4.52E-06
S	-2.03E-06	-3.50E-06	1.16E-06
N	3.55E-06	-1.74E-07	1.16E-06
N	2.13E-06	7.76E-06	4.13E-06
N	-3.63E-06	3.94E-06	-4.05E-06
N	7.61E-06	-6.11E-06	-8.09E-07
N	-4.99E-06	2.20E-06	-2.90E-06
N	8.59E-06	7.50E-07	9.54E-06
N	2.44E-06	-4.27E-07	4.97E-06
N	1.18E-06	-9.26E-07	-1.18E-06
N	1.97E-06	-1.25E-06	7.07E-07
C	-1.68E-06	-1.78E-06	-3.45E-06
C	-3.69E-06	-3.06E-06	-9.95E-06
C	-2.88E-06	3.62E-06	-1.31E-06
C	-2.33E-06	-1.21E-06	-3.00E-09
C	-3.33E-06	1.33E-06	-2.32E-06
C	-3.30E-08	-3.58E-06	-1.96E-06
C	-2.32E-06	-2.72E-06	2.95E-06
C	4.93E-06	-2.23E-07	-1.13E-06
C	-2.37E-06	-1.42E-06	2.50E-07
C	-4.40E-06	1.19E-06	2.21E-06
C	-1.68E-06	-2.36E-06	-1.99E-06
C	-2.74E-07	1.25E-06	2.09E-06
C	1.73E-06	-5.77E-07	5.07E-07
C	4.40E-06	1.50E-06	7.97E-07
C	5.59E-07	1.09E-06	1.89E-07
C	1.37E-06	-2.07E-06	-5.64E-07
C	1.25E-07	2.07E-06	-2.73E-06
C	1.27E-06	5.96E-07	4.01E-07
C	-2.54E-06	1.30E-06	5.26E-06
C	-1.64E-06	-2.81E-06	6.30E-07
C	9.07E-07	1.06E-07	-2.17E-06
C	-1.10E-06	-2.41E-06	-2.34E-06
C	4.56E-07	-3.88E-07	-4.47E-06
H	3.29E-07	8.64E-07	2.28E-06
H	1.66E-06	2.50E-06	2.51E-06
H	4.72E-07	7.98E-07	1.62E-06
H	-3.17E-07	-1.54E-06	-1.12E-06
H	-2.39E-07	-2.03E-07	3.39E-06
H	-5.06E-07	-5.75E-07	-1.04E-06
H	-9.89E-07	-8.80E-07	3.04E-06
H	6.42E-07	-2.59E-07	-2.99E-06
H	-6.11E-07	-5.20E-07	1.27E-06
H	-1.09E-06	-3.91E-07	2.14E-06
H	-2.71E-07	2.88E-06	1.12E-06
H	1.44E-07	1.39E-07	-4.78E-07
H	-8.60E-07	6.78E-07	-2.48E-06
H	8.78E-07	1.25E-06	-1.26E-07
H	-7.92E-07	-1.49E-06	2.74E-06
H	-7.10E-08	3.94E-07	-3.48E-06
H	8.07E-07	1.14E-06	8.68E-07
H	2.73E-07	6.10E-08	1.95E-06
H	-2.89E-07	1.21E-06	2.20E-06
H	2.40E-07	-5.99E-07	-4.08E-06
H	4.95E-07	-2.06E-07	-3.43E-06
H	3.80E-07	2.84E-07	-4.02E-06

Tabla A. 2. 17. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(dmb)^{ox}**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
4	13073	0.2221	H-1(B)->LUMO(B) (98%)	NCS→Ru	14036
7	23041	0.0507	H-7(B)->LUMO(B) (10%), H-6(B)->LUMO(B) (87%)	dmb + tpm→Ru + NCS	23474
8	23374	0.0183	H-7(B)->LUMO(B) (88%), H-6(B)->LUMO(B) (11%)	tpm→Ru + NCS	
14	26334	0.0342	HOMO(A)->LUMO(A) (70%), HOMO(B)->L+1(B) (13%)	Ru + NCS→dmb	25840

Tabla A. 2. 18. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(dmb)^{ox}**.

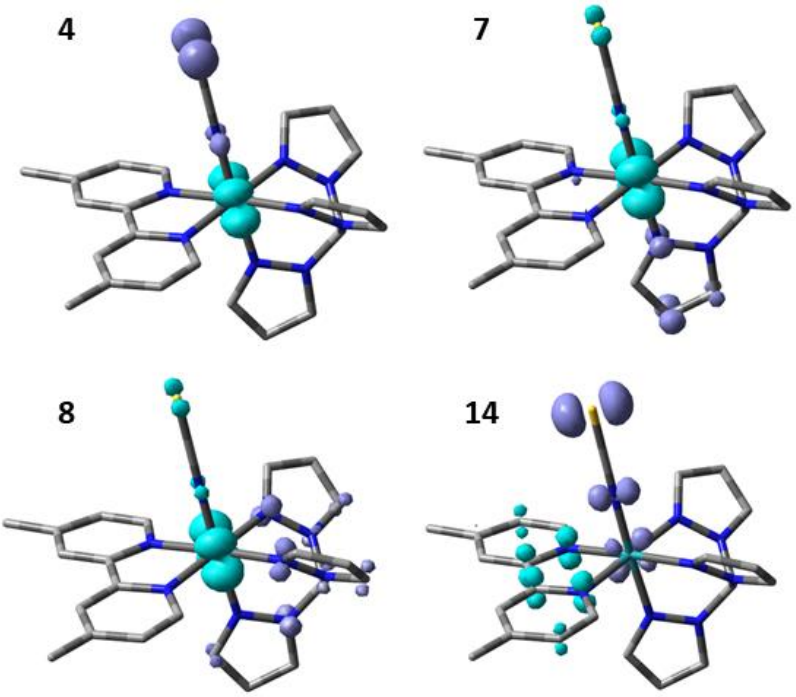


Figura A. 2. 12. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.18 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-4.73E-07	-2.05E-06	3.98E-06
S	1.67E-06	-4.83E-06	4.95E-06
O	-1.22E-06	9.65E-07	-2.61E-06
O	-3.08E-07	-9.20E-07	2.30E-06
N	7.65E-07	-5.73E-07	4.99E-06
N	2.21E-06	1.02E-06	-2.64E-06
N	-2.92E-06	2.46E-06	4.16E-06
N	3.01E-06	-5.04E-06	-5.15E-06
N	-1.29E-06	3.00E-06	-3.98E-06
N	-1.58E-06	1.10E-06	-2.72E-06
N	-3.37E-07	-2.53E-06	2.32E-06
N	-3.94E-06	-1.55E-07	-1.07E-06
N	5.11E-06	-2.08E-06	4.55E-06
C	-4.53E-06	-4.08E-06	-1.36E-05
C	-2.11E-06	2.43E-06	4.42E-06
C	-6.85E-07	3.65E-06	6.59E-06
C	2.33E-06	8.74E-07	1.13E-06
C	1.00E-06	4.00E-09	-5.60E-08
C	5.99E-07	-1.59E-07	-8.38E-07
C	-1.01E-06	-5.10E-07	-1.86E-06
C	6.48E-07	-1.37E-06	-8.11E-07
C	-2.75E-07	-1.12E-06	3.13E-06
C	-1.76E-06	-5.60E-08	-2.59E-06
C	-3.67E-07	-6.37E-07	6.69E-07
C	-5.55E-07	-2.19E-07	-1.68E-06
C	2.81E-07	-5.27E-07	-2.79E-06
C	2.02E-06	3.05E-06	-5.11E-07
C	-7.26E-07	4.50E-07	5.18E-07
C	4.35E-07	-1.64E-06	2.99E-06
C	8.91E-07	9.51E-07	6.58E-06
C	6.33E-07	2.49E-06	-1.72E-06
C	4.51E-07	2.27E-06	-4.17E-07
C	1.11E-06	-8.21E-07	-8.98E-06
C	4.81E-07	2.53E-07	2.37E-06
C	1.71E-07	-6.69E-07	-3.86E-06
C	4.93E-07	4.57E-07	4.60E-06
H	-7.50E-08	1.27E-06	7.01E-07
H	8.65E-07	3.87E-06	-1.50E-06
H	-3.67E-07	4.71E-07	3.03E-06
H	2.70E-07	-2.82E-06	3.03E-06
H	-5.40E-08	-3.50E-07	-2.33E-06
H	-1.31E-07	-2.06E-06	3.85E-06
H	-2.87E-07	-1.20E-06	-3.75E-06
H	-5.00E-08	1.99E-07	4.35E-07
H	-1.40E-08	1.59E-07	-4.47E-06
H	1.30E-08	4.20E-08	-3.32E-06
H	-1.33E-06	4.62E-06	4.30E-08
H	-5.00E-08	-5.07E-07	-1.37E-06
H	9.62E-07	-2.40E-08	2.25E-06
H	8.70E-08	2.80E-06	1.42E-06
H	4.41E-07	-2.62E-06	-3.69E-06
H	2.66E-07	-2.02E-07	4.19E-06
H	-3.69E-07	4.86E-07	-5.34E-06
H	-2.78E-07	-1.06E-06	-5.75E-06
H	-4.23E-07	1.62E-06	-5.42E-06
H	7.60E-08	-9.47E-07	5.29E-06
H	6.40E-08	-2.16E-07	5.12E-06
H	1.67E-07	1.03E-06	5.19E-06

Tabla A. 2. 19. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(dMeOb)^{ox}**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
4	12998	0.2105	H-1(B)->LUMO(B) (98%)	NCS→Ru	14164
6	19193	0.0525	H-5(B)->LUMO(B) (84%), H-4(B)->LUMO(B) (14%)	dMeOb→Ru + NCS	21834
8	20912	0.0161	H-7(B)->LUMO(B) (67%), H-3(B)->LUMO(B) (25%)	dMeOb + Ru→Ru + NCS	
9	23582	0.0156	H-9(B)->LUMO(B) (67%), H-8(B)->LUMO(B) (32%)	tpm→Ru + NCS	23641
10	24075	0.0237	H-9(B)->LUMO(B) (31%), H-8(B)->LUMO(B) (65%)	tpm→Ru + NCS	
15	26714	0.0367	HOMO(A)->LUMO(A) (48%), HOMO(B)->L+1(B) (23%)	Ru + NCS→dMeOb+Ru	26810

Tabla A. 2. 20. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(dMeOb)^{ox}**.

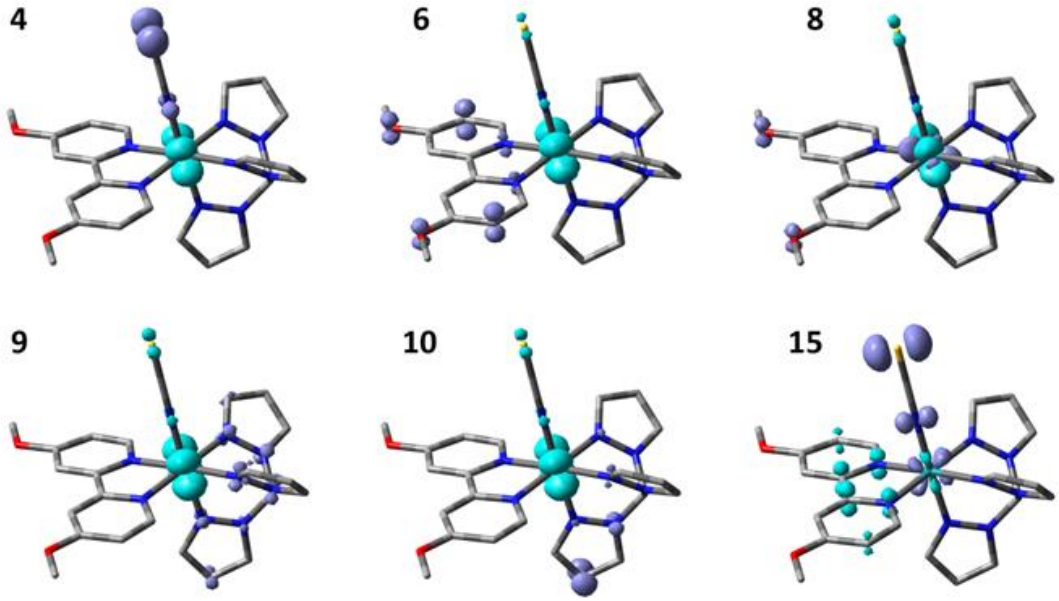


Figura A. 2. 13. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.19 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Recuento único de fotones correlacionados en el tiempo

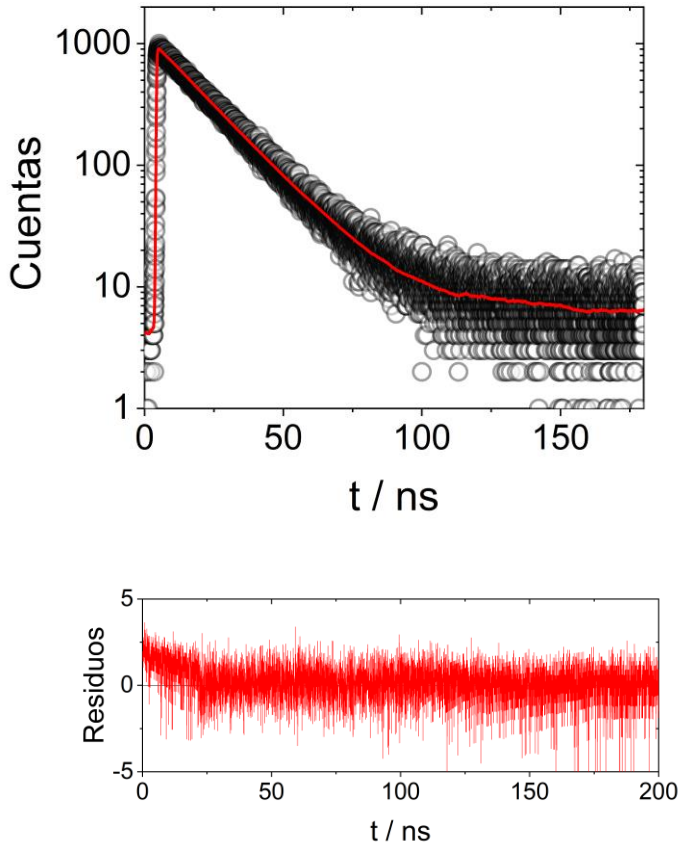
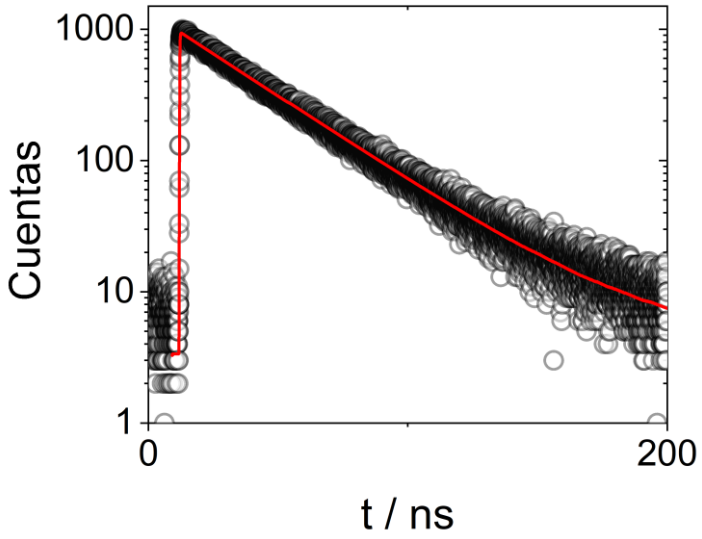


Figura A. 2. 14. Arriba: Decaimiento de la emisión excitando a 530 nm y detectando a 820 nm con ajuste monoexponencial de **Ru(deeb)**. Abajo: Residuos asociados al ajuste monoexponencial.



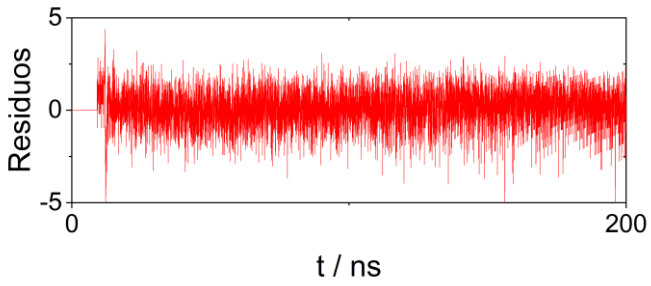


Figura A. 2. 15. Arriba: Decaimiento de la emisión excitando a 490 nm y detectando a 690 nm con ajuste monoexponencial de **Ru(fen)**. Abajo: Residuos asociados al ajuste monoexponencial.

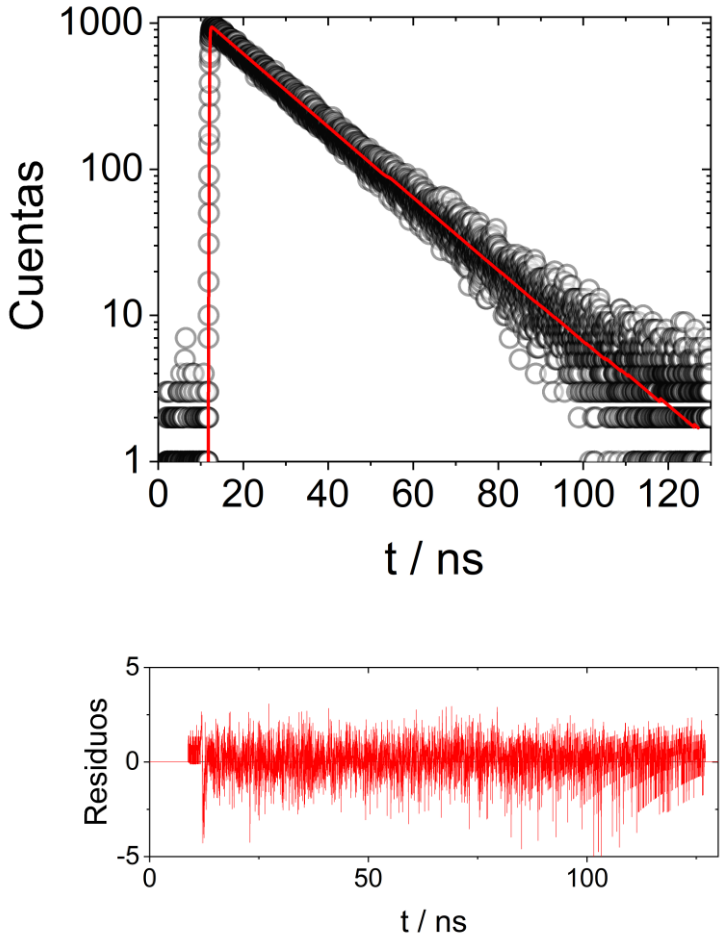


Figura A. 2. 16. Arriba: Decaimiento de la emisión excitando a 490 nm y detectando a 690 nm con ajuste monoexponencial de **Ru(dmb)**. Abajo: Residuos asociados al ajuste monoexponencial.

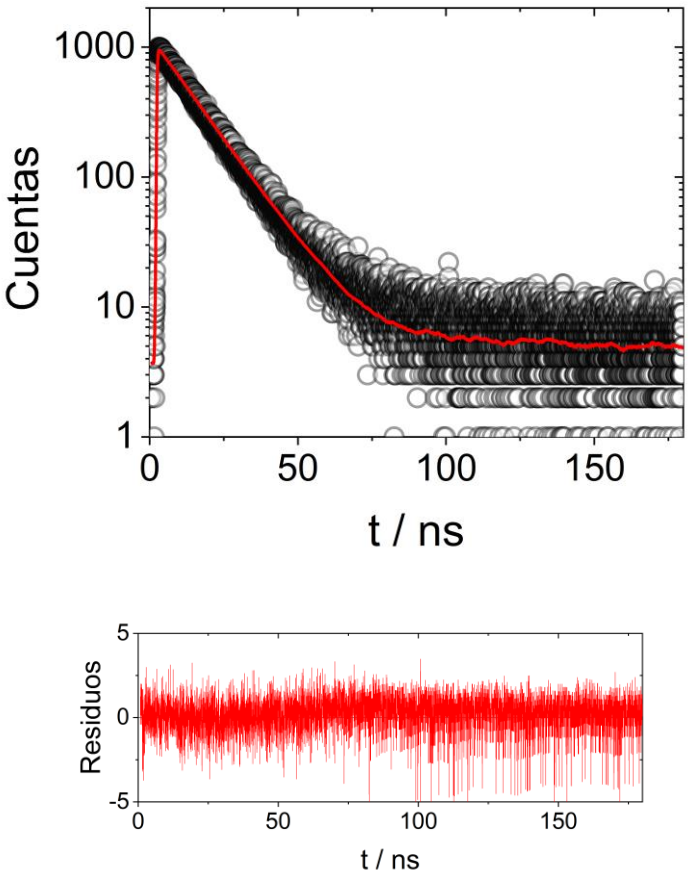


Figura A. 2. 17. Arriba: Decaimiento de la emisión excitando a 460 nm y detectando a 730 nm con ajuste monoexponencial de **Ru(dMeOb)**. Abajo: Residuos asociados al ajuste monoexponencial.

Átomo	X	Y	Z
Ru	5.15E-07	-2.96E-07	-7.28E-07
S	-1.22E-06	-9.00E-07	-1.55E-06
O	-1.97E-06	5.02E-07	1.38E-06
O	-2.04E-06	1.72E-07	6.99E-07
O	6.79E-07	8.51E-07	1.78E-06
O	-2.33E-07	8.77E-07	2.06E-06
N	4.55E-07	-6.45E-07	-1.54E-06
N	1.65E-06	-6.13E-07	-1.61E-06
N	-2.17E-07	-1.43E-07	-3.61E-07
N	1.22E-06	-4.83E-07	-1.25E-06
N	1.18E-06	-4.20E-08	-4.80E-07
N	1.68E-06	-3.44E-07	-9.62E-07
N	1.03E-06	-7.82E-07	-1.83E-06
N	4.54E-07	1.05E-07	-3.00E-08
N	-1.27E-07	-7.94E-07	-1.16E-06
C	-8.53E-07	-2.84E-07	-1.06E-06
C	1.64E-06	-5.91E-07	-1.61E-06
C	2.20E-06	-1.52E-07	-6.99E-07
C	-2.00E-08	1.85E-07	4.47E-07
C	8.92E-07	-1.01E-06	-2.29E-06
C	-7.60E-08	-8.95E-07	-1.92E-06
C	2.09E-06	-7.67E-07	-1.91E-06
C	-3.42E-07	1.49E-07	3.35E-07
C	2.67E-07	-1.09E-06	-2.46E-06
C	1.87E-06	-6.80E-07	-1.81E-06
C	-9.11E-07	2.59E-07	6.59E-07
C	8.30E-07	3.44E-07	6.36E-07
C	9.11E-07	1.23E-07	1.68E-07
C	1.99E-06	1.30E-07	-7.60E-08
C	-8.60E-08	4.23E-07	1.02E-06
C	-5.21E-07	-2.75E-07	-2.89E-07
C	-1.26E-06	1.29E-07	4.94E-07
C	1.48E-06	4.20E-08	-4.20E-08
C	1.28E-06	-5.47E-07	-1.46E-06
C	3.58E-07	5.29E-07	1.09E-06
C	-1.06E-06	-9.30E-08	-3.60E-08
C	-1.75E-06	2.83E-07	9.62E-07
C	3.21E-07	8.11E-07	1.59E-06
C	-3.48E-07	1.15E-06	2.58E-06
C	-2.58E-06	3.20E-07	1.08E-06
C	-3.25E-06	1.63E-07	8.61E-07
C	-9.65E-07	1.25E-06	2.90E-06
H	2.06E-06	-6.94E-07	-1.84E-06
H	2.59E-06	-2.37E-07	-9.68E-07
H	1.34E-06	-1.09E-06	-2.61E-06
H	-5.49E-07	-8.64E-07	-1.81E-06
H	2.49E-06	-8.22E-07	-2.21E-06
H	-1.30E-08	-1.27E-06	-2.76E-06
H	2.05E-06	-7.71E-07	-2.04E-06
H	-1.06E-06	4.21E-07	1.10E-06
H	1.22E-06	4.29E-07	7.34E-07
H	1.29E-06	4.00E-09	-2.12E-07
H	2.28E-06	2.82E-07	2.35E-07
H	-4.64E-07	5.69E-07	1.31E-06
H	-3.75E-07	-3.97E-07	-8.19E-07
H	1.13E-06	2.86E-07	4.18E-07
H	9.65E-07	-5.08E-07	-1.26E-06
H	-1.26E-06	-1.61E-07	-1.62E-07
H	1.06E-07	1.32E-06	2.86E-06
H	-4.09E-07	1.12E-06	2.48E-06
H	-2.51E-06	2.47E-07	9.61E-07
H	-2.49E-06	5.19E-07	1.55E-06
H	-3.30E-06	2.03E-07	9.97E-07
H	-3.64E-06	2.41E-07	1.12E-06
H	-3.30E-06	-6.70E-08	3.99E-07
H	-1.38E-06	1.10E-06	2.62E-06
H	-1.05E-06	1.45E-06	3.33E-06
H	-8.67E-07	1.31E-06	3.00E-06

Tabla A. 2. 21. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(deeb)**.

No	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
3	7532	0.1315	HOMO(A)->LUMO(A) (97%)	deeb→deeb	7332
5	13031	0.1146	H-1(B)->LUMO(B) (96%)	NCS→Ru	15851
8	14609	0.0175	HOMO(A)->L+3(A) (81%)	deeb→tpm	
9	14733	0.0827	HOMO(A)->L+3(A) (11%), H-3(B)->LUMO(B) (86%)	deeb→Ru	
14	22043	0.0692	HOMO(A)->L+7(A) (88%)	deeb→deeb	25921
15	23174	0.0159	H-8(B)->LUMO(B) (23%), H-7(B)->LUMO(B) (13%), H-6(B)->LUMO(B) (58%)	deeb→Ru	
16	23268	0.0117	H-8(B)->LUMO(B) (18%), H-7(B)->LUMO(B) (41%), H-6(B)->LUMO(B) (37%)	deeb→Ru	
17	23450	0.031	H-8(B)->LUMO(B) (49%), H-7(B)->LUMO(B) (43%)	deeb→Ru	
18	24275	0.0422	HOMO(B)->L+1(B) (87%)	Ru+NCS→deeb	
19	24743	0.0151	H-12(B)->LUMO(B) (20%), H-11(B)->LUMO(B) (68%)	Ru→tpm	
21	25638	0.0399	HOMO(A)->L+8(A) (40%), H-13(B)->LUMO(B) (45%)	deeb→Ru	
22	25792	0.0203	H-15(B)->LUMO(B) (20%), H-14(B)->LUMO(B) (10%), H-1(B)->L+1(B) (23%)	Ru+NCS→Ru+deeb	
23	26032	0.0969	HOMO(A)->L+8(A) (45%), H-13(B)->LUMO(B) (39%)	deeb→deeb+Ru	
25	26861	0.0947	H-15(B)->LUMO(B) (20%), H-14(B)->LUMO(B) (26%), H-10(B)->LUMO(B) (10%), H-1(B)->L+1(B) (25%)	deeb→Ru	
33	28790	0.0122	H-2(B)->L+1(B) (71%)	deeb→Ru	
34	29084	0.0238	H-17(B)->LUMO(B) (13%), H-1(B)->L+1(B) (12%), HOMO(B)->L+2(B) (34%)	Ru+NCS→Ru+deeb	

Tabla A. 2. 22. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete de menor energía de **Ru(deeb)**.

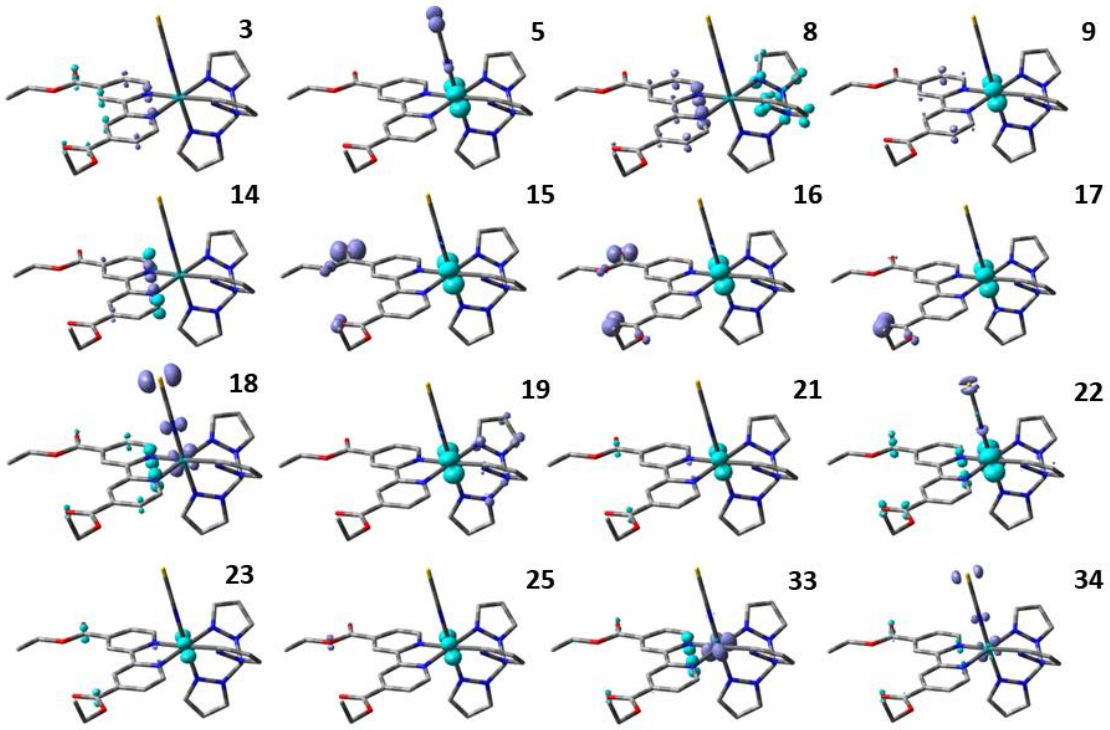


Figura A. 2. 18. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.22 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	8.20E-06	-3.28E-05	4.48E-06
S	-1.51E-07	-7.06E-07	4.32E-07
N	-6.68E-06	2.54E-05	-2.39E-05
N	4.50E-06	-2.20E-05	-2.58E-05
N	1.65E-05	4.09E-06	5.17E-06
N	-6.26E-06	2.56E-05	2.24E-05
N	-3.27E-05	4.22E-05	1.30E-06
N	-1.38E-05	-3.65E-05	2.63E-06
N	-2.31E-06	-3.47E-05	3.21E-05
N	1.30E-05	4.55E-06	-1.91E-05
N	3.55E-06	1.36E-05	-5.16E-07
C	-8.21E-06	1.74E-05	2.05E-07
C	-1.71E-05	5.66E-07	-1.33E-06
C	5.03E-06	-7.92E-06	-2.94E-06
C	-5.19E-06	-3.18E-06	-4.37E-06
C	1.51E-05	4.24E-05	-2.45E-05
C	-1.79E-06	-4.63E-06	-8.85E-06
C	1.06E-05	3.32E-05	1.98E-05
C	-7.25E-06	-3.34E-06	6.03E-06
C	2.37E-06	-1.62E-05	8.83E-06
C	6.14E-07	-1.55E-05	-9.96E-06
C	5.43E-07	-1.26E-06	1.36E-05
C	2.46E-07	-1.78E-06	-4.42E-06
C	-1.29E-05	-2.10E-06	6.49E-06
C	1.42E-05	-8.00E-09	-7.14E-07
C	-2.71E-06	-1.42E-06	-1.33E-05
C	-1.52E-05	-4.27E-06	7.87E-06
C	-7.28E-06	-1.76E-06	-1.17E-06
C	2.52E-05	-5.90E-08	-2.06E-06
C	-3.11E-07	-6.75E-06	6.43E-06
C	-1.11E-06	-1.58E-07	-3.69E-07
C	9.88E-06	-4.78E-07	2.40E-06
C	1.59E-07	-4.15E-07	1.72E-05
C	-5.24E-07	-4.74E-07	-1.82E-05
H	-2.57E-06	2.00E-08	9.60E-08
H	3.02E-06	-1.01E-06	1.64E-07
H	4.95E-07	-6.29E-07	5.64E-07
H	-4.00E-06	-6.93E-06	3.52E-06
H	9.37E-07	1.15E-06	1.83E-07
H	-9.58E-07	-1.94E-06	2.42E-06
H	-9.19E-07	-8.64E-07	-1.93E-06
H	8.08E-07	-1.55E-07	2.03E-06
H	7.79E-06	3.85E-06	1.98E-07
H	6.40E-08	-2.98E-07	-2.83E-07
H	8.85E-06	3.78E-06	-1.05E-06
H	2.01E-06	-5.29E-07	-1.63E-06
H	2.38E-06	1.88E-06	5.05E-07
H	-2.85E-06	-3.64E-06	-1.20E-06
H	1.54E-06	6.00E-09	1.93E-06
H	6.44E-07	-1.08E-06	-1.74E-06
H	-2.69E-06	-1.96E-06	1.61E-06
H	-2.63E-06	-2.18E-06	-1.19E-06

Tabla A. 2. 23. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(fen)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
2	4615	0.0147	HOMO(A)->LUMO(A) (91%)	fen→fen	17275
9	12666	0.0683	H-2(B)->LUMO(B) (95%)	fen+NCS→Ru	
10	14504	0.0535	HOMO(A)->L+6(A) (66%), H-3(B)->LUMO(B) (28%)	fen→fen+Ru	
12	15362	0.103	HOMO(A)->L+6(A) (31%), H-3(B)->LUMO(B) (66%)	fen→Ru	
14	19523	0.0864	HOMO(A)->L+7(A) (92%)	fen→fen	
17	24251	0.0412	H-7(B)->LUMO(B) (93%)	fen+tpm→Ru	26570
18	25484	0.0155	H-8(B)->LUMO(B) (87%)	fen→Ru	
19	25498	0.0186	H-9(B)->LUMO(B) (92%)	tpm→Ru	
23	26686	0.0224	H-11(B)->LUMO(B) (22%), HOMO(B)->L+1(B) (21%), HOMO(B)->L+6(B) (21%)	Ru+NCS→Ru+tpm	
24	27374	0.0129	HOMO(A)->L+9(A) (49%), HOMO(B)->L+1(B) (20%)	Ru+fen→Ru+tpm	
26	27519	0.0184	HOMO(A)->L+9(A) (41%), HOMO(B)->L+1(B) (23%)	Ru+NCS→Ru+tpm	

Tabla A. 2. 24. Selección ($f > 0.01$) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete optimizado de **Ru(fen)**.

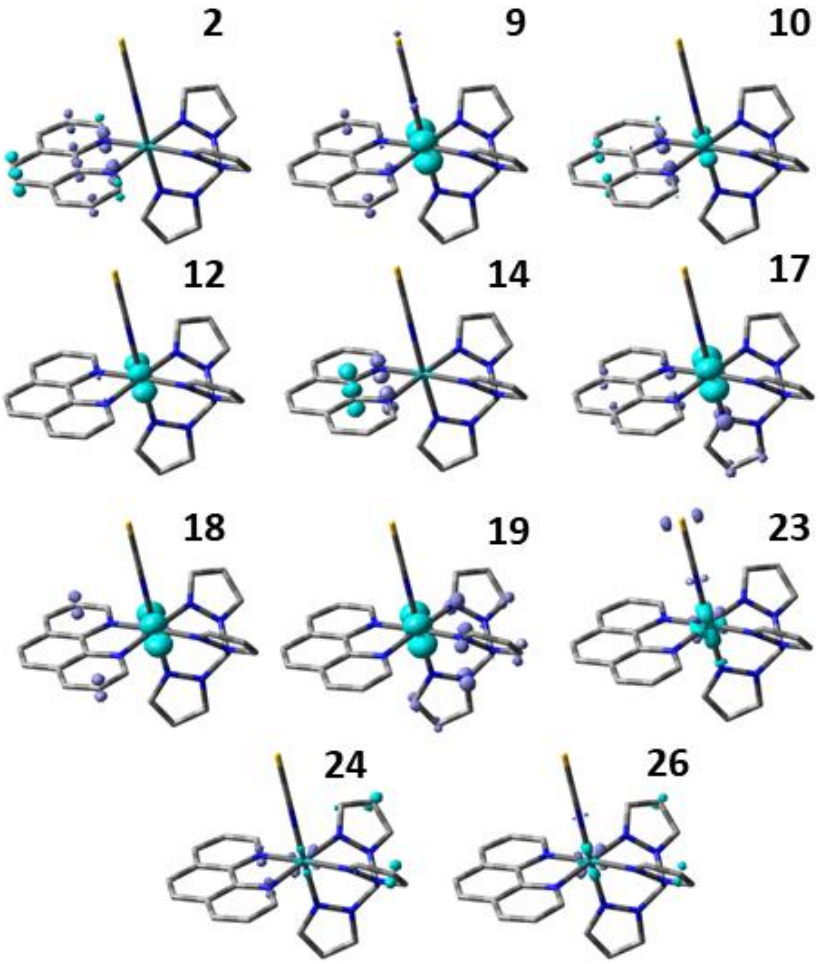


Figura A. 2. 19. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.24 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	4.65E-06	-1.00E-06	-7.71E-06
S	9.69E-07	-7.96E-07	2.67E-06
N	-1.57E-06	3.59E-06	1.73E-06
N	7.41E-06	6.20E-06	-3.36E-06
N	6.92E-06	-6.34E-06	-8.76E-07
N	-2.55E-06	-4.33E-07	-2.30E-06
N	-1.35E-05	-4.58E-06	1.04E-05
N	1.19E-05	2.99E-06	-5.37E-06
N	7.52E-06	-3.37E-06	-3.93E-06
N	6.09E-06	7.74E-06	-3.99E-07
N	1.81E-06	-6.70E-08	8.00E-06
C	-7.51E-06	-1.76E-06	-3.80E-06
C	-2.33E-06	1.87E-06	4.62E-06
C	6.55E-07	-1.84E-06	9.85E-06
C	-2.02E-06	-4.79E-06	-7.62E-07
C	-4.18E-06	-1.70E-06	-1.45E-06
C	-5.22E-06	-1.54E-06	-3.26E-06
C	-1.10E-06	-5.59E-06	8.02E-06
C	-2.38E-06	4.82E-06	-1.03E-06
C	2.84E-06	3.72E-06	6.59E-06
C	-2.40E-06	3.91E-06	-1.59E-06
C	-5.09E-06	-8.33E-06	-2.84E-06
C	3.82E-06	2.48E-06	7.76E-07
C	-3.76E-06	-3.81E-06	7.66E-07
C	-2.09E-06	1.41E-06	6.13E-07
C	-5.01E-06	8.53E-06	-1.35E-06
C	-3.60E-06	2.07E-06	-1.07E-06
C	-3.69E-07	3.66E-06	-1.50E-06
C	3.68E-06	2.94E-06	-8.42E-06
C	-3.92E-07	-5.47E-06	6.93E-06
C	-1.11E-06	-4.57E-06	-3.48E-07
C	4.29E-06	-2.02E-06	-1.90E-08
C	5.84E-07	1.09E-06	-1.10E-06
C	5.70E-07	-1.59E-06	-2.18E-06
H	6.21E-07	7.10E-08	9.07E-07
H	1.07E-06	8.25E-07	6.11E-07
H	-2.47E-07	-4.93E-07	2.75E-07
H	-9.98E-07	-1.12E-06	-7.74E-07
H	-1.82E-07	3.40E-07	1.78E-06
H	-3.30E-08	3.10E-07	1.03E-06
H	-7.42E-07	2.30E-08	1.51E-06
H	1.12E-06	2.93E-06	-1.60E-06
H	-1.82E-06	-4.76E-07	-4.40E-08
H	1.24E-06	-4.28E-07	8.17E-07
H	8.89E-07	1.32E-06	6.90E-07
H	1.09E-06	-3.09E-06	-1.55E-06
H	1.64E-06	6.11E-07	-3.15E-07
H	3.27E-07	7.18E-07	5.23E-07
H	-9.84E-07	-5.70E-08	8.40E-07
H	-1.58E-06	4.68E-07	-2.16E-06
H	-7.80E-08	4.26E-07	-1.08E-06
H	-2.38E-07	-7.10E-07	-8.30E-08
H	5.45E-07	1.00E-07	-6.50E-08
H	3.79E-07	2.99E-07	-2.60E-06
H	-5.60E-08	-2.48E-07	-2.38E-06
H	5.61E-07	7.54E-07	-2.66E-06

Tabla A. 2. 25. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(dmb)**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
5	11097	0.0268	HOMO(A)->L+1(A) (43%), H-1(B)->LUMO(B) (51%)	dmb→Ru+tpm	
6	12059	0.0168	HOMO(A)->L+3(A) (75%), HOMO(A)->L+5(A) (12%), H-1(B)->LUMO(B) (10%)	dmb→dmb+Ru	10989
7	12481	0.0167	HOMO(A)->L+2(A) (44%), HOMO(A)->L+4(A) (41%)	dmb→Ru+tpm	
10	14269	0.0148	HOMO(A)->L+6(A) (70%), H-4(B)->LUMO(B) (10%)	dmb→dmb+Ru	16393
11	14712	0.1504	H-2(B)->LUMO(B) (94%)	NCS→Ru	
13	20732	0.048	H-5(B)->LUMO(B) (98%)	dmb→Ru	
14	21504	0.0456	HOMO(A)->L+7(A) (54%), H-7(B)->LUMO(B) (34%)	dmb→Ru	19455
16	23305	0.0717	HOMO(A)->L+7(A) (17%), H-8(B)->LUMO(B) (50%), H-7(B)->LUMO(B) (10%)	Ru→Ru	
17	24731	0.0248	HOMO(A)->L+7(A) (13%), H-8(B)->LUMO(B) (36%), H-7(B)->LUMO(B) (45%)	Ru→Ru	
18	25817	0.0162	H-10(B)->LUMO(B) (66%), H-9(B)->LUMO(B) (30%)	tpm→Ru	
19	26173	0.0191	H-10(B)->LUMO(B) (26%), H-9(B)->LUMO(B) (64%)	tpm→Ru	
21	26816	0.0101	H-1(A)->L+5(A) (10%), HOMO(B)->L+1(B) (16%), HOMO(B)->L+6(B) (33%)	Ru+NCS→Ru+tpm	26738
24	27925	0.0393	HOMO(A)->L+10(A) (79%)	dmb→NCS	
25	28158	0.1531	HOMO(A)->L+10(A) (79%) HOMO(A)->L+10(A) (13%), H-1(B)->L+1(B) (27%)	Ru→Ru	
26	28205	0.0455	HOMO(B)->L+1(B) (73%)	Ru+NCS→dmb	
28	28379	0.178	H-1(B)->L+1(B) (31%)	Ru→Ru+dmb	

Tabla A. 2. 26. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete optimizado de **Ru(dmb)**.

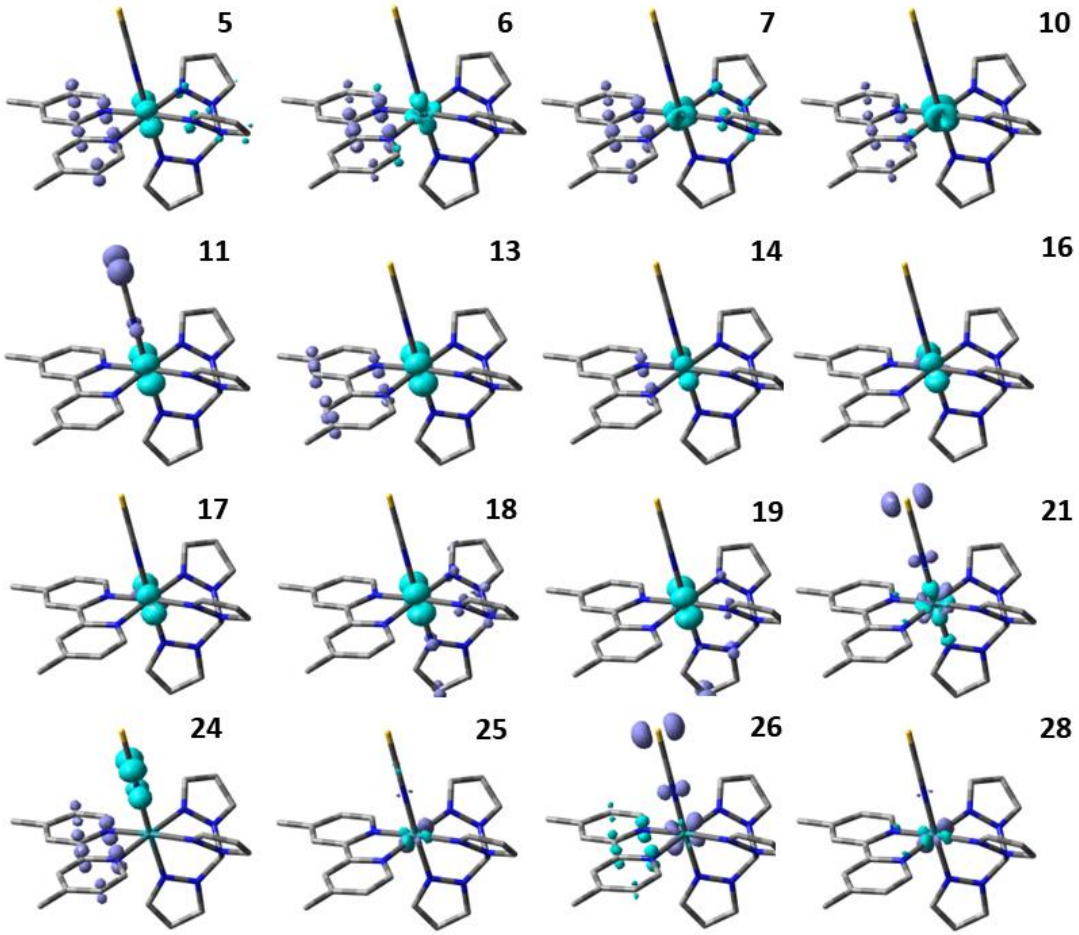


Figura A. 2. 20. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.26 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	5.54E-01	-9.80E-05	-1.84E-01
S	-3.38E-01	1.03E-04	-4.97E+00
O	-4.46E+00	-3.66E+00	4.88E-01
O	-4.46E+00	3.66E+00	4.88E-01
N	2.16E+00	1.40E+00	-3.98E-01
N	3.31E+00	-1.20E+00	3.51E-01
N	-9.92E-01	1.32E+00	1.24E-01
N	2.16E+00	-1.40E+00	-3.98E-01
N	1.03E+00	-4.12E-04	1.84E+00
N	2.37E+00	-3.87E-04	2.21E+00
N	3.31E+00	1.20E+00	3.51E-01
N	-9.92E-01	-1.32E+00	1.24E-01
N	1.83E-01	2.20E-05	-2.15E+00
C	-3.78E-02	4.80E-05	-3.32E+00
C	3.41E+00	-1.72E-04	1.19E+00
C	2.48E+00	-6.19E-04	3.58E+00
C	-2.27E+00	-7.10E-01	2.15E-01
C	4.26E+00	2.15E+00	6.26E-02
C	2.40E+00	2.50E+00	-1.15E+00
C	4.26E+00	-2.15E+00	6.18E-02
C	-2.27E+00	7.10E-01	2.15E-01
C	3.70E+00	3.00E+00	-8.92E-01
C	3.70E+00	-3.00E+00	-8.93E-01
C	-3.43E+00	1.54E+00	3.24E-01
C	-1.99E+00	-3.52E+00	3.31E-01
C	-8.91E-01	-2.67E+00	2.00E-01
C	1.18E+00	-7.83E-04	4.10E+00
C	-3.43E+00	-1.54E+00	3.24E-01
C	-8.90E-01	2.67E+00	2.00E-01
C	-3.29E+00	2.92E+00	3.80E-01
C	3.14E-01	-6.49E-04	2.99E+00
C	2.40E+00	-2.50E+00	-1.15E+00
C	-3.29E+00	-2.92E+00	3.80E-01
C	-1.99E+00	3.52E+00	3.32E-01
C	-4.39E+00	-5.13E+00	5.52E-01
C	-4.39E+00	5.13E+00	5.52E-01
H	4.38E+00	-1.80E-04	1.69E+00
H	3.44E+00	-6.11E-04	4.07E+00
H	5.22E+00	2.16E+00	5.41E-01
H	1.65E+00	2.87E+00	-1.84E+00
H	5.23E+00	-2.16E+00	5.40E-01
H	4.17E+00	3.86E+00	-1.34E+00
H	4.17E+00	-3.86E+00	-1.34E+00
H	-4.42E+00	1.10E+00	3.74E-01
H	-1.83E+00	-4.59E+00	3.89E-01
H	1.09E-01	-3.09E+00	1.59E-01
H	9.09E-01	-9.72E-04	5.15E+00
H	-4.42E+00	-1.10E+00	3.74E-01
H	1.10E-01	3.09E+00	1.60E-01
H	-7.65E-01	-7.07E-04	2.96E+00
H	1.65E+00	-2.87E+00	-1.84E+00
H	-1.83E+00	4.59E+00	3.90E-01
H	-5.42E+00	-5.46E+00	6.27E-01
H	-3.93E+00	-5.53E+00	-3.56E-01
H	-3.83E+00	-5.45E+00	1.44E+00
H	-3.93E+00	5.53E+00	-3.57E-01
H	-5.42E+00	5.46E+00	6.26E-01
H	-3.83E+00	5.45E+00	1.44E+00

Tabla A. 2. 27. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(dMeOb)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
6	11758	0.0351	H-1(B)->LUMO(B) (92%)	dMeOb→Ru	16273
11	13828	0.0978	H-2(B)->LUMO(B) (93%)	dMeOb→Ru	
13	16721	0.1026	H-5(B)->LUMO(B) (96%)	dMeOb→Ru	
16	22888	0.1921	HOMO(A)->L+7(A) (74%), H-8(B)->LUMO(B) (14%)	dMeOb→Ru	21619
17	25420	0.029	HOMO(A)->L+7(A) (11%), H-8(B)->LUMO(B) (84%)	dMeOb→Ru	27028
18	25725	0.0177	H-10(B)->LUMO(B) (96%)	tpm→Ru	
19	26003	0.0249	H-9(B)->LUMO(B) (93%)	tpm→Ru	
27	28156	0.0696	HOMO(B)->L+1(B) (76%)	Ru+NCS→dMeOb	
30	29003	0.3051	H-1(B)->L+1(B) (57%)	NCS→dMeOb	

Tabla A. 2. 28. Selección ($f > 0.01$) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete optimizado de **Ru(dMeOb)**.

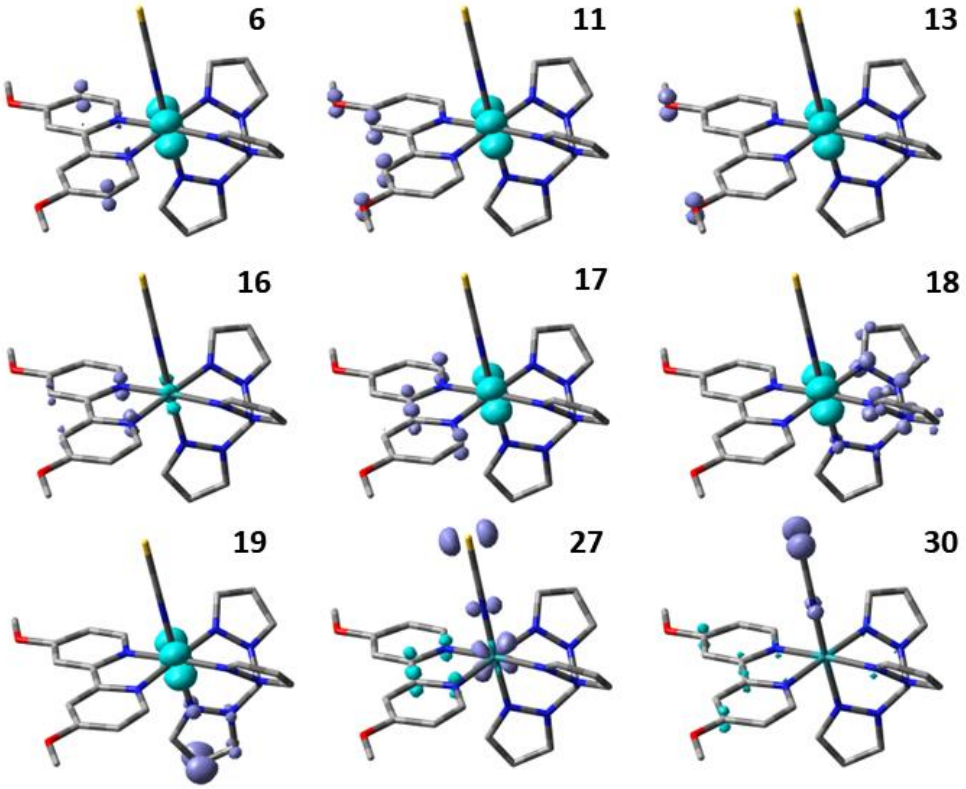


Figura A. 2. 21. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.2.28 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo – análisis global con modelos puramente secuenciales

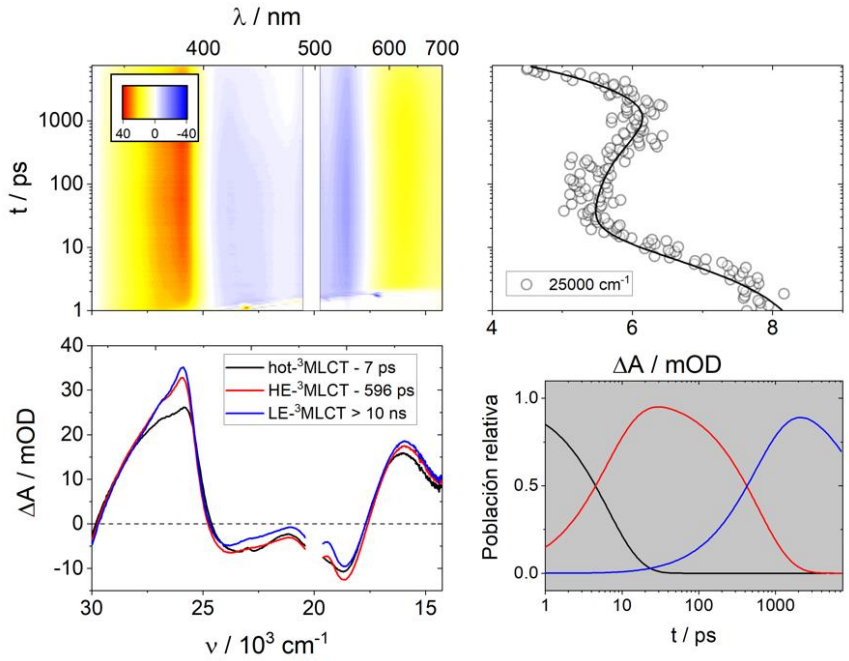


Figura A. 2. 22. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(deeb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 25000 cm^{-1} (400 nm) y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

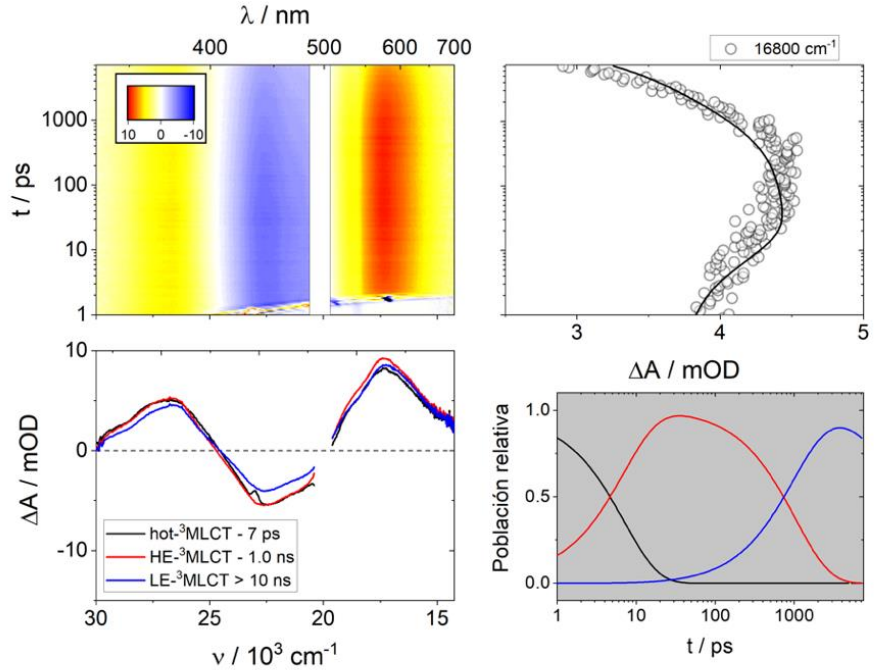


Figura A. 2. 23. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(fen)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16800 cm^{-1} (597 nm) y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros

diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

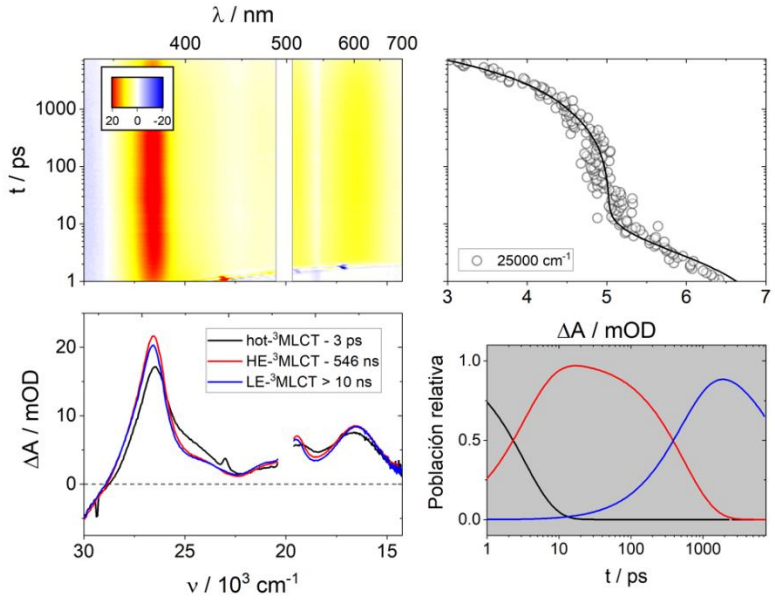


Figura A. 2. 24. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(dmb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 25000 cm^{-1} (400 nm) y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

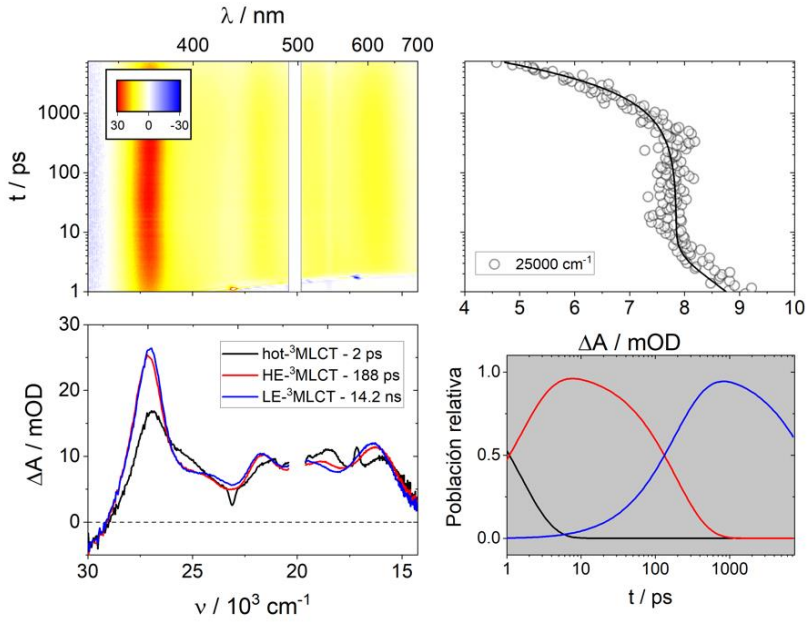


Figura A. 2. 25. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(dMeOb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 2500 cm^{-1} (400 nm) y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda:

Espectros diferenciales asociado a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

	hot-^{3}MLCT		HE-^{3}MLCT	
	k_{12}	k_{13}	k_{20}	k_{23}
Ru(deeb)	0.2	0.8	0.5	0.5
Ru(bpy)	0.5	0.5	0.5	0.5
Ru(fen)*	0.5	0.5	1	0
Ru(dmb)	0.5	0.5	0.9	0.1
Ru(dMeOb)	0.2	0.8	0.5	0.5

Tabla A. 2. 29. Parámetros de ramificación utilizados para el análisis target de los experimentos fsTAS según el modelo de la Figura 1.16 (**Ru(deeb)** y **Ru(dMeOb)**) o el modelo de la Figura 2.23 (**Ru(fen)** y **Ru(dmb)**).

Espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo – análisis a otras longitudes de onda

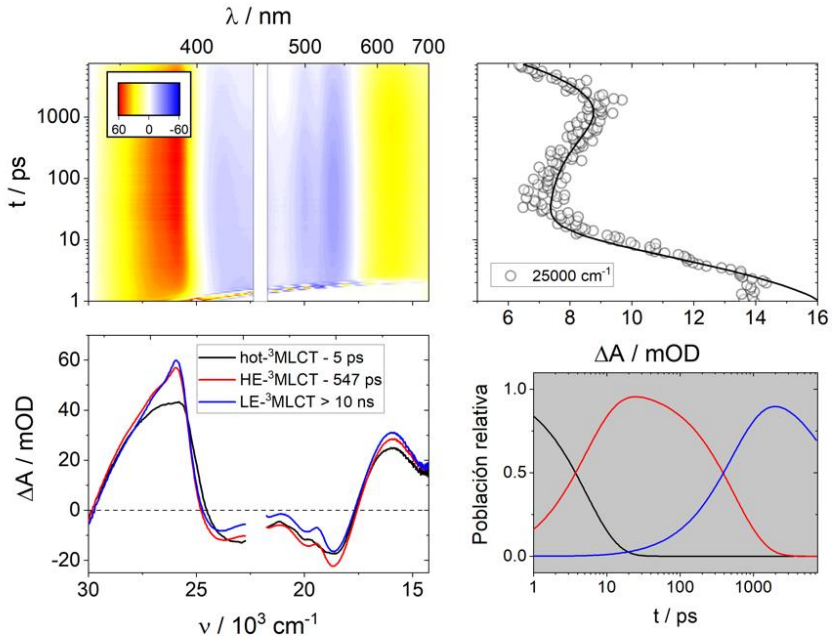


Figura A. 2. 26. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 22200 cm^{-1} (450 nm) sobre **Ru(deeb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 25000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

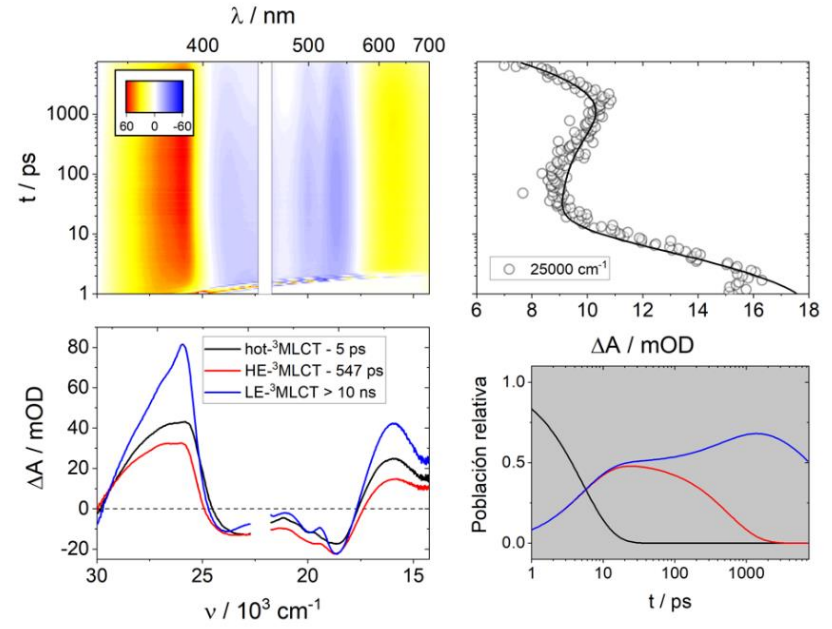


Figura A. 2. 27. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 22200 cm^{-1} (450 nm) sobre **Ru(deeb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 25000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

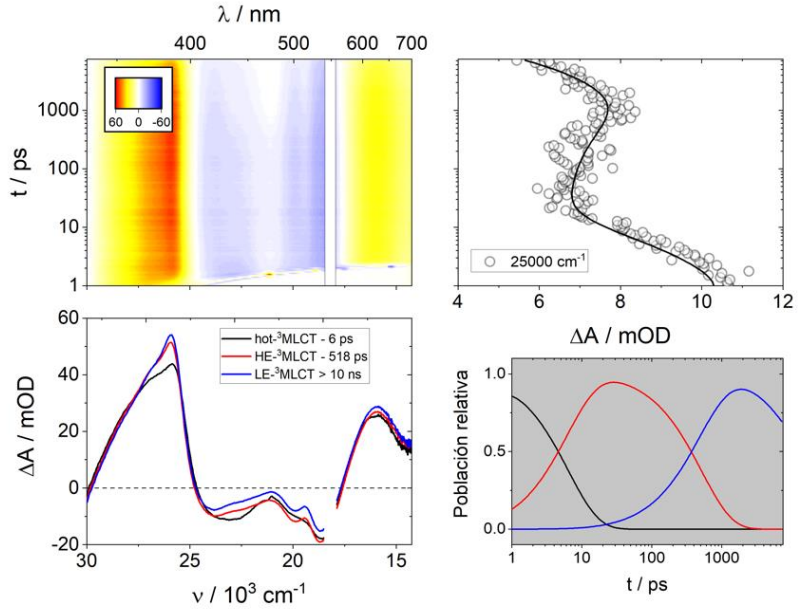


Figura A. 2. 28. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 18200 cm^{-1} (550 nm) sobre **Ru(deeb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 25000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

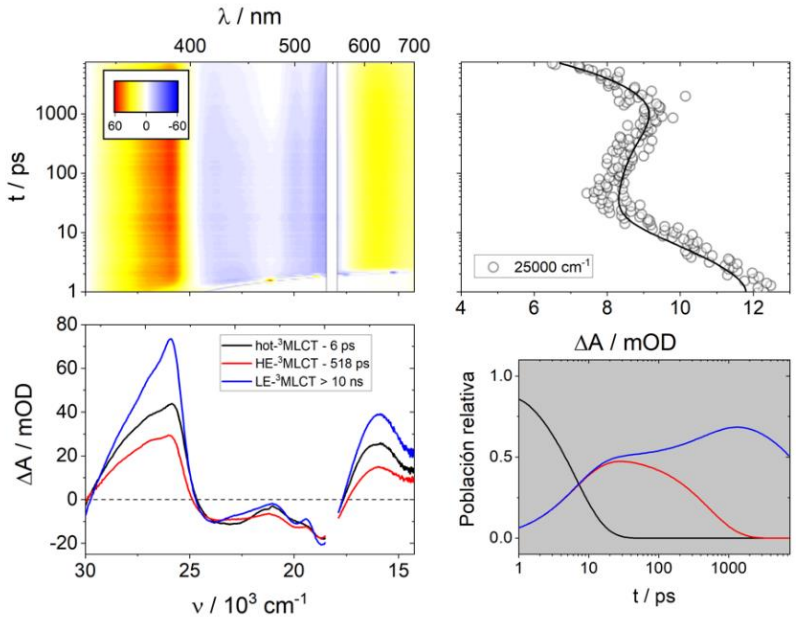


Figura A. 2. 29. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 18200 cm^{-1} (550 nm) sobre **Ru(deeb)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Espectroscopía de absorción de transiente de nanosegundo dependientes de la temperatura

T/K	k_{obs} / s^{-1}
	Proceso intermedio
166	$(0.320 \pm 0.010)\ 10^{9}$ *
193	$(0.398 \pm 0.011)\ 10^{9}$ *
210	$(0.241 \pm 0.009)\ 10^{9}$ *
222	$(1.58 \pm 0.03)\ 10^{9}$
239	$(2.55 \pm 0.05)\ 10^{9}$
251	$(3.50 \pm 0.07)\ 10^{9}$
261	$(4.38 \pm 0.08)\ 10^{9}$
268	$(4.74 \pm 0.09)\ 10^{9}$
274	$(5.35 \pm 0.10)\ 10^{9}$
279	$(6.00 \pm 0.04)\ 10^{9}$
283	$(6.09 \pm 0.01)\ 10^{9}$
287	$(6.84 \pm 0.04)\ 10^{9}$
293	$(9.09 \pm 0.0)\ 10^{9}$
297	$(12.17 \pm 0.0)\ 10^{9}$
301	$(12.48 \pm 0.0)\ 10^{9}$
305	$(12.65 \pm 0.0)\ 10^{9}$

Tabla A. 2. 30. Constantes de velocidad observada extraídas de análisis global de experimentos de **Ru(fen)** de nsTAS (marcadas con *) y fsTAS en PN/BN a diferentes temperaturas.

Capítulo 3: Modulación fina de la barrera para la reconfiguración de hueco en cromóforos $[Ru(tpm)(bpy)(R\text{-}py)]^{2+}$

3.1. Introducción

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de los compuestos de la familia $[Ru(tpm)(bpy)(R\text{-}py)]^{2+}$ donde R-py es una piridina modificada, como ppy (4-fenilpiridina, **Ru(ppy)**), py (piridina, **Ru(py)**), tbupy (4-tertbutilpiridina, **Ru(tbupy)**), MeOpy (4-metoxipiridina, **Ru(MeOpy)**) o DMAP (4-dimetilaminopiridina, **Ru(DMAP)**) (Figura 3.1). Estos compuestos se compararán con el compuesto estudiado en el Capítulo 1, **Ru(bpy)**, que en este Capítulo llamaremos **Ru(NCS)**.

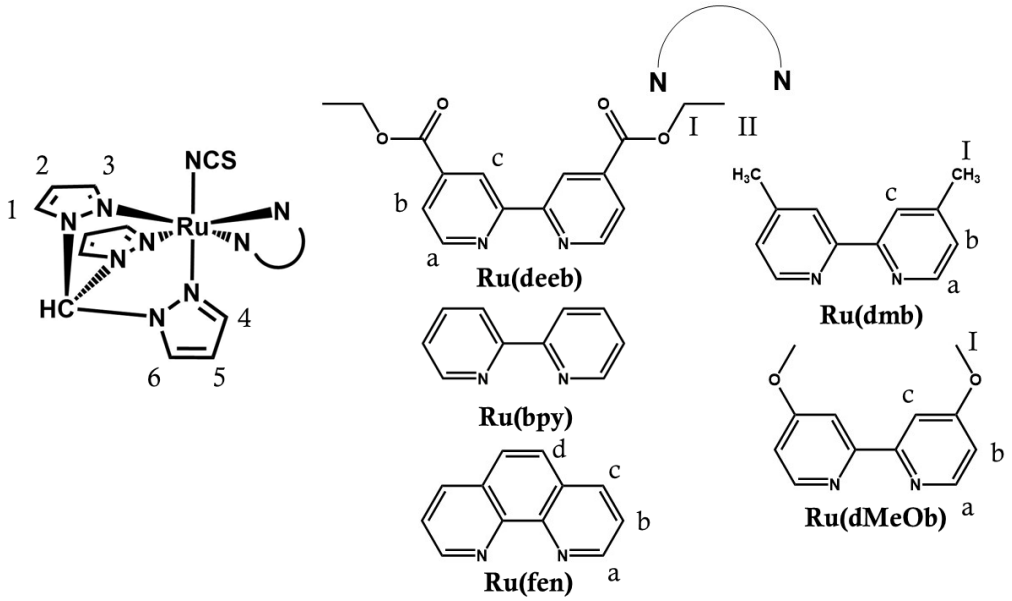


Figura 3. 1. Estructuras de los compuestos, con los H etiquetados para la asignación en RMN-^{1}H. En este capítulo, el compuesto con NCS^- como ligando monodentado, anteriormente llamado **Ru(bpy)**, pasa a denominarse **Ru(NCS)**.

En el Capítulo 1 se describió la conversión interna por reconfiguración del hueco excitado desde un orbital d_{x2-y2} al d_{xz}, proceso que está acoplado a la distorsión asimétrica de la bpy y la elongación del enlace Ru-N(CS). Estos resultados sugirieron que las interacciones electrónicas donor-aceptor entre el ion Ru y el ligando NCS^- podrían influenciar la coordenada de reacción de la reconfiguración del hueco. Es por ello que se decidió explorar la influencia de las interacciones electrónicas donor-aceptor reemplazando al NCS^- por piridinas modificadas R-py con sustituyentes con distintas capacidades donoras-aceptoras de electrones. Los ligandos restantes se conservaron, garantizando que el electrón excitado se encuentra en la bpy durante toda la cascada de decaimiento.

3.2. Sección experimental

3.2.1. Síntesis

El ligando tpm[193], los precursores [Ru(tpm)Cl_3] y [Ru(tpm)(bpy)(Cl)]Cl/PF_6 y [Ru(tpm)(bpy)(H_2O)]ClO_4/PF_6 se sintetizaron según procedimientos publicados.[196]

[Ru(tpm)(bpy)(ppy)](PF_6)$_2$ (**Ru(ppy)**). Se disolvieron 100 mg de [Ru(tpm)(bpy)(H_2O)](ClO_4)$_2$ y 45 mg de ppy (2 eq) en 40 ml de etanol absoluto. La solución resultante se reflujó 6 horas. Se agregaron10 ml de KPF_6 (sat.). Se redujo el volumen en un rotavap hasta aparición de un sólido naranja. Se filtró, lavó con agua y se recristalizó dos veces en acetona/éter y en acetonitrilo/agua. Rendimiento: 58%. Calculado $C_{31}H_{27}F_{12}N_9P_2Ru$: C, 40.6; H, 3.0; N, 13.8. Encontrado: C, 40.4; H, 3.1; N, 13.4. ^{1}H NMR (500 MHz, Acetone-d_6) δ 9.97 (s, 1H), 9.06 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 9.00 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 8.85 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H), 8.63 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 8.45 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.39 – 8.35 (t, 2H), 7.77 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.75 – 7.70 (m, 4H), 7.60 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.51 – 7.49 (m, 4H), 6.97 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.94 (t, *J* = 2.5 Hz, 2H), 6.45 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H).

[Ru(tpm)(bpy)(py)](PF_6)$_2$ (**Ru(py)**). Se sintetizó acorde a procedimiento publicados.[159]

[Ru(tpm)(bpy)(tbupy)](PF_6)$_2$ (**Ru(tbupy)**). Se disolvieron 100 mg de [Ru(tpm)(bpy)(H_2O)](ClO_4)$_2$ y 0.5 ml de tbupy (0.923 g/ml,~20 eq) en 40 ml de etanol absoluto. La solución resultante se reflujó 6 horas. Se agregaron 10 ml de KPF_6 (sat.). Se redujo el volumen en rotavap hasta aparición de un sólido naranja. Se filtró, se lavó con agua y se recristalizó dos veces en acetonitrilo/agua. Rendimiento: 50%. Calculado $C_{29}H_{31}F_{12}N_9P_2Ru$: C, 38.8; H, 3.5; N, 14.1. Encontrado: C, 38.6; H, 3.5; N, 13.7. ^{1}H NMR (500 MHz, Acetone-d_6) δ 9.91 (s, 1H), 9.04 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.95 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 8.82 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H), 8.60 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 8.37 – 8.32 (m, 2H), 8.30 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.69 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.62 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.92 (t, *J* = 2.5 Hz, 2H), 6.43 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.21 (s, 9H)

[Ru(tpm)(bpy)(MeOpy)](PF_6)$_2$ (**Ru(MeOpy)**). Se disolvieron 100 mg de [Ru(tpm)(bpy)(H_2O)](ClO_4)$_2$ y 0.6 ml de MeOpy (1.075 g/ml,~28 eq) en 30 ml de metanol. La solución resultante se reflujó 16 horas. Se agregaron 10 ml de KPF_6 (sat.). Se redujo el volumen en rotavap hasta aparición de un sólido naranja. Se filtró, se lavó con agua y se recristalizó dos veces en acetonitrilo/agua. Rendimiento: 41%. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 9.50 (s, 1H), 8.55 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.28 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 8.19 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 7.84 – 7.79 (m, 6H), 7.17 (ddd, *J* = 7.3, 5.7, 1.3 Hz, 2H), 6.71 – 6.68 (m, 2H), 6.46 – 6.42 (m, 4H), 6.31 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 5.93 (t, 1H), 3.31 (s, 3H).

[Ru(tpm)(bpy)(DMAP)]$(PF_6)_2$ (**Ru(DMAP)**). Se disolvieron 50 mg de [Ru(tpm)(bpy)(H_2O)]$(PF_6)_2$ y 100 mg de DMAP (~10 eq) en 20 ml de etanol/agua 1:1. La solución resultante se reflujó 6 horas. Se agregaron 10 ml de KPF_6 (ss). El volumen se redujo en rotavap hasta aparición de sólido naranja. Se filtró, se lavó con agua y se recristalizó en acetonitrilo/agua. Rendimiento: 80%. Calculado $C_{27}H_{28}F_{12}N_{10}P_2Ru$: C, 36.7; H, 3.2; N, 15.9. Encontrado: C, 36.9; H, 3.4; N, 15.7. ^{1}H NMR (500 MHz, Acetone-d_6) δ 9.91 (s, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.98 (d, *J* = 5.2 Hz, 3H), 8.81 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 8.59 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 8.34 – 8.28 (m, 4H), 7.69 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 6.93 – 6.88 (m, 3H), 6.47 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 6.41 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 2.98 (s, 6H)

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Estrategia sintética

[Ru(tpm)(bpy)(H_2O)]ClO_4/PF_6 → [Ru(tpm)(bpy)(R-py)]PF_6

Condiciones: exceso de R-py, etOH abs/ etanol-H_2O 1:1, reflujo, KPF_6

Se reemplazó el H_2O por R-py siguiendo las reacciones por espectroscopía UV-VIS hasta que no hubiera más cambios espectrales. El R-py fue agregado en exceso para aumentar la velocidad de reacción.

Los rendimientos de reacción fueron aceptables, es posible que esto se deba a la manipulación en los pasos de purificación.

3.3.2. Caracterización estructural: Espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal

Se evaluó la pureza de los compuestos preparados, analizando los espectros de RMN-^{1}H de **Ru(ppy)**, **Ru(tbupy)**, y **Ru(DMAP)** en acetona deuterada y el de **Ru(MeOpy)** en DMSO deuterado (Figura 3.2). Las asignaciones (Tabla A.3.1) se realizaron por comparación con compuestos análogos previamente estudiados[90,100] considerando las etiquetas de la Figura 3.1. Los compuestos, al igual que para los compuestos del Capítulo 3, pertenecen al grupo puntual de simetría Cs, con un plano de reflexión que divide a la bpy en dos partes iguales y que contiene a la R-py y un pirazol del tpm. Es por ello que tanto la bpy como el tpm presentan el mismo patrón de señales que en **Ru(NCS)**. Se esperan cuatro señales aromáticas que integran para dos cada una para la bpy, y dos tipos de señales aromáticas para el tpm (además del protón ácido): tres señales que integran para un protón cada una (del anillo contenido en el plano) y tres señales que integran para dos (de los dos anillos restantes).

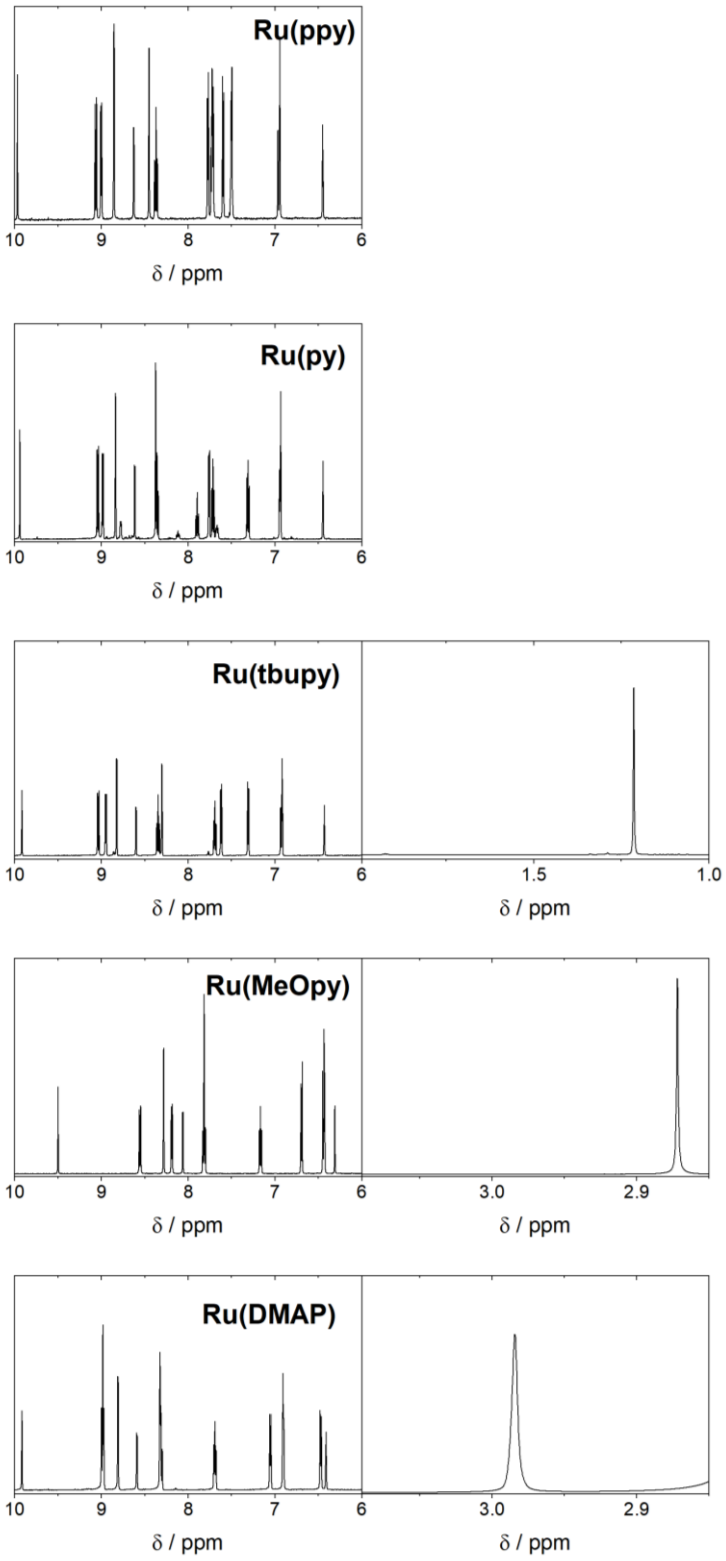


Figura 3. 2. Izquierda, de arriba hacia abajo: Espectros de RMN de los compuestos **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(DMAP)** en acetona-d^6 y de **Ru(MeOpy)** en DMSO-d^6. Derecha: Detalle de la región alifática.

Se obtuvieron monocristales de todos los compuestos mediante recristalizaciones sucesivas por evaporación de mezclas acetonitrilo/agua. Las estructuras cristalinas de los compuestos, que fueron medidas y refinadas por el Dr. Frank Heinemann en la Friedrich-

Alexander Universität en Erlangen, Alemania, se pueden apreciar en la Figura 3.3. **Ru(tbupy)** presenta dos estructuras cristalinas que difieren únicamente en la orientación del tBu, esperable dada la movilidad de dicho sustituyente, se muestra únicamente una de las dos estructuras. Algunos parámetros estructurales relevantes se revelan en las Tablas A.3.2 y A.3.3. **Ru(ppy)** y **Ru(MeOpy)** fueron medidas por la Lic. Rosario Borda del grupo de la Dra. Florencia Di Salvo en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brasil.

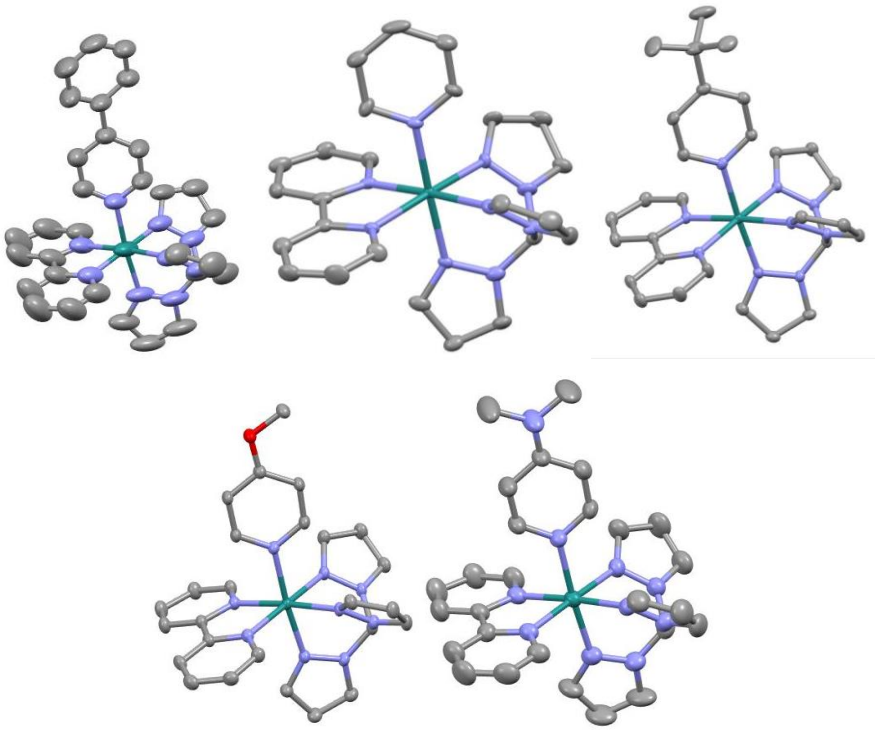


Figura 3. 3. Estructuras cristalinas de los compuestos **Ru(ppy)** (arriba, izquierda), **Ru(py)** (arriba, centro), **Ru(tbupy)** (arriba, derecha), **Ru(MeOpy)** (abajo, izquierda) y **Ru(DMAP)** (abajo, derecha). Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Los elipsoides representan un 50 % de probabilidad de desplazamiento. Los átomos de hidrógeno, contraiones y moléculas de solvente fueron omitidos para ganar claridad.

La esfera de coordinación alrededor del centro metálico es similar en todos los compuestos de esta familia y respecto de otras polipiridinas de Ru(II)[90,100–102,177,197], con poca influencia de la piridina modificada. Los enlaces Ru-N varían entre 2.086 Å para **Ru(tbupy)** y 2.103 Å para **Ru(MeOpy)**, ligeramente mayores que el valor de **Ru(NCS)**. Esto se debe al peor carácter donor de las piridinas sustituidas respecto del NCS^-, lo que sugiere enlaces más débiles en el contexto de la Teoría de Campo Cristalino. Los valores para los ángulos N_B-Ru-N_B se encuentran siempre debajo de los 80°, bastante alejados de los 90° esperados para una geometría octaédrica causado por la rigidez estructural de las bipiridinas. Esto ocurre en menor medida en los ángulos N_{tpm}-Ru-N_{tpm} dada la mayor flexibilidad de la tpm.

Por un lado, en todos los compuestos se dan interacciones de Van der Waals entre moléculas de complejo y el contraion. **Ru(tbupy)** muestra además interacciones de dipolo

transitorio con las moléculas de acetonitrilo presentes. Por otro lado, **Ru(ppy)** y **Ru(py)** se empaqueta de manera tal que las bipiridinas queden alineadas con una distancia de alrededor de 3.5 y 3.9 Å entre sí, respectivamente (Figuras A.3.1-A.3.5). **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy)**, a pesar de presentar a las bipiridinas correctamente alineadas, exhibe una distancia interplano de 4.3 y 7.8 Å respectivamente, por lo que se descarta la posibilidad de "π-stacking". **Ru(DMAP)**, en cambio, no muestra anillos aromáticos con la orientación adecuada para dicha interacción intermolecular.

3.3.3. Electroquímica

Los procesos redox se estudiaron mediante voltametría cíclica y de onda cuadrada. Las mediciones se realizaron en acetonitrilo, con ferroceno como referencia. Las voltametrías se aprecian en la Figura 3.4 mientras que los valores electroquímicos relevantes se observan en la Tabla 3.1.

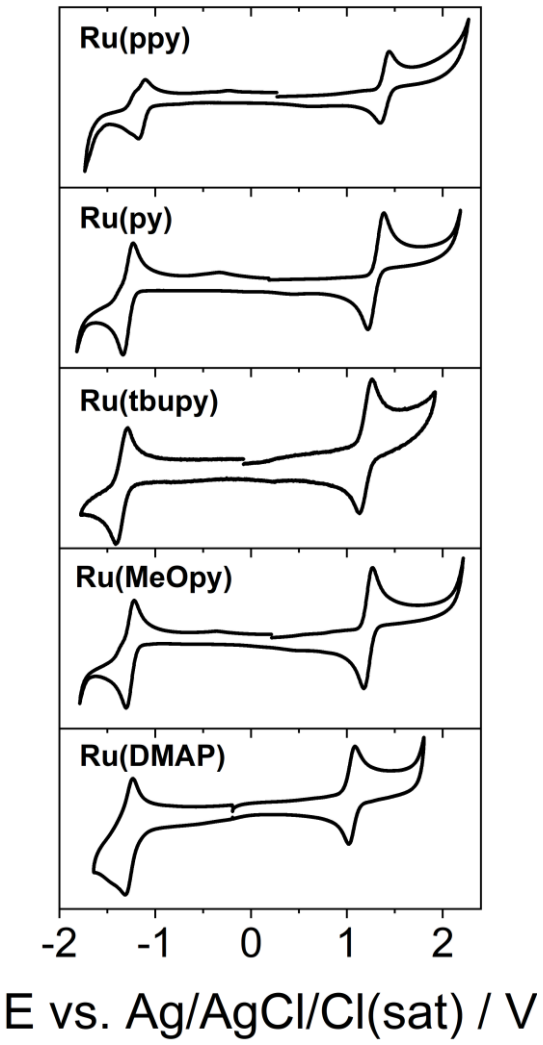


Figura 3. 4. Voltamperogramas de **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** en acetonitrilo 0.1 M en $TBAPF_6$.

	$E_{1/2}$ / V	
	bpy/ $bpy^{\bullet-}$	Ru^{III}/Ru^{II}
Ru(ppy)	-1.13	1.40
Ru(py)	-1.29	1.30
Ru(tbupy)	-1.29	1.26
Ru(MeOpy)	-1.15	1.34
Ru(DMAP)	-1.27	1.05

Tabla 3. 1. Potenciales de reducción en acetonitrilo 0.1 M en $TBAPF_6$.

Todos los potenciales son similares a los reportados para compuestos relacionados.[90,102,151–153] Todos los compuestos muestran una señal cuasirreversible asociada a la reducción de la bipiridina que varía poco, entre los -1.29 V para **Ru(py)** y **Ru(tbupy)** y -1.15 V para **Ru(MeOpy)**. En el intervalo de potenciales explorado se verifica el carácter espectador del tpm, que no participa en procesos electroquímicos.

Por otro lado, se observa una única señal cuasi-reversible en el intervalo 1.05-1.40 V, y se asocia a la cupla Ru^{III}/Ru^{II}. El potencial de oxidación disminuye con el aumento del carácter donor de R-py dada la mayor estabilización de los orbitales metálicos HOMO y la consecuente mayor facilidad para extraer un electrón. Este efecto es especialmente fuerte para **Ru(DMAP)**.

3.3.4. Espectroscopía estacionaria de absorción y emisión

Se midió espectroscopía UV-VIS de los compuestos **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)**, los espectros se observan en la Figura 3.5 y los datos espectroscópicos relevantes se encuentran en la Tabla 3.2. Todos los espectros son los característicos para polipiridinas de rutenio. Las absorciones en el intervalo visible se asocian a transiciones MLCT Ru→bpy, en contraste con las transiciones MLCT Ru→tpm que de acuerdo con publicaciones anteriores[90,157,158] se encuentran a energías más altas.

A medida que R-py presenta un mayor carácter donor, de **Ru(ppy)** a **Ru(DMAP)**, las señales MLCT se desplazan al rojo. Este fenómeno es análogo al observado para la familia $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$. Esto se da porque, a pesar de que hay una ligera estabilización de los orbitales desocupados centrados en la bpy conforme aumenta el carácter donor de R-py, predomina la estabilización simultánea de los orbitales centrados en el metal. Es notable que **Ru(ppy)** y **Ru(DMAP)** presentan energías del máximo de absorción significativamente diferentes del resto, poniendo de manifiesto el fuerte carácter aceptor de la ppy y nuevamente el fuerte carácter donor de la DMAP.

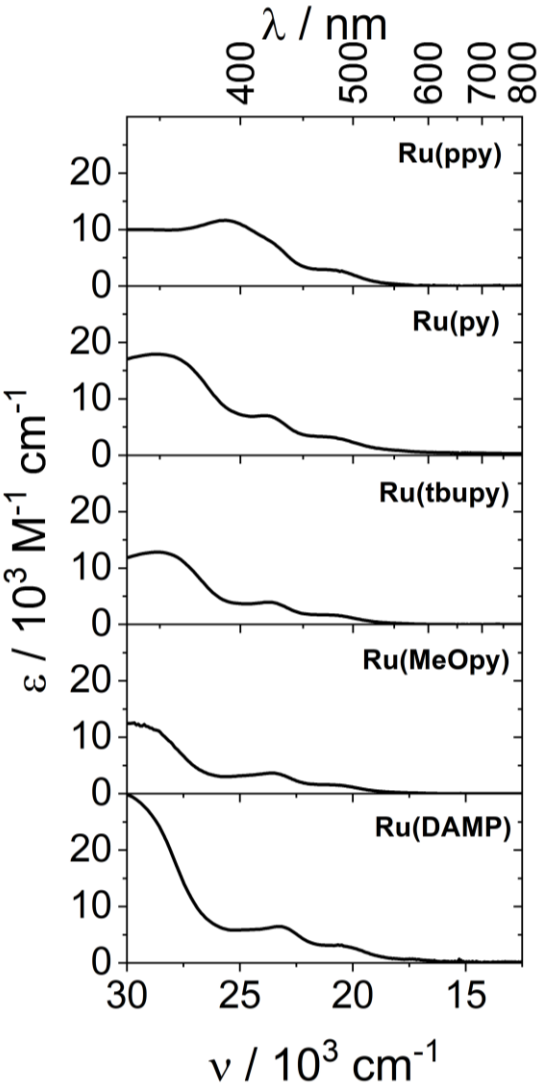


Figura 3. 5. Espectros de absorción UV-VIS de **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** en DMSO a temperatura ambiente.

Se midió emisión estacionaria en DMSO, los mapas de excitación/emisión completos se muestran en la Figura A.3.6 mientras que los espectros de excitación y emisión relevantes se observan en la Figura 3.6. Todas las soluciones son fotoestables en la escala de tiempo de los experimentos realizados.

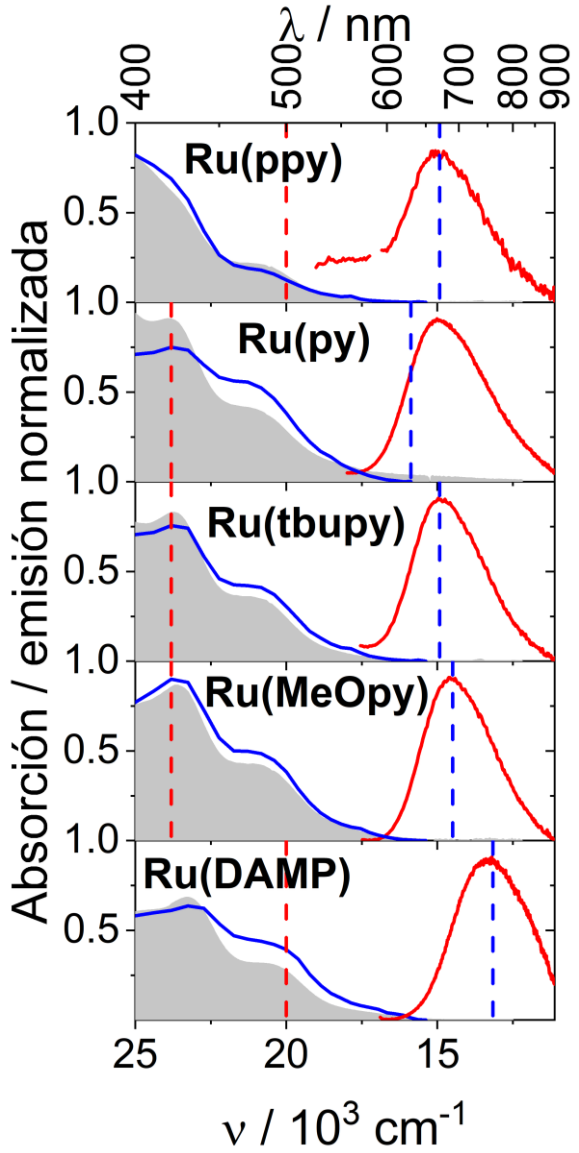


Figura 3. 6. Espectros de absorción UV-VIS (sombra gris), emisión (línea roja continua) y excitación (línea roja punteada) en DMSO a temperatura ambiente de los complejos **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** de arriba hacia abajo. La longitud de onda de excitación utilizada para detectar los espectros de emisión se indica con una línea azul continua, y la longitud de onda de emisión utilizada para detectar los espectros de excitación con una línea azul punteada.

Compuesto	Máximo de absorción / cm^{-1} (nm)	ε en el máximo / M^{-1} cm^{-1}	Máximo de emisión / cm^{-1} (nm)	Φ_{500} / 10^3
Ru(ppy)	25641 (390)	11625	14925 (670)	6
Ru(py)	23923 (418)	4220*	15038 (665)	5
Ru(tbupy)	23697 (422)	3944	14925 (670)	4
Ru(MeOpy)	23566 (424)	3654	14533 (688)	5
Ru(DMAP)	23256 (430)	6471	13333 (750)	10

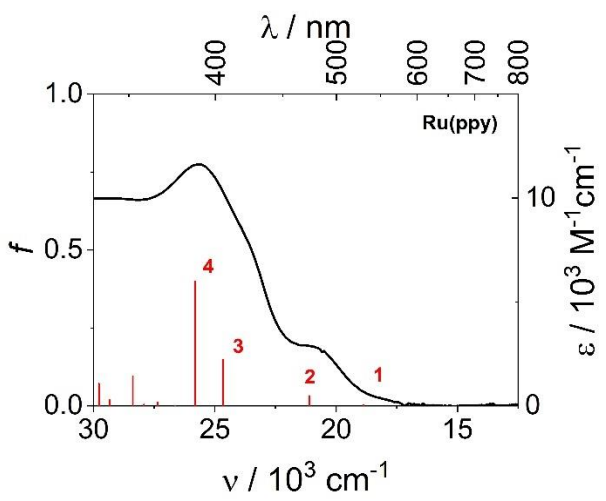
Tabla 3. 2. Parámetros fotofísicos seleccionados para los compuestos en DMSO a temperatura ambiente. *Medida realizada en acetonitrilo. N.m.: no medido.

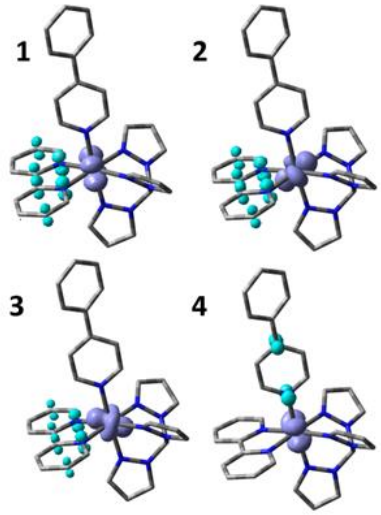
Los experimentos de emisión estacionaria muestran una única banda, que se asigna a un único estado emisor que se asocia, al igual que para compuestos análogos $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$, al estado $^3MLCT(A'')_{xz}$. Los rendimientos cuánticos son similares a los reportados para otros compuestos con el fragmento {Ru(tpm)(bpy)}, del orden de 10^{-3}.[101,159] Los máximos de emisión van desde 13333 cm^{-1} para **Ru(DMAP)** hasta 15038 cm^{-1} para **Ru(py)**. **Ru(DMAP),** el compuesto con la piridina modificada más donora, presenta el máximo de emisión marcadamente corrido al rojo dada una mayor desestabilización de los orbitales t_{2g} y la consecuente estabilización del estados emisor. Al igual que en la electroquímica y la espectroscopía de absorción, este efecto es menos notorio en el resto de los compuestos, lo que vuelve a distinguir al DMAP por su fuerte carácter donor, mientras que en los otros compuestos el carácter donor varía sólo ligeramente.

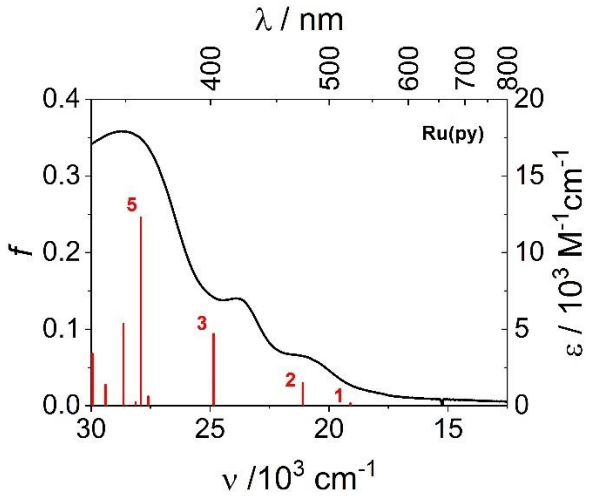
3.3.5. Cálculos DFT y TD-DFT para el estado fundamental

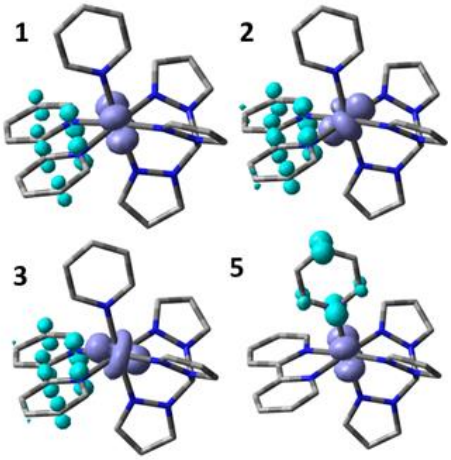
Se optimizaron las geometrías de los estados fundamentales singulete de **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** en DMSO. A partir de las mismas, se calcularon las transiciones electrónicas para los compuestos en DMSO mediante TD-DFT (Figura 3.7, Figuras A.3.7-A.3.11, Tablas A.3.4-A.3.13). En todos los casos, las transiciones electrónicas calculadas coinciden con los espectros experimentales. Por lo tanto, las estructuras electrónicas calculadas son una buena descripción de las estructuras electrónicas reales.

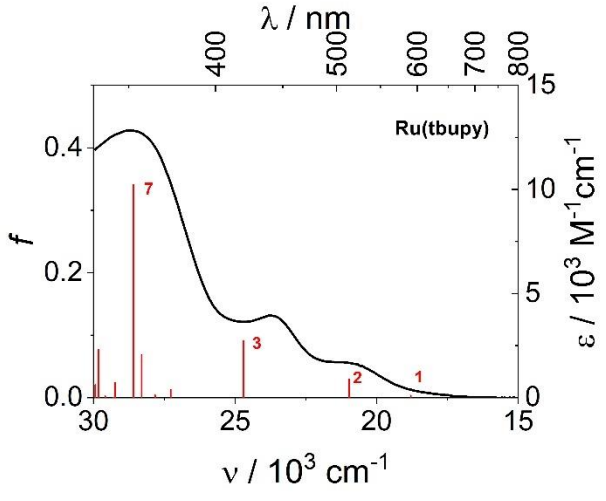
Para **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy),** las transiciones a baja energía son Ru→bpy, mientras que a energías algo mayores, por encima de los 25000 cm^{-1} (400 nm), se observan las transiciones Ru→R-py. Para **Ru(DMAP)**, en cambio, hay una contribución de la piridina monodentada al ser muy donora, de manera similar a los compuestos con NCS^- como ligando monodentado vistos en capítulos anteriores. Se exhibe entonces la transición Ru+DMAP→bpy a 17167 cm^{-1} (583 nm). Ligeramente más al azul, se observan transiciones Ru+DMAP→tpm. Las transiciones electrónicas de menor energía son naturalmente las HOMO→LUMO, y se revelan como un hombro alrededor entre los 15000 y los 18000 cm^{-1}. Sin embargo, esta señal no presenta una intensidad apreciable (f>0.1) en ninguno de los compuestos estudiados. Estas transiciones se corresponden con Ru→bpy para todos los casos excepto para **Ru(DMAP)** que presenta Ru+DMAP→bpy, tal como se había asignado. Ligeramente más al azul, se visualiza otra señal MLCT asociada a transiciones HOMO-1→LUMO para todos los compuestos, entre los 18000 y los 21000 cm^{-1}. A energías aún mayores se ven para **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy)** transiciones HOMO-2→LUMO, y transiciones con contribuciones de HOMO-2->LUMO (76%), HOMO->L+1 (15%) para **Ru(ppy)** y H-2→LUMO para **Ru(DMAP)**.

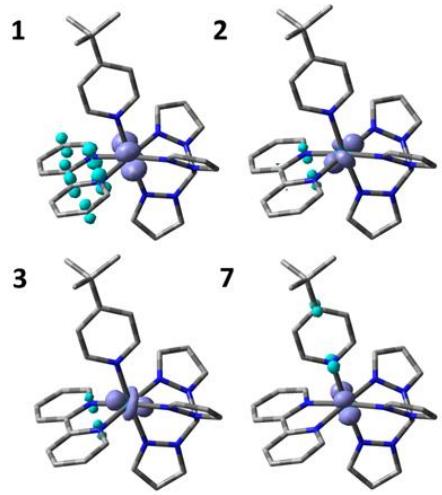

λ / nm
400
500
600
700
800
Ru(ppy)
f
ε / 10^3 M^-1cm^-1
ν / 10^3 cm^-1
1
2
3
4


1
2
3
4


λ / nm
400
500
600
700
800
Ru(py)
f
ε / 10^3 M^-1cm^-1
ν /10^3 cm^-1
1
2
3
5


1
2
3
5


λ / nm
400
500
600
700
800
Ru(tbupy)
f
ε / 10^3 M^-1cm^-1
ν / 10^3 cm^-1
1
2
3
7


1
2
3
7

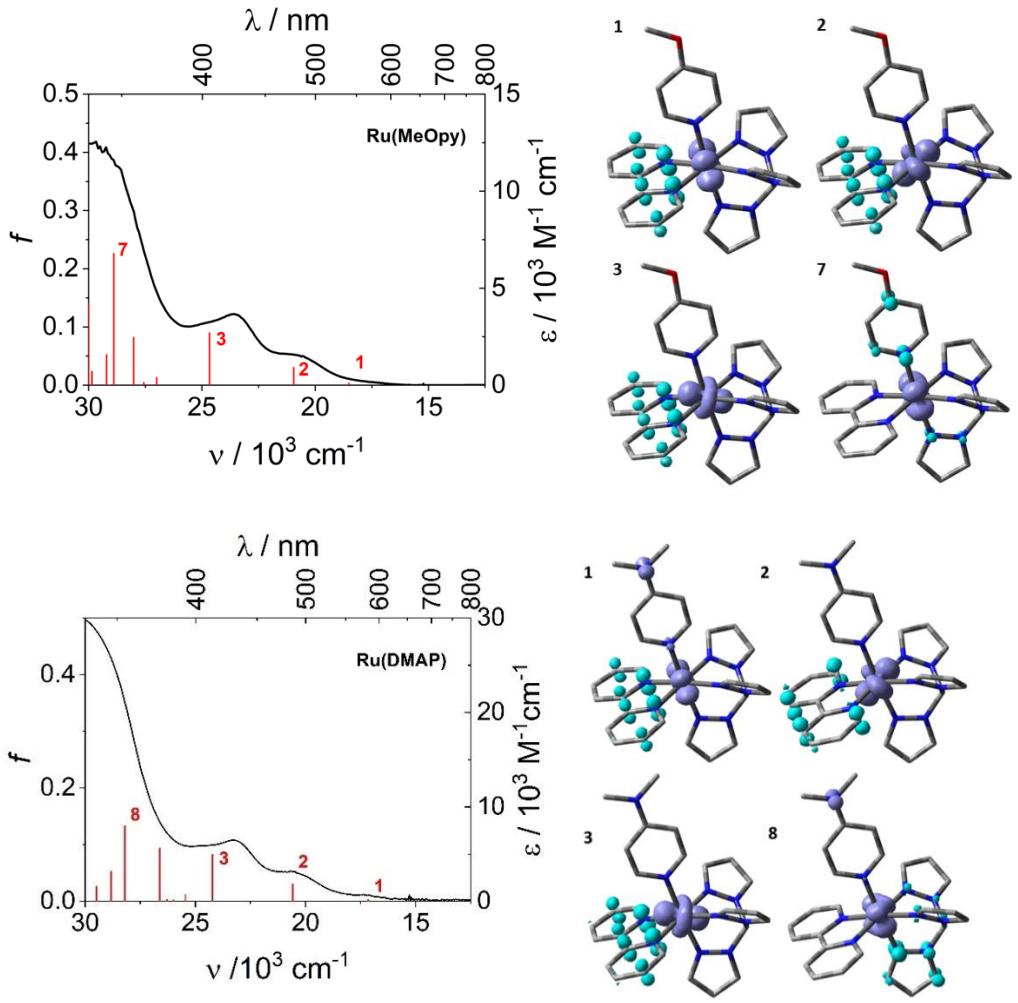


Figura 3. 7. Izquierda: Transiciones calculadas para los estados singuletes optimizado de **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** (barras rojas) en DMSO y espectros experimentales UV-VIS en DMSO (línea negra). Derecha: Mapas diferenciales de densidad electrónica de transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

De los cálculos TD-DFT también se extrajeron diagramas de orbitales moleculares, que se comparan fijando la energía del HOMO en cero (Figura 3.8). Por un lado, los orbitales LUMO π*(a') están centrados en la bpy, consistente con lo asignado a la reducción electroquímica. Los LUMO+1 π*(a') también están centrados en la bpy para **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** y los LUMO+1 π*(a'') en la R-py para **Ru(ppy)** y **Ru(py)**. Esto se debe a que la ppy y la py son piridinas más aceptoras, por lo que sus orbitales se encontrarán estabilizados.

Tal como se observó para compuestos similares[53] y en los mapas diferenciales de densidad electrónica, para todos los compuestos el HOMO presenta contribuciones mayoritarias del orbital metálico d_{xz}(a''), consistente con la asignación de la primera oxidación electroquímica centrada en el rutenio. Sin embargo, el HOMO-1 y el HOMO -2 no son los d_{yz}(a') y el d_{x2-y2}(a') calculados anteriormente para los compuestos de la familia $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$, probablemente debido a que R-py no es un ligando con simetría cilíndrica como el NCS^-, ocasionando posibles rupturas de la simetría al rotar. A

pesar de la distorsión que presentan, en el caso de **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy)**, los orbitales HOMO-1 y HOMO-2 pueden considerarse equivalentes a los de la familia $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$. Ambos orbitales presentan simetría a', y a efectos de simplificar la interpretación de resultados, se continúa utilizando las etiquetas d_{yz}(a') y el d_{x2-y2}(a'). Esto implica que el estado excitado de menor energía sugerido por los cálculos es $^3MLCT(A'')_{xz}$, tal como se aseguró al interpretar los experimentos de emisión estacionaria. Le siguen en energía los estados excitados $^3MLCT(A')_{yz}$ y el $^3MLCT(A')_{x2-y2}$.

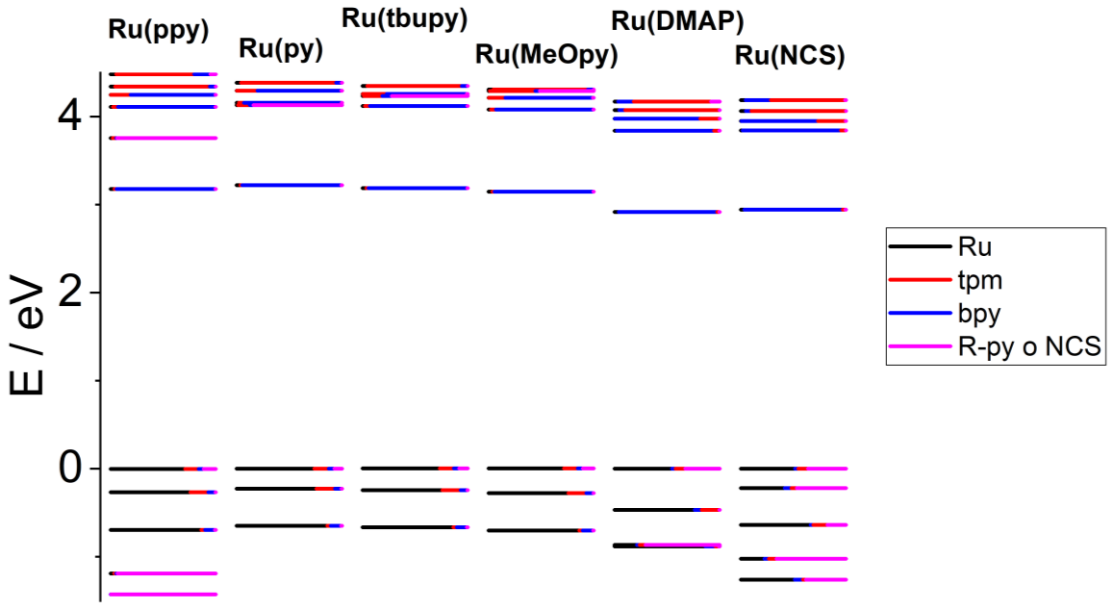
En **Ru(DMAP)**, el HOMO presenta una contribución metálica d_{xz}(a'') y del DMAP, gracias a la simetría favorable para el solapamiento π y del carácter donor de la DMAP. El orbital HOMO-1 es idéntico a los HOMO-1 de **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy)**. A diferencia del HOMO-1 de $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$, no hay contribución del ligando monodentado. Esto se debe a que el NCS^- presenta dos orbitales con simetría adecuada para solapar, perpendiculares entre sí y paralelos al eje Ru-NCS. En cambio, R-py presenta un solo orbital con la simetría correcta. **Ru(DMAP)** presenta una inversión de los orbitales respecto del resto de los compuestos con piridinas: mientras HOMO-2 se trata de un orbital análogo al HOMO, con contribución metálica d_{xz}(a'') y del DMAP, el HOMO-3 es equivalente al HOMO-2 de los {Ru(tpm)(bpy)(R-py)}. Este fenómeno se debe al carácter fuertemente donor de la DMAP, que desestabiliza los orbitales llenos centrados en la misma, al punto de ubicarlo entre los orbitales de frontera.

En términos del uso de la PI-LMCT R-py→Ru como marcador espectroscópico para estados excitados según la simetría de su hueco excitado, la situación es ligeramente distinta que para $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$, según si se trata de los compuestos **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy)** o de **Ru(DMAP)**. Si el hueco excitado se encontrara en HOMO-2 (HOMO-3 para **Ru(DMAP)**), es esperable que no se aprecie la señal correspondiente a la PI-LMCT R-py→Ru. En cambio, para huecos excitados en los orbitales HOMO u HOMO-1, es posible la mezcla y la consecuente señal PI-LMCT. Es notable que HOMO-2 (HOMO-3) tampoco solapa por su simetría con los orbitales centrados en la bpy, por lo que se anula también la posibilidad de observar en los experimentos de absorción de transiente una absorción fotoinducida correspondiente con una PI-LMCT bpy→Ru^{III}, de manera que se esperan señales positivas poco intensas para los espectros diferenciales correspondientes a estados excitados con el hueco en HOMO-2 (HOMO-3).

Con respecto a la energía relativa de los orbitales, como se infiere de los experimentos electroquímicos, el LUMO se encuentra a energías similares para **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy)** y se estabiliza notablemente para **Ru(DMAP)**, que parece desviarse de la tendencia. Para **Ru(ppy)**, **Ru(py)** y **Ru(tbupy)** se aprecia como el orbital centrado en la R-py se va desestabilizando conforme aumenta la capacidad donora de la piridina modificada.

La diferencia de energía HOMO-LUMO varía entre 2.9 eV para **Ru(DMAP)** y 3.2 eV para **Ru(py)**, algo similar a la diferencia entre 2.5 eV y 2.8 eV observada experimentalmente. Por otro lado, es notable que la diferencia entre el HOMO y el HOMO-2 (HOMO-3 para **Ru(DMAP)**), varía alrededor de los 0.67 eV para **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy)** y 0.88 eV para **Ru(DMAP)**, es decir, entre 5404 cm^-

[1] y 7098 cm^{-1}. Este valor se utiliza como estimación de la diferencia de energía entre los estados excitados HE-MLCT y LE-MLCT por analogía con los compuestos $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$. Es ligeramente mayor a los 5240 cm^{-1} calculados por métodos más sofisticados para **Ru(NCS)** en el Capítulo 1,[178] y representa una fuerza impulsora para la reconfiguración del hueco que varía significativamente (31%) a lo largo de la serie. Esto sugiere que dicha HR debería ser más lenta para **Ru(DMAP)** en comparación con los otros compuestos estudiados, pues la conversión interna se rige por la "energy gap law" que establece que la velocidad disminuye al alejarse en energía los estados involucrados.



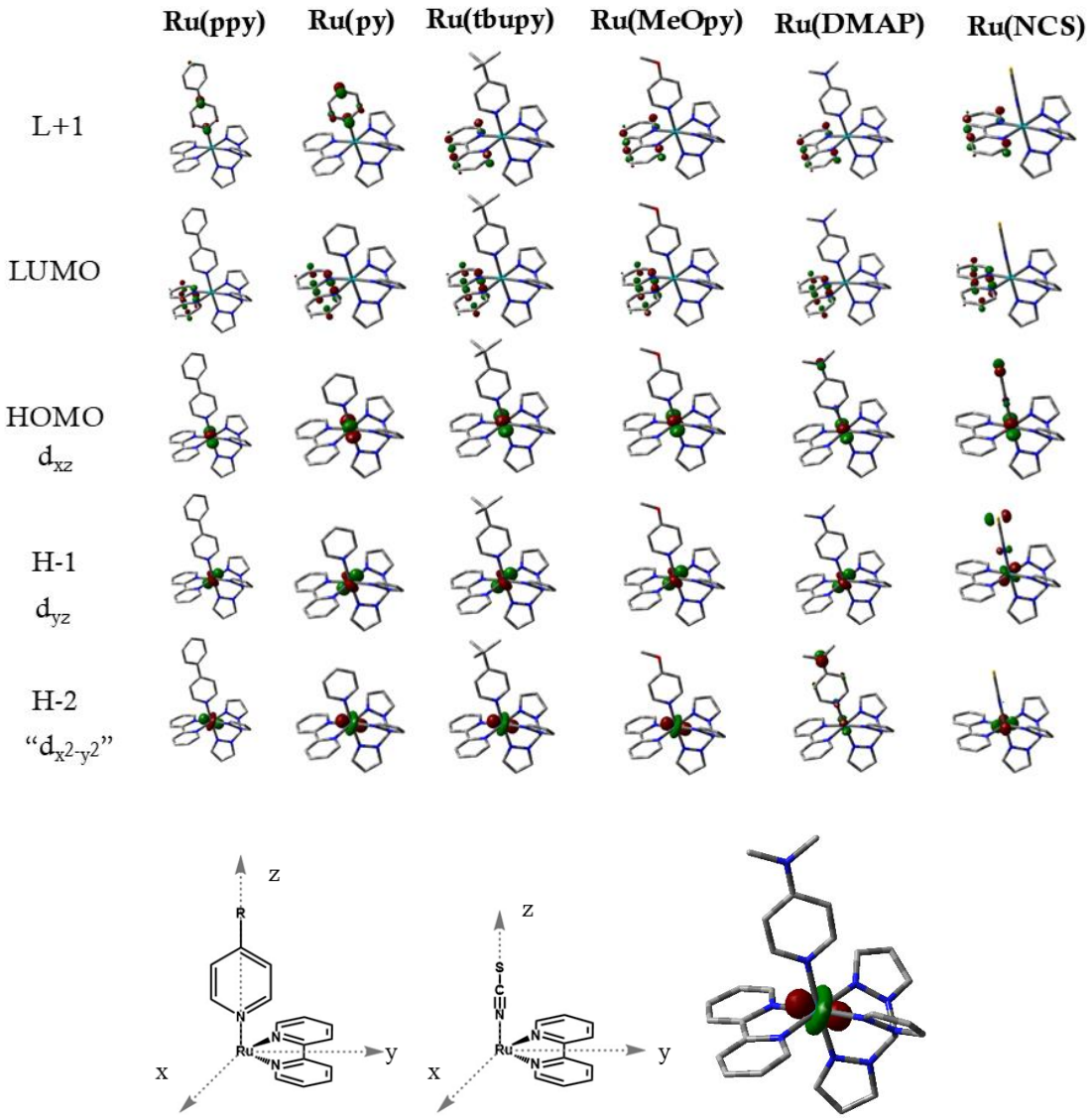


Figura 3. 8. Arriba: Diagrama de orbitales moleculares de **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)**, **Ru(DMAP)** y **Ru(NCS)**. Negro representa la contribución orbital de Ru, azul de tpm, rojo de la bpy y magenta del NCS^- o de R-py. Centro: Orbitales moleculares seleccionados. Abajo, izquierda: Coordenadas de referencia. Abajo, derecha: Orbital HOMO-3 de **Ru(DMAP)**.

3.3.6. Aproximación a la espectroscopía de absorción de los estados excitados MLCT mediante espectroelectroquímica y cálculos DFT y TD-DFT para las especies oxidadas

Se realizaron medidas espectroelectroquímicas en propilencarbonato, por los motivos anteriormente expuestos. La Figura 3.9 muestra la evolución de los espectros al realizar la oxidación por la pérdida de un electrón. Al oxidar el rutenio, se extinguen las bandas MLCT Ru^{II}→bpy. Además, emergen bandas LMCT (Tabla 3.3) R-py→Ru^{III} entre los 22193 cm^{-1} para **Ru(py)** y 11200 cm^{-1} para **Ru(DMAP)**. Estas señales obedecen al carácter donor de las piridinas sustituidas y aparecen también en compuestos {Ru(NCS)}[86,91,92,113,160–162]. Esta banda se corre al azul conforme aumenta el carácter

donor de R-py, debido a la desestabilización relativa de los orbitales llenos centrados en R-py. **Ru(ppy)** rompe con esta tendencia: a pesar de tener la R-py más aceptora, la energía de la señal LMCT es intermedia. Esto sugiere que el orbital donor de la LMCT ocupa una energía intermedia, como se evidencia en el diagrama de orbitales moleculares del estado singulete. Las oxidaciones monoelectrónicas son irreversibles en la escala de tiempo de los experimentos espectroelectroquímicos, más lentos que los electroquímicos.

	LMCT / cm^{-1} (nm)
Ru(ppy)^{ox}	16753 (597)
Ru(py)^{ox}	22193 (451)
Ru(tbupy)^{ox}	22102 (452)
Ru(MeOpy)^{ox}	19571 (511)
Ru(DMAP)^{ox}	11200 (893)

Tabla 3. 3. Energía de la banda LMCT R-py→Ru de los compuestos oxidados por un electrón, obtenidos por oxidación electroquímica.

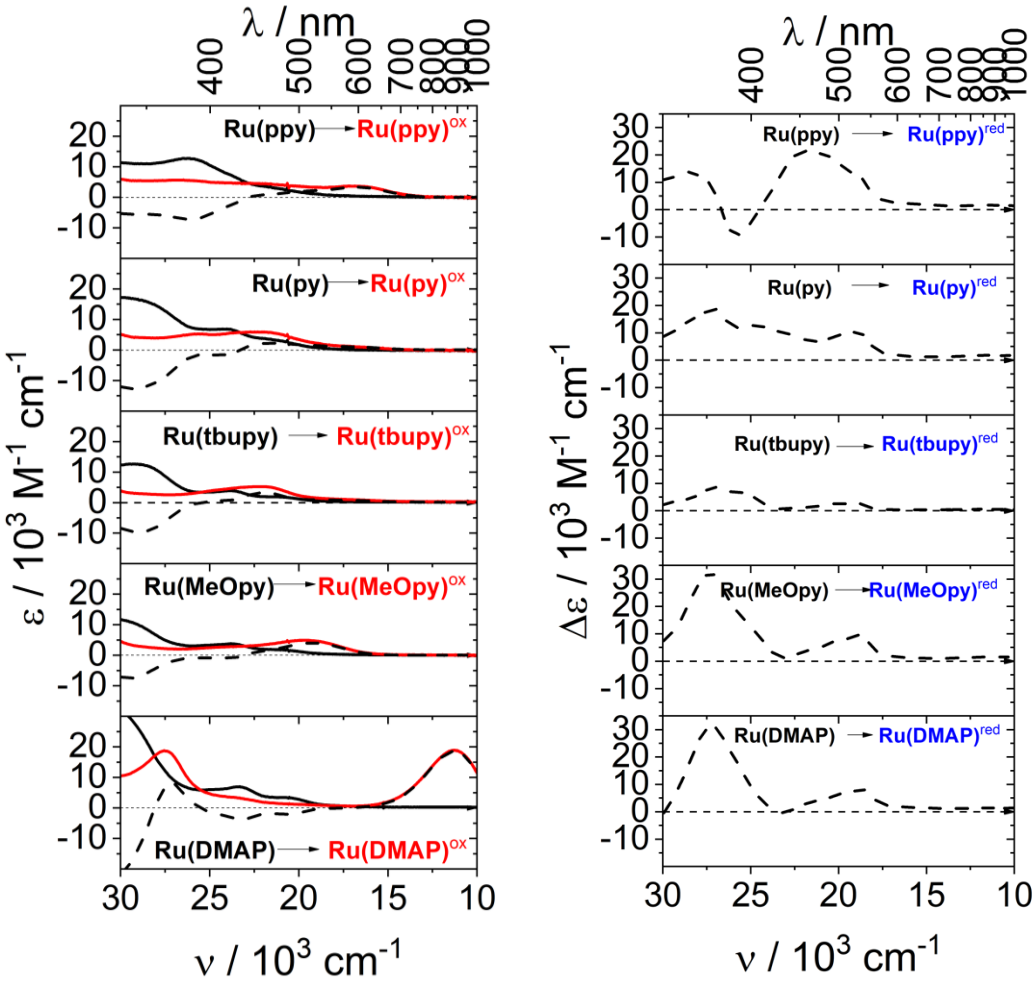
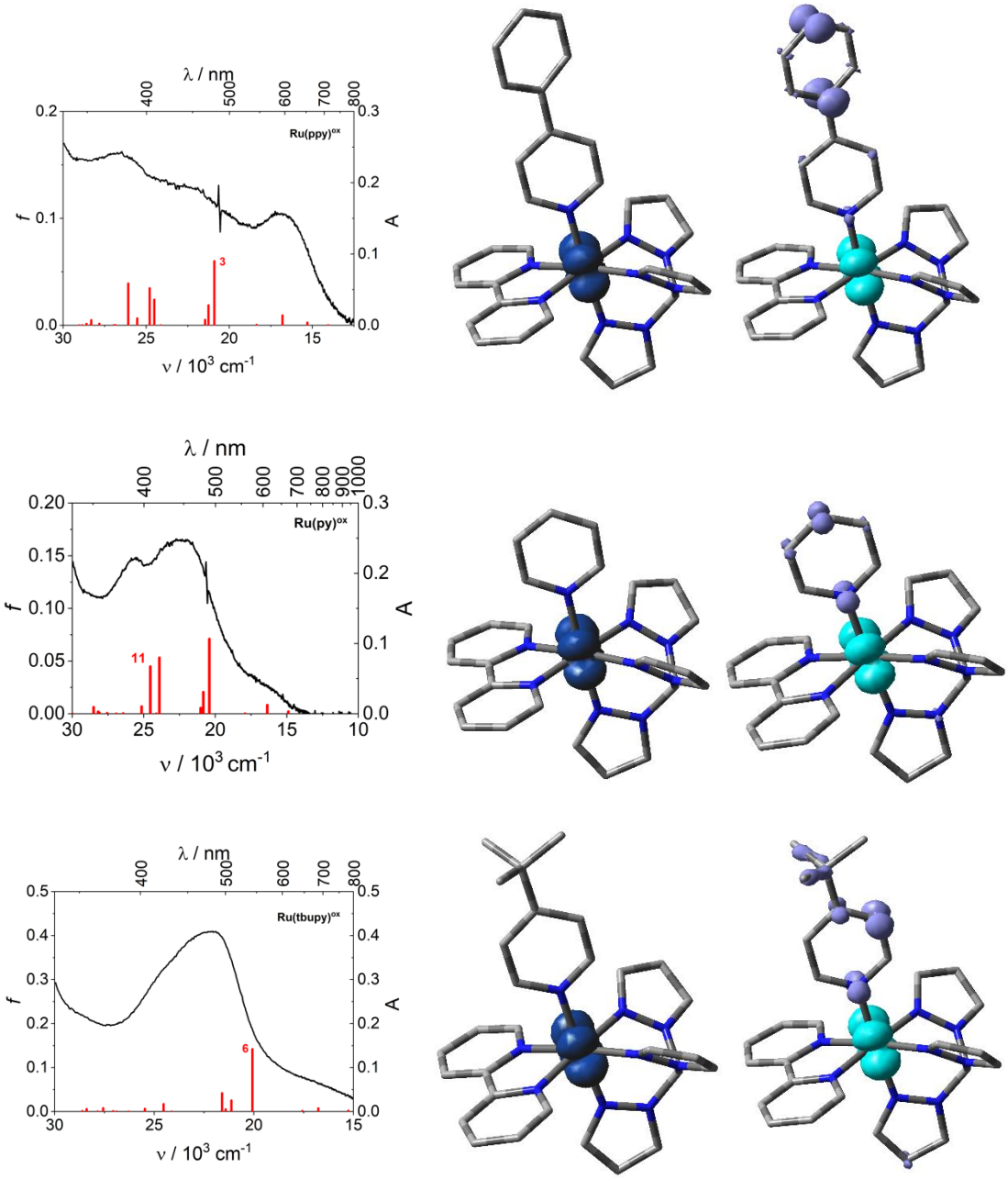


Figura 3. 9. Izquierda: Espectroelectroquímica de **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** al oxidar por un electrón, en acetonitrilo a 25°C. El espectro original se muestra en negro y el final, en rojo. El espectro diferencia se muestra en línea punteada. Derecha: Espectro diferencial de **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** al reducir por un electrón, en acetonitrilo a 25°C.

Se realizaron cálculos DFT y TD-DFT del estado doblete de menor energía para **Ru(ppy)^{ox}**, **Ru(py)^{ox}**, **Ru(tbupy)^{ox}**, **Ru(MeOpy)^{ox}** y **Ru(DMAP)^{ox}**. Las transiciones LMCT calculadas coinciden con las observadas experimentalmente (Figura 3.10, Figuras A.3.12-A.3.16 y Tablas A.3.14-A.3.23). Los mapas de densidad de spin muestran que el hueco generado en la oxidación está en el orbital d(a'')$_{xz}$ para **Ru(ppy)^{ox}**, **Ru(py)^{ox}**, **Ru(tbupy)^{ox}** y **Ru(MeOpy)^{ox}** y en un orbital con contribuciones de d(a'')$_{xz}$ y de DMAP para **Ru(DMAP)^{ox}**. Este orbital coincide en todos los casos con el HOMO del estado fundamental.



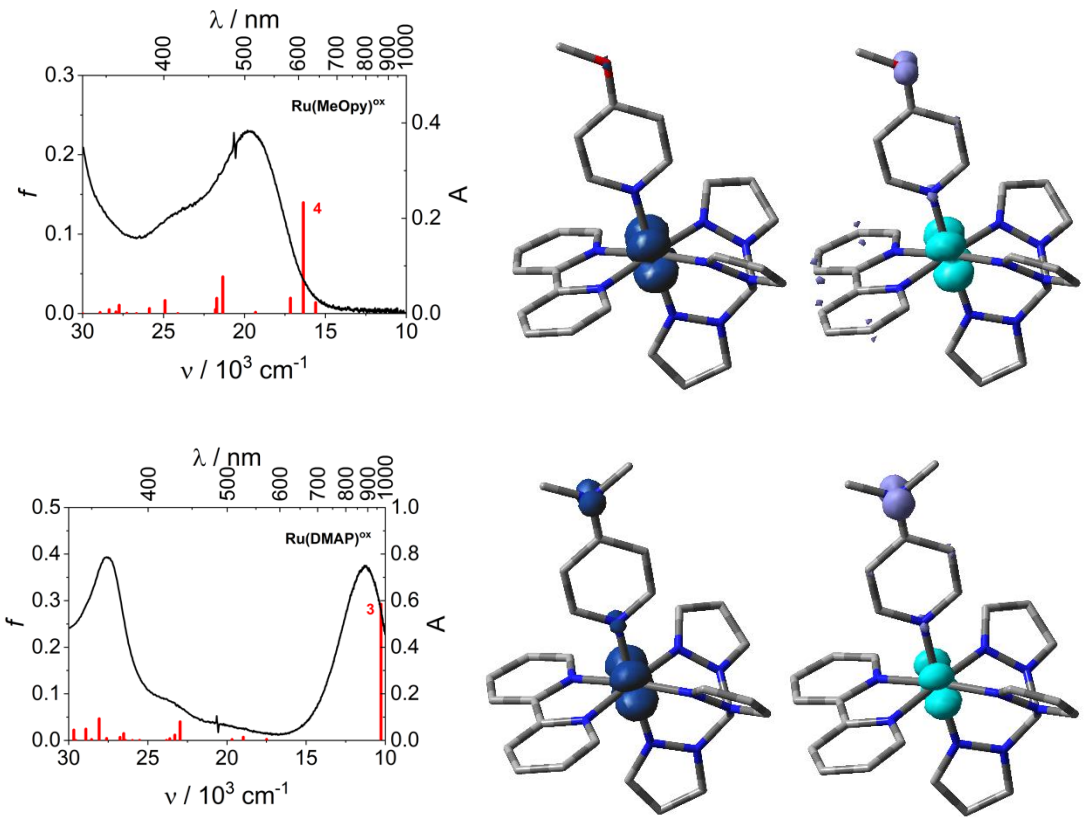


Figura 3. 10. Izquierda: Transiciones calculadas para los estados dobletes optimizados de **Ru(ppy)^{ox}**, **Ru(py)^{ox}**, **Ru(tbupy)^{ox}**, **Ru(MeOpy)^{ox}** y **Ru(DMAP)^{ox}** (líneas rojas) y espectro de absorción experimental en propilencarbonato (líneas negras). Centro: Densidad de spin (isovalor=0.01) para el estado doblete optimizado de **Ru(ppy)^{ox}**, **Ru(py)^{ox}**, **Ru(tbupy)^{ox}**, **Ru(MeOpy)^{ox}** y **Ru(DMAP)^{ox}**. Derecha: Mapas diferenciales de densidad electrónica de la LMCT más intensa (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

Se exploró la evolución de los espectros al reducir por un electrón. Para **Ru(py)**, **Ru(tbupy)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** se observa la forma típica para el electrón en un orbital centrado en la bpy, un doble pico cerca de los 20000 cm^{-1}.[62,94,163–169] En la Figura 3.10, a diferencia de la espectroelectroquímica oxidativa, se muestran exclusivamente los espectros diferenciales correspondientes a la reducción de la bpy. Nuevamente, se observa en todos los casos un proceso químico adicional previo a la reducción, que se ignora al tratarse de un proceso sin correlato en las medidas de voltametría, es decir, un proceso no electroquímico.

3.3.7. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo y cálculos de DFT/TD-DFT para el estado excitado de menor energía

Se realizaron medidas de nsTAS en soluciones desoxigenadas de **Ru(ppy)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy)** en DMSO a temperatura ambiente excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) (Figuras 3.11-3.15). Los datos se ajustaron con funciones monoexponenciales, que se asocian al decaimiento del estado excitado de menor energía LE-^{3}MLCT, asignado

previamente como ^{3}MLCT(A'')$_{xz}$. Los análisis global de los datos permitieron determinar tiempos de vida de los LE-^{3}MLCT y los espectros diferenciales de absorción. (Tabla 3.4)

	k_{30} / μs^{-1} (τ / ns)
Ru(ppy)	19.33 ± 0.05 (51.7)
Ru(py)	39.47 ± 0.06 (25.6)
Ru(tbupy)	21.64 ± 0.05 (46.2)
Ru(MeOpy)	13.05 ± 0.03 (76.6)
Ru(DMAP)	33.19 ± 0.04 (30.1)

Tabla 3. 4. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de nsTAS.

Los valores para el tiempo de vida varían entre 25.6 ns para **Ru(py)** y 76.6 ns para **Ru(MeOpy)**, se encuentran dentro de los reportados para polipiridinas de rutenio, en las decenas de nanosegundos.[94,177,178] Los experimentos de **Ru(MeOpy)** fueron realizados detectando en una ventana espectral más amplia, por lo que se agregan a las señales ya mencionadas la señal característica para bpy$^{\cdot-}$ en 26000 cm^{-1}.[67–71] Además, **Ru(DMAP)** muestra una señal intensa PI-LMCT DMAP→Ru^{III} en 15390 cm^{-1} (650 nm). Esta señal es análoga a la encontrada en la espectroelectroquímica oxidativa pero aquí se encuentra corrida al azul, dado que el orbital centrado en el rutenio se encuentra desestabilizado en LE-^{3}MLCT por la presencia del radical bpy. Para **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(tbupy)**, se ven absorciones fotoinducidas débiles y anchas, similares a las observadas para el compuesto modelo **Rub3**. Esto se debe a que el carácter donor pobre de ppy, py, MeOpy y tbupy evita su involucramiento en las transiciones LMCT de baja energía en el estado excitado. **Ru(DMAP)** presenta entonces características espectrales similares a las de **Ru(NCS)**, lo que sugiere que sus estructuras electrónicas son similares, si se considera la inversión de HOMO-2 y HOMO-3.

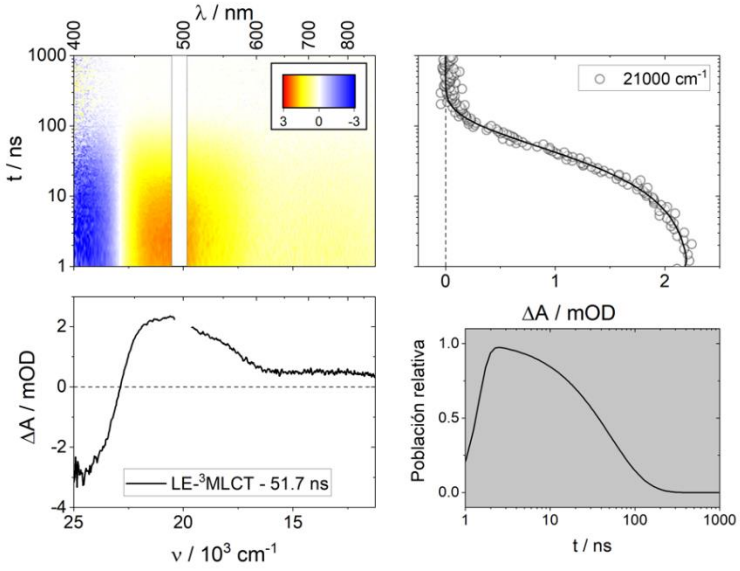


Figura 3. 11. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(ppy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza

cinética a 21000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

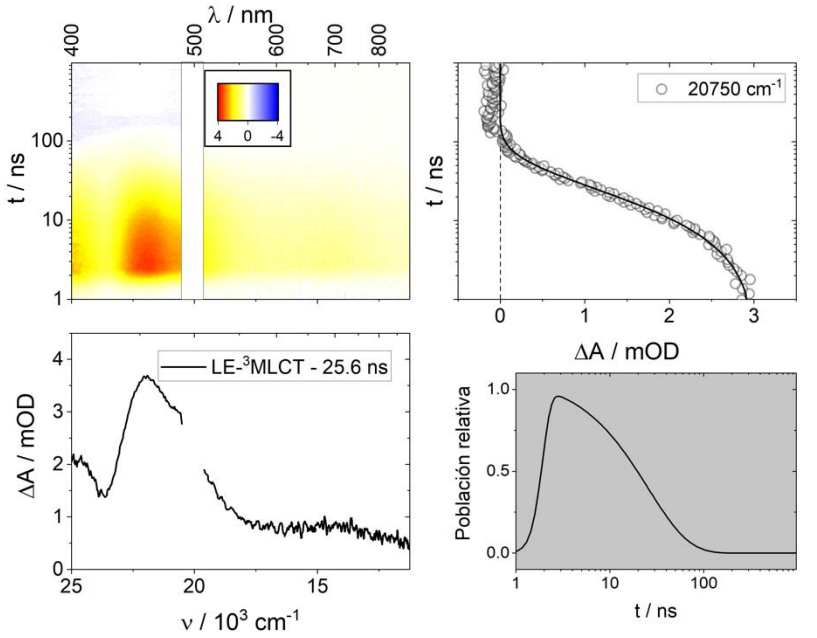


Figura 3. 12. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(py)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 20750 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

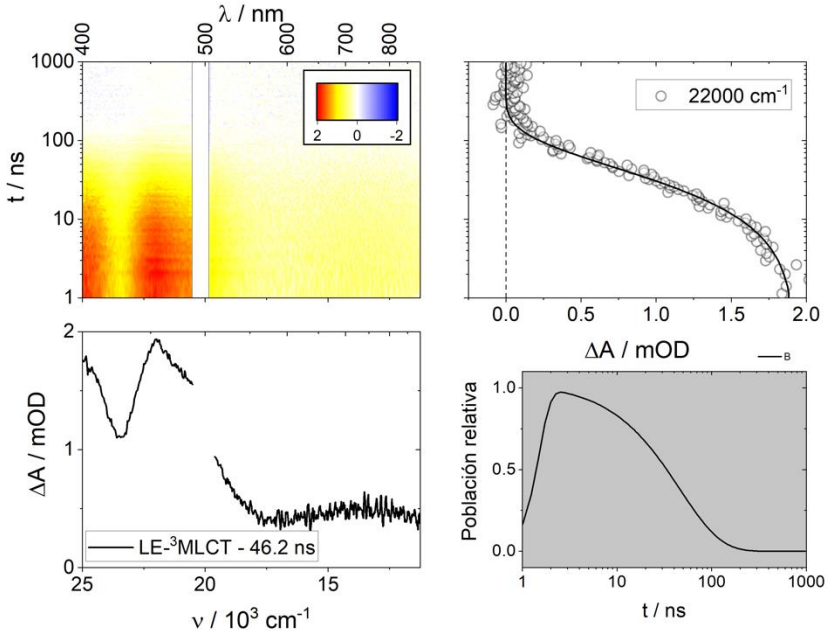


Figura 3. 13. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(tbupy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 22000 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las

especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

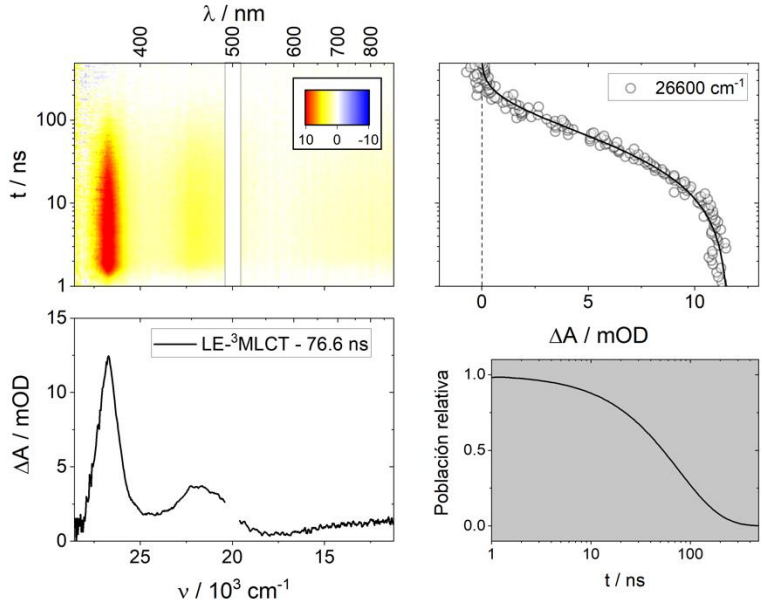


Figura 3. 14. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(MeOpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26600 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

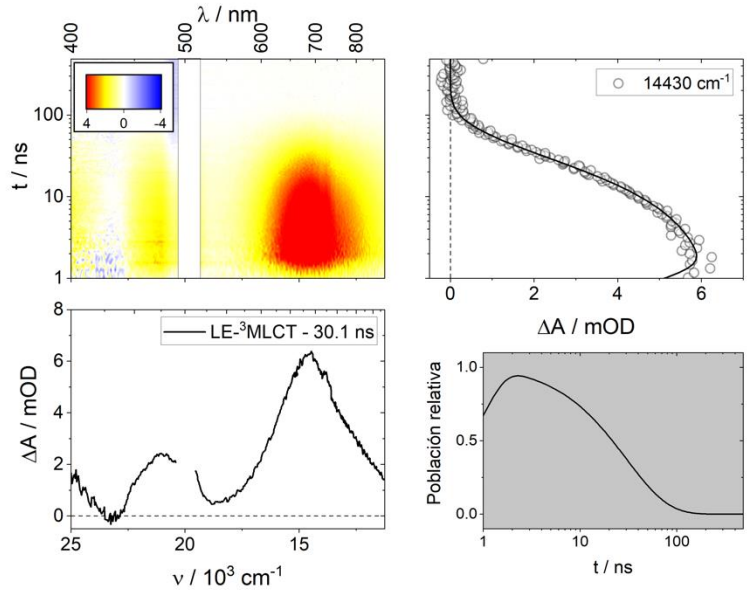


Figura 3. 15. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(DMAP)** en DMSO a temperatura ambiente al excitar a 20000 cm^{-1} (500 nm). Arriba, derecha: Traza cinética a 14430 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Se realizaron cálculos DFT y TD-DFT para el estado triplete de menor energía, que reafirman las interpretaciones de los experimentos (Figuras 3.16-3.20, Figuras A.3.17-A.3.21 y Tablas A.3.24-A.3.33). De acuerdo con los mapas de densidad de spin calculados, LE-^{3}MLCT es un estado excitado que consiste en el electrón excitado localizado en la bpy y el hueco excitado en un orbital d_{xz} del rutenio, parcialmente mezclado con los orbitales π del R-py únicamente en el caso de **Ru(DMAP)**. Para **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(MeOpy)** y **Ru(DMAP)** se predicen transiciones PI-LMCT R-py→Ru^{III} por debajo de los 15000 cm^{-1}.

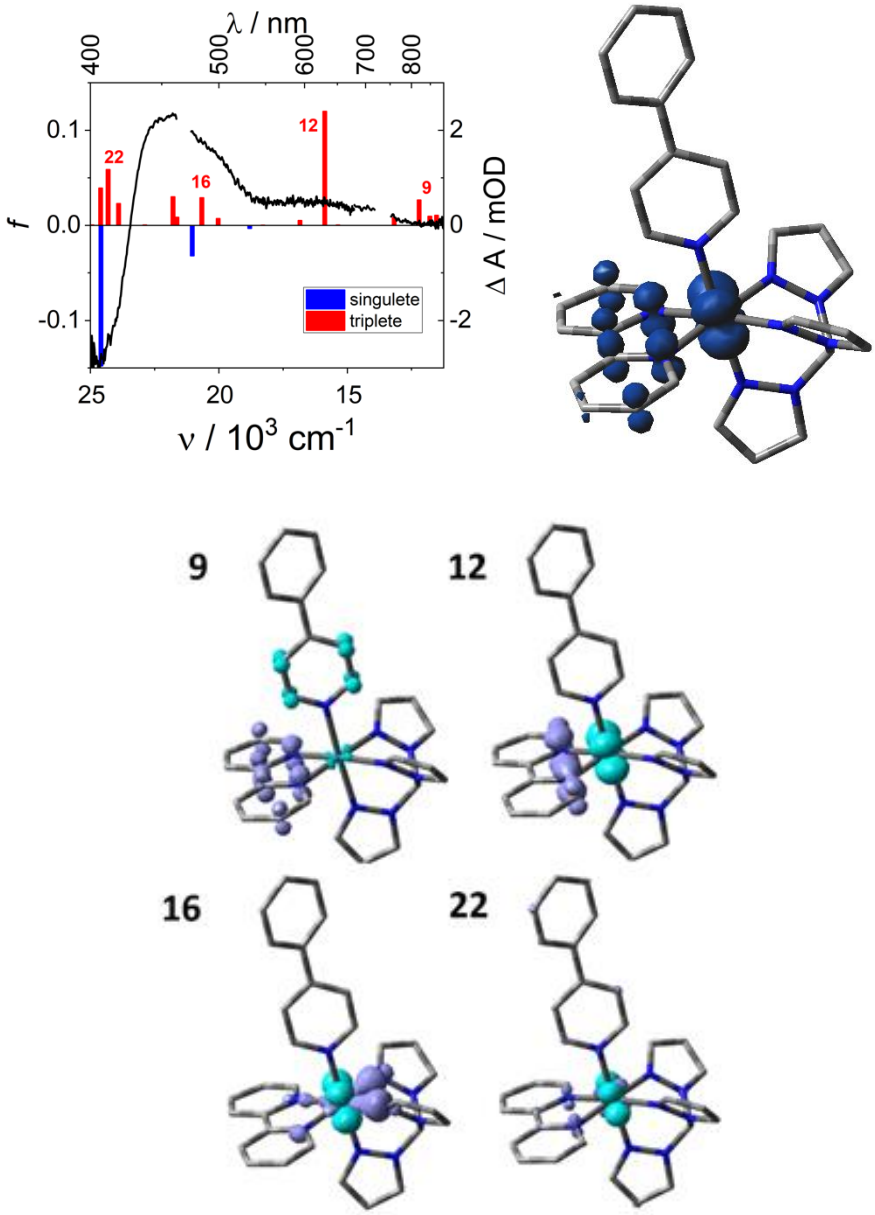


Figura 3. 16. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(ppy)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(ppy)**. Abajo: Mapas

diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

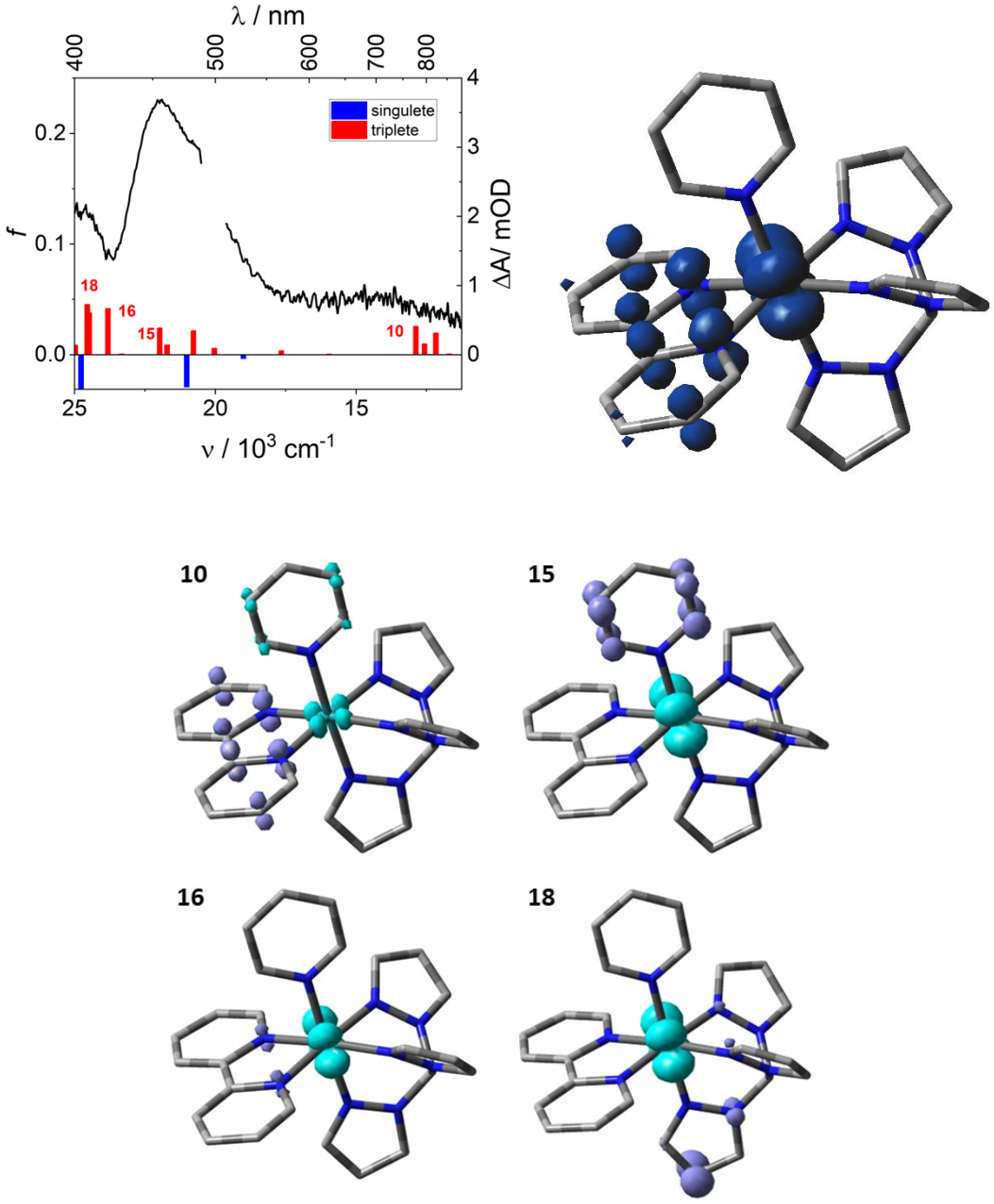


Figura 3. 17. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(py)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(py)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

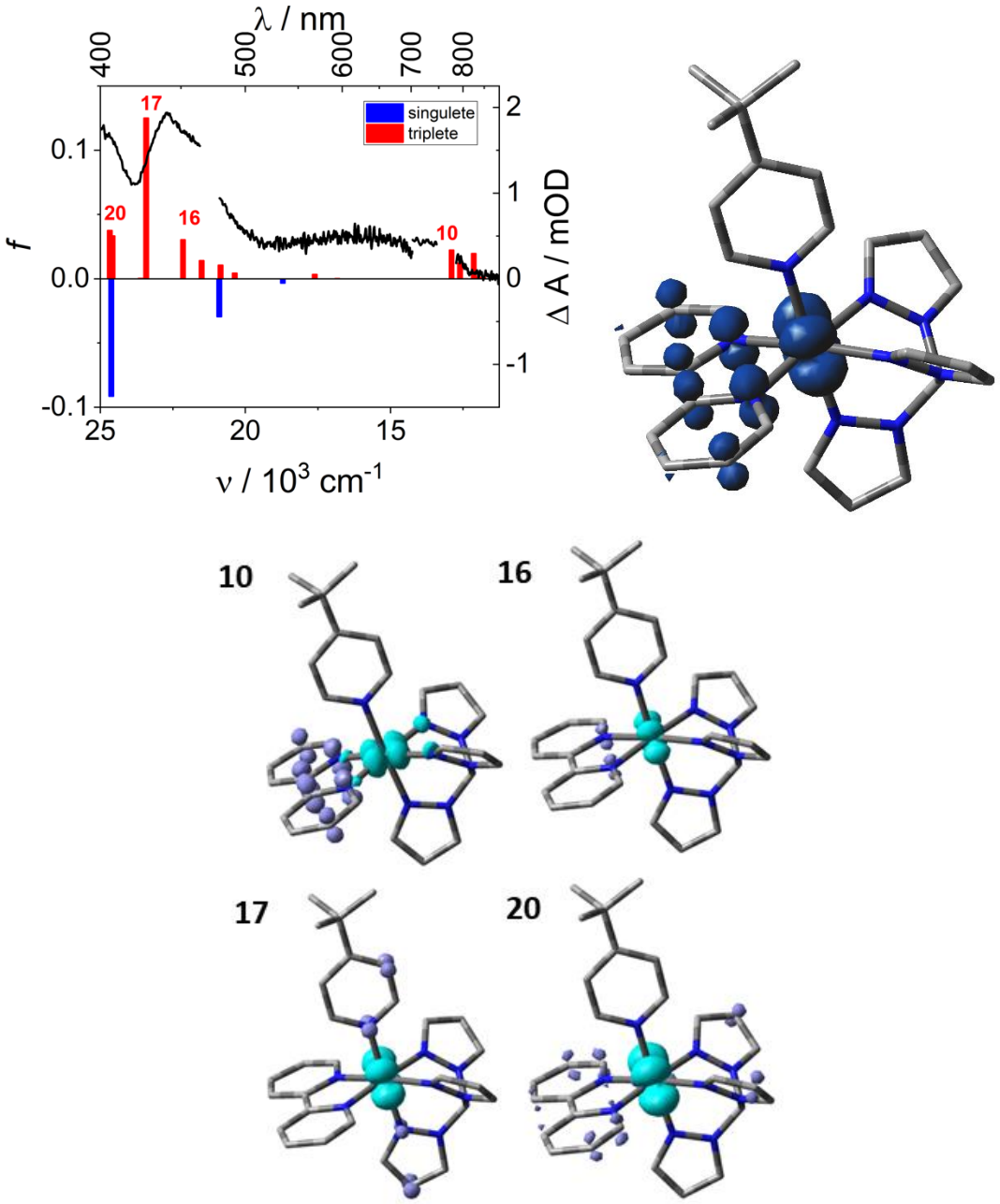


Figura 3. 18. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(tbupy)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(tbupy)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

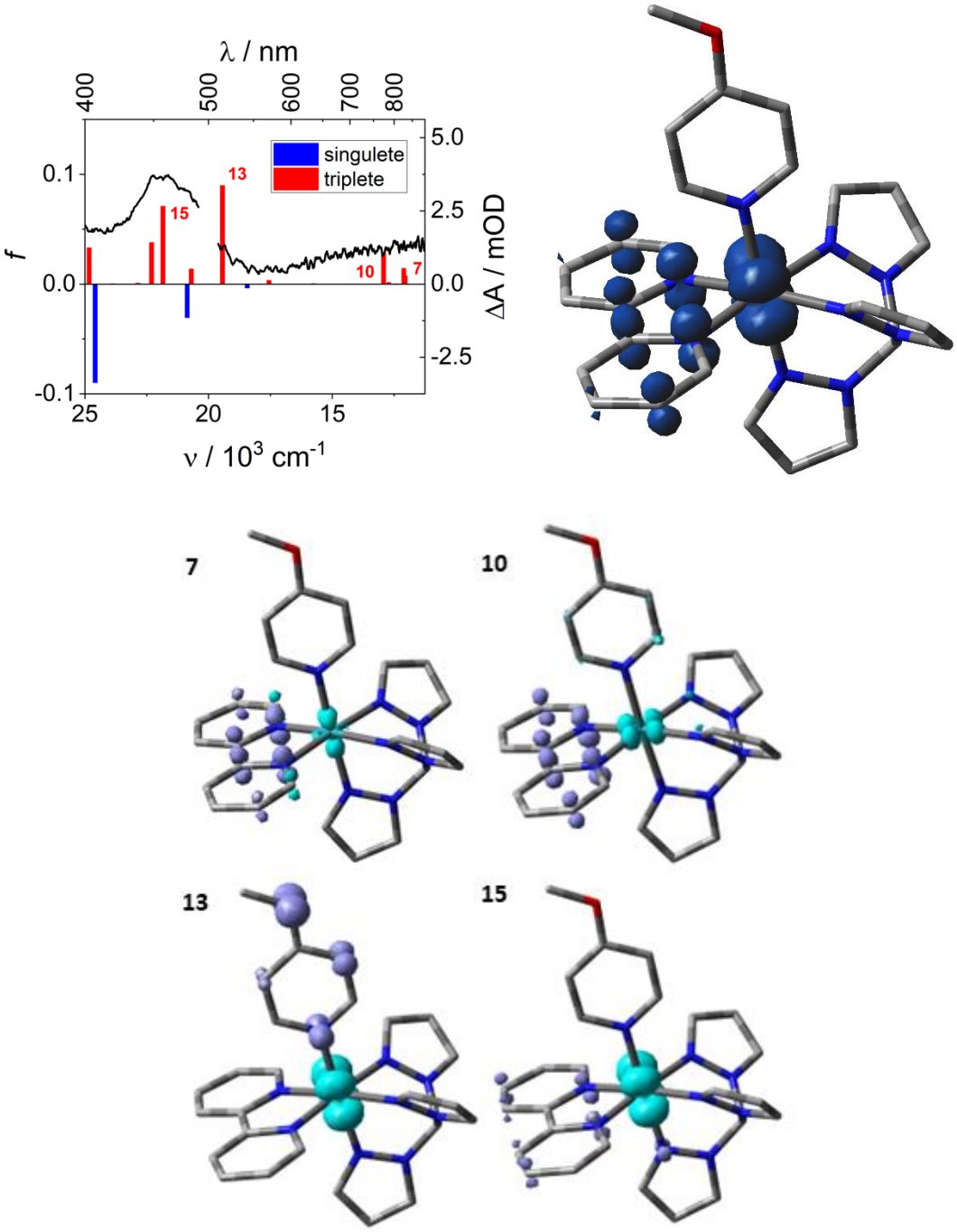


Figura 3. 19. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(MeOpy)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(MeOpy)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

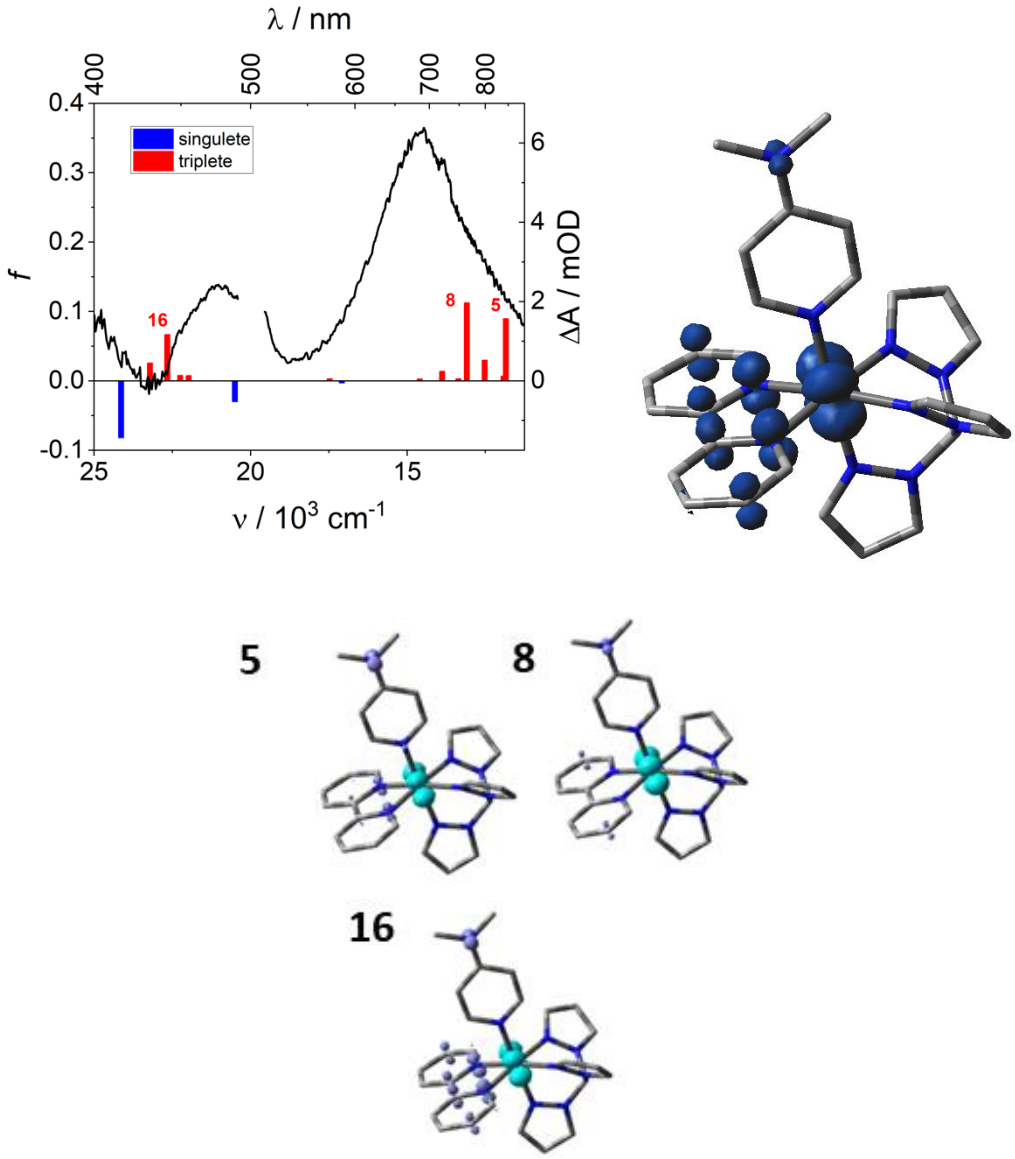


Figura 3. 20. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(DMAP)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(DMAP)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

3.3.8. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo

Se realizaron también medidas de fsTAS en DMSO, irradiando a 20000 cm^{-1} (500 nm). Se realizó un análisis global de los datos, fijando el tiempo de vida más largo en los valores obtenidos en los experimentos de nsTAS. Para **Ru(DMAP)** y **Ru(MeOpy)**, se determinaron tres procesos con tres tiempos de vida. Se trata de los ya conocidos "vibrational cooling", el decaimiento del estado HE-^{3}MLCT y el decaimiento de LE-^{3}MLCT al estado fundamental. En cambio, para **Ru(ppy)**, **Ru(py)** y **Ru(tbupy)** se

observan únicamente los procesos con tiempos de vida más largos (Tabla 3.5 y Figura A.3.22-A.3.26), es decir, no se observa relajación vibracional.

	τ_{12} / ps (k_{12} / ps^{-1})	τ_{23} / ps (k_{23} / ps^{-1})	τ_{30} / ps (k_{30} / μs^{-1})*	PI-LMCT / cm^{-1} (nm)
Ru(ppy)	-	299 (0.0033 ± 0.0002)	>10 (19.33 ± 0.05)	20600 (485)
Ru(py)	-	224 (0.0045 ± 0.0001)	>10 (39.47 ± 0.06)	21900 (457)
Ru(tbupy)	-	174 (0.0057 ± 0.0004)	>10 (21.64 ± 0.05)	21800 (459)
Ru(MeOpy)	1 (0.90 ± 0.02)	140 (0.0071 ± 0.0002)	>10 (13.05 ± 0.03)	21800 (459)
Ru(DMAP)	4 (0.27 ± 0.01)	568 (0.00176 ± 0.00004)	>10 (33.19 ± 0.04)	14450 (692)

Tabla 3. 5. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de fsTAS. *obtenidos de nsTAS.

El tiempo de vida intermedio, que varía entre 174 ps para **Ru(tbupy)** y 568 ps para **Ru(DMAP)**, es demasiado lento para corresponder a una relajación vibracional, y se asigna a un cambio electrónico, específicamente a la reconfiguración del hueco. Cuanto mayor es la interacción donor-aceptor entre la R-py y el Ru, lo que se manifiesta en las transiciones LMCT intensas y corridas al rojo tanto en el estado LE-^{3}MLCT como en **Ru(R-py)^{ox}**, más estabilizado se encuentra el estado excitado. Como estas interacciones donor-aceptor son más intensas para **Ru(DMAP)** que para **Ru(NCS)**, **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy)**, dificultan la elongación del enlace Ru-N(R-py) necesaria para atravesar la intersección cónica entre los ESs que participan de la HR.

La conversión interna implica un cambio en la configuración electrónica y un subsecuente cambio en los espectros electrónicos. Como esto no se observa en los espectros diferenciales obtenidos a partir de los ajustes global (Figuras A.3.22 - A.3.26, abajo, izquierda), se descartan modelos de decaimiento completamente paralelos o completamente secuenciales. Se plantean en todos los casos modelos análogos al de la Figura 3.21, escaneando distintas combinaciones para los parámetros de ramificación, y escogiendo aquellos que proporcionen espectros diferenciales con sentido físico y que maximicen la diferencia entre los espectros de los estados HE-^{3}MLCT y LE-^{3}MLCT (Tabla A.3.34). Los resultados de dichos ajustes se observan en las Figuras 3.22-3.26.

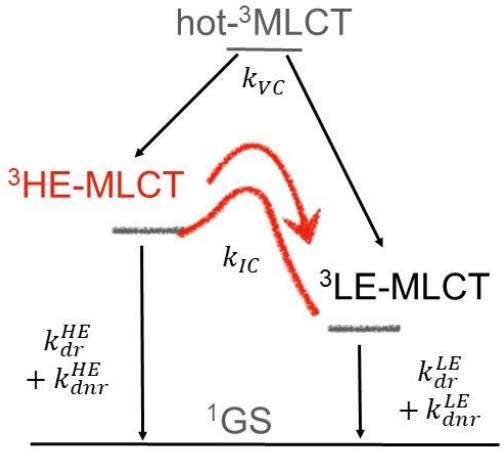


Figura 3. 21. Modelo cinético empleado.

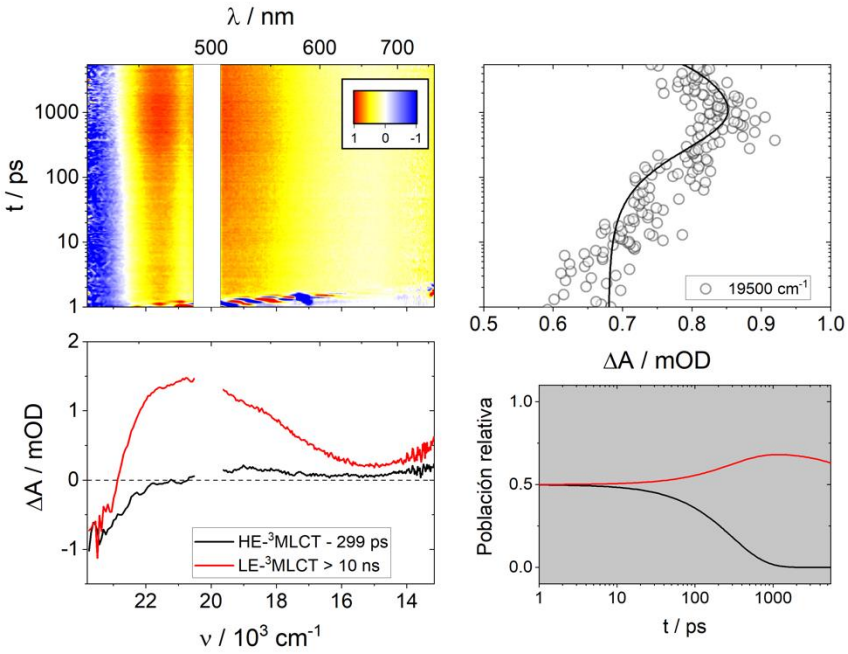


Figura 3. 22. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(ppy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 19500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

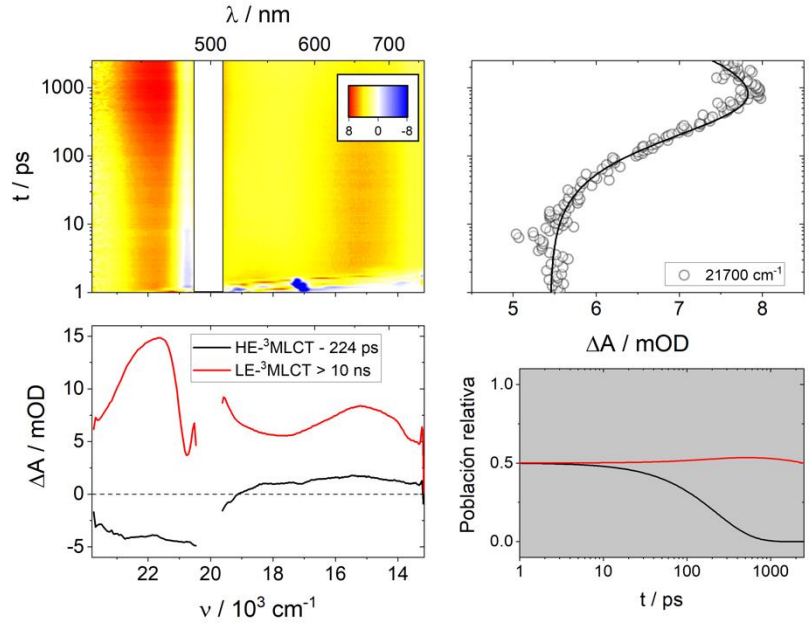


Figura 3. 23. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 19800 cm^{-1} (505 nm) sobre **Ru(py)** en DMSO a temperatura ambiente . Arriba, derecha: Traza cinética a 21700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros

diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

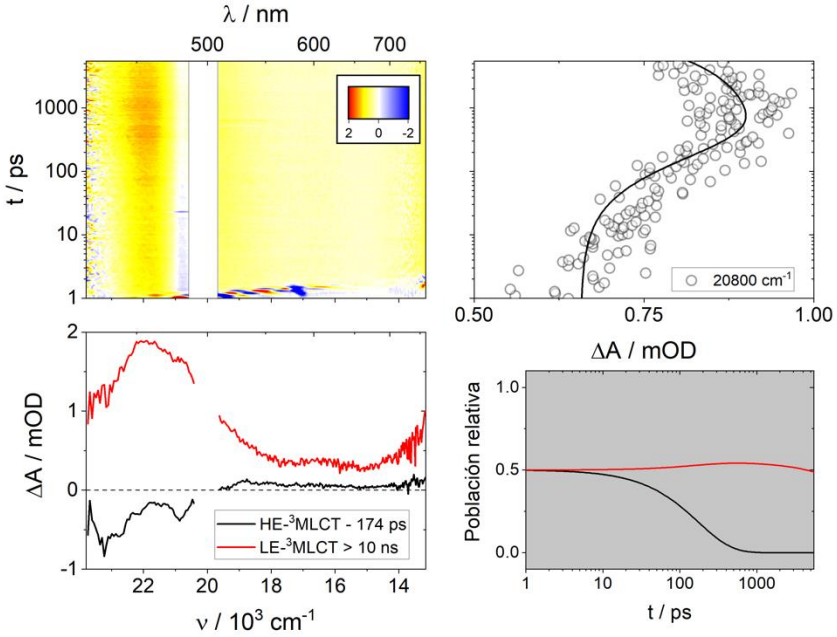


Figura 3. 24. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(tbupy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 20800 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

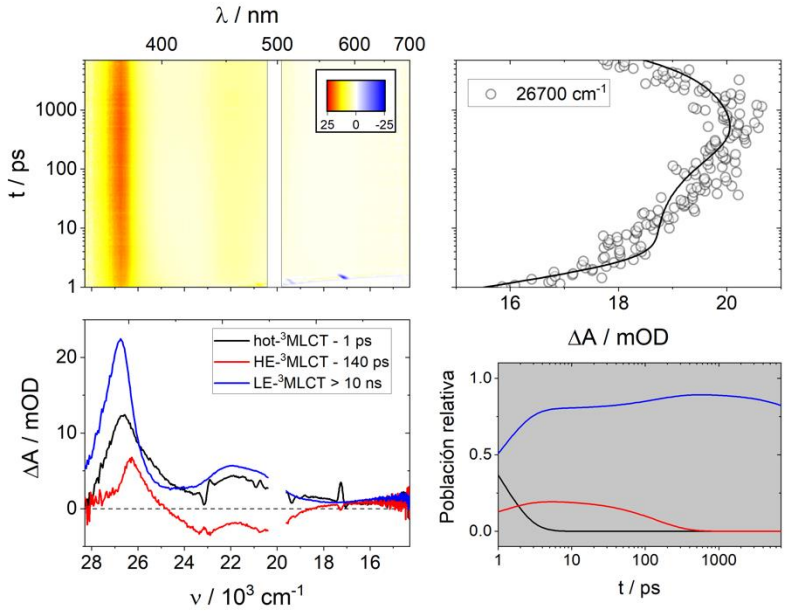


Figura 3. 25. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(MeOpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

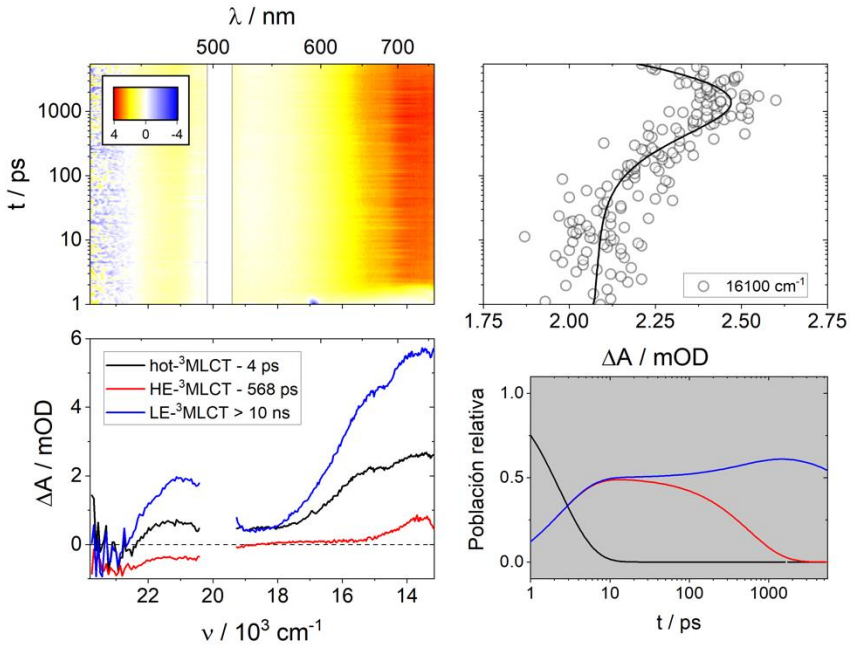


Figura 3. 26. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 19800 cm^{-1} (505 nm) sobre **Ru(DMAP)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16100 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Se obtuvieron espectros diferenciales para los dos o tres estados excitados, según el compuesto. El espectro diferencial del estado excitado más longevo coincide en todos los casos con el obtenido en los experimentos de nsTAS. Esto implica absorciones fotoinducidas débiles aproximadamente a los 21000 cm^{-1}, que compensan parcialmente el blanqueo de la señal del estado fundamental , y absorciones fotoinducidas más débiles alrededor de los 15000 cm^{-1}. Los experimentos de **Ru(MeOpy)** fueron realizados detectando en una ventana espectral más amplia, por lo que se agregan a las señales ya mencionadas la señal característica para $bpy^{\cdot-}$ en 26000 cm^{-1}. [67–71] Por otro lado, los espectros diferenciales para HE-^{3}MLCT muestran señales negativas correspondientes al blanqueo del EF alrededor de los 23000 cm^{-1} y una PIA débil en 15000 cm^{-1}. Esto es análogo a lo observado en los compuestos de la familia $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$ y se da por un solapamiento orbital pobre entre el Ru y R-py, que hace disminuir la intensidad de la señal correspondiente a la PI-LMCT DMAP→Ru^{III} y por lo tanto también disminuye la intensidad del blanqueo. Esto implica una HR desde un orbital del rutenio distinto del d_{xz}, en particular, desde un orbital metálico perpendicular al eje Ru-R-py. Para **Ru(ppy)**, **Ru(py)**, **Ru(tbupy)** y **Ru(MeOpy), s**egún el diagrama de orbitales moleculares (Figura 3.8), este orbital es el HOMO-2, o "d_{x2-y2}", mientras que el orbital que cumple con ese

requisito en **Ru(DMAP)** es el HOMO-3. Se obtiene entonces en todos los casos un panorama análogo al de Ru(NCS), donde la IC es una HR del orbital d_{x2-y2} al d_{xz} , o entre los ESs $^3MLCT(A')_{x2-y2}$ y $^3MLCT(A'')_{xz}$.

3.4. Conclusiones

Se lograron sintetizar y caracterizar por completo los compuestos de rutenio propuestos con la finalidad de evaluar las interacciones electrónicas donor-aceptor entre el ion Ru y piridinas modificadas como ligandos monodentados y su influencia en la coordenada de reacción de la conversión interna.

Se confirmó que la conversión interna, al igual que para **Ru(NCS)**, se da por reconfiguración del hueco excitado entre los orbitales HOMO (con contribuciones del orbital metálico d_{xz}) y HOMO-2 (con contribuciones del d_{x2-y2}, HOMO-3 para **Ru(DMAP)**),es decir, entre los estados $^3MLCT(A')_{x2-y2}$ y $^3MLCT(A'')_{xz}$. La fuerza impulsora de HR se estima entre 5404 cm^{-1} y 7098 cm^{-1} según el compuesto involucrado, mayor a los 5240 cm^{-1} estimados para **Ru(NCS)**.

El tiempo de vida para la conversión interna de **Ru(DMAP)** es significativamente más lento. Esto se debe a dos factores. Por un lado, estos resultados están en línea con una de las hipótesis del Capítulo 1, según la cual la elongación del enlace Ru-py (allí Ru-NCS) contribuía a la coordenada de reacción para la reconfiguración del hueco. En **Ru(DMAP)**, una interacción donor-aceptor especialmente fuerte, evidente en sus transiciones (PI-)LMCT intensas y corridas al rojo, tanto en el estado LE-^{3}MLCT como en **Ru(DMAP)^{ox}**, dificulta la elongación del enlace Ru-N(R-py) necesaria para atravesar la intersección cónica entre los ESs que participan de la HR. Por otro lado, una fuerza impulsora para HR aproximadamente 30% mayor contribuye a ralentizar este proceso, regido por la “energy gap law”.

Apéndice

Resonancia magnética nuclear

Asignación **Ru(ppy)**

δ / ppm	Multiplicidad	Integración	Asignación
9.97	s	1	H_7
9.06	d	2	H_a
9.00	d	2	H_d
8.85	d	2	H_1
8.63	d	1	H_4
8.45	d	2	H_3
8.39	t	2	H_c
7.77	d	2	H_b
7.75-7.70	m	4	H_I+H_{II}
7.60	d	2	H_{III}
7.51-7.49	m	3	H_{IV}+H_V
6.97	d	1	H_6
6.94	t	2	H_2
6.45	t	1	H_5

Asignación **Ru(tbupy)**

δ / ppm	Multiplicidad	Integración	Asignación
9.91	s	1	H_7
9.04	d	2	H_a
8.95	d	2	H_d
8.82	d	2	H_1
8.60	d	1	H_4
8.37-8.32	m	2	H_3
8.30	d	2	H_I
7.69	t	2	H_c
7.62	d	2	H_b
7.31	d	2	H_{II}
6.93	d	1	H_6
6.92	t	2	H_2
6.43	t	1	H_5
1.21	s	9	H_{III}

Asignación **Ru(MeOpy)**

δ / ppm	Multiplicidad	Integración	Asignación
9.50	s	1	H_7
8.55	d	2	H_a
8.28	d	2	H_d
8.19	d	1	H_1
7.84-7.79	m	6	H_4+H_3+H_c
7.17	ddd	2	H_b
6.71-6.68	m	2	H_I
6.46-6.42	m	4	H_2+H_{II}
6.31	d	1	H_6
5.93	t	1	H_5
3.31	s	3	H_{III}

Asignación **Ru(DMAP)**

δ / ppm	Multiplicidad	Integración	Asignación
9.91	s	1	H_7
8.99	m	4	H_a+H_d
8.81	d	2	H_I
8.59	d	1	H_4
8.34-8.28	m	4	H_3+H_c
7.69	t	2	H_b
7.05	d	2	H_I
6.93-6.88	m	3	H_6+H_2
6.47	d	2	H_{II}
6.41	t	1	H_5
2.98	s	6	H_{III}

Tabla A. 3. 1. Asignaciones de las señales de RMN-^{1}H en acetona deuterada.

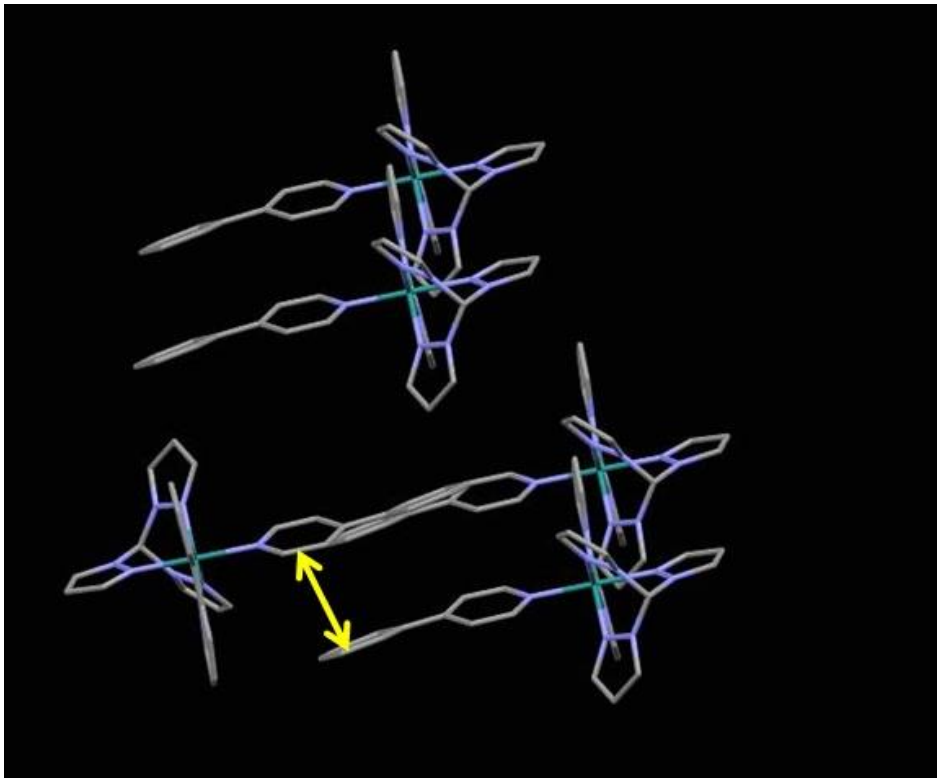
Difracción de monocristal por difracción de rayos X

Compuesto	**Ru(ppy)**	**Ru(py)**	**Ru(tbupy)**	**Ru(MeOpy)**	**Ru(DMAP)**
Fórmula empírica	$C_{30}H_{26}N_{10}RuP_2F_{12}$ -1.8(C_3H_6O)	$C_{25}H_{23}F_{12}N_9P_2Ru$	$C_{29}H_{31}F_{12}N_9P_2Ru$ · 1.5(C_2H_3N)	$C_{26}H_{25}N_9ORuP_2F_{12}$-0.562[$C_2H_3N$]	C_{27} H_{28} F_{12} N_{10} P_2 Ru
Peso molecular g/mol	1022.16	840.53	958.22	893.56	883.60
T (K)	100	100	100	100	298 (2)
Simetría de celda	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Grupo espacial	P_{-1}	$P2_12_12_1$	*C*2	Fdd2	$P2_12_12_1$
a (Å)	10.960(14)	8.1999(5)	22.5769(15)	35.494(4)	10.998(3)
b (Å)	11.480(4)	11.0892(6)	11.2366(7)	17.388(4)	13.512(4)
c (Å)	17.330(6)	33.6140(18)	18.654(2)	21.8970(14)	23.2455(11)
α(°)	96.879(16)	90	90	90	90
β(°)	106.556(13)	90	125.079(2)	90	90
γ (°)	92.96(2)	90	90	90	90
V (Å^3)	2067(3)	3056.5(3)	3872.8(6)	13514.2	3454.50(15)
Z	2	4	4	16	4
Densidad calculada (mg/m^3)	1.641	1.827	1.643	1.757	1.699
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	0.480	0.727	0.586	0.573	0.649
F(000)	1031	1672	1932	7141	1768
l(Å)	0.6702	0.71073	0.71073	0.6702	0.71073
q Range data collection (°)	2.334-59.834	1.8-28.7	1.8-31.5		3.5 – 27.0
Index ranges	-15≤ *h* ≤15	-11≤ *h* ≤11	-33 ≤ *h* ≤ 33	-47 ≤ *h* ≤ 47	-14 ≤ *h* ≤ 11
	-17≤ *k* ≤ 17	-14≤ *k* ≤ 14	-16 ≤ *k* ≤ 16	-21 ≤ *k* ≤ 21	-16 ≤ *k* ≤ 17
	-24≤ *l* ≤ 24	-45≤ *l* ≤ 45	-27 ≤ *l* ≤ 27	-31 ≤ *l* ≤ 31	-29 ≤ *l* ≤ 16
Reflections collected/unique	53245/11811	81365/7891	184713/12916	55907/9586	11818/ 6551
R_{int}	0.0841	0.051	0.046	0.0361	0.0438
Observed reflections [*I* > 2*s*(*I*)]	7286	7751	12329	9575	5483
Completeness (%)	82.9	99.9	99.8	82.0	99.9
Maximum / minimum transmission	0.810/1.000	0.746/0.675	0.746/0.682	0.790/1.000	0.869 /1.000
Data/restraints/parameters	11811/0/615	7891/0/445	12916/223/649	9586/1/462	6551 /0/496
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.044	1.155	1.063	1.183	1.062
Final *R*-index [*I* > 2*s*(I)]/ all data		0.067/0.068	0.022/0.024		0.045/ 0.060
wR index [*I* > 2*s*(*I*)] /all data		0.173/0.172	0.053/0.053		0.092/ 0.103
Largest peak and hole (e A^{-3})	1.410 and -1.973	2.58 and -1.43	0.44 and -0.50	1.053 and 1.411	0.494 and -0.542
Weights, *w*		1/[*s* ^{2}(F_o^2) + (0.0617*P*)^2+27.3568P] where *P*=(F_o^2+2F_c^2)/3	1/[*s* ^{2}(F_o^2) + (0.0262 *P*)^2+2.647P] where *P*=(F_o^2+2F_c^2)/3		1/[*s* ^{2}(F_o^2) + (0.0393 *P*)^2] where *P*=(F_o^2+2F_c^2)/3

Tabla A. 3. 2**.** Datos cristalográficos principales de los complejos.

Compuestos	Distancias / Å			**Ángulos / grados**	
	Ru-N_{NCS}	Ru-N_B	Ru-N_{tpm}	**N_{tpm}-Ru-N_{tpm}**	**N_B-Ru-N_B**
Ru(ppy)	2.100(5)	2.039(6)	2.069(5)	86.4(2)	78.7(2)
		2.033(5)	2.068(5)	86.0(2)	
			2.056(5)	84.2(2)	
Ru(py)	2.089(7)	2.075(8)	2.069(8)	88.1(3)	79.0(3)
		2.048(9)	2.069(7)	86.4(3)	
			2.067(9)	83.0(3)	
Ru(tbupy)	2.086(2)	2.051(2)	2.082(2)	87.25(9)	78.76(10)
		2.046(2)	2.076(2)	86.03(9)	
			2.068(2)	83.77(10)	
Ru(MeOpy)	2.103(2)	2.057(2)	2.082(2)	87.4(1)	78.6(2)
		2.052(3)	2.072(3)	86.1(1)	
			2.058(2)	84.0(1)	
Ru(DMAP)	2.101(4)	2.058(5)	2.080(5)	87.2(2)	78.5(2)
		2.056(6)	2.078(5)	85.2(2)	
			2.063(5)	83.2(2)	

Tabla A. 3. 3. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para las estructuras cristalinas de los compuestos.



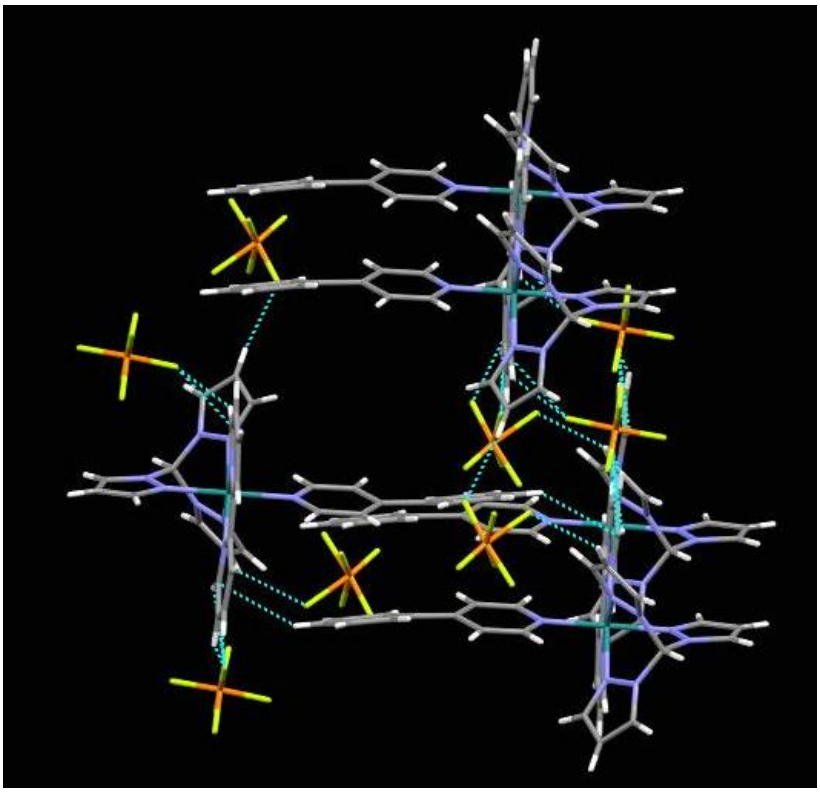
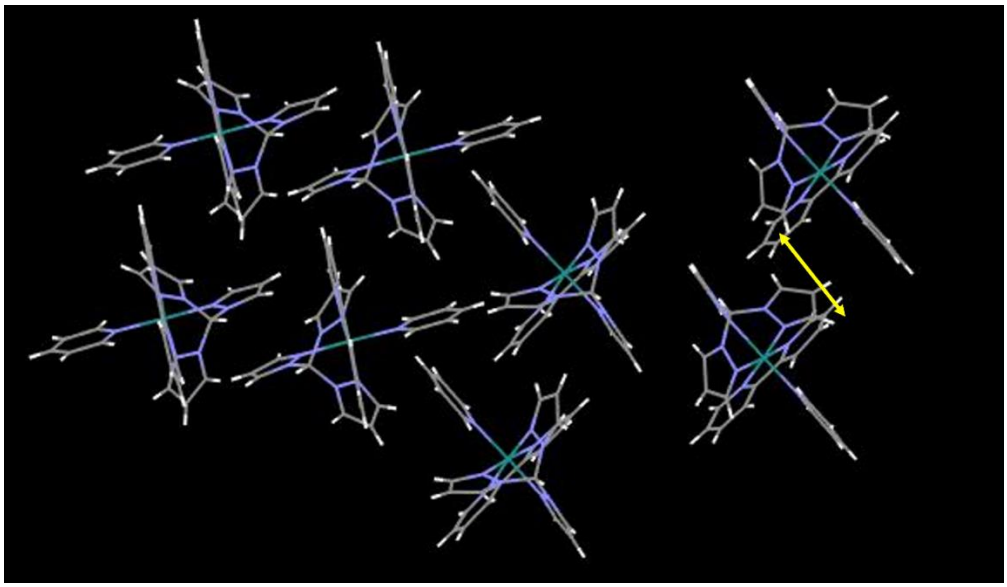


Figura A. 3. 1. Empaquetamiento en la estructura cristalina de **Ru(ppy)**. Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Blanco: H. Flecha amarilla: Interacciones por puente de hidrógeno. Líneas punteadas turquesas: interacciones de corto alcance. Las cruces representan la ubicación de los átomos para el isómero de enlace.



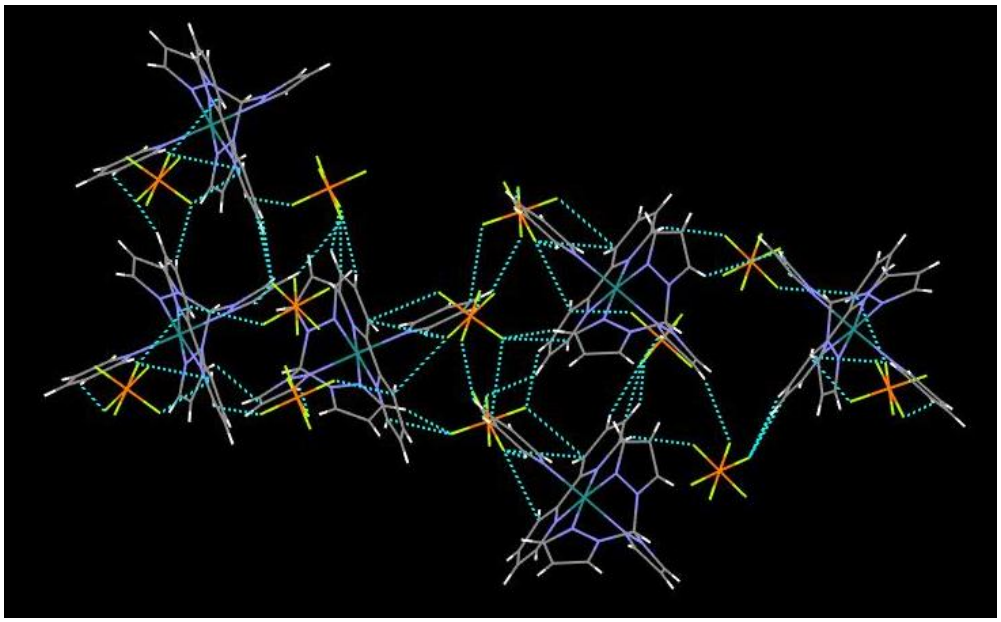
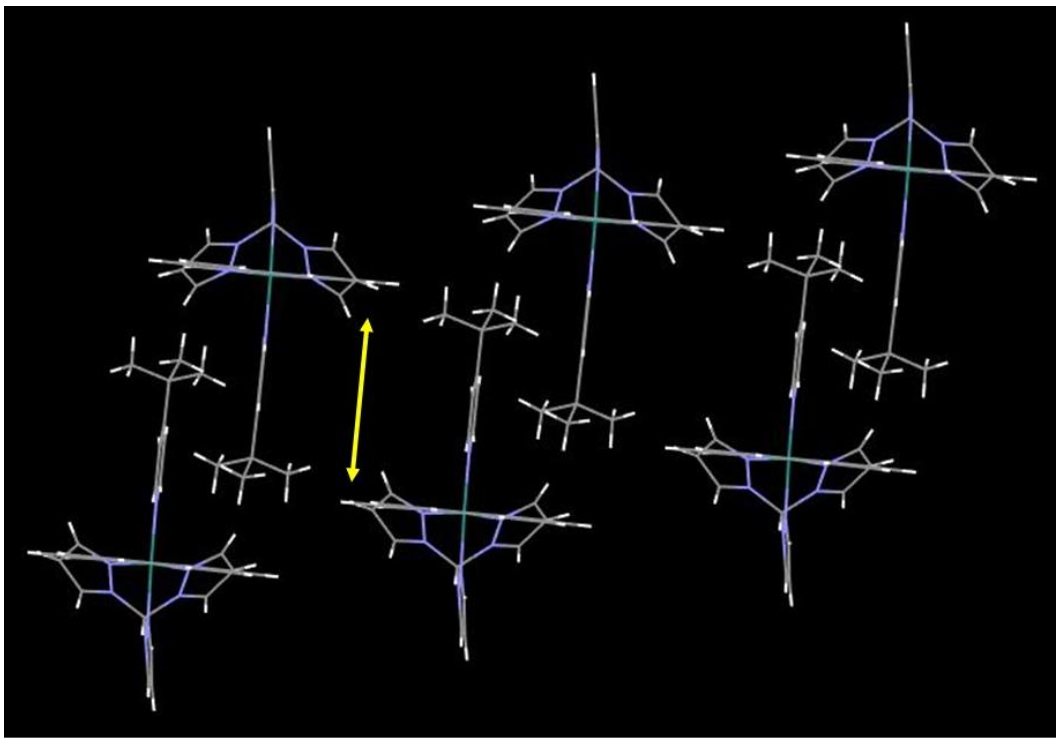


Figura A. 3. 2. Empaquetamiento en la estructura cristalina de **Ru(py)**. Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Blanco: H. Flecha amarilla: Interacciones por puente de hidrógeno. Líneas punteadas turquesas: interacciones de corto alcance. Las cruces representan la ubicación de los átomos para el isómero de enlace.



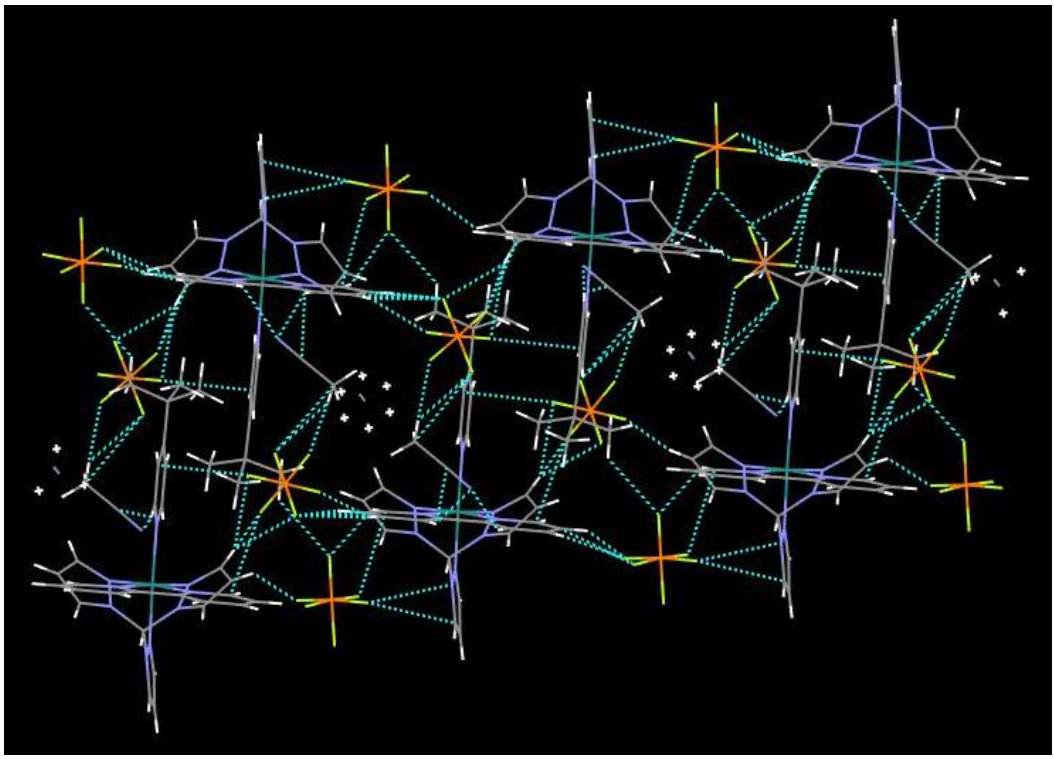


Figura A. 3. 3. Empaquetamiento en la estructura cristalina de **Ru(tbupy)**. Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Blanco: H. Flecha amarilla: Interacciones por puente de hidrógeno. Líneas punteadas turquesas: interacciones de corto alcance. Las cruces representan la ubicación de los átomos para el isómero de enlace.

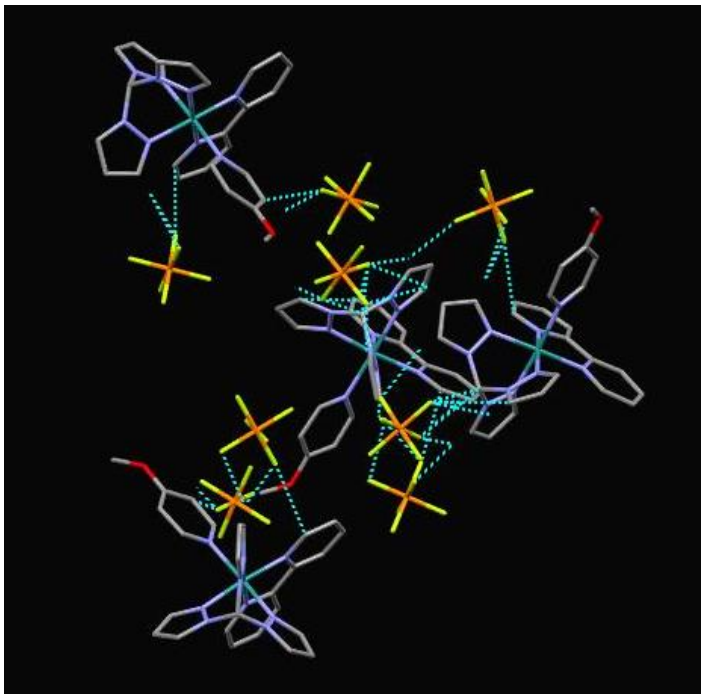


Figura A. 3. 4. Empaquetamiento en la estructura cristalina de **Ru(MeOpy)**. Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Blanco: H. Flecha amarilla: Interacciones por puente de hidrógeno. Líneas punteadas turquesas: interacciones de corto alcance. Las cruces representan la ubicación de los átomos para el isómero de enlace.

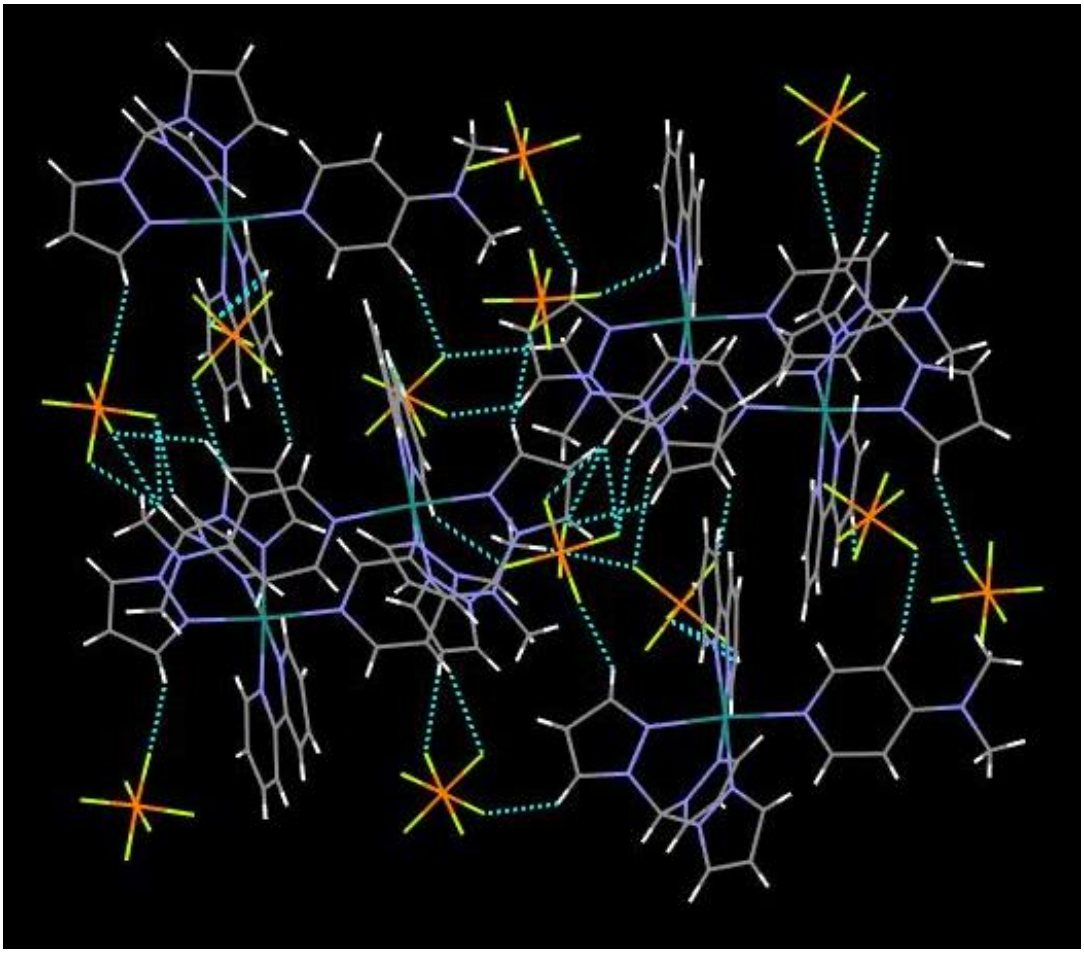


Figura A. 3. 5. Empaquetamiento en la estructura cristalina de **Ru(DMAP)**. Rojo: O. Gris: C. Amarillo: S. Lila: N. Cyan: Ru. Blanco: H. Flecha amarilla: Interacciones por puente de hidrógeno. Líneas punteadas turquesas: interacciones de corto alcance. Las cruces representan la ubicación de los átomos para el isómero de enlace.

Emisión estacionaria

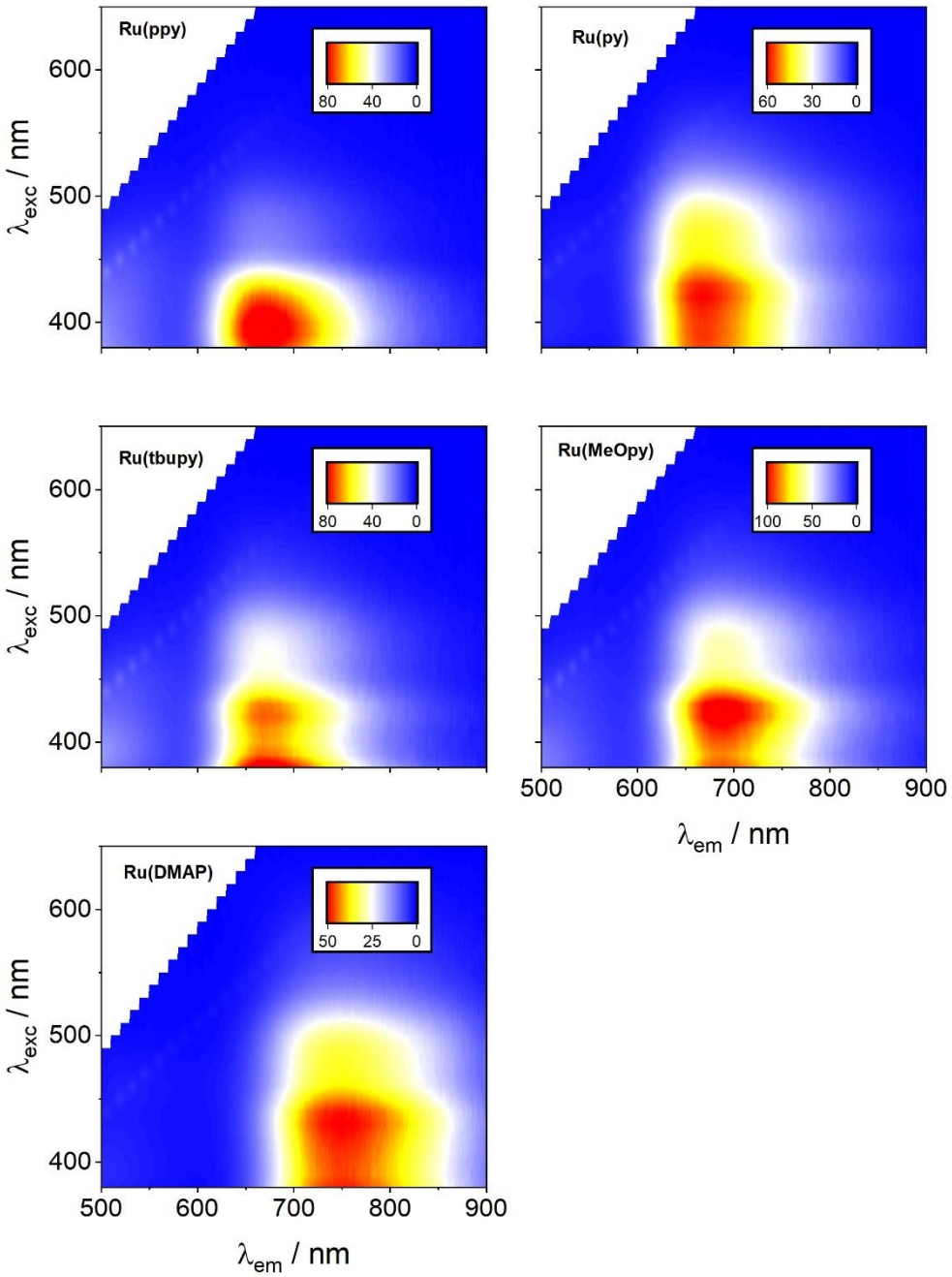


Figura A. 3. 6. Mapas de excitación/emisión 3D en DMSO a 25°C.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado singulete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	11.06785	12.29038	15.71588
N	8.90099	14.38764	15.44406
N	10.42737	14.32958	13.58602
N	11.09644	15.31690	15.67486
N	10.49666	10.39975	15.04611
N	12.91706	11.42353	15.29412
N	11.13843	11.64866	17.73579
N	11.72441	14.22783	16.27463
N	10.95018	13.05397	13.76223
N	9.14424	13.13699	16.00747
C	7.99446	12.79593	16.63285
C	7.01339	13.81249	16.47293
C	7.61928	14.81235	15.71585
C	9.98451	15.08563	14.75245
C	11.26850	12.61596	12.52526
C	8.89702	8.69541	14.42482
C	11.26813	8.24487	14.24575
C	11.52677	9.54541	14.71436
C	12.87955	10.11692	14.85499
C	14.06192	9.42336	14.54151
C	15.32671	11.41315	15.08795
C	11.63136	10.43070	18.10958
C	10.69739	12.47247	18.73535
C	10.74220	12.11974	20.08521
C	11.25650	10.86232	20.48339
C	11.70189	10.01483	19.44080
C	9.94172	7.80938	14.10374
C	12.61310	16.18019	17.05601
C	10.42153	14.68084	12.25346
C	9.21346	9.97868	14.88883
C	12.64219	14.75985	17.11351
C	10.95397	13.60316	11.55007
C	11.61900	16.50483	16.13592
C	14.11814	12.05290	15.39232
C	15.30020	10.07232	14.66288
C	11.32712	10.45705	21.91189
C	10.40507	10.97049	22.85781
C	12.32077	9.55107	22.35984
C	10.47335	10.58886	24.20884
C	12.39107	9.17172	23.71144
C	11.46726	9.68822	24.64255
H	7.91854	11.86530	17.17366
H	6.00689	13.81169	16.85908
H	7.24329	15.76068	15.36319
H	9.61056	16.05306	14.41373
H	11.69894	11.63772	12.38003
H	7.85726	8.40668	14.32025
H	12.08463	7.58087	13.99001
H	14.02253	8.39475	14.20490
H	16.25884	11.95827	15.18493
H	11.97123	9.77265	17.32342
H	10.31235	13.43688	18.43405
H	10.39611	12.84236	20.81554
H	12.08672	9.02254	19.64856
H	9.72996	6.80769	13.74493
H	13.23168	16.86672	17.61111
H	10.05089	15.63644	11.91532
H	8.43537	10.68830	15.13210
H	13.26328	14.12147	17.72285
H	11.09736	13.53343	10.48388
H	11.26001	17.46100	15.78688
H	14.10148	13.08526	15.71183
H	16.21900	9.54671	14.42486
H	9.61750	11.64807	22.53948
H	13.05711	9.16083	21.66262
H	9.75202	10.98638	24.91778
H	13.16588	8.48312	24.03775
H	11.52118	9.39421	25.68743

Tabla A. 3. 4. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(ppy)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
2	21108	0.0321	H-1->LUMO (92%)	Ru→bpy	21097
3	24665	0.1479	H-2->LUMO (76%), HOMO->L+1 (15%)	Ru→bpy	25641
4	25814	0.3986	H-2->LUMO (11%), HOMO->L+1 (81%)	Ru→ppy	
6	27352	0.0124	HOMO->L+2 (97%)	Ru→bpy	> 30000
8	28380	0.0958	HOMO->L+3 (94%)	Ru→bpy	
9	29341	0.0186	H-1->L+2 (74%)	Ru→bpy	
11	29776	0.0709	H-1->L+2 (15%), H-1->L+4 (36%), HOMO->L+5 (37%)	Ru→tpm	

Tabla A. 3. 5. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(ppy)**.

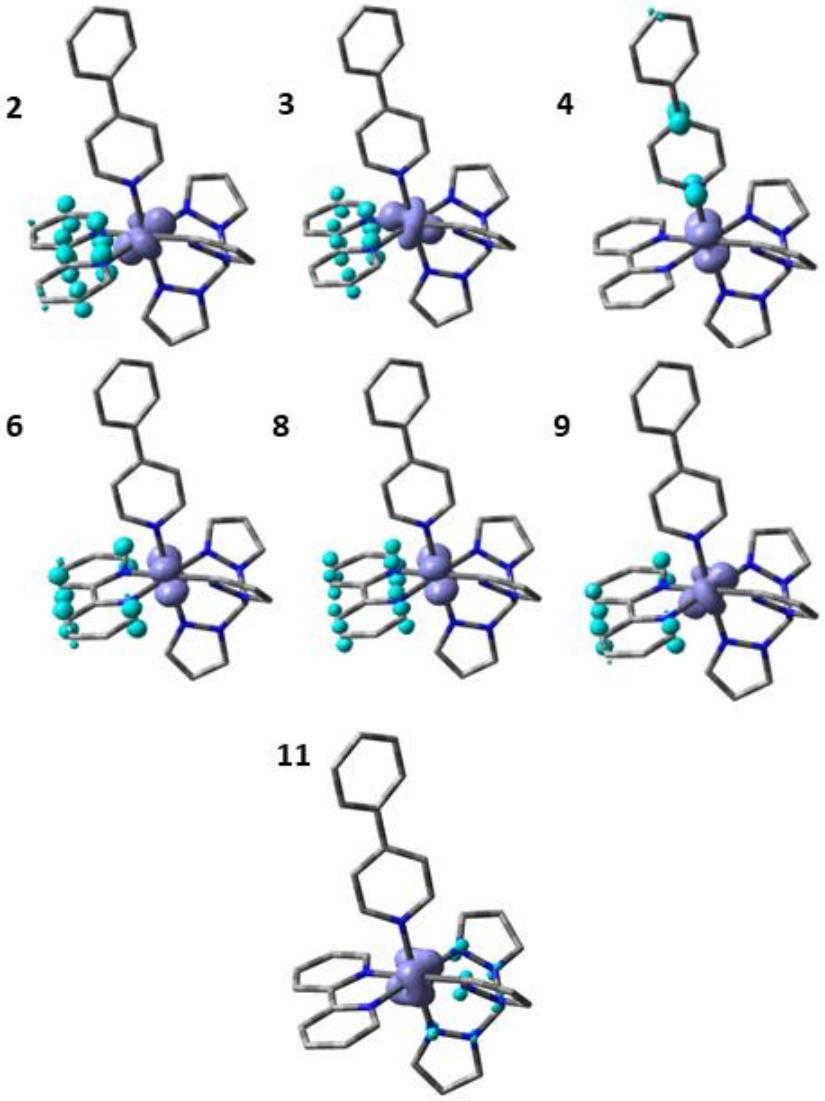


Figura A. 3. 7. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.5 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-0.03268	0.03557	-5.14E-04
N	-2.80525	-0.21361	1.19192
N	-2.10217	-2.16143	-0.03089
N	-2.80375	-0.18246	-1.20283
N	1.49722	-0.49374	1.31439
N	1.50413	-0.44966	-1.32496
N	0.53143	2.08202	0.03058
N	-1.57299	0.43768	-1.40545
N	-0.72898	-1.94617	-0.02916
N	-1.57462	0.40086	1.41112
C	-1.73076	1.12073	2.54564
C	-3.04821	0.97204	3.05922
C	-3.70859	0.12139	2.17586
C	-3.00272	-1.01353	-0.01621
C	-0.16723	-3.17404	-0.04545
C	2.44513	-0.93023	3.49637
C	3.7925	-1.24967	1.51152
C	2.69262	-0.85447	0.72924
C	2.69839	-0.82371	-0.74588
C	3.80889	-1.17286	-1.535
C	2.47106	-0.79211	-3.51541
C	1.8382	2.47987	0.04634
C	-0.43136	3.0544	0.03531
C	-0.12395	4.42029	0.05461
C	1.22379	4.82358	0.06997
C	2.21751	3.82801	0.06584
C	3.67377	-1.28399	2.90935
C	-3.04499	1.04777	-3.04123
C	-2.39031	-3.509	-0.04788
C	1.38315	-0.54454	2.66827
C	-1.72827	1.18452	-2.52257
C	-1.17111	-4.18201	-0.05752
C	-3.70603	0.17578	-2.17943
C	1.39986	-0.44874	-2.68053
C	3.70004	-1.15372	-2.93391
H	-0.91951	1.71667	2.93432
H	-3.45472	1.42557	3.94867
H	-4.71965	-0.25621	2.17557
H	-4.03012	-1.38023	-0.02192
H	0.90484	-3.29116	-0.04807
H	2.30404	-0.95142	4.57108
H	4.72677	-1.53305	1.04279
H	4.74479	-1.45828	-1.07081
H	2.33732	-0.77331	-4.5911
H	2.59071	1.70492	0.04371
H	-1.45922	2.71874	0.02341
H	-0.93083	5.14507	0.05728
H	3.2719	4.08206	0.0775
H	4.51608	-1.58596	3.5228
H	-3.45059	1.52249	-3.91996
H	-3.40421	-3.87891	-0.05165
H	0.42212	-0.27941	3.08556
H	-0.91699	1.79015	-2.89585
H	-1.02131	-5.24948	-0.07129
H	-4.71697	-0.20205	-2.18947
H	0.43945	-0.17584	-3.09414
H	4.55044	-1.42018	-3.55264
H	1.49036	5.87569	0.08476

Tabla A. 3. 6. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(py)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
2	21105	0.0298	H-1->LUMO (92%)	Ru→bpy	21008
3	24851	0.0936	H-2->LUMO (87%)	Ru→bpy	23810
4	27599	0.0122	HOMO->L+2 (97%)	Ru→bpy	28571
5	27906	0.2454	HOMO->L+1 (95%)	Ru→py	
8	28645	0.1072	HOMO->L+3 (90%)	Ru→bpy	
10	29389	0.0273	H-1->L+2 (81%)	Ru→bpy	
11	29945	0.0683	H-1->L+4 (43%), HOMO->L+5 (33%)	Ru→tpm	

Tabla A. 3. 7. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(py)**.

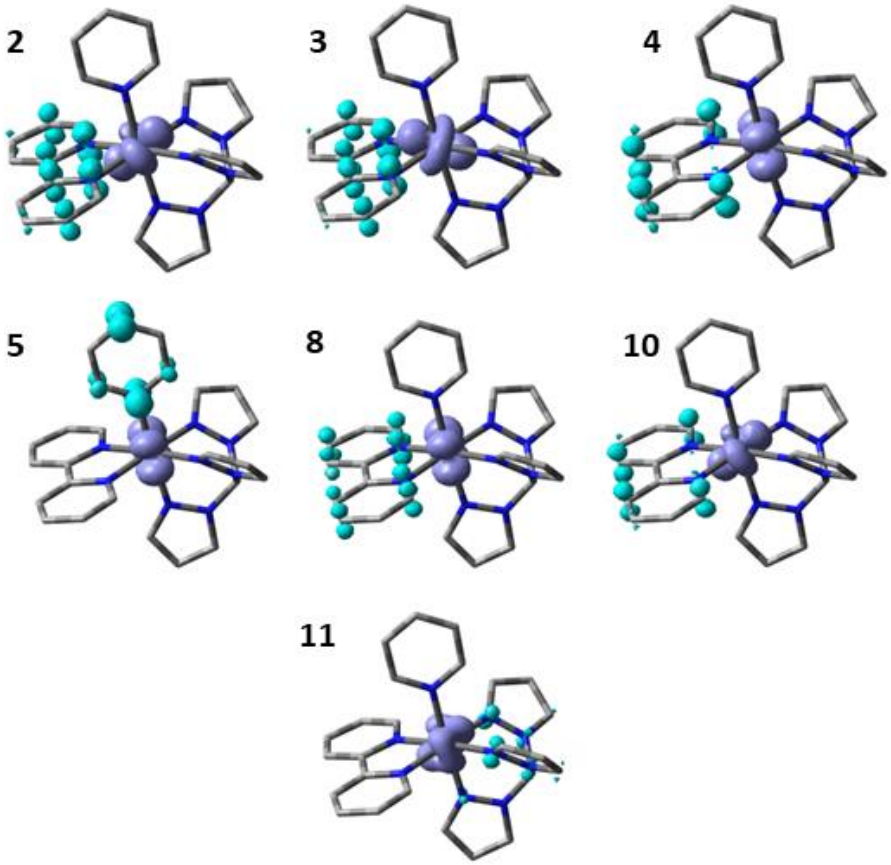


Figura A. 3. 8. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.7 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.70054	0.02171	-3.16E-04
N	1.86489	-2.50414	1.19637
N	3.4702	-1.17981	-0.00924
N	1.85642	-2.50749	-1.19913
N	0.66302	1.63688	1.31832
N	0.6479	1.63505	-1.32108
N	-1.41569	-0.14392	0.00741
N	0.85798	-1.55876	-1.40775
N	2.80153	0.03883	-0.00886
N	0.86735	-1.55543	1.40877
C	0.82	-3.1349	3.05708
C	1.85062	-3.46698	2.18106
C	2.69525	-2.41622	-0.00441
C	3.76577	0.98401	-0.01518
C	0.72044	2.67134	3.50409
C	0.5881	4.05197	1.52082
C	0.60222	2.8852	0.73573
C	0.5889	2.88396	-0.73952
C	0.54982	4.04911	-1.52612
C	0.66401	2.66638	-3.50904
C	-2.24315	0.94405	0.01091
C	-2.01097	-1.37253	0.00649
C	-3.4	-1.54561	0.00747
C	-4.26593	-0.43068	0.00961
C	-3.6348	0.83698	0.01201
C	0.64218	3.94857	2.91923
C	0.80049	-3.14184	-3.05239
C	4.83578	-0.99329	-0.01599
C	0.73099	1.54376	2.673
C	0.2197	-1.95235	-2.53336
C	5.05493	0.38199	-0.01977
C	1.83612	-3.47237	-2.18172
C	0.69557	1.54025	-2.67648
C	0.58276	3.94381	-2.92505
C	-5.80086	-0.54506	0.00904
C	-6.36266	0.15648	1.2822
C	-6.36176	0.16186	-1.26158
C	-6.27822	-2.01791	0.00569
H	-0.60334	-1.38653	2.92153
H	0.52566	-3.67113	3.94472
H	2.54975	-4.28936	2.18666
H	3.38815	-3.25909	-0.00549
H	3.51059	2.03191	-0.01626
H	0.77388	2.54316	4.57931
H	0.54131	5.02803	1.05395
H	0.49731	5.02527	-1.06006
H	0.70209	2.53684	-4.58474
H	-1.77731	1.91889	0.01273
H	-1.35229	-2.23046	0.00462
H	-3.78432	-2.55802	0.00615
H	-4.21381	1.75422	0.01443
H	0.63055	4.84171	3.53498
H	0.50077	-3.67989	-3.93711
H	5.52724	-1.82183	-0.01742
H	0.80378	0.54898	3.08877
H	-0.62163	-1.393	-2.91219
H	6.00824	0.88531	-0.02509
H	2.53502	-4.29492	-2.18984
H	0.76834	0.54532	-3.0919
H	0.55204	4.83571	-3.54195
H	-5.98999	-0.32761	2.19404
H	-6.08654	1.21697	1.32065
H	-7.45822	0.0941	1.28418
H	-5.98817	-0.3182	-2.17518
H	-7.4573	0.09918	-1.26479
H	-6.08588	1.22258	-1.29522
H	-7.37458	-2.04367	0.00519
H	-5.93271	-2.55682	-0.88594
H	-5.93342	-2.56069	0.89523

Tabla A. 3. 8. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(tbupy)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
2	20978	0.0296	H-1->LUMO (92%)	Ru→bpy	20921
3	24702	0.0916	H-2->LUMO (87%)	Ru→bpy	23697
4	27274	0.0128	HOMO->L+1 (98%)	Ru→bpy	28571
6	28294	0.0689	HOMO->L+3 (87%)	Ru→bpy	
7	28591	0.3411	HOMO->L+2 (90%)	Ru→tbupy	
8	29228	0.0239	H-1->L+1 (87%)	Ru→bpy	
11	29822	0.0767	H-1->L+4 (45%), HOMO->L+5 (32%)	Ru→tpm	
12	29935	0.0204	H-1->L+3 (86%)	Ru→bpy	

Tabla A. 3. 9. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(tbupy)**.

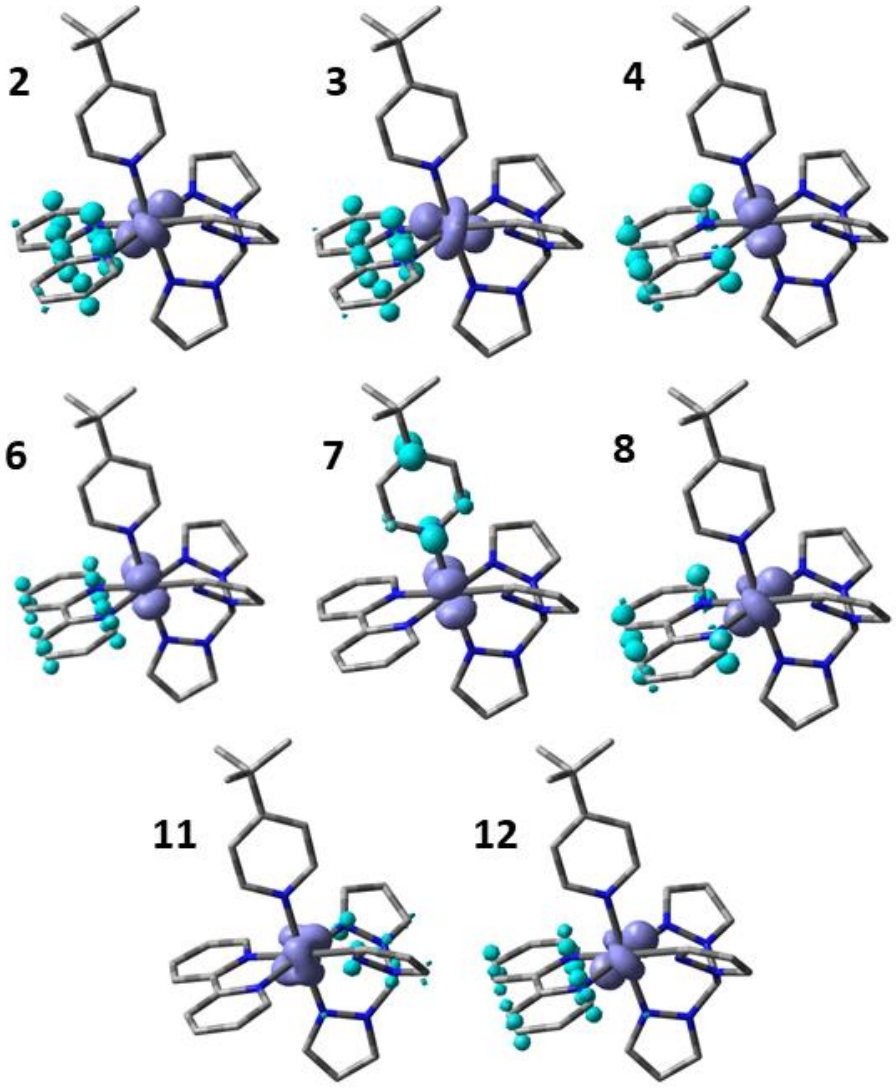


Figura A. 3. 9. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.9 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.354101	0.059973	-0.000709
O	-5.521233	-2.297872	0.015783
N	2.144902	-2.068478	1.195621
N	3.34064	-0.364701	-0.008496
N	2.138205	-2.072917	-1.199414
N	-0.114753	1.606093	1.316861
N	-0.127657	1.599699	-1.321261
N	-1.645678	-0.666661	0.007012
N	0.924378	-1.42217	-1.408441
N	2.373446	0.633463	-0.008056
N	0.932495	-1.416585	1.409008
C	0.427031	-1.961443	2.539207
C	1.304228	-2.953937	3.055956
C	2.385383	-3.001812	2.179124
C	2.922579	-1.762342	-0.004663
C	3.053411	1.800028	-0.011997
C	-0.338041	2.617701	3.50253
C	-0.854483	3.906243	1.520111
C	-0.518933	2.788944	0.734542
C	-0.530717	2.783827	-0.740754
C	-0.889023	3.892379	-1.528643
C	-0.387686	2.596071	-3.509871
C	-2.733483	0.155524	0.00975
C	-1.883907	-2.018192	0.008215
C	-3.163546	-2.563894	0.011346
C	-4.282956	-1.701042	0.013392
C	-4.052656	-0.308318	0.012869
C	-0.770262	3.82246	2.918344
C	1.287473	-2.965665	-3.051664
C	4.608476	0.175949	-0.012683
C	-0.018157	1.536536	2.671259
C	0.412865	-1.97152	-2.533756
C	4.456085	1.560263	-0.014976
C	2.373475	-3.009905	-2.180676
C	-0.048714	1.52246	-2.67636
C	-0.823435	3.800373	-2.92736
C	-6.729135	-1.455095	0.016969
H	-0.529253	-1.64106	2.923091
H	1.162295	-3.549516	3.943205
H	3.276416	-3.610402	2.183933
H	3.815412	-2.389891	-0.006017
H	2.529984	2.743032	-0.012525
H	-0.247321	2.510287	4.577535
H	-1.171694	4.830749	1.053636
H	-1.212066	4.815645	-1.063704
H	-0.310333	2.482734	-4.585311
H	-2.54917	1.220132	0.009429
H	-1.016359	-2.663224	0.006479
H	-3.301825	-3.638939	0.011981
H	-4.860416	0.413127	0.014687
H	-1.028198	4.677507	3.53431
H	1.140773	-3.564621	-3.935857
H	5.492942	-0.442041	-0.013799
H	0.328771	0.600705	3.085876
H	-0.545754	-1.653197	-2.913465
H	5.242185	2.297973	-0.018357
H	3.264662	-3.618238	-2.188054
H	0.298807	0.586397	-3.089943
H	-1.098846	4.648672	-3.545082
H	-7.563022	-2.157179	0.0182
H	-6.761751	-0.830811	0.916808
H	-6.763907	-0.831434	-0.883228

Tabla A. 3. 10. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(MeOpy)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
2	20945	0.0304	H-1->LUMO (92%)	Ru→bpy	20849
3	24666	0.0897	H-2->LUMO (87%)	Ru→bpy	23585
4	26995	0.0129	HOMO->L+1 (98%)	Ru→bpy	29711
6	28016	0.0819	HOMO->L+2 (95%)	Ru→bpy	
7	28889	0.2261	HOMO->L+3 (83%)	Ru→MeOpy+tpm	
9	29214	0.0522	H-1->L+1 (88%)	Ru→bpy	
10	29858	0.0233	H-1->L+2 (90%)	Ru→bpy	

Tabla A. 3. 11. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(MeOpy)**.

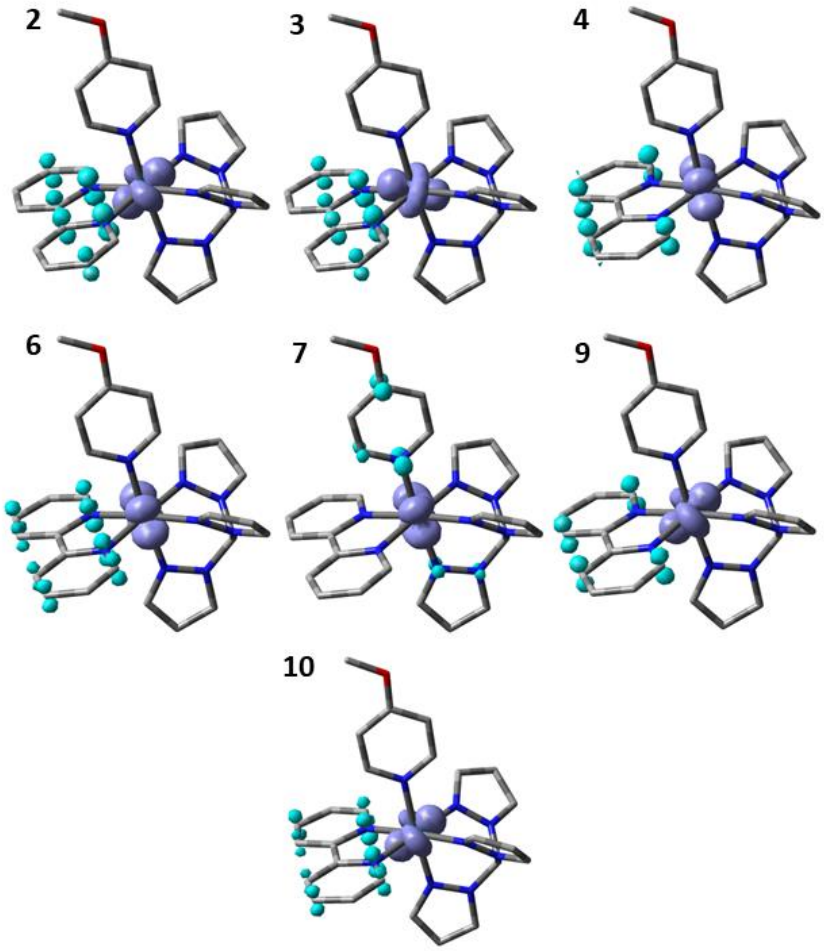


Figura A. 3. 10. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.11 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.53715	0.03166	-4.83E-04
N	1.77436	-2.45969	1.19609
N	3.34166	-1.08584	-0.00445
N	1.77062	-2.46096	-1.19854
N	0.43873	1.64286	1.3177
N	0.43119	1.64171	-1.31968
N	-1.57708	-0.20426	0.00346
N	0.74493	-1.54148	-1.40694
N	2.63758	0.11283	-0.00431
N	-5.78888	-0.76109	0.00682
N	0.74942	-1.53992	1.40665
C	0.12203	-1.95435	2.53069
C	0.73525	-3.12928	3.04636
C	1.77973	-3.4288	2.17505
C	2.6051	-2.34492	-0.00257
C	3.57462	1.08519	-0.0066
C	0.45446	2.67761	3.50429
C	0.26742	4.05324	1.52214
C	0.3293	2.88844	0.73629
C	0.32182	2.88752	-0.73876
C	0.2447	4.05085	-1.52544
C	0.42362	2.67398	-3.50748
C	-2.44736	0.85256	0.00559
C	-2.14274	-1.45325	0.00325
C	-3.5134	-1.68233	0.00454
C	-4.42961	-0.58256	0.00611
C	-3.83067	0.71755	0.00689
C	0.32482	3.95132	2.92042
C	-6.36154	-2.12054	0.006
C	0.72622	-3.13237	-3.04516
C	4.70168	-0.86035	-0.00678
C	0.51038	1.55188	2.67262
C	0.11433	-1.95708	-2.52876
C	4.88098	0.52049	-0.00817
C	1.7733	-3.43093	-2.17665
C	-6.69188	0.40541	0.00813
C	0.49208	1.5495	-2.67502
C	0.29062	3.94754	-2.92404
H	-0.73484	-1.41908	2.90939
H	0.45022	-3.67794	3.92947
H	2.50077	-4.23205	2.18012
H	3.32504	-3.16463	-0.00327
H	3.28927	2.12529	-0.00704
H	0.51252	2.551	4.57952
H	0.18167	5.02684	1.05547
H	0.15418	5.02425	-1.05924
H	0.47364	2.54642	-4.58299
H	-2.01607	1.84392	0.0063
H	-1.45884	-2.29189	0.00199
H	-3.86086	-2.70766	0.00419
H	-4.43287	1.61724	0.00846
H	0.27679	4.84281	3.53687
H	-6.05563	-2.68425	-0.88568
H	-7.45066	-2.05154	0.0066
H	-6.05473	-2.68572	0.89643
H	0.43867	-3.68189	-3.92692
H	5.416	-1.66938	-0.00722
H	0.62293	0.56029	3.08771
H	-0.74386	-1.42244	-2.90536
H	5.81938	1.05122	-0.01008
H	2.49444	-4.23407	-2.18317
H	-6.54034	1.02858	0.89973
H	-7.72659	0.05884	0.00805
H	-6.54076	1.03019	-0.8824
H	0.60575	0.55798	-3.08993
H	0.23087	4.83787	-3.54113

Tabla A. 3. 12. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(DMAP)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
2	20585	0.0301	H-1->LUMO (91%)	Ru→bpy	20576
3	24217	0.0821	H-3->LUMO (85%)	Ru→bpy	23256
4	25459	0.0118	HOMO->L+1 (89%)	DMAP+Ru→bpy	
7	26607	0.0935	HOMO->L+2 (93%)	DMAP+Ru→bpy	
8	28197	0.1322	H-1->L+3 (16%), HOMO->L+4 (72%)	Ru→DMAP	>30000
9	28823	0.0521	H-1->L+1 (87%)	Ru→bpy	
11	29480	0.0262	H-1->L+2 (95%)	Ru→bpy	

Tabla A. 3. 13. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(DMAP)**.

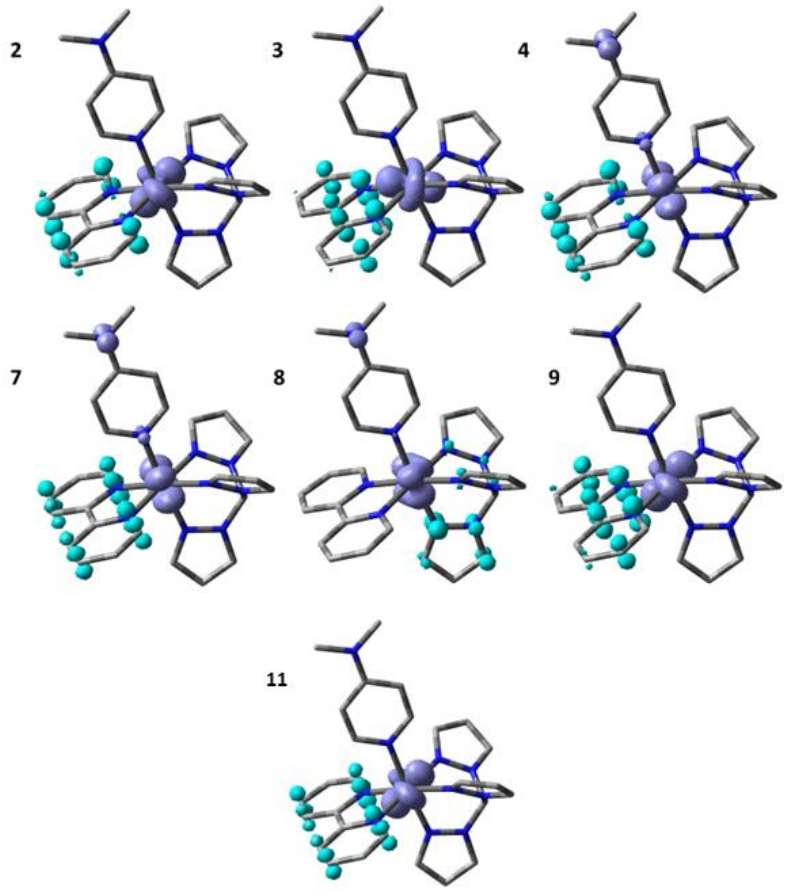


Figura A. 3. 11. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.13 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado doblete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.9635	0.00413	-0.02713
N	2.00063	-2.62541	1.08445
N	3.65925	-1.32357	-0.06512
N	2.00524	-2.54679	-1.30525
N	1.01923	1.56615	1.34964
N	1.00476	1.6614	-1.29048
N	-1.12702	-0.04212	-0.01477
N	1.05777	-1.54427	-1.48534
N	3.03524	-0.07791	-0.0292
N	1.05036	-1.63816	1.32136
C	0.39485	-2.02038	2.44355
C	0.91886	-3.2443	2.92884
C	1.9366	-3.60416	2.04593
C	2.84217	-2.53658	-0.10708
C	4.03712	0.83906	0.00465
C	1.13494	2.50108	3.56921
C	1.04975	3.96626	1.6402
C	1.01196	2.8353	0.81018
C	0.99911	2.88862	-0.66129
C	1.01263	4.07678	-1.40847
C	1.07862	2.75409	-3.43885
C	-1.89613	1.09075	0.03075
C	-1.77854	-1.25038	-0.05006
C	-3.16469	-1.35257	-0.03539
C	-3.97542	-0.18811	0.01788
C	-3.28591	1.0525	0.04731
C	1.10495	3.80077	3.03341
C	0.93592	-3.04468	-3.1933
C	5.02022	-1.17876	-0.05234
C	1.09438	1.40665	2.69707
C	0.41096	-1.85268	-2.63514
C	5.2916	0.1935	-0.00847
C	1.94596	-3.46244	-2.32742
C	1.05874	1.59973	-2.6468
C	1.0467	4.01165	-2.81072
C	-5.45277	-0.26264	0.04472
C	-6.11055	-1.41972	0.53753
C	-6.24249	0.82188	-0.41844
C	-7.51226	-1.48784	0.56944
C	-7.6441	0.74898	-0.39348
C	-8.28542	-0.40494	0.10241
H	-0.41786	-1.43203	2.8415
H	0.59651	-3.78737	3.80201
H	2.59663	-4.45822	2.03709
H	3.50428	-3.40347	-0.13494
H	3.82474	1.89576	0.03615
H	1.19069	2.32901	4.63749
H	1.04311	4.96091	1.21355
H	1.00081	5.03937	-0.9131
H	1.11868	2.65955	-4.51748
H	-1.38611	2.04118	0.06381
H	-1.16406	-2.13814	-0.09699
H	-3.60284	-2.34187	-0.08862
H	-3.82026	1.99276	0.10992
H	1.133	4.66819	3.68383
H	0.61873	-3.53065	-4.10131
H	5.68827	-2.02634	-0.07506
H	1.1323	0.39541	3.07448
H	-0.39851	-1.23993	-3.00136
H	6.2636	0.65814	0.01109
H	2.6037	-4.31739	-2.36713
H	1.09733	0.61859	-3.09673
H	1.05634	4.92333	-3.39814
H	-5.53475	-2.25527	0.92457
H	-5.76959	1.7106	-0.82582
H	-7.99971	-2.37613	0.96093
H	-8.23361	1.58338	-0.76254
H	-9.37042	-0.45929	0.12462

Tabla A. 3. 14. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(ppy)^{ox}**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
3	12038	0.1874	HOMO(B)->LUMO(B) (99%)	ppy→Ru	16878
6	16803	0.0093	H-4(B)->LUMO(B) (99%)		
8	20905	0.0601	H-7(B)->LUMO(B) (96%)	tpm→Ru	22414
9	21255	0.0188	H-8(B)->LUMO(B) (96%)	tpm→Ru	
12	24518	0.024	H-11(B)->LUMO(B) (16%), H-10(B)->LUMO(B) (77%)	bpy→Ru	
13	24795	0.0347	HOMO(A)->L+1(A) (47%), HOMO(B)->L+2(B) (32%)	ppy→ppy	
15	26080	0.0392	H-11(B)->LUMO(B) (73%), H-10(B)->LUMO(B) (19%)	ppy→Ru	26473

Tabla A. 3. 15. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(ppy)^{ox}**.

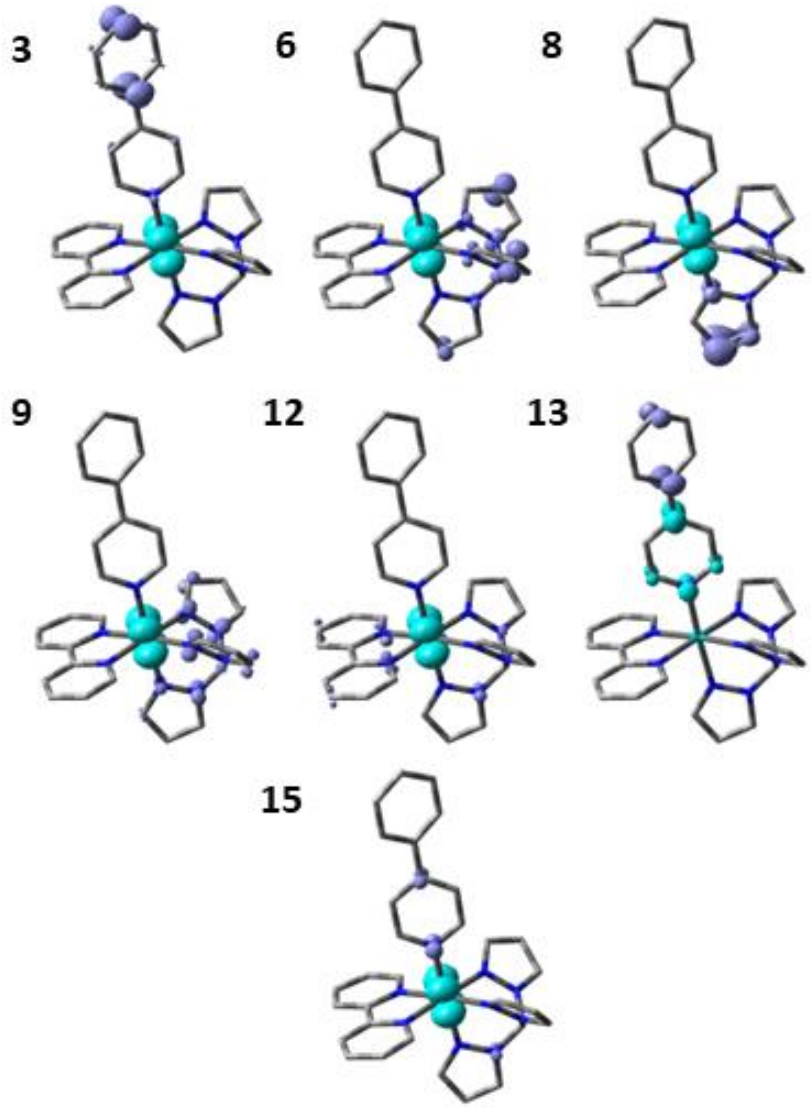


Figura A. 3. 12. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.15 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-0.03379	0.03808	-0.00147
N	-2.81784	-0.20743	1.19012
N	-2.0931	-2.14446	-0.02978
N	-2.81782	-0.17672	-1.19903
N	1.48685	-0.49977	1.31456
N	1.49497	-0.45526	-1.32691
N	0.54756	2.06549	0.03179
N	-1.58823	0.44171	-1.4016
N	-0.71877	-1.9125	-0.02893
N	-1.58863	0.40692	1.40612
C	-1.73272	1.12397	2.54693
C	-3.04356	0.97367	3.06303
C	-3.70951	0.12382	2.18038
C	-3.01521	-1.00862	-0.01498
C	-0.134	-3.13982	-0.04556
C	2.41724	-0.93509	3.49581
C	3.78018	-1.23923	1.51412
C	2.68468	-0.8513	0.7274
C	2.69144	-0.81922	-0.7447
C	3.79909	-1.15787	-1.53719
C	2.44727	-0.7927	-3.51607
C	1.85937	2.45277	0.04996
C	-0.42206	3.03487	0.03297
C	-0.11011	4.39621	0.05024
C	1.24052	4.79189	0.06758
C	2.23671	3.79777	0.0678
C	3.65002	-1.27596	2.91187
C	-3.04431	1.04738	-3.04395
C	-2.35236	-3.48753	-0.04626
C	1.35559	-0.55527	2.66608
C	-1.7329	1.18456	-2.52579
C	-1.11838	-4.14927	-0.0567
C	-3.71016	0.178	-2.1804
C	1.37512	-0.45758	-2.6806
C	3.68027	-1.13977	-2.93629
H	-0.92212	1.71973	2.93737
H	-3.44502	1.42494	3.95544
H	-4.72018	-0.25501	2.18832
H	-4.03731	-1.38903	-0.02039
H	0.93872	-3.24808	-0.04905
H	2.27101	-0.96235	4.56901
H	4.71878	-1.51676	1.05179
H	4.73952	-1.43521	-1.0785
H	2.30956	-0.77922	-4.59066
H	2.61189	1.67929	0.05086
H	-1.45033	2.70219	0.01996
H	-0.91319	5.12395	0.04993
H	3.29002	4.05266	0.08142
H	4.49089	-1.57324	3.52903
H	-3.4462	1.51942	-3.92534
H	-3.35837	-3.8793	-0.04923
H	0.38983	-0.304	3.07981
H	-0.92228	1.78853	-2.90329
H	-0.9587	-5.2148	-0.07032
H	-4.7212	-0.19968	-2.19617
H	0.4103	-0.19926	-3.0921
H	4.5303	-1.39906	-3.55801
H	1.5091	5.84321	0.08079

Tabla A. 3. 16. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(py)^{ox}**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
4	16359	0.0082	H-2(B)->LUMO(B) (99%)	tpm→Ru	16251
6	20415	0.071	H-5(B)->LUMO(B) (93%)	tpm→Ru	22267
7	20828	0.0206	H-6(B)->LUMO(B) (92%)	tpm→Ru	
9	23905	0.0532	H-9(B)->LUMO(B) (65%), H-8(B)->LUMO(B) (29%)	tpm+py→Ru	
11	24533	0.0448	H-9(B)->LUMO(B) (30%), H-8(B)->LUMO(B) (67%)	py→Ru	

Tabla A. 3. 17. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(py)^{ox}**.

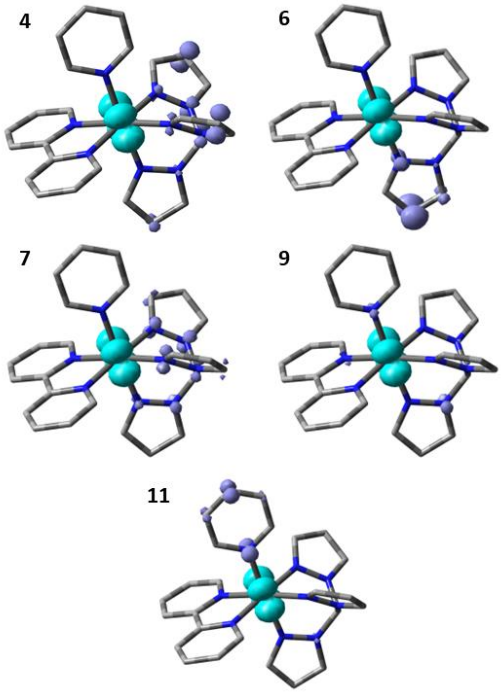


Figura A. 3. 13. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.17 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.68733	0.0431	6.00E-06
N	1.9173	-2.46656	1.19499
N	3.47198	-1.08111	-1.00E-04
N	1.91719	-2.46663	-1.19495
N	0.61424	1.65313	1.32116
N	0.61403	1.65307	-1.32121
N	-1.40111	-0.16205	1.16E-04
N	0.9005	-1.54107	-1.40555
N	2.7571	0.11491	-1.09E-04
N	0.90063	-1.54098	1.40562
C	0.27642	-1.9336	2.54229
C	0.88452	-3.10347	3.06107
C	1.92262	-3.41858	2.18479
C	2.75046	-2.35367	-2.30E-05
C	3.68786	1.10475	-2.00E-04
C	0.63582	2.67242	3.50662
C	0.47273	4.05862	1.525
C	0.5248	2.89899	0.7361
C	0.52452	2.89895	-0.73618
C	0.47184	4.05853	-1.52512
C	0.63484	2.67228	-3.50672
C	-2.25292	0.9109	2.09E-04
C	-1.95709	-1.41342	3.80E-05
C	-3.33626	-1.61965	2.40E-05
C	-4.23064	-0.52405	9.30E-05
C	-3.63603	0.76393	2.01E-04
C	0.52283	3.94697	2.92374
C	0.88423	-3.10366	-3.06089
C	4.81792	-0.83541	-1.83E-04
C	0.68186	1.5477	2.67435
C	0.27617	-1.93377	-2.54212
C	4.98672	0.55429	-2.48E-04
C	1.92242	-3.41871	-2.1847
C	0.68135	1.5476	-2.6744
C	0.5216	3.94681	-2.92387
C	-5.75795	-0.68058	4.70E-05
C	-6.33376	0.01184	1.27368
C	-6.3337	0.01202	-1.27352
C	-6.19691	-2.1648	-7.30E-05
H	-0.57448	-1.39255	2.92644
H	0.60214	-3.6413	3.95114
H	2.63976	-4.22532	2.19764
H	3.48003	-3.16468	-3.30E-05
H	3.39524	2.14253	-2.28E-04
H	0.68968	2.54269	4.58094
H	0.40047	5.03517	1.06365
H	0.39926	5.03506	-1.06381
H	0.68848	2.5425	-4.58104
H	-1.81564	1.89756	2.88E-04
H	-1.27742	-2.25381	-2.40E-05
H	-3.6955	-2.64035	-4.90E-05
H	-4.2404	1.66357	2.69E-04
H	0.48274	4.83664	3.54273
H	0.60178	-3.64155	-3.95091
H	5.54601	-1.63268	-1.88E-04
H	0.7851	0.55584	3.08906
H	-0.57478	-1.39277	-2.92621
H	5.92155	1.09016	-3.19E-04
H	2.63957	-4.22544	-2.19756
H	0.78469	0.55575	-3.08909
H	0.48104	4.83644	-3.5429
H	-5.94496	-0.45662	2.18651
H	-6.0928	1.08072	1.30596
H	-7.42618	-0.08655	1.27623
H	-5.94483	-0.4563	-2.1864
H	-7.42611	-0.08638	-1.27614
H	-6.09274	1.08091	-1.30562
H	-7.29192	-2.21609	-1.04E-04
H	-5.84025	-2.69719	-0.89102
H	-5.84029	-2.69732	0.89082

Tabla A. 3. 18. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(tbupy)^{ox}**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
6	20073	0.1421	H-5(B)->LUMO(B) (92%)	tbupy→Ru	22065
7	21124	0.0253	H-8(B)->LUMO(B) (41%), H-6(B)->LUMO(B) (57%)	tpm→Ru	
9	21595	0.0421	H-8(B)->LUMO(B) (53%), H-6(B)->LUMO(B) (38%)	tpm→Ru	
11	24527	0.0172	H-10(B)->LUMO(B) (92%)	tpm+bpy→Ru	

Tabla A. 3. 19. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(tbupy)**^{ox}.

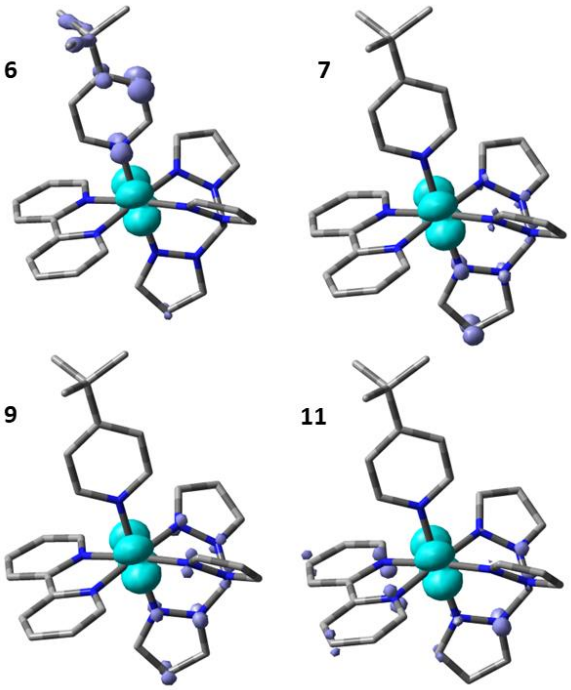


Figura A. 3. 14. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.19 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.33141	0.04743	1.75E-04
O	-5.49146	-2.26117	0.01209
N	2.14655	-2.08202	1.19385
N	3.31004	-0.35983	-0.00828
N	2.13951	-2.08716	-1.19546
N	-0.12073	1.59627	1.31877
N	-0.13423	1.58968	-1.32148
N	-1.63499	-0.64829	0.00838
N	0.92288	-1.446	-1.40537
N	2.32481	0.62481	-0.00743
N	0.93102	-1.44019	1.40765
C	0.42887	-1.97787	2.54578
C	1.31238	-2.95783	3.06216
C	2.39335	-3.0024	2.18246
C	2.92181	-1.76928	-0.00378
C	2.9862	1.81148	-0.01254
C	-0.33236	2.59404	3.50375
C	-0.83018	3.89898	1.52291
C	-0.50875	2.78349	0.73388
C	-0.5227	2.77773	-0.73856
C	-0.87233	3.88291	-1.53007
C	-0.38713	2.5711	-3.50951
C	-2.72225	0.18506	0.01108
C	-1.8705	-2.00667	0.00866
C	-3.146	-2.54416	0.01034
C	-4.26613	-1.67391	0.01178
C	-4.03361	-0.27589	0.01274
C	-0.74772	3.80442	2.92147
C	1.29587	-2.96987	-3.05621
C	4.55607	0.20598	-0.01426
C	-0.02335	1.5117	2.6712
C	0.41508	-1.98791	-2.53903
C	4.38067	1.59452	-0.01693
C	2.38122	-3.01124	-2.18179
C	-0.0555	1.49731	-2.67458
C	-0.80984	3.77983	-2.92907
C	-6.7166	-1.43265	0.01202
H	-0.52776	-1.66482	2.9354
H	1.17655	-3.54916	3.95274
H	3.2893	-3.60372	2.19268
H	3.82698	-2.37877	-0.0052
H	2.45111	2.74759	-0.0128
H	-0.24446	2.48207	4.57785
H	-1.13415	4.82994	1.06174
H	-1.18626	4.81145	-1.07066
H	-0.31302	2.45318	-4.58401
H	-2.53733	1.24823	0.01196
H	-1.00476	-2.65282	0.00727
H	-3.29006	-3.6178	0.01014
H	-4.84113	0.44497	0.01454
H	-0.99499	4.66003	3.54046
H	1.1555	-3.56447	-3.9439
H	5.45539	-0.39095	-0.01615
H	0.31339	0.57222	3.0842
H	-0.54355	-1.67664	-2.92507
H	5.15614	2.34267	-0.02146
H	3.27713	-3.61258	-2.19413
H	0.28355	0.55813	-3.08637
H	-1.07865	4.62756	-3.54993
H	-7.53591	-2.15045	0.01104
H	-6.75419	-0.81384	0.91416
H	-6.75316	-0.81258	-0.88932

Tabla A. 3. 20. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(MeOpy)^{ox}**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
3	15597	0.0138	H-2(B)->LUMO(B) (32%), H-1(B)->LUMO(B) (68%)	MeOpy→Ru	19647
4	16360	0.1396	H-2(B)->LUMO(B) (67%), H-1(B)->LUMO(B) (31%)	MeOpy+bpy→Ru	
5	17153	0.0194	H-3(B)->LUMO(B) (99%)	tpm→Ru	
7	21335	0.0462	H-6(B)->LUMO(B) (97%)	tpm→Ru	
8	21705	0.0192	H-8(B)->LUMO(B) (98%)	tpm→Ru	
11	24898	0.0164	H-9(B)->LUMO(B) (92%)	tpm+bpy→Ru	
15	27735	0.0105	H-12(B)->LUMO(B) (56%), HOMO(B)->L+8(B) (14%)	tpm+Ru→Ru	>30000

Tabla A. 3. 21. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(MeOpy)^{ox}**.

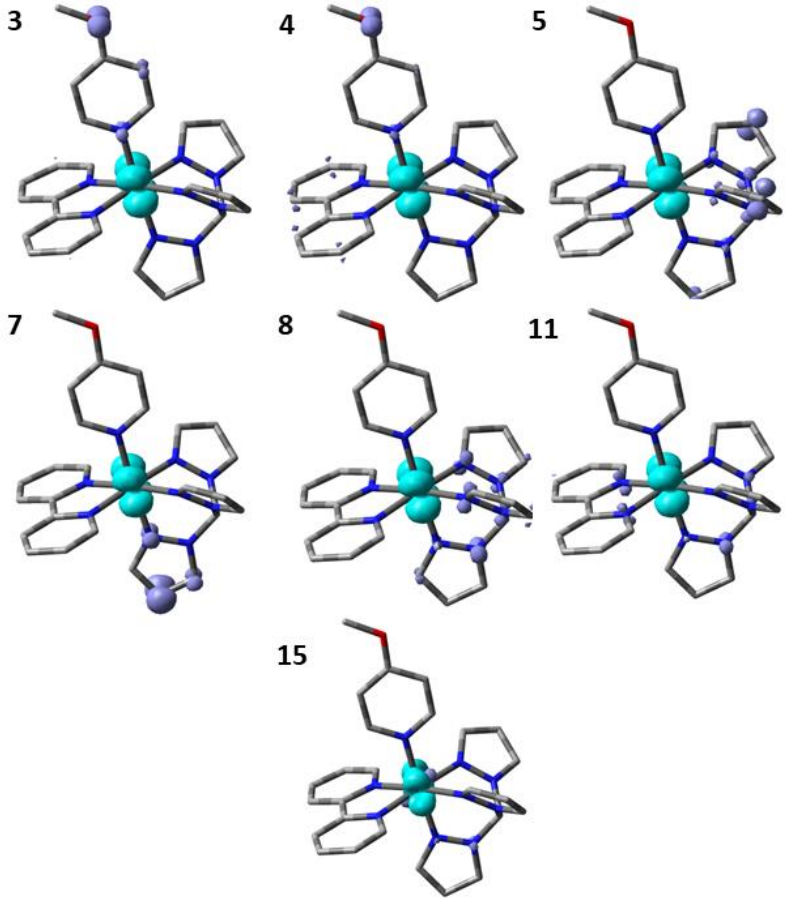


Figura A. 3. 15. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.21 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-0.49399	0.01948	1.05E-04
N	-1.74341	-2.482	-1.19568
N	-3.30007	-1.09825	8.67E-04
N	-1.74265	-2.48244	1.19586
N	-0.43589	1.63396	-1.32137
N	-0.43435	1.63363	1.32193
N	1.54637	-0.1821	-7.62E-04
N	-0.71858	-1.56483	1.40636
N	-2.58771	0.09713	9.53E-04
N	5.74025	-0.70598	-0.00145
N	-0.71945	-1.56435	-1.40643
C	-0.09907	-1.96338	-2.54178
C	-0.71719	-3.12879	-3.06189
C	-1.75707	-3.43523	-2.18539
C	-2.57533	-2.36689	3.72E-04
C	-3.51905	1.08192	0.00158
C	-0.46562	2.65565	-3.50703
C	-0.34796	4.04293	-1.52403
C	-0.37668	2.88082	-0.7363
C	-0.37501	2.8806	0.7371
C	-0.34275	4.04242	1.52513
C	-0.45906	2.65474	3.50792
C	2.41206	0.89286	-0.00135
C	2.12196	-1.43971	-6.12E-04
C	3.48433	-1.65286	-8.20E-04
C	4.39302	-0.5382	-0.00131
C	3.78563	0.76531	-0.00166
C	-0.38786	3.93227	-2.92306
C	6.33302	-2.06362	-1.25E-04
C	-0.71545	-3.12979	3.06134
C	-4.64967	-0.85802	0.0014
C	-0.49018	1.52978	-2.67465
C	-0.0976	-1.96422	2.54126
C	-4.82087	0.52888	0.00187
C	-1.75578	-3.43596	2.18529
C	6.6474	0.46507	-0.0029
C	-0.48641	1.52913	2.67527
C	-0.38027	3.93141	2.92419
H	0.75675	-1.42898	-2.92433
H	-0.43938	-3.66908	-3.95199
H	-2.48038	-4.23644	-2.19685
H	-3.30247	-3.18011	4.62E-04
H	-3.22896	2.12041	0.00179
H	-0.50834	2.5252	-4.58188
H	-0.30017	5.02043	-1.06137
H	-0.29359	5.01994	1.06266
H	-0.50014	2.52404	4.58281
H	1.97409	1.87951	-0.00155
H	1.44474	-2.28201	-3.47E-04
H	3.84217	-2.67375	-7.64E-04
H	4.38328	1.6671	-0.00201
H	-0.36551	4.82332	-3.54107
H	6.02793	-2.62255	0.89229
H	7.41943	-1.97811	0.00175
H	6.03092	-2.62304	-0.89329
H	-0.43717	-3.67036	3.95112
H	-5.374	-1.65847	0.00141
H	-0.56374	0.53567	-3.09019
H	0.75844	-1.42998	2.92352
H	-5.75608	1.06426	0.00234
H	-2.47909	-4.23718	2.19691
H	6.48808	1.08186	-0.89504
H	7.67973	0.11629	-0.00518
H	6.49169	1.08136	0.89025
H	-0.56032	0.53499	3.09067
H	-0.35523	4.82223	3.54242

Tabla A. 3. 22. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(DMAP)^{ox}**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
3	10271	0.2923	HOMO(B)->LUMO(B) (97%)	DMAP→Ru	11280
7	22955	0.04	H-6(B)->LUMO(B) (97%)	tpm→Ru+DMAP	20088
8	23294	0.0117	H-8(B)->LUMO(B) (98%)	tpm→Ru+DMAP	23680
14	26525	0.0147	H-9(B)->LUMO(B) (80%)	tpm→Ru+DMAP	27534
17	28073	0.0466	HOMO(A)->L+5(A) (16%), H-11(B)->LUMO(B) (45%)	DMAP→Ru	
19	28913	0.0244	H-1(A)->LUMO(A) (43%), H-3(B)->L+1(B) (11%), H-1(B)->L+1(B) (12%)	Ru→bpy	
22	29671	0.0222	H-11(B)->LUMO(B) (36%), H-3(B)->L+1(B) (12%)	Ru+DMAP→Ru	

Tabla A. 3. 23. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(DMAP)^{ox}**.

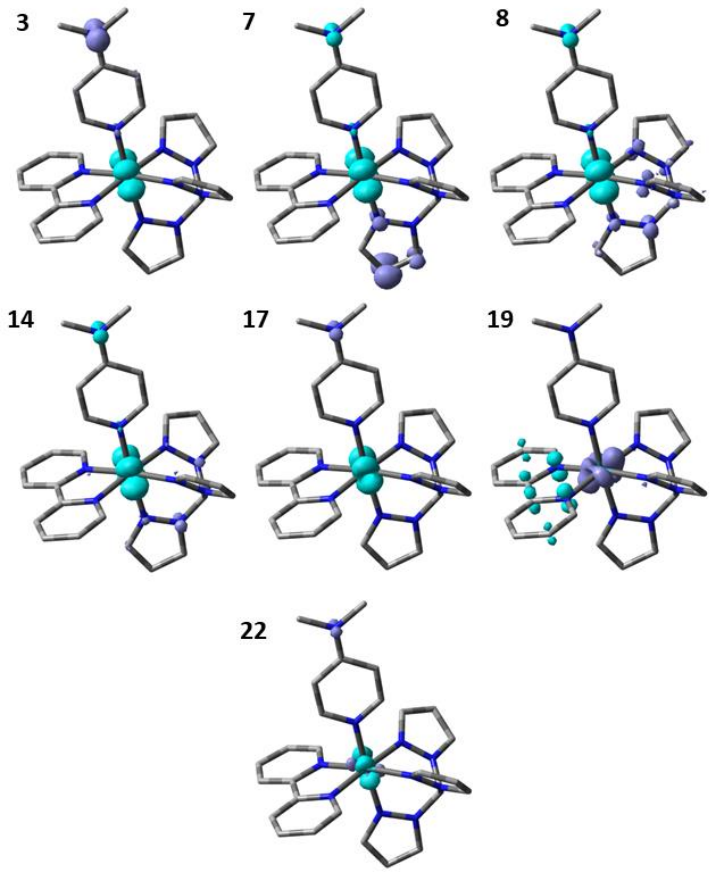


Figura A. 3. 16. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.23 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado triplete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.9853	-0.00492	0.00345
N	2.11779	2.57146	-1.09153
N	3.75002	1.22555	0.04621
N	2.1238	2.471	1.30332
N	0.97421	-1.5519	-1.38112
N	0.97479	-1.66261	1.25408
N	-1.13376	0.08713	0.00754
N	1.13458	1.50112	1.46885
N	3.09111	0.00668	-4.23E-04
N	1.12902	1.61703	-1.33195
C	0.47822	2.03763	-2.44697
C	1.04214	3.24347	-2.92387
C	2.07683	3.56101	-2.03927
C	2.96213	2.44977	0.10076
C	4.05056	-0.93966	-0.04815
C	1.03065	-2.4757	-3.61737
C	0.77755	-3.96831	-1.7085
C	0.85184	-2.84504	-0.82994
C	0.85329	-2.90514	0.59645
C	0.78248	-4.09847	1.37763
C	1.03219	-2.77071	3.40509
C	-1.91087	-1.03409	-0.03181
C	-1.76838	1.29838	0.05101
C	-3.15757	1.41854	0.05618
C	-3.97888	0.26558	0.01273
C	-3.30565	-0.97871	-0.03169
C	0.85698	-3.79388	-3.0831
C	1.0537	2.9943	3.18695
C	5.11447	1.04124	0.02643
C	1.08741	-1.4026	-2.73828
C	0.48767	1.8309	2.61623
C	5.33621	-0.33299	-0.03309
C	2.08568	3.38144	2.32766
C	1.08695	-1.62762	2.61898
C	0.8621	-4.0398	2.76203
C	-5.46158	0.35785	0.0125
C	-6.11531	1.49508	-0.52421
C	-6.25287	-0.68897	0.54797
C	-7.5179	1.58196	-0.52724
C	-7.65536	-0.5997	0.54897
C	-8.29444	0.53551	0.01037
H	-0.35324	1.47619	-2.84451
H	0.73558	3.80843	-3.78884
H	2.7578	4.39864	-2.02284
H	3.64036	3.30371	0.13546
H	3.79165	-1.98596	-0.09049
H	1.12241	-2.30375	-4.68362
H	0.66803	-4.96338	-1.29146
H	0.67558	-5.0556	0.87892
H	1.12293	-2.68848	4.48207
H	-1.40451	-1.98717	-0.0722
H	-1.14475	2.18141	0.08998
H	-3.58497	2.4128	0.11577
H	-3.85317	-1.91245	-0.08949
H	0.8026	-4.65072	-3.74776
H	0.74987	3.48813	4.09533
H	5.80438	1.87051	0.05605
H	1.23282	-0.39569	-3.10652
H	-0.34328	1.24009	2.96972
H	6.29061	-0.83291	-0.06183
H	2.76633	4.21809	2.37513
H	1.22948	-0.65477	3.07043
H	0.81036	-4.94945	3.35261
H	-5.53561	2.30157	-0.96461
H	-5.77938	-1.56178	0.98889
H	-8.00228	2.45707	-0.95176
H	-8.24594	-1.40745	0.97255
H	-9.37904	0.60347	0.00964

Tabla A. 3. 24. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(ppy)**.

No	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
7	11452	0.0107	HOMO(A)->L+1(A) (90%)	bpy→tpm	20781
9	12132	0.0268	HOMO(A)->L+4(A) (50%), HOMO(A)->L+5(A) (35%)	bpy→ppy	
12	15803	0.12	H-2(B)->LUMO(B) (97%)	ppy→Ru	
16	20590	0.0292	H-6(B)->LUMO(B) (97%)	bpy→Ru	
18	21712	0.0301	HOMO(A)->L+11(A) (43%), H-8(B)->LUMO(B) (47%)	bpy→Ru	
21	23831	0.0231	H-9(B)->LUMO(B) (89%)	tpm →Ru	
22	24239	0.0589	HOMO(A)->L+11(A) (22%), H-10(B)->LUMO(B) (24%), H-8(B)->LUMO(B) (28%), HOMO(B)->L+2(B) (10%)	bpy→Ru	
23	24529	0.0394	H-11(B)->LUMO(B) (85%)	tpm →Ru	

Tabla A. 3. 25. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete de menor energía de **Ru(ppy)**.

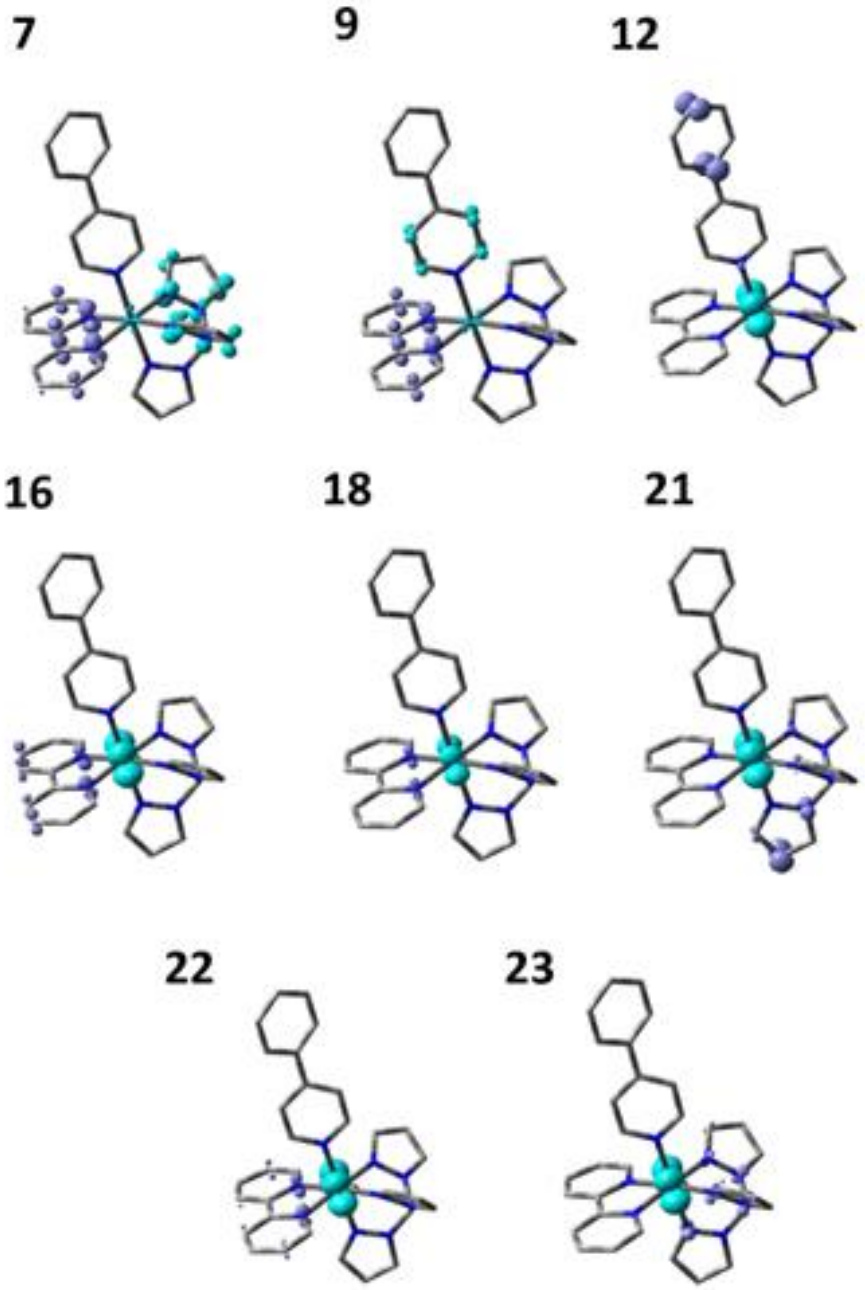


Figura A. 3. 17. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.25 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-0.02595	0.0503	-7.43E-04
N	-2.82678	-0.21385	1.1935
N	-2.07785	-2.15324	-0.01528
N	-2.82637	-0.19813	-1.19885
N	1.46595	-0.46291	1.31488
N	1.46654	-0.44702	-1.32192
N	0.56824	2.07564	0.0129
N	-1.60611	0.43555	-1.41147
N	-0.70729	-1.91104	-0.01351
N	-1.60679	0.41767	1.4141
C	-1.7708	1.13805	2.5479
C	-3.08566	0.97628	3.05616
C	-3.73317	0.11277	2.17416
C	-3.00938	-1.02535	-0.00813
C	-0.11133	-3.12745	-0.02098
C	2.40484	-0.86502	3.5091
C	3.79061	-1.21651	1.53544
C	2.68516	-0.84504	0.70496
C	2.68564	-0.83599	-0.71615
C	3.79195	-1.19574	-1.55065
C	2.40649	-0.82193	-3.52046
C	1.88589	2.43813	0.01507
C	-0.38465	3.05781	0.01946
C	-0.05158	4.41569	0.02854
C	1.30534	4.78874	0.03082
C	2.28506	3.77827	0.02384
C	3.66098	-1.2244	2.91425
C	-3.08515	1.01653	-3.04558
C	-2.32691	-3.50123	-0.02364
C	1.3542	-0.49994	2.67993
C	-1.77001	1.1708	-2.53568
C	-1.08824	-4.15011	-0.02746
C	-3.73291	0.14194	-2.17476
C	1.35528	-0.46758	-2.68738
C	3.66285	-1.18699	-2.9295
H	-0.9678	1.74225	2.94087
H	-3.5	1.42795	3.94263
H	-4.73913	-0.2783	2.17546
H	-4.02693	-1.41828	-0.01104
H	0.96402	-3.2122	-0.02142
H	2.26459	-0.87648	4.58389
H	4.73079	-1.49866	1.07462
H	4.73248	-1.48169	-1.09293
H	2.26666	-0.8207	-4.59536
H	2.61724	1.643	0.00974
H	-1.41746	2.7376	0.01718
H	-0.84243	5.157	0.03354
H	3.34241	4.01742	0.02517
H	4.50009	-1.50849	3.54212
H	-3.49949	1.48005	-3.92592
H	-3.32985	-3.9003	-0.0261
H	0.39	-0.23616	3.09377
H	-0.96669	1.77941	-2.92114
H	-0.91808	-5.21424	-0.03395
H	-4.73916	-0.24838	-2.18084
H	0.39105	-0.19937	-3.09833
H	4.50261	-1.46221	-3.56046
H	1.5912	5.83577	0.03773

Tabla A. 3. 26. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(py)**.

No	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
7	12084	0.0196	HOMO(A)->L+1(A) (48%), HOMO(A)->L+5(A) (45%)	bpy→tpm	14150
10	12798	0.0256	HOMO(A)->L+4(A) (29%), HOMO(A)->L+6(A) (18%), HOMO(A)->L+7(A) (39%)	bpy→py+Ru	
14	20699	0.0216	H-4(B)->LUMO(B) (97%)	bpy→Ru	21920
16	21898	0.024	HOMO(A)->L+9(A) (43%), H-6(B)->LUMO(B) (49%)	bpy→Ru	
18	23738	0.0417	H-7(B)->LUMO(B) (93%)	tpm→Ru	

Tabla A. 3. 27. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete de menor energía de **Ru(py)**.

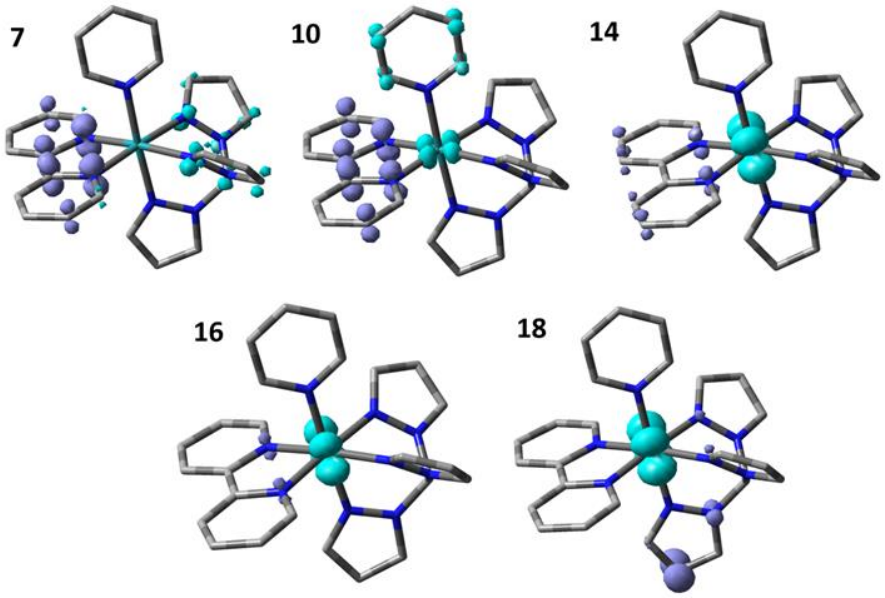


Figura A. 3. 18. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.27 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.68113	0.03285	1.30E-05
N	1.9617	-2.47299	1.19622
N	3.49052	-1.05361	-1.54E-04
N	1.96154	-2.47308	-1.1962
N	0.59893	1.60668	1.31854
N	0.59873	1.60664	-1.31856
N	-1.41144	-0.1666	1.46E-04
N	0.92294	-1.57347	-1.41429
N	2.75827	0.12951	-1.49E-04
N	0.9231	-1.5734	1.41436
C	0.31062	-1.99293	2.54559
C	0.94522	-3.15569	3.05466
C	1.98982	-3.43736	2.17578
C	2.79017	-2.33733	-4.60E-05
C	3.66783	1.13294	-2.89E-04
C	0.60912	2.62369	3.51498
C	0.43562	4.04454	1.54271
C	0.50576	2.88163	0.71064
C	0.5056	2.8816	-0.71069
C	0.43516	4.04447	-1.5428
C	0.60844	2.62356	-3.51504
C	-2.24611	0.91755	1.85E-04
C	-1.98036	-1.40903	1.28E-04
C	-3.36374	-1.59975	1.20E-04
C	-4.24286	-0.49296	1.33E-04
C	-3.63251	0.78707	1.80E-04
C	0.482	3.92463	2.92175
C	0.94489	-3.15585	-3.05452
C	4.83509	-0.7869	-2.96E-04
C	0.66427	1.51414	2.68372
C	0.31036	-1.99304	-2.54546
C	4.97989	0.60377	-3.83E-04
C	1.98957	-3.43749	-2.17572
C	0.66383	1.51405	-2.68375
C	0.48129	3.92452	-2.92184
C	-5.77373	-0.62915	8.30E-05
C	-6.34138	0.06961	1.27322
C	-6.3413	0.0697	-1.27304
C	-6.23235	-2.10765	1.40E-05
H	-0.54839	-1.46974	2.93635
H	0.67594	-3.70865	3.93969
H	2.72585	-4.22696	2.17947
H	3.53566	-3.1338	-7.40E-05
H	3.34789	2.16307	-3.18E-04
H	0.66444	2.49551	4.58991
H	0.3514	5.02315	1.08321
H	0.35087	5.02308	-1.08331
H	0.66357	2.49534	-4.58998
H	-1.78524	1.89473	2.13E-04
H	-1.30699	-2.25539	1.13E-04
H	-3.73649	-2.61582	9.50E-05
H	-4.22708	1.69354	2.05E-04
H	0.43084	4.80818	3.55085
H	0.67552	-3.70885	-3.9395
H	5.5746	-1.57337	-3.20E-04
H	0.77202	0.52025	3.0969
H	-0.54868	-1.46987	-2.93616
H	5.90543	1.15582	-4.97E-04
H	2.72558	-4.22711	-2.17945
H	0.77156	0.52015	-3.09692
H	0.42989	4.80804	-3.55096
H	-5.96178	-0.4071	2.18582
H	-6.08133	1.13402	1.3085
H	-7.43552	-0.00926	1.27472
H	-5.96167	-0.40699	-2.18566
H	-7.43544	-0.00914	-1.27459
H	-6.08121	1.1341	-1.30827
H	-7.32806	-2.14535	-3.70E-05
H	-5.88202	-2.64434	-0.89092
H	-5.8821	-2.6444	0.89095

Tabla A. 3. 28. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(tbupy)**.

No	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
7	12049	0.0198	HOMO(A)->L+1(A) (35%), HOMO(A)->L+5(A) (53%)	bpy→tpm	13057
9	12521	0.0122	HOMO(A)->L+4(A) (57%), HOMO(A)->L+6(A) (34%)	bpy→Ru	
10	12814	0.0224	HOMO(A)->L+4(A) (27%), HOMO(A)->L+6(A) (58%)	bpy→Ru	
14	20774	0.0107	H-4(B)->LUMO(B) (95%)	bpy+tbupy→tpm	21976
15	21426	0.0142	H-5(B)->LUMO(B) (95%)	tbupy→Ru	
16	22069	0.0305	HOMO(A)->L+9(A) (49%), H-7(B)->LUMO(B) (42%)	bpy→Ru	
17	23340	0.1252	H-6(B)->LUMO(B) (94%)	tbupy+tpm→Ru	

Tabla A. 3. 29. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete de menor energía de **Ru(tbupy)**.

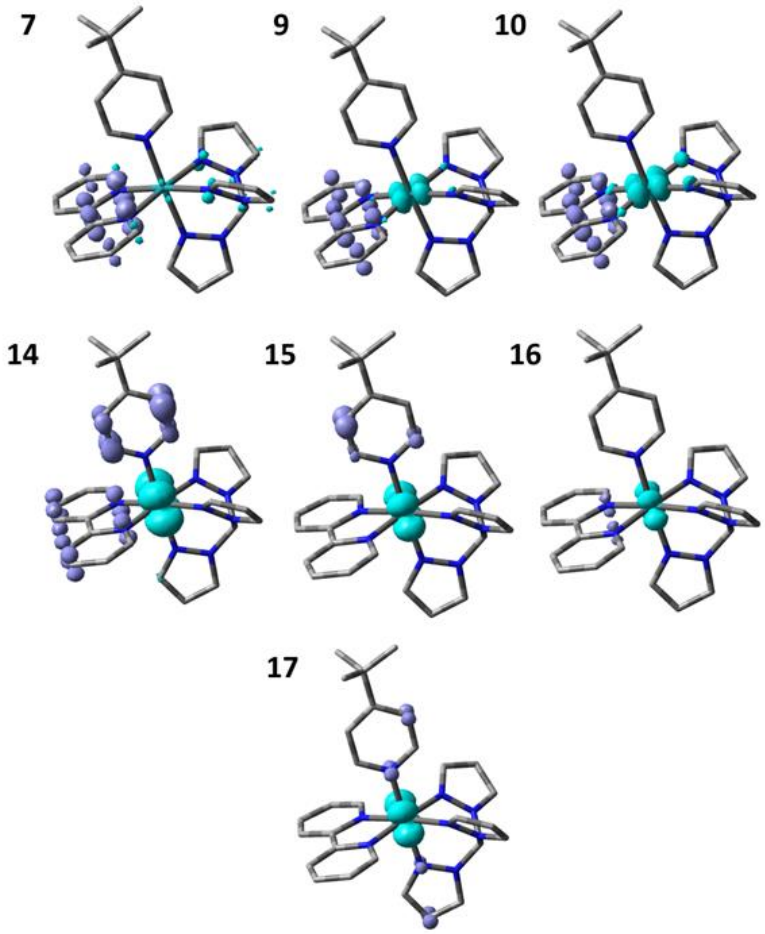


Figura A. 3. 19. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.29 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.32336	0.04235	-3.75E-04
O	-5.53052	-2.21138	0.01984
N	2.17236	-2.0806	1.19356
N	3.31363	-0.3414	-0.0123
N	2.16227	-2.08674	-1.19922
N	-0.12614	1.55599	1.31616
N	-0.1366	1.55028	-1.31991
N	-1.65123	-0.64984	0.00867
N	0.93733	-1.46347	-1.41465
N	2.32047	0.63328	-0.00978
N	0.94884	-1.45676	1.41559
C	0.4626	-2.00605	2.55281
C	1.36226	-2.97819	3.06195
C	2.43858	-3.00386	2.17673
C	2.93942	-1.75469	-0.00695
C	2.96556	1.82402	-0.01572
C	-0.34857	2.54935	3.51195
C	-0.86639	3.88395	1.53974
C	-0.5239	2.77023	0.70791
C	-0.52975	2.76708	-0.71376
C	-0.87943	3.87702	-1.54763
C	-0.3763	2.53429	-3.51811
C	-2.72233	0.19964	0.01001
C	-1.90189	-2.00169	0.01189
C	-3.18628	-2.52403	0.01587
C	-4.29238	-1.63864	0.01658
C	-4.04209	-0.24518	0.01387
C	-0.78587	3.78097	2.91869
C	1.33692	-2.99356	-3.05642
C	4.55639	0.23718	-0.02015
C	-0.03378	1.48372	2.68074
C	0.44185	-2.01828	-2.5452
C	4.3661	1.62221	-0.02234
C	2.42013	-3.01528	-2.17955
C	-0.05489	1.47225	-2.68485
C	-0.80955	3.76824	-2.92672
C	-6.73746	-1.36041	0.01974
H	-0.49431	-1.70239	2.94871
H	1.23987	-3.57477	3.95115
H	3.34312	-3.59225	2.17868
H	3.85229	-2.35278	-0.00941
H	2.41046	2.74896	-0.01504
H	-0.25942	2.43985	4.5867
H	-1.18462	4.81315	1.08003
H	-1.19495	4.80787	-1.08939
H	-0.29538	2.42027	-4.59304
H	-2.51005	1.25908	0.0078
H	-1.04165	-2.6563	0.01101
H	-3.34529	-3.5957	0.01813
H	-4.84082	0.48572	0.01452
H	-1.04398	4.62775	3.54757
H	1.20722	-3.59463	-3.94155
H	5.46124	-0.35124	-0.02347
H	0.30944	0.54423	3.09284
H	-0.51806	-1.71629	-2.93506
H	5.13359	2.37876	-0.02798
H	3.32435	-3.60412	-2.18543
H	0.28523	0.53101	-3.0956
H	-1.07305	4.6122	-3.55716
H	-7.57207	-2.06079	0.0227
H	-6.763	-0.73674	0.91937
H	-6.76581	-0.74102	-0.88277

Tabla A. 3. 30. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(MeOpy)**.

No	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
7	12027	0.0142	HOMO(A)->L+3(A) (17%), HOMO(A)->L+5(A) (65%), HOMO(B)->LUMO(B) (10%)	bpy→Ru+bpy	12500
10	12845	0.0285	HOMO(A)->L+2(A) (13%), HOMO(A)->L+4(A) (26%), HOMO(A)->L+7(A) (45%)	bpy→Ru	
13	19356	0.0897	H-3(B)->LUMO(B) (97%)	MeOpy→Ru	22032
14	20617	0.0136	H-4(B)->LUMO(B) (99%)	tpm→Ru	
15	21764	0.0709	H-5(B)->LUMO(B) (96%)	bpy+tpm→Ru	
16	22223	0.0378	HOMO(A)->L+9(A) (55%), H-7(B)->LUMO(B) (36%)	bpy→Ru	

Tabla A. 3. 31. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete de menor energía de **Ru(MeOpy)**.

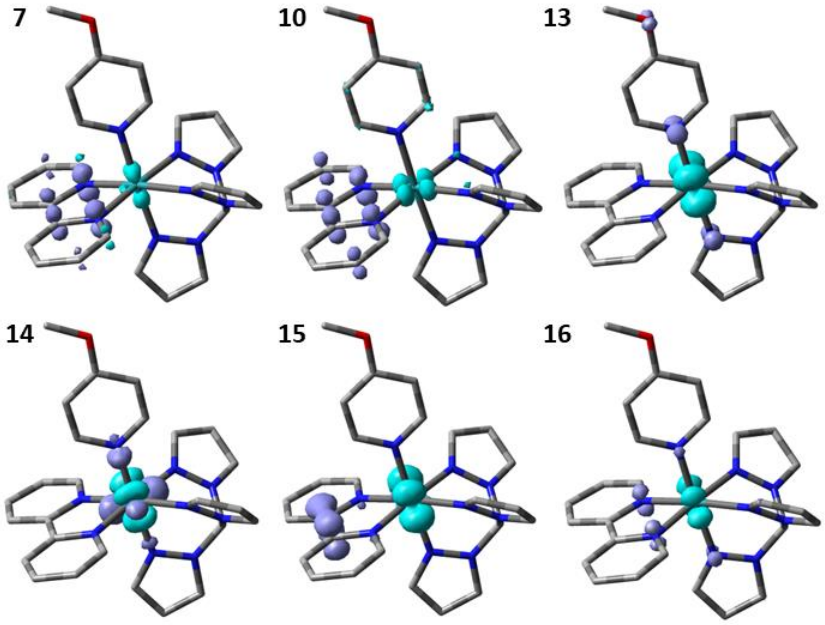


Figura A. 3. 20. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.31 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.53715	0.03166	-4.83E-04
N	1.77436	-2.45969	1.19609
N	3.34166	-1.08584	-0.00445
N	1.77062	-2.46096	-1.19854
N	0.43873	1.64286	1.3177
N	0.43119	1.64171	-1.31968
N	-1.57708	-0.20426	0.00346
N	0.74493	-1.54148	-1.40694
N	2.63758	0.11283	-0.00431
N	-5.78888	-0.76109	0.00682
N	0.74942	-1.53992	1.40665
C	0.12203	-1.95435	2.53069
C	0.73525	-3.12928	3.04636
C	1.77973	-3.4288	2.17505
C	2.6051	-2.34492	-0.00257
C	3.57462	1.08519	-0.0066
C	0.45446	2.67761	3.50429
C	0.26742	4.05324	1.52214
C	0.3293	2.88844	0.73629
C	0.32182	2.88752	-0.73876
C	0.2447	4.05085	-1.52544
C	0.42362	2.67398	-3.50748
C	-2.44736	0.85256	0.00559
C	-2.14274	-1.45325	0.00325
C	-3.5134	-1.68233	0.00454
C	-4.42961	-0.58256	0.00611
C	-3.83067	0.71755	0.00689
C	0.32482	3.95132	2.92042
C	-6.36154	-2.12054	0.006
C	0.72622	-3.13237	-3.04516
C	4.70168	-0.86035	-0.00678
C	0.51038	1.55188	2.67262
C	0.11433	-1.95708	-2.52876
C	4.88098	0.52049	-0.00817
C	1.7733	-3.43093	-2.17665
C	-6.69188	0.40541	0.00813
C	0.49208	1.5495	-2.67502
C	0.29062	3.94754	-2.92404
H	-0.73484	-1.41908	2.90939
H	0.45022	-3.67794	3.92947
H	2.50077	-4.23205	2.18012
H	3.32504	-3.16463	-0.00327
H	3.28927	2.12529	-0.00704
H	0.51252	2.551	4.57952
H	0.18167	5.02684	1.05547
H	0.15418	5.02425	-1.05924
H	0.47364	2.54642	-4.58299
H	-2.01607	1.84392	0.0063
H	-1.45884	-2.29189	0.00199
H	-3.86086	-2.70766	0.00419
H	-4.43287	1.61724	0.00846
H	0.27679	4.84281	3.53687
H	-6.05563	-2.68425	-0.88568
H	-7.45066	-2.05154	0.0066
H	-6.05473	-2.68572	0.89643
H	0.43867	-3.68189	-3.92692
H	5.416	-1.66938	-0.00722
H	0.62293	0.56029	3.08771
H	-0.74386	-1.42244	-2.90536
H	5.81938	1.05122	-0.01008
H	2.49444	-4.23407	-2.18317
H	-6.54034	1.02858	0.89973
H	-7.72659	0.05884	0.00805
H	-6.54076	1.03019	-0.8824
H	0.60575	0.55798	-3.08993
H	0.23087	4.83787	-3.54113

Tabla A. 3. 32. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(DMAP)**.

No	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
3	11203	0.0135	HOMO(A)->LUMO(A) (12%), HOMO(A)->L+3(A) (38%), H-1(B)->LUMO(B) (15%), HOMO(B)->LUMO(B) (35%)	bpy+DMAP→Ru	14470
5	11763	0.0895	HOMO(A)->L+3(A) (42%), HOMO(B)->LUMO(B) (56%)	bpy+DMAP→Ru	
7	12441	0.0298	HOMO(A)->L+2(A) (15%), HOMO(A)->L+4(A) (74%)	bpy→DMAP	
8	13007	0.1125	H-1(B)->LUMO(B) (77%)	Bpy+DMAP→Ru	
10	13800	0.0138	HOMO(A)->L+6(A) (91%)	bpy →Ru+DMAP+tpm	
16	22578	0.0666	HOMO(A)->L+9(A) (72%), H-7(B)->LUMO(B) (14%)	bpy+DMAP→Ru	21036
17	23134	0.0255	H-6(B)->LUMO(B) (82%), H-5(B)->LUMO(B) (14%)	DMAP→Ru	

Tabla A. 3. 33. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete de menor energía de **Ru(DMAP)**.

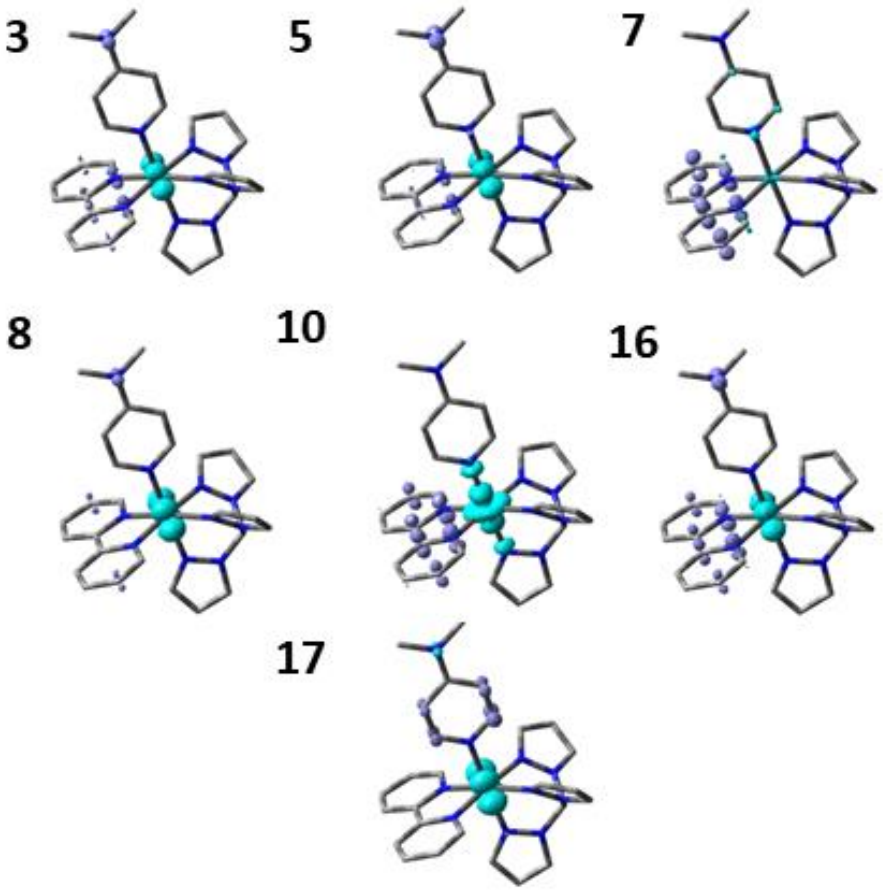


Figura A. 3. 21. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.3.33 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo – análisis global con modelos puramente secuenciales

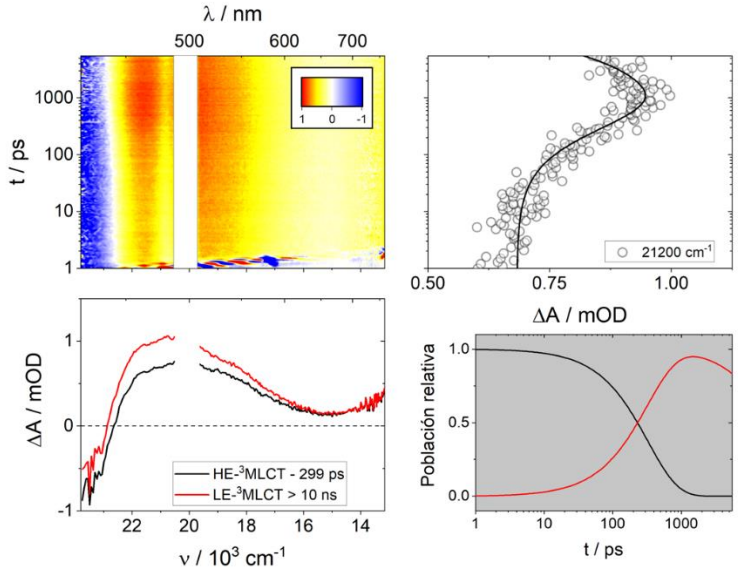


Figura A. 3. 22. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(ppy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 21200 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

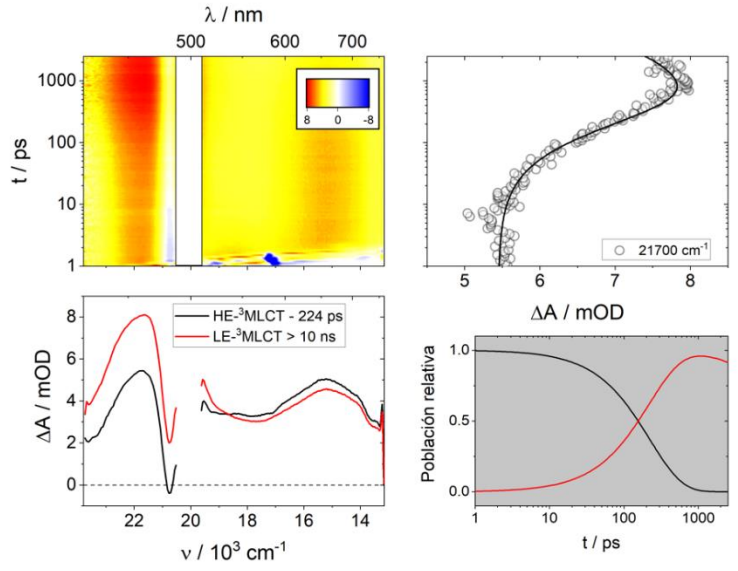


Figura A. 3. 23. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 19800 cm^{-1} (505 nm) sobre **Ru(py)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 21700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

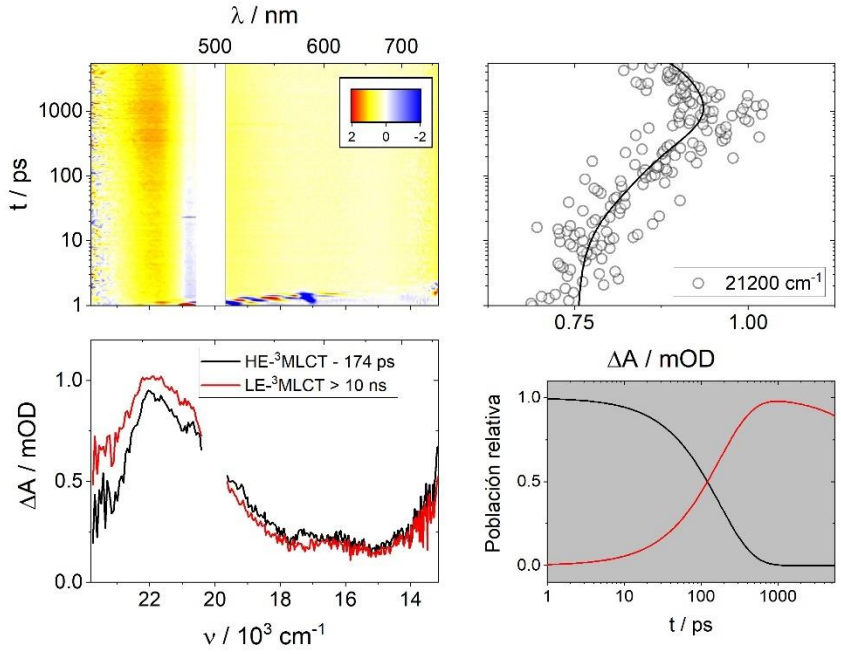


Figura A. 3. 24. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(tbupy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 21200 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

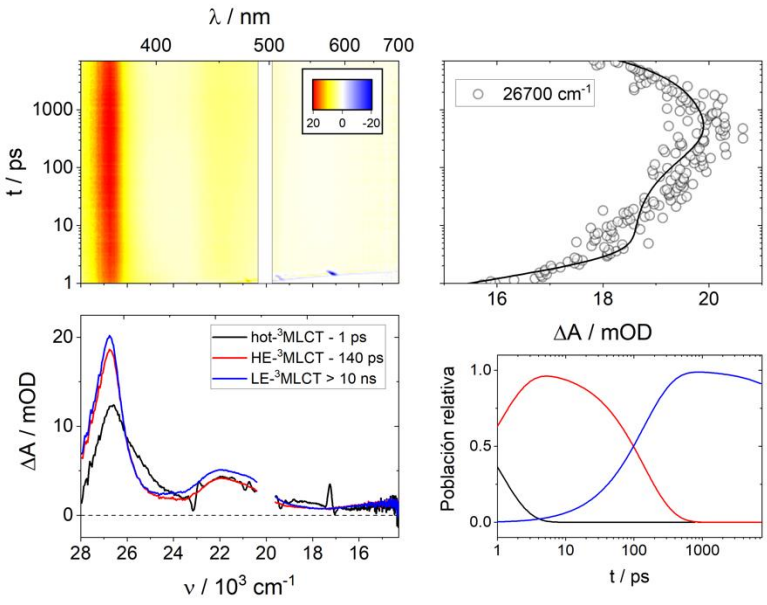


Figura A. 3. 25. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(MeOpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

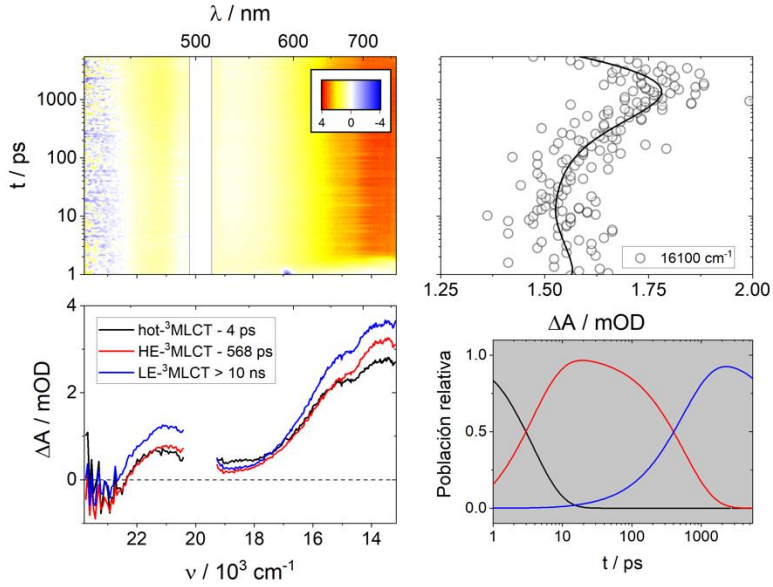


Figura A. 3. 26. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(DMAP)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16100 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

	hot-^{3}MLCT		**HE-^{3}MLCT**	
	k_{12}	k_{13}	k_{20}	k_{23}
Ru(ppy)	0.5	0.5	0.6	0.4
Ru(py)	0.5	0.5	0.9	0.1
Ru(tbupy)	0.5	0.5	0.9	0.1
Ru(MeOpy)	0.2	0.8	0.5	0.5
Ru(DMAP)	0.5	0.5	0.7	0.3

Tabla A. 3. 34. Parámetros de ramificación utilizados para el análisis target de los experimentos fsTAS según el modelo de la Figura 1.6.

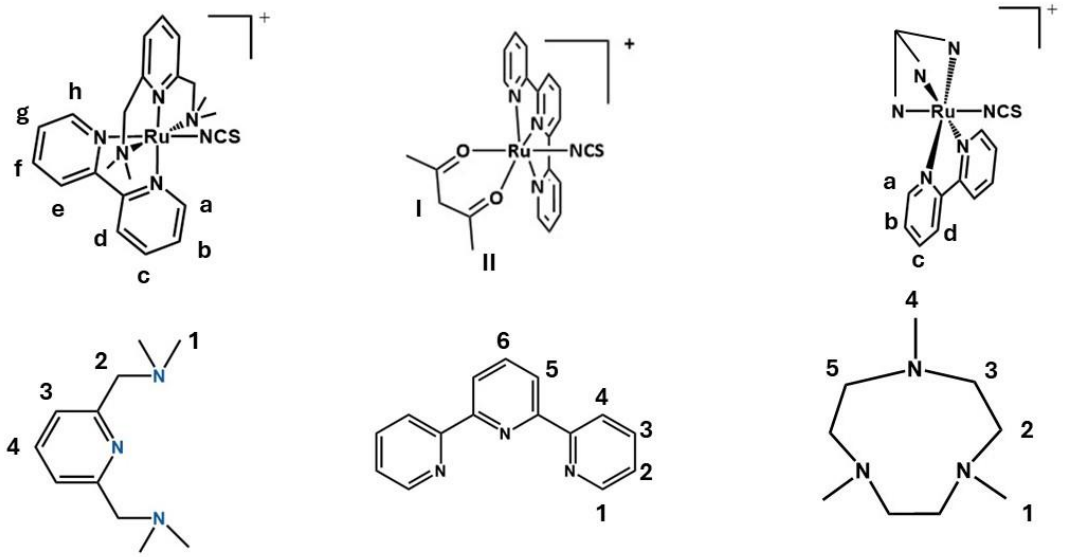
Capítulo 4: Influencia del ligando tridentado y otros motivos estructurales en la reconfiguración de hueco

4.1. Introducción

En este capítulo se detallan la síntesis y caracterización de los compuestos $[Ru(nane)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(nane)**), $[Ru(DAMP)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(DAMP)**), $[Ru(tpy)(acac)(NCS)]^-$ (**Ru(acac)**) y $[Ru(tpy)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(tpy)(bpy)**), donde DAMP es 2,6-bis(dimetilaminometil)piridina, acac es acetilacetonato y nane es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Figura 4.1).

Habiendo analizado, en capítulos anteriores, la influencia del ligando bidentado y del ligando monodentado en la reconfiguración del hueco, aquí se estudia la influencia del ligando tridentado. Por un lado, se analizó **Ru(nane)**, que incorpora un ligando tridentado facial, igual que **Ru(bpy)**, y por otro **Ru(DAMP)**, que contiene al ligando meridional DAMP. En ambos casos, el electrón excitado, al igual que en **Ru(bpy)**, se localiza en la bpy.

Además, se exploró **Ru(acac)**, que aloja al electrón excitado en la tpy, para averiguar si es posible trasladar el comportamiento observado anteriormente con el electrón alojado en bpy hacia otro motivo estructural. Como modelo se incluye **Ru(tpy)(bpy)**, un compuesto estudiado anteriormente,[90] que contiene al ligando tridentado meridional tpy y conserva el grupo puntual de simetría Cs, que aloja el electrón excitado en la tpy.



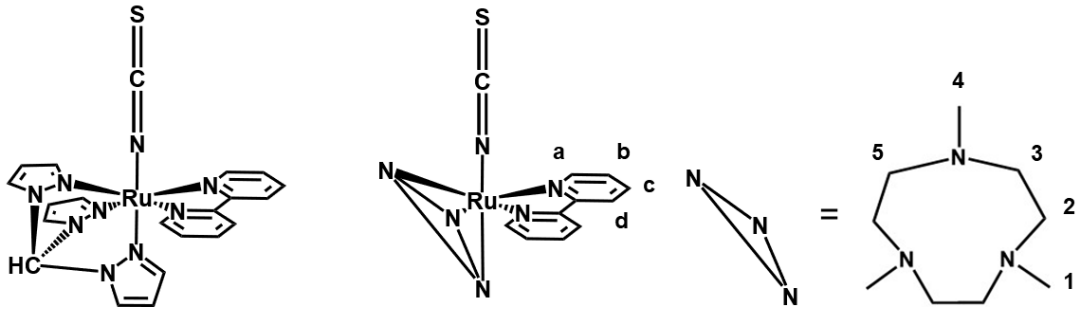


Figura 4. 1. Estructuras de **Ru(tpy)(bpy)**, **Ru(acac)**, **Ru(nane)**, **Ru(bpy)** y **Ru(DAMP)**, y con los H etiquetados para la asignación en RMN-^{1}H.

4.2. Sección experimental

4.2.1. Síntesis

Los precursores $[Ru(tpy)(Cl)_3]$[202] y $[Ru(tpy)(bpy)(Cl)]^{+}$[203] y el compuesto $[Ru(tpy)(bpy)(NCS)]^{+}$ [90] se prepararon según publicaciones anteriores. El ligando DAMP[204] y el precursor $[Ru(DAMP)(bpy)(Cl)]^{+}$ se sintetizaron según procedimientos publicados. El precursor [Ru(tpy)(acac)(Cl)] se preparó según lo reportado[205] y **Ru(acac)** fue sintetizado por la Lic. Mack Castelletti. **Ru(nane)** fue preparado por la Dra. Natalia Levin.

$[Ru(DAMP)(bpy)(NCS)]PF_6$ (**Ru(DAMP)**). Se disolvieron 100 mg de $[Ru(DAMP)(bpy)(Cl)]PF_6$ y 650 mg de KSCN (~40 eq) en 30 ml de etanol/agua 3:1. La solución resultante se reflujó por 7 horas. Se agregaron 10 ml de KPF_6 (sat.) y se redujo el volumen en rotavap hasta formación de un sólido marrón. Se filtró, lavó con agua y se recristalizó en acetona/agua. Rendimiento: 61%. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 10.06 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 9.21 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 9.18 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.81 (d, J = 5.3 Hz, 1H), 8.60 (td, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 8.52 (td, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 8.45 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 8.35 (ddd, J = 7.3, 5.6, 1.3 Hz, 1H), 8.16 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.00 (ddd, J = 7.3, 5.7, 1.3 Hz, 1H), 3.73 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 3.24 (s, 12H). IR: 2097 cm^{-1}.

[Ru(tpy)(acac)(NCS)] (**Ru(acac)**). Se disolvieron 76 mg de [Ru(tpy)(acac)(Cl)]Cl y 300 mg de KSCN (~20 eq) en 100 ml de metanol. La solución resultante de reflujó durante 5 horas. Se redujo el volumen en rotavap hasta aparición de sólido violeta. Se filtró, lavó con agua y se recristalizó en $CHCl_3$/hexano. El sólido resultante se purificó por cromatografía usando sílica como fase estacionaria y CH_2Cl_2/MeOH 40:1 como fase móvil. Se obtuvieron dos fases, una azul y una violeta. La primera se secó y se precipitó en CH_2Cl_2/hexano. Rendimiento: 10%. ^{1}H NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ 8.63 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 8.05 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.81 (td, 2H), 7.53 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.46 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 5.25 (s, 2H), 3.49 (s, 3H), 2.43 (s, 3H). IR: 2104 cm^{-1}.

[Ru(nane)(bpy)(NCS)]$^{+}$ (**Ru(nane)**). Preparado por la Dra. Natalia Levin durante su trabajo en el grupo del Dr. Slep.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Caracterización estructural: Espectroscopía de RMN, de infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal

Se midieron los espectros de RMN-^{1}H en solventes deuterados adecuados (Figura 4.2) con el objetivo de determinar la pureza de los compuestos preparados. Las asignaciones (Tabla A.4.1) se realizaron por comparación con compuestos análogos previamente estudiados[90,100] considerando las etiquetas de la Figura 4.1. **Ru(DAMP)**, **Ru(acac)** y **Ru(nane)**, al igual que **Ru(tpy)(bpy)**, presentan simetría Cs dado que el único elemento de simetría que hay es un plano de reflexión. Para **Ru(DAMP)**, **Ru(acac)**, el plano contiene al tiocianato y a la bpy o al acac y divide al ligando tridentado en dos partes iguales. Por ello, la bpy presenta 8 señales que integran para un protón y DAMP únicamente cuatro señales -una que integra para uno y otra que integra para dos en la zona aromática y dos singuletes que integren para cuatro y doce en la zona alifática- para **Ru(DAMP)** mientras que para **Ru(acac)**, tpy presenta seis señales -5 que integran para dos y una que integra para uno- y acac dos señales diferentes, correspondientes al metileno y al metilo terminal. En cuanto a **Ru(nane)**, el plano de reflexión divide a la bpy en dos partes iguales y contiene al SCN. La bpy presenta cuatro señales que integran para dos cada una, mientras que el nane, además de los nueve protones singulete divididos en dos grupos -seis y tres-, presenta tres señales que integran para dos cada una, correspondientes a los metilenos del ciclo. Dado que todas las señales son únicas, se excluye la posibilidad que estén presentes los isómeros de enlace tiocianato e isotiocianato.

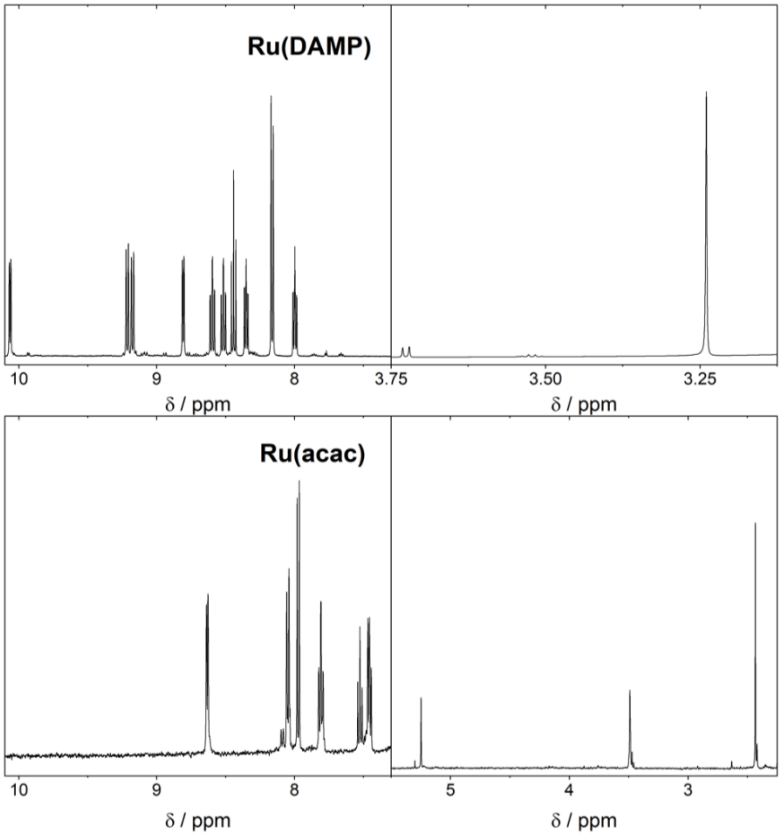


Figura 4. 2. Espectros de RMN de los compuestos **Ru(DAMP)** y **Ru(acac)**. **Ru(DAMP)**, se mide en DMSO-d^6 y **Ru(acac)** en cloroformo-d^3.

Se midieron espectros de infrarrojo de los compuestos en pastilla de KBr (Figura 4.3). Al igual que para la familia $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$, es esperable que haya una única señal correspondiente al estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$. En todos los casos se observa una señal alrededor de los 2100 cm^{-1}, similar a las señales de estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ de otros compuestos {Ru(NCS)}.[90,140–143] Si bien no se puede aún asegurar que el isómero es el esperado dada la poca diferencia entre $\nu_{N\equiv CS}$ para tiocianato e isotiocianato[144], se puede confirmar que la muestra se corresponde con un único isómero de enlace.

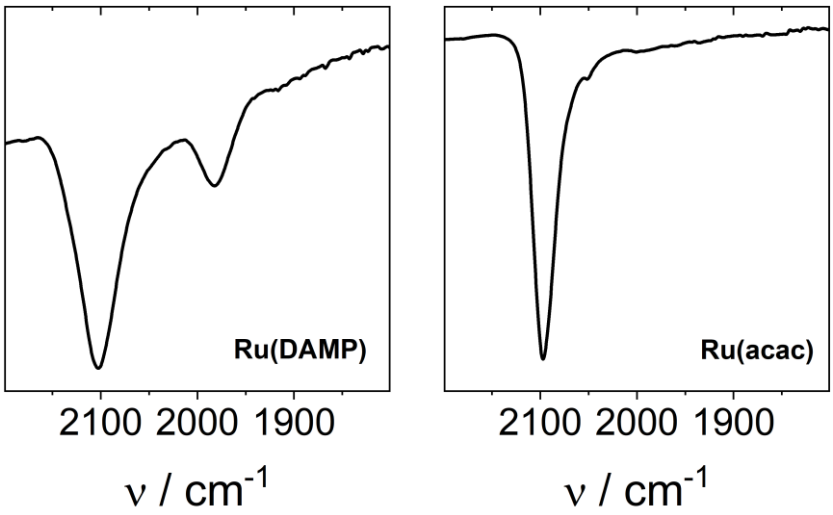


Figura 4. 3. Espectros IR de los compuestos **Ru(DAMP)** y **Ru(acac)** en pastillas de KBr.

Continuando con la caracterización, se obtuvieron monocristales de **Ru(DAMP)**, cuya difracción por rayos X fue medida por la Lic. Rosario Borda del grupo de la Dra. Florencia Di Salvo en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brasil. El refinamiento de la estructura se encuentra pendiente.

4.3.2. Electroquímica

Los procesos redox se estudiaron mediante voltametría cíclica y de onda cuadrada. Nuevamente, se utilizó propilencarbonato como solvente. Las voltametrías cíclicas en propilencarbonato se aprecian en la Figura 4.4 mientras que los valores electroquímicos relevantes se observan en la Tabla 4.1. Se escogió este solvente por la irreversibilidad de las oxidaciones por pérdida o reacción del SCN^-, tanto en bibliografía como en los compuestos de tipo $[Ru(tpm)(B)(SCN)]^+$ anteriormente estudiados en acetonitrilo, DMSO y DMF.[149,150]

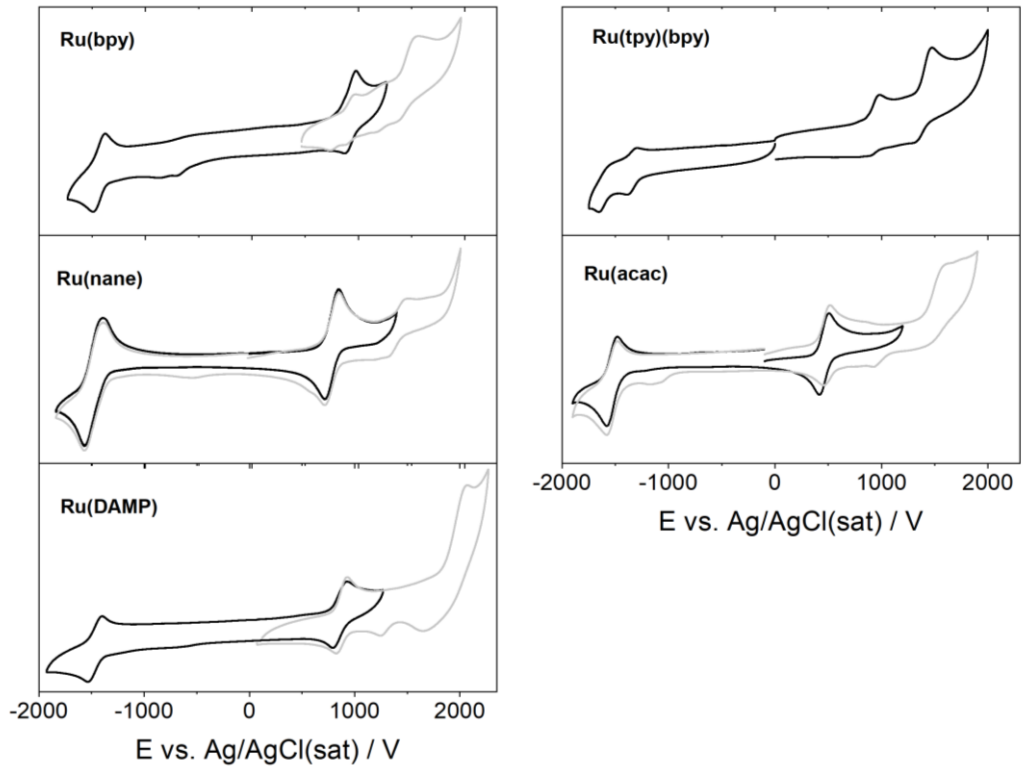


Figura 4. 4. Voltamperogramas de **Ru(bpy)**, **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)** (izquierda, de arriba hacia abajo), **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)**, (derecha, de arriba hacia abajo), en propilencarbonato 0.1 M en $TBAPF_6$ a temperatura ambiente.

	$E_{1/2}$ / V			
	bpy/bpy$^{\bullet-}$	tpy/tpy$^{\bullet-}$	Ru^{III}/Ru^{II}	NCS /NCS^-
Ru(bpy)	-1.44	-	0.93	1.45
Ru(nane)	-1.53	-	0.75	1.34
Ru(DAMP)	-1.47	-	0.86	1.86
Ru(tpy)(bpy)	-1.52	-1.27	0.98	1.44
Ru(acac)	-	-1.55	0.46	1.47

Tabla 4. 1. Potenciales de reducción de **Ru(bpy)**, **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)**, en propilencarbonato 0.1 M en $TBAPF_6$.

Todos los potenciales se corresponden con los valores reportados para compuestos similares.[90,102,151–153,205,206] Tanto **Ru(nane)** como **Ru(DAMP)** presentan, a potenciales catódicos, una única señal cuasi-reversible, asociada a la reducción de la bpy. Ambas reducciones se encuentran a potenciales similares al de **Ru(bpy)**. **Ru(tpy)(bpy)** muestra dos señales cuasi-reversibles cuyos potenciales son similares a los previamente reportados en acetonitrilo.[90] El primer potencial se asoció a la reducción de la tpy, y el segundo a la de la bpy, respondiendo a la mayor extensión del sistema aromático de tpy. **Ru(acac)**, en cambio, muestra una única reducción asociada a la reducción de tpy. El potencial es mayor que el obtenido para **Ru(tpy)(bpy)**, lo que podría deberse a que el ligando fuertemente donor acac genera un centro metálico rico en electrones y una consecuente tpy también enriquecida. Esto hace que sea más difícil agregar un electrón adicional.

También se observan en todos los casos dos procesos oxidativos. La primera oxidación, en el intervalo 0.46-0.86 V, se asocia a la cupla Ru^{III}/Ru^{II} y es cuasi-reversible, con excepción de la **Ru(tpy)(bpy)** donde es reversible. Los potenciales de oxidación de **Ru(nane)** y **Ru(DAMP)** disminuyen respecto del de **Ru(bpy)** dado que se reemplaza la tpm por ligandos más donores. Esto genera una mayor desestabilización de los orbitales HOMO centrados en el metal y la consecuente mayor facilidad para extraer un electrón. Este fenómeno también se observa al comparar **Ru(acac)** con **Ru(tpy)(bpy)**, aunque la disminución del potencial es mayor dado el carácter aniónico y fuertemente donor del acac que estabiliza el Ru(III). La segunda oxidación, por encima de 1.3 V, es irreversible y corresponde a la oxidación del SCN^-, que genera productos que sufren a su vez nuevos procesos electroquímicos en sucesivos ciclos, similar a lo que ocurre en otros complejos con SCN^- y en los capítulos anteriores de esta tesis.

4.3.3. Espectroscopía UV-Visible y emisión estacionaria

Se midió espectroscopía UV-VIS de **Ru(bpy)**, **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** en propilencarbonato, los espectros se observan en la Figura 4.5 y los datos espectroscópicos relevantes se encuentran en la Tabla 4.2. Todos los espectros son los típicos para compuestos similares[204,206,207]. Las absorciones de menor energía se asocian a transiciones MLCT Ru+SCN→polipiridina, donde el orbital de llegada está centrado en la polipiridina más aceptora del compuesto, es decir, tpy en **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** y bpy en **Ru(DAMP)** y **Ru(nane)**. Esta interpretación es coincidente con la electroquímica reductiva. A energías mayores pero todavía en el visible, se habilitan transiciones MLCT desde orbitales centrados en Ru+SCN a orbitales centrados en la polipiridina restante. **Ru(tpy)(bpy)** presenta un espectro similar al reportado en acetonitrilo.[90]

Ru(DAMP) y **Ru(nane)** por un lado y **Ru(acac)** por el otro se pueden concebir como compuestos en los que se ha reemplazado alguno de los ligandos de los compuestos modelo **Ru(bpy)** y **Ru(tpy)(bpy)** por ligandos más donores. Esto se manifiesta como señales MLCT desplazadas al rojo, dada la estabilización de los orbitales desocupados centrados en los ligandos. Este efecto es particularmente notorio para **Ru(acac)**, dado el fuerte carácter donor del acac, tal como se aprecia en la electroquímica oxidativa.

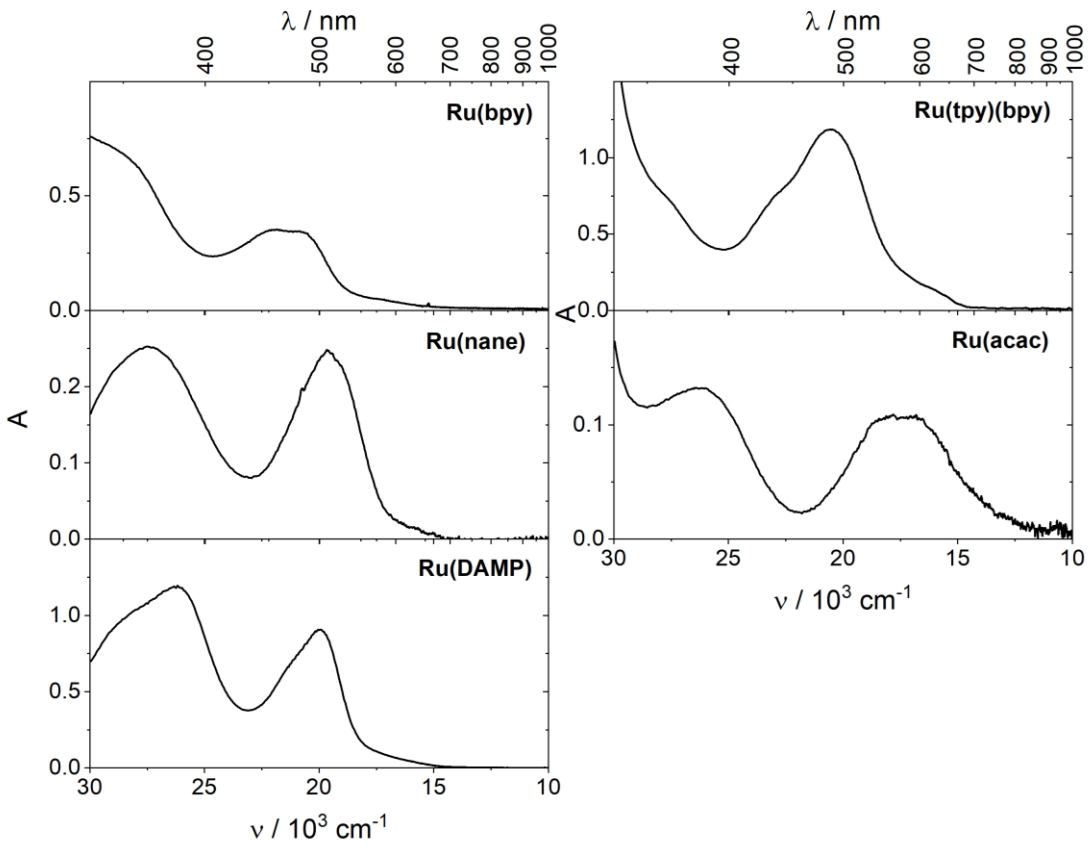


Figura 4. 5. Espectros de absorción UV-VIS de **Ru(bpy)**, **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** en propilencarbonato a temperatura ambiente.

Se midió emisión estacionaria en DMSO, los mapas de excitación/emisión completos se muestran en la Figura A.4.1 mientras que los espectros de excitación y emisión relevantes se observan en la Figura 4.6. Todas las soluciones son fotoestables en la escala de tiempo de los experimentos realizados.

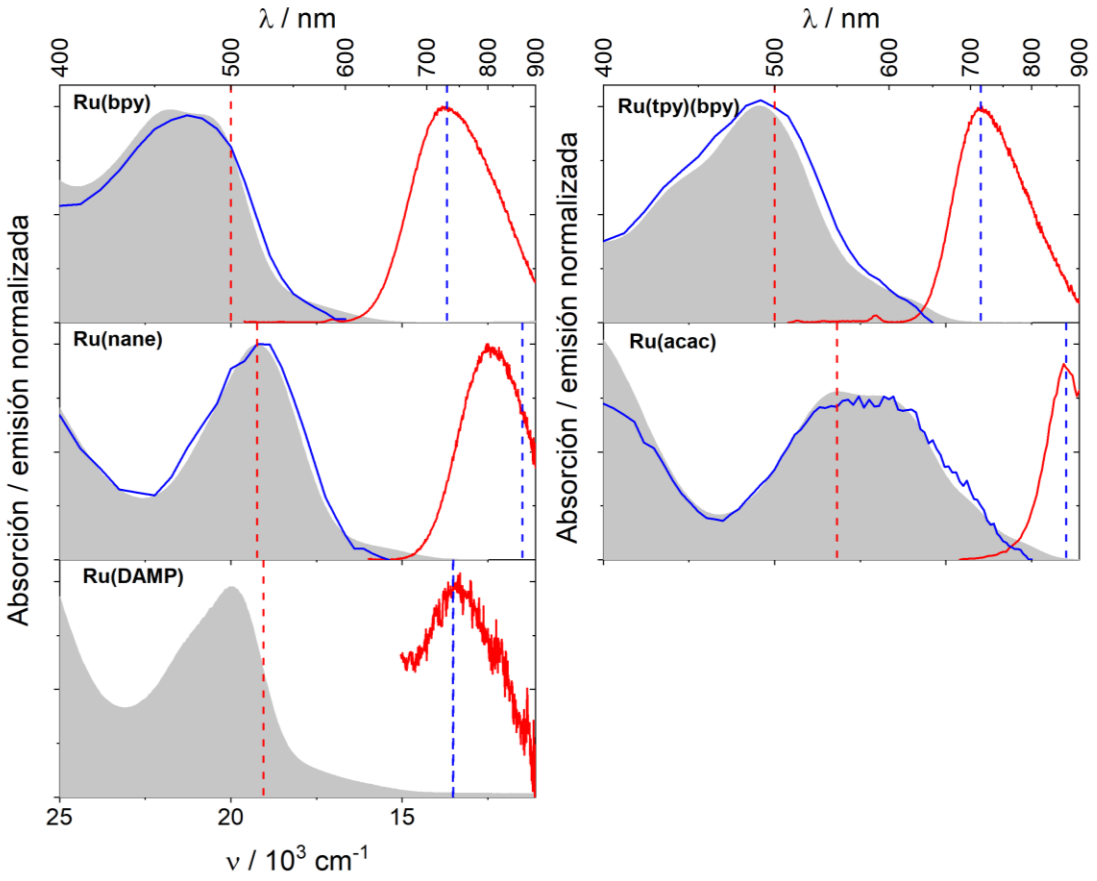


Figura 4. 6. Espectros de absorción UV-VIS (sombra gris), emisión (línea roja continua) y excitación (línea roja punteada) en DMSO a temperatura ambiente de los complejos **Ru(bpy)**, **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)** (izquierda, de arriba hacia abajo), **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)**, (derecha, de arriba hacia abajo). La longitud de onda de excitación utilizada para detectar los espectros de emisión se indica con una línea azul continua, y la longitud de onda de emisión utilizada para detectar los espectros de excitación con una línea azul punteada. No se incluye el espectro de excitación para **Ru(DAMP)** debido a que no se aprecia su forma al ser poco intenso.

Compuesto	**Máximo de absorción / cm^{-1} (nm)**	**Máximo de emisión / cm^{-1} (nm)**	**Φ_{500} / 10^3**
Ru(bpy)	21798, 20610 (459, 485)	13793 (725)	7.0
Ru(nane)	19658 (509)	12392 (807)	0.3
Ru(DAMP)	20000 (500)	13514 (740)	<0.01
Ru(tpy)(bpy)	23041, 20576 (434, 486)	14025 (713)	1.2
Ru(acac)	17434 (574)	11494 (870)	0.2

Tabla 4. 2. Parámetros fotofísicos seleccionados para los compuestos en DMSO a temperatura ambiente.

Los experimentos de emisión estacionaria muestran una única banda, que se asigna a un único estado emisor con rendimientos cuánticos similares a los reportados para otros compuestos con el fragmento {Ru(tpm)(bpy)}, del orden de 10^{-3}.[101,159] El rendimiento cuántico de **Ru(DAMP)** no se pudo cuantificar confiablemente debido a su valor extremadamente bajo. Los estados excitados difieren en la localización del electrón excitado, que coincide con el ligando receptor del primer electrón de la electroquímica reductiva. Esto implica que los estados emisores LE-MLCT son LE-$^3MLCT_{tpy}$ para

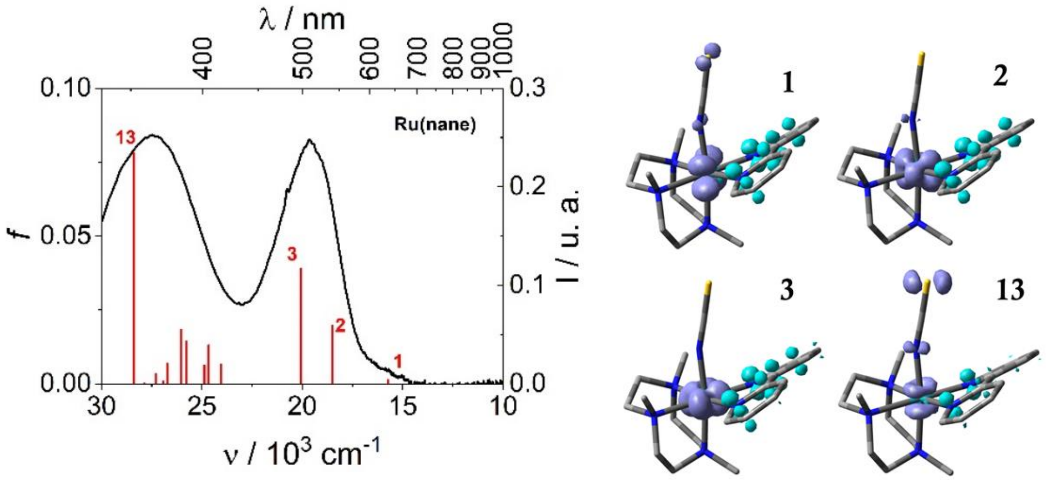
Ru(tpy)(bpy) y **Ru(acac)** y LE-^{3}MLCT$_{bpy}$ para **Ru(DAMP)** y **Ru(nane)**. Al comparar **Ru(tpy)(bpy)** con **Ru(acac)**, el máximo de emisión se corre de 14025 a 11494 cm^{-1}, es decir, al rojo. Esto se debe a una mayor desestabilización de los orbitales t_{2g} por el carácter donor de acac y la consecuente estabilización del estado emisor. Por otro lado, el máximo de emisión para los LE-^{3}MLCT$_{bpy}$ varía entre 12392 cm^{-1} para **Ru(nane)** y 13514 cm^{-1} para **Ru(DAMP)**. Nuevamente el máximo de emisión se corre hacia el rojo con respecto a **Ru(bpy)**, dada la desestabilización de los orbitales metálicos. El corrimiento es más notorio para **Ru(acac)** dado que acac es un ligando fuertemente donor.

4.3.4. Cálculos DFT y TD-DFT para el estado fundamental

Se optimizaron las geometrías de los estados fundamentales singulete de **Ru(tpy)(bpy)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(acac)** y **Ru(nane)** en DMSO. A partir de las mismas, se calcularon las transiciones electrónicas para los compuestos en DMSO mediante TD-DFT (Figura 4.7, Figuras A.4.2-A.4.5, Tablas A.4.3-A.4.10). En todos los casos, tanto las frecuencias de estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ como las transiciones electrónicas calculadas coinciden con los espectros experimentales. Por lo tanto, las estructuras electrónicas calculadas son una buena descripción de las estructuras electrónicas reales.

Compuesto	Energía de estiramiento calculada / cm^{-1}	Energía de estiramiento experimental / cm^{-1}
Ru(nane)	2087	-
Ru(DAMP)	2127	2097
Ru(tpy)(bpy)	2131	2103*
Ru(acac)	2140	2104

Tabla 4. 3. Energía de la señal de estiramiento $\nu_{N\equiv CS}$ en el IR, medida en pastilla de KBr.* reportado previamente[208]



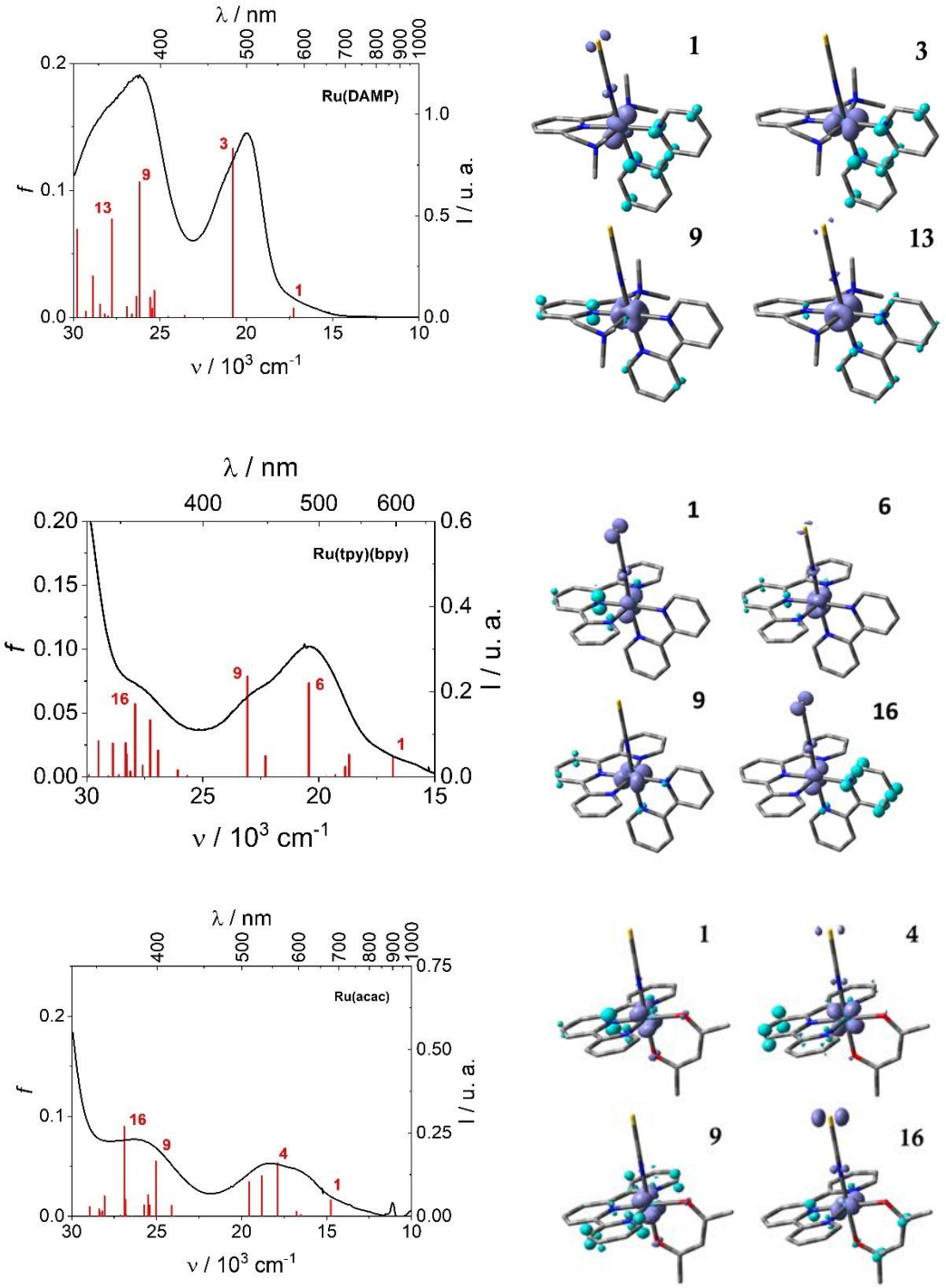


Figura 4. 7. Izquierda: Transiciones calculadas para los estados singuletes optimizado de **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** (barras rojas) en DMSO y espectros experimentales UV-VIS en DMSO (línea negra). Derecha: Mapas diferenciales de densidad electrónica de transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

Para todos los compuestos las transiciones observadas en por espectroscopía de absorción estacionaria provienen de orbitales metálicos u orbitales con contribución del Ru y SCN. Los orbitales de llegada están centrados o bien en la terpiridina o bien en el

ligando bidentado. Las transiciones electrónicas de menor energía son naturalmente las HOMO→LUMO, y se revelan como un hombro por encima de los 15000 cm^{-1}. Estas transiciones se corresponden con Ru+SCN→bpy para **Ru(DAMP)** y **Ru(nane)** y con Ru+SCN→tpy para **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)**. Esto se debe al mayor carácter aceptor de la tpy o de la bpy en comparación con el resto de los ligandos en los compuestos, como ya se discutió anteriormente. Ligeramente más al azul, se visualiza otra señal MLCT asociada a una mezcla de las transiciones HOMO->L+1 (80%) y HOMO->L+2 (13%) para **Ru(tpy)(bpy),** H-2->LUMO para **Ru(DAMP)**, H-1->L+1 (96%) para **Ru(acac)** y H-2->LUMO (33%), H-1->LUMO (64%) para **Ru(nane)**. Todas estas transiciones coinciden en orbital de salida y de llegada con la transiciones electrónica de mayor energía. Aún más al azul, aparecen transiciones con orbitales de llegada distintos, es decir, que involucran a la bpy para **Ru(tpy)(bpy)**, a DAMP para **Ru(DAMP)** y al acac para **Ru(acac)**. No obstante, este fenómeno no se da para **Ru(nane)**, dado el carácter espectador de nane, que es en este sentido un análogo al ligando previamente reportado tpm.

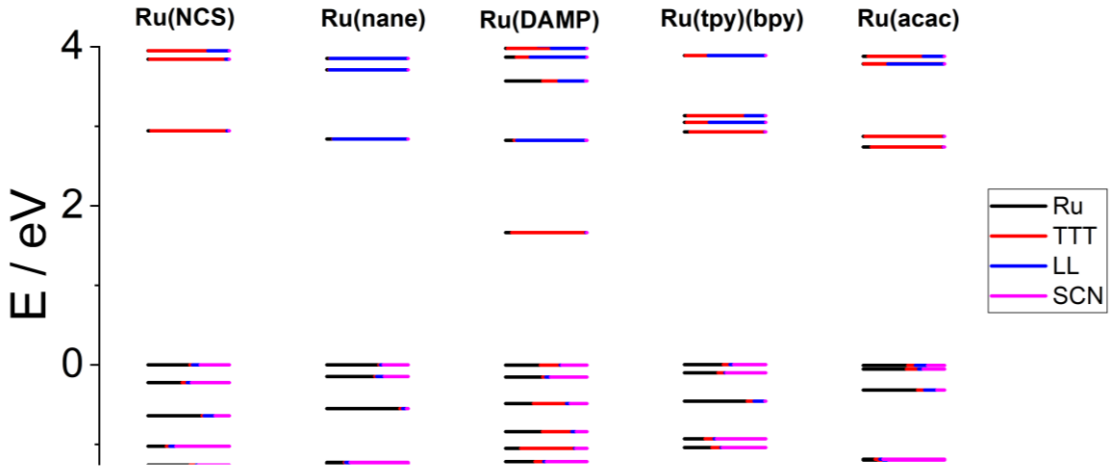
De los cálculos TD-DFT también se extrajeron diagramas de orbitales moleculares, que se comparan fijando la energía del HOMO en cero (Figura 4.8). Tal como se observó para los compuestos previamente estudiados[53] y en los mapas diferenciales de densidad electrónica, el HOMO presenta contribuciones mayoritarias del orbital metálico d_{xz}(a''), consistente con la asignación de la primera oxidación electroquímica centrada en el rutenio. El HOMO-1 tiene contribuciones principalmente del d_{yz}(a'), y el HOMO-2 del d_{x2-y2}(a'). Esto implica que el estado excitado de menor energía sugerido por los cálculos es $^3MLCT(A'')_{xz}$, al igual que para otros compuestos de esta tesis. Le siguen en energía los estados excitados $^3MLCT(A')_{yz}$ y el $^3MLCT(A')_{x2-y2}$ para **Ru(nane)**, mientras que para **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** el HOMO-2 se corresponde con $^3MLCT(A')_{xy}$. Es notable que para **Ru(DAMP)** los orbitales de frontera se encuentran comprimidos en energía, permitiendo acceder al orbital d_{x2-y2} (HOMO-3) a una energía relativamente baja. Para **Ru(acac)** hay un efecto parecido pero menos marcado.

Por otro lado, los orbitales LUMO π*(a') están centrados en tpy para **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** y en bpy para **Ru(DAMP)** y **Ru(nane)**. Esto es consistente con lo asignado en la electroquímica reductiva. Se espera entonces que los estados excitados LE-MLCT posean el electrón excitado en tpy para **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** y en bpy para **Ru(DAMP)** y **Ru(nane)**.

En todos los casos, el HOMO y el HOMO-1 tienen contribuciones importantes del NCS^-, gracias a la simetría favorable para el solapamiento π. La contribución del NCS^- en **Ru(acac)** es ligeramente menor que para los compuestos restantes (Tabla A.4.11). En términos de interacción donor-aceptor, el Ru^{II} es donor al encontrarse enriquecido en electrones cuando está unido a un ligando fuertemente donor como el acac, por lo que se ve menos favorecida la interacción Ru-NCS. En cambio, para HOMO-2 la mezcla entre orbitales metálicos y del NCS^- es significativamente menor. Esto se debe a la incompatibilidad de las simetrías de los orbitales de ambos fragmentos, ya que el orbital d_{x2-y2}(a') es perpendicular al eje Ru-NCS. Esta situación reproduce la observada anteriormente en otros compuestos en esta tesis, y proporciona un marcador espectroscópico para estados excitados según la simetría de su hueco excitado. Si el

mismo se encontrara en el orbital HOMO-2, se esperaría una señal débil para la PI-LMCT $NCS^{-}\rightarrow Ru^{III}$, mientras que si el mismo se localizara en HOMO u HOMO-1, dicha señal debería ser intensa. A su vez, HOMO-2 también presenta incompatibilidad con los orbitales centrados en la tpy/bpy por su simetría, por lo que el hueco en HOMO-2 también anularía las señales PI-LMCT tpy/bpy$\rightarrow Ru^{III}$.

La diferencia de energía HOMO-LUMO varía entre 2.7 eV para **Ru(acac)** y 3.0 eV para **Ru(DAMP)**, algo similar a la diferencia entre 2.0 V y 2.3 eV observada experimentalmente. Por otro lado, es notable que la diferencia entre el HOMO y el HOMO-2, que son los orbitales involucrados en la reconfiguración del hueco excitado que hacen a la conversión interna, varían entre 0.24 eV para **Ru(DAMP)** y 0.55 eV para **Ru(nane)**, es decir, por debajo de los 4400 cm^{-1}. Este valor es significativamente pequeño para **Ru(DAMP)**. La diferencia entre el HOMO y el HOMO-2 es una buena estimación de la diferencia de energía entre los estados excitados HE-MLCT y LE-MLCT, y es menor que las diferencias de energía calculadas para todos los otros compuestos.



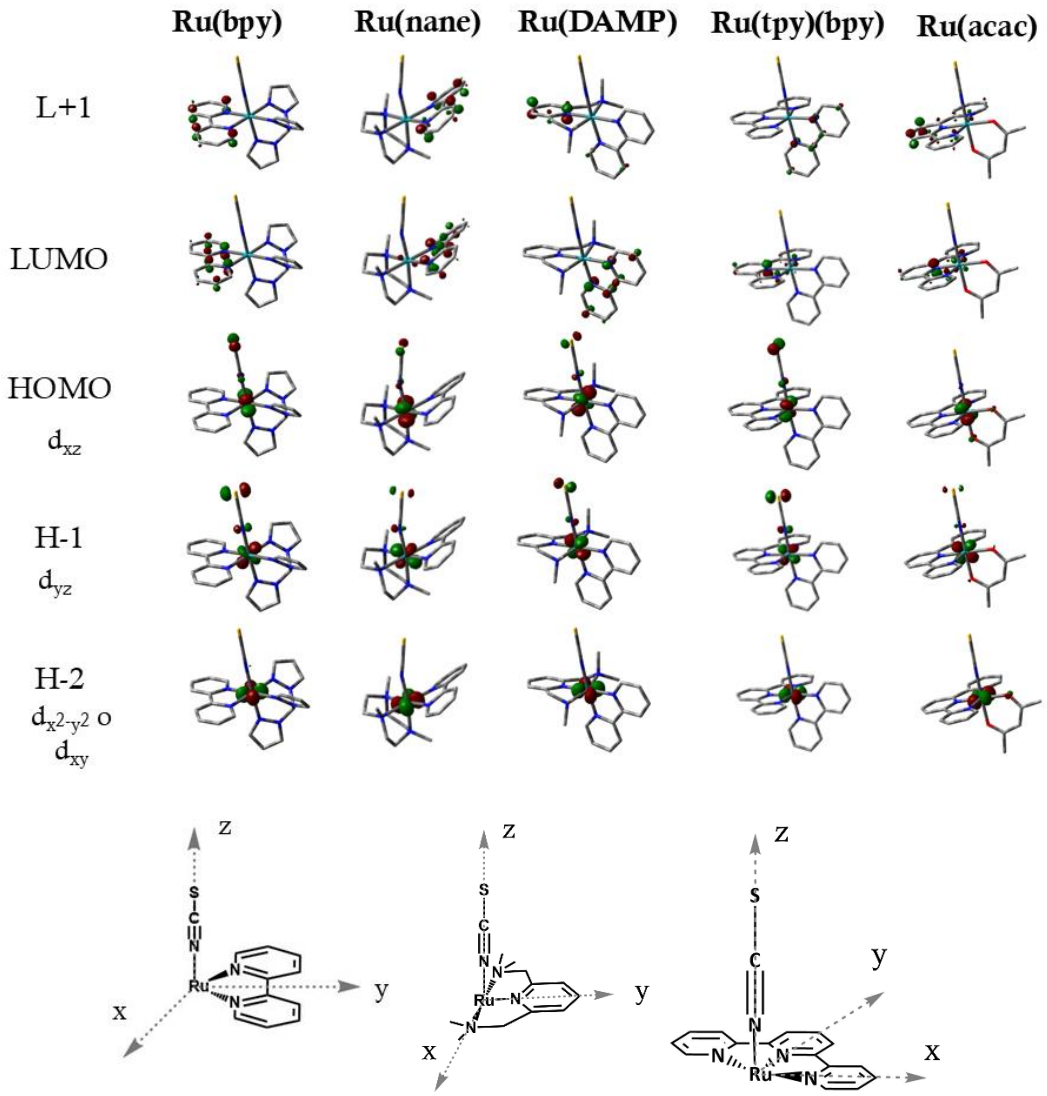


Figura 4. 8. Arriba: Diagrama de orbitales moleculares de **Ru(bpy)**, **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)**. Negro representa la contribución orbital de Ru, azul del ligando tridentado, rojo del ligando bidentado y magenta del NCS^-. Centro: Orbitales moleculares seleccionados. Abajo: Coordenadas de referencia para **Ru(bpy)** y **Ru(nane)** (izquierda), **Ru(DAMP)** (centro) y **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** (derecha).

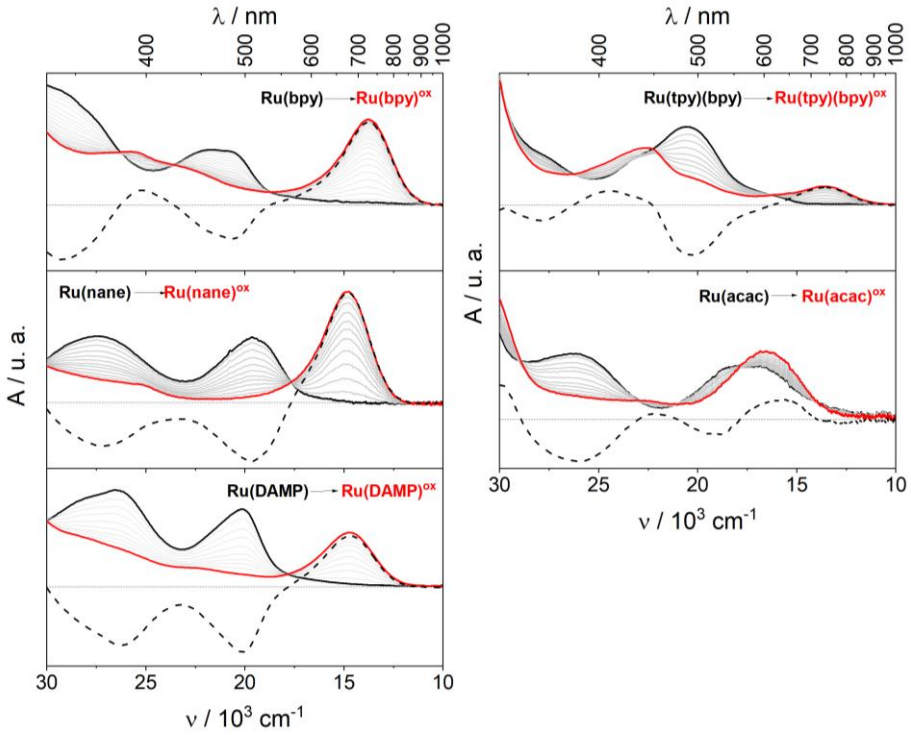
4.3.5. Aproximación a la espectroscopía de absorción de los estados excitados MLCT mediante espectroelectroquímica y cálculos DFT y TD-DFT para las especies oxidadas

Se realizaron medidas espectroelectroquímicas en propilencarbonato, dadas las dificultades al utilizar solventes como acetonitrilo, DMSO y DMF. La evolución de los espectros al oxidar por un electrón se observa en la Figura 4.9. Al oxidar el rutenio, se blanquean las bandas MLCT Ru^{II}→tpy/bpy y aparecen bandas LMCT (Tabla 4.4) NCS^- →Ru^{III} para todos los compuestos. La señal LMCT para **Ru(bpy)** se ve en 13812 cm^{-1} y la de **Ru(tpy)(bpy)** se ve en 13570 cm^{-1}, mientras que en todo el resto de los compuestos la señal se corre al azul. Esto se debe a que los compuestos incluyen ligandos más

donores, desestabilizando los orbitales del Ru. La energía para la LMCT de **Ru(tpy)(bpy)^{ox}**, 13570 cm^{-1}, es similar a la reportada para el mismo compuesto en acetonitrilo, 13550 cm^{-1}.[208] Nuevamente destaca **Ru(acac)^{ox}** con su LMCT muy corrida al azul por encima de los 16000 cm^{-1} debido al fuerte carácter donor del acac. Las oxidaciones monoelectrónicas son irreversibles en la escala de tiempo de los experimentos espectroelectroquímicos, más lentos que los electroquímicos.

	LMCT / cm^{-1} (nm)
Ru(bpy)^{ox}	13812 (724)
Ru(nane)^{ox}	14815 (675)
Ru(DAMP)^{ox}	14651 (683)
Ru(tpy)(bpy)^{ox}	13570 (737)
Ru(acac)^{ox}	16477 (607)

Tabla 4. 4. Energía de la banda LMCT $NCS^- \rightarrow Ru^{III}$ de los compuestos oxidados por un electrón, obtenidos por oxidación electroquímica.



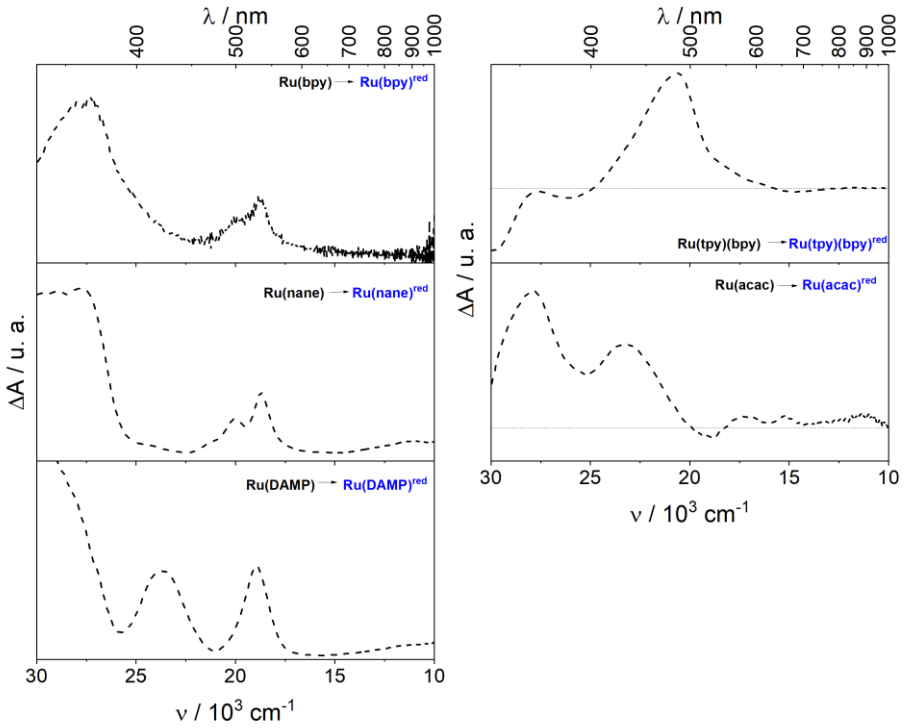
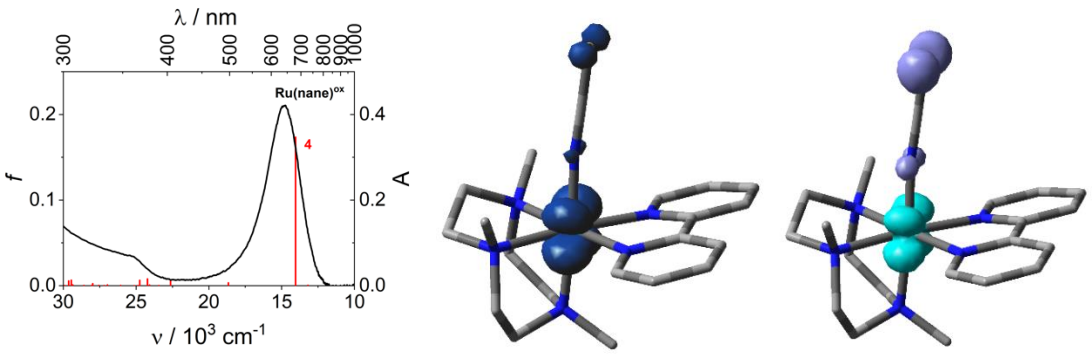


Figura 4. 9. Arriba: Espectroelectroquímica de **Ru(bpy)**, **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** al oxidar por un electrón en propilencarbonato a 25°C. El espectro original se muestra en negro y el final, en rojo. Abajo: Espectro diferencial de **Ru(bpy)**, **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** al reducir por un electrón, en propilencarbonato a 25°C.

Se realizaron cálculos DFT y TD-DFT del estado doblete de menor energía para los compuestos oxidados por un electrón; los resultados coinciden con nuestras interpretaciones de lo experimental. Las transiciones LMCT calculadas coinciden con las observadas experimentalmente (Figura 4.10, Tablas A.4.12-A.4.19 y Figuras A.4.6-A.4.10). Los mapas de densidad de spin muestran que el hueco generado electroquímicamente se encuentra en un orbital con contribuciones del NCS^- y del orbital $d(a'')_{xz}$ para toda la serie de compuestos.



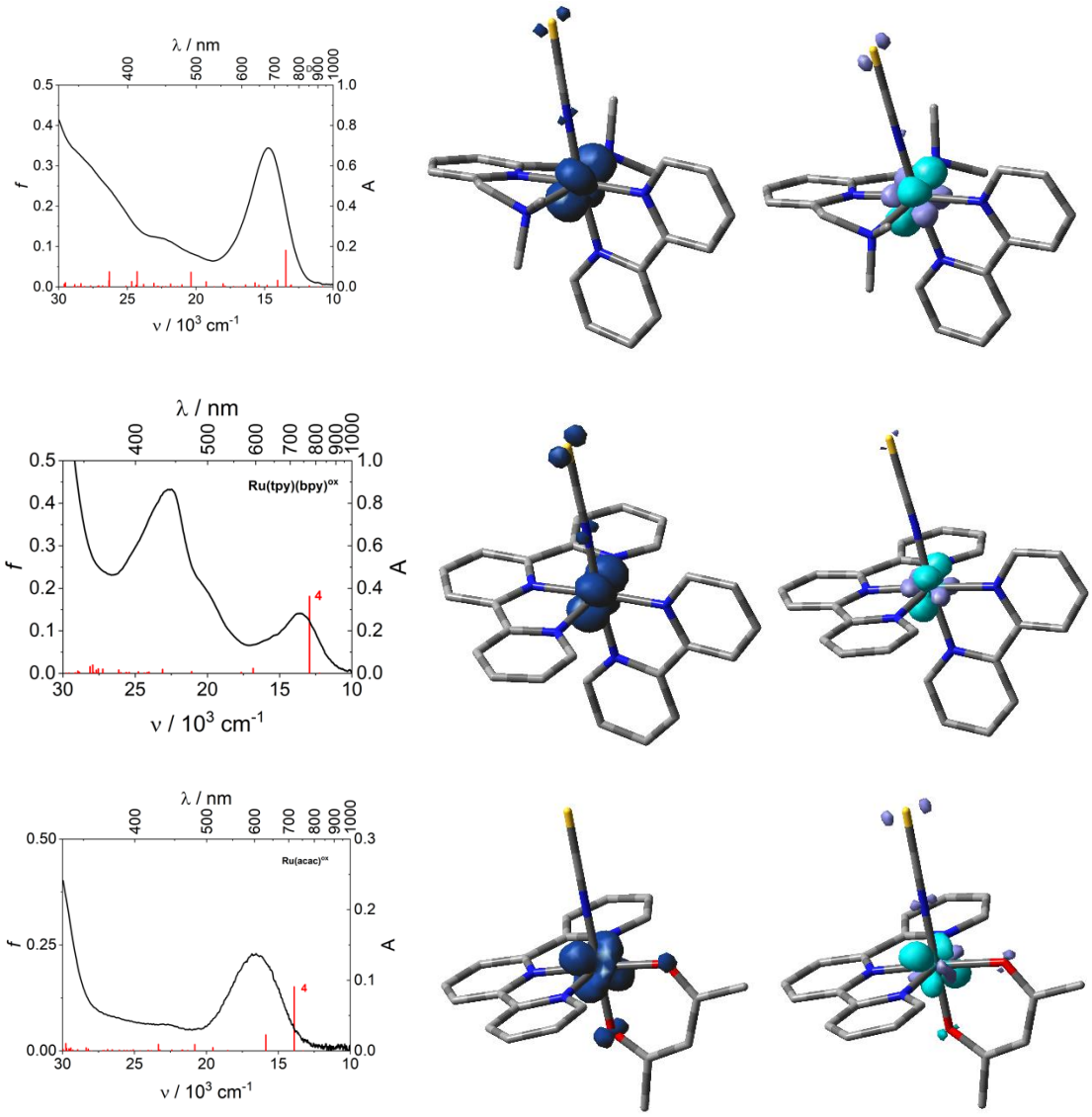


Figura 4. 10. Izquierda: Transiciones calculadas para los estados dobletes optimizados de **Ru(nane)^{ox}**, **Ru(DAMP)^{ox}**, **Ru(tpy)(bpy)^{ox}** y **Ru(acac)^{ox}** (líneas rojas) y espectro de absorción experimental en propilencarbonato (líneas negras). Centro: Densidad de spin (isovalor=0.01) para el estado doblete optimizado de **Ru(nane)^{ox}**, **Ru(DAMP)^{ox}**, **Ru(tpy)(bpy)^{ox}** y **Ru(acac)^{ox}**. Derecha: Mapas diferenciales de densidad electrónica de la LMCT más intensa (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

Por otro lado, se midió la evolución espectral al reducir por un electrón. Para **Ru(DAMP)** y **Ru(nane)** se observa la forma típica para el electrón en un orbital centrado en la bpy, un doble pico cerca de los 20000 cm^{-1}.[62,94,163–169] Es razonable que tanto en **Ru(tpy)(bpy)** como en **Ru(acac)** dicha señal no se observe dado que la reducción localiza el electrón en la tpy, provocando una señal de tpy$^{\bullet-}$ algo más ancha que la de bpy$^{\bullet-}$. En la Figura 4.9, a diferencia de la espectroelectroquímica oxidativa), se presentan únicamente los espectros diferencia correspondientes a la reducción de tpy/bpy.

4.3.6. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del nanosegundo y cálculos de DFT/TD-DFT para el estado excitado de menor energía

Se realizaron medidas de nsTAS para **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** en DMSO (Figuras 4.11-4.14). En todos los casos, los datos pudieron ajustarse con monoexponenciales, que se asocian al decaimiento del estado excitado de menor energía LE-^{3}MLCT. Se hizo un análisis global de los datos, obteniendo tiempos de vida de los LE-^{3}MLCT y espectros diferenciales. Los valores para las constantes de decaimiento se encuentran en la Tabla 4.5.

	τ_{30} / ns (k_{30} / μs^{-1})	τ_{TCSPC} / ns
Ru(nane)	16.8 (59.67 ± 0.05)	0.6, 16.2
Ru(DAMP)	11.1 (90 ± 1)	-
Ru(tpy)(bpy)	15.4 (65.14 ± 0.06)	14.8
Ru(acac)	11.5 (87.3 ± 0.2)	-

Tabla 4. 5. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de fsTAS.

Los tiempos de vida para **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(nane)** son similares a los obtenidos por TCSPC en DMSO, aunque no se espera observar el τ corto en nsTAS (Figuras A.4.11 y A.4.12). El tiempo de vida de **Ru(tpy)(bpy)** resulta además similar al previamente medido en acetonitrilo, de 10.4 ns.[90] No pudieron realizarse medidas análogas de TCSPC para **Ru(DAMP)** y **Ru(acac)** por el bajo rendimiento cuántico de emisión de los compuestos. Los valores para el tiempo de vida más lento se encuentran dentro de los reportados para polipiridinas de rutenio.[94,177,178] Dentro de la serie, los tiempos de vida varían sólo por un factor de 1.5.

Respecto de los espectros diferenciales obtenidos a partir de los ajustes, todos los compuestos muestran blanqueos coincidentes con los máximos de los espectros de absorción, como se espera. Para **Ru(nane)**, se observan las señales características para la absorción fotoinducida de bpy$^{\bullet-}$ alrededor de los 26000 cm^{-1} (385 nm),[67–71] lo que confirma que LE-^{3}MLCT es un estado excitado con el electrón excitado en bpy. Para **Ru(nane)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** se observa la señal correspondiente a la PI-LMCT $NCS^- \rightarrow Ru^{III}$, cuyas energías se aprecian en la Tabla 4.6. Al igual que en la espectroelectroquímica, las bandas de **Ru(nane)** y **Ru(acac)** se encuentran más al azul que para **Ru(bpy)** y **Ru(tpy)(bpy)** , respectivamente, dado el mayor carácter donor de los ligandos acac y nane respecto de bpy y tpy respectivamente. Las tendencias en la misma dirección que en los experimentos espectroelectroquímicos son reflejo de que el donor y el aceptor de las transiciones LMCT y PI-LMCT son los mismos fragmentos en los compuestos oxidados y en los estados LE-^{3}MLCT, respectivamente. Además, las PI-LMCT en TA se encuentran corridas al rojo respecto de las LMCT de las espectroelectroquímicas oxidativas porque los orbitales centrados en el rutenio se encuentran desestabilizados en LE-^{3}MLCT por la presencia del radical bpy$^{\bullet-}$. Todo este comportamiento es similar a lo observado en los capítulos anteriores de esta tesis.

En contraste, el espectro diferencial para **Ru(DAMP)** no presenta señal LMCT lo que sugiere que el estado correspondiente al tiempo de vida largo es ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$ en lugar de ^{3}MLCT(A'')$_{xz}$, como en los casos estudiados anteriormente en esta tesis.

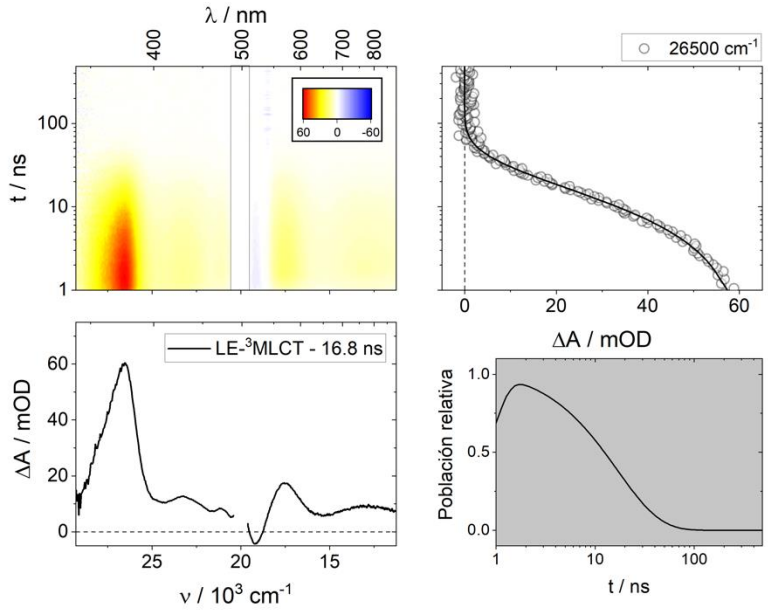


Figura 4. 11. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(nane)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

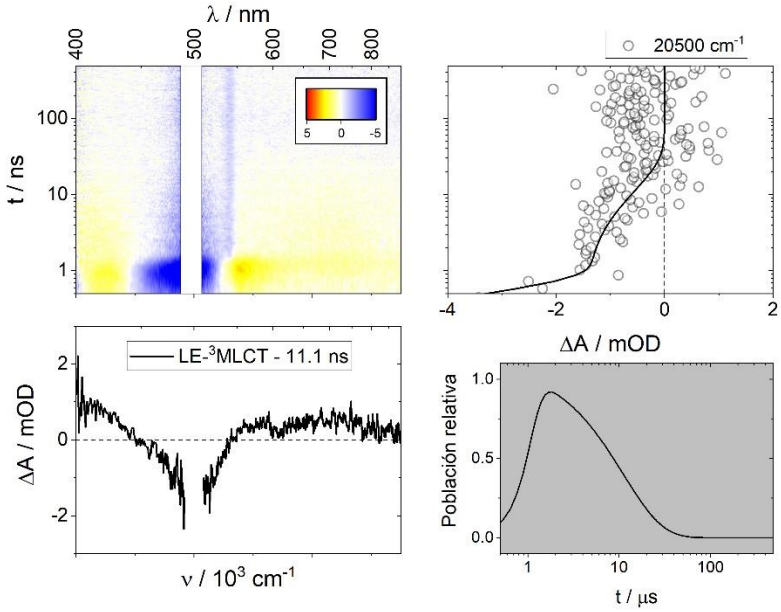


Figura 4. 12. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(DAMP)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha:

Traza cinética a 22200 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

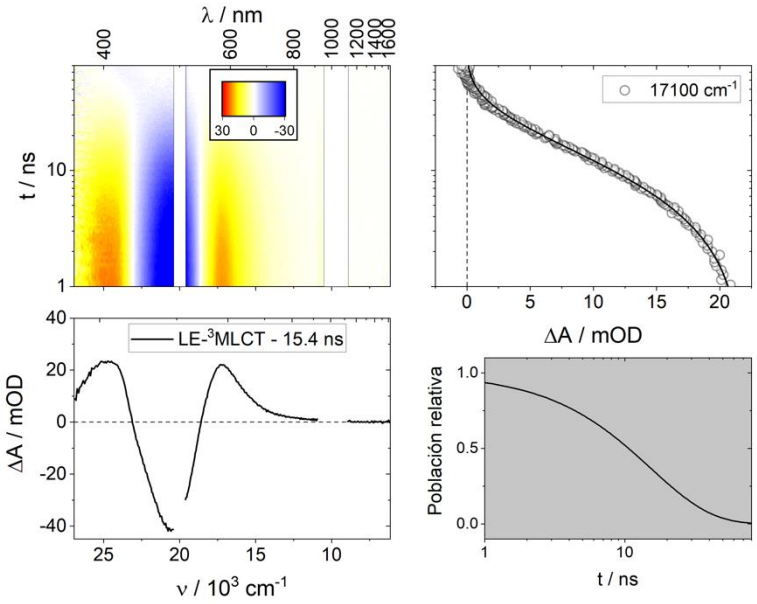


Figura 4. 13. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 19800 cm^{-1} (505 nm) sobre **Ru(tpy)(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 17100 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

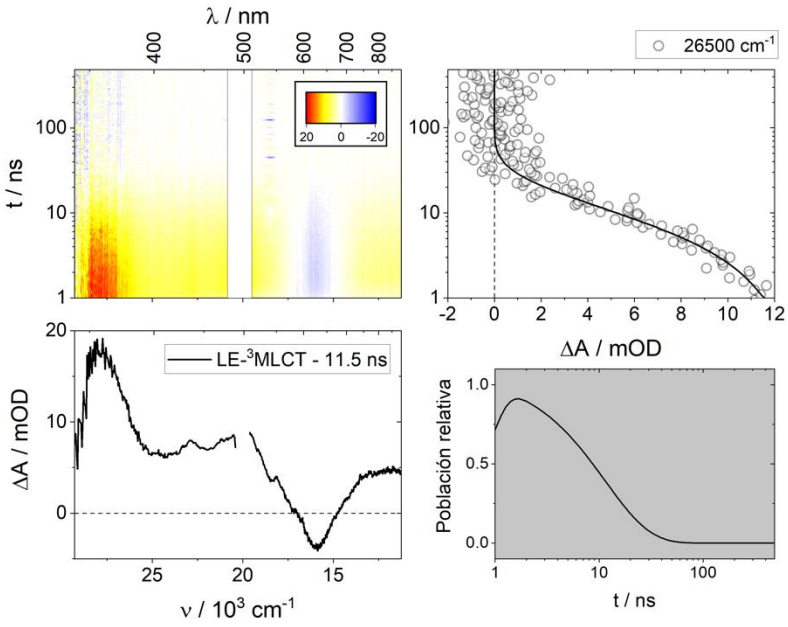


Figura 4. 14. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de experimentos nsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(acac)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectro diferencial asociado a las

especies del estado excitado LE-^{3}MLCT. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

De acuerdo con los mapas de densidad de spin calculados por DFT (Figuras 4.15-4.17, Figuras A.4.13-A.4.16 y Tablas A.4.20-A.4.27), LE-^{3}MLCT es un ^{3}MLCT cuyo electrón excitado se encuentra en orbitales localizados en tpy para **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** y en bpy para **Ru(DAMP)** y **Ru(nane)** y el hueco excitado en un orbital d_{xz} del rutenio, parcialmente mezclado con los orbitales π del NCS^- en todos los casos. Es notable que el LE-^{3}MLCT es ^{3}MLCT(A'')$_{xz}$ para todos los compuestos de este capítulo. Esto implica que se debería apreciar la PI-LMCT NCS→Ru^{III} y por lo tanto sugiere que para **Ru(DAMP)** el estado más longevo, apreciable en nsTAS y que no presenta dicha señal, no es el de menor energía. Es por ello que no se realiza la comparación del espectro diferencial obtenido mediante nsTAS con las transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete y el estado triplete de menor energía. Esta comparación se hace más adelante con espectros diferenciales obtenidos por fsTAS.

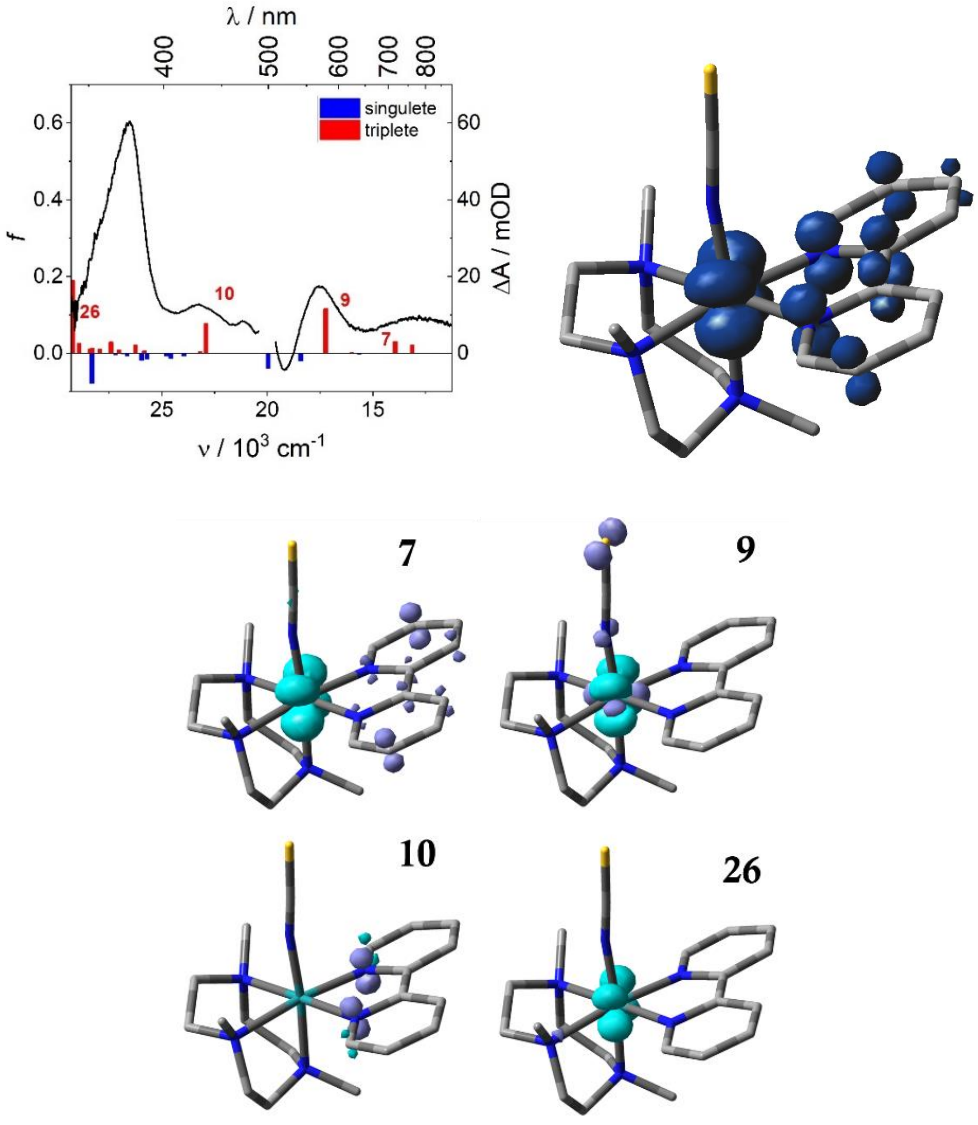


Figura 4. 15. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(nane)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(nane)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

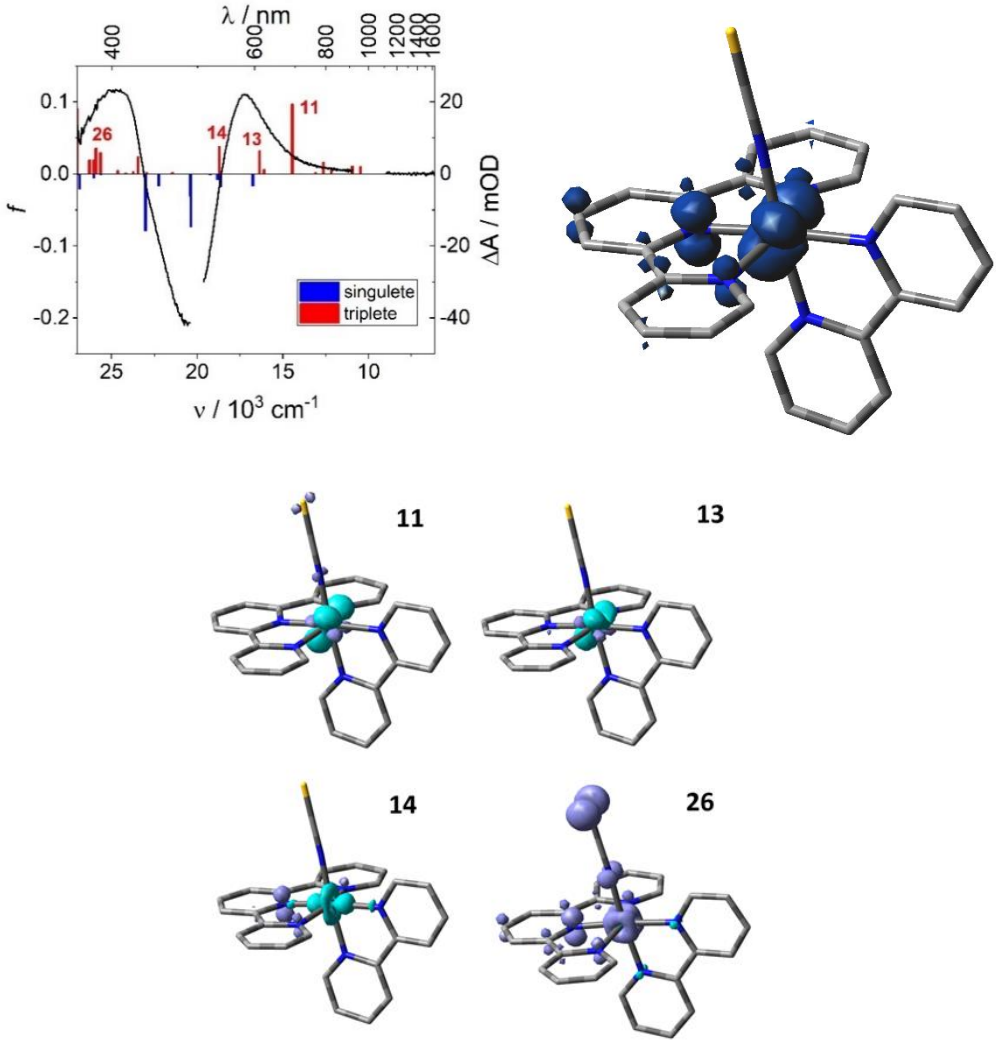


Figura 4. 16. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(tpy)(bpy)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(tpy)(bpy)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01, con excepción de #11 que tiene isovalor 0.008). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

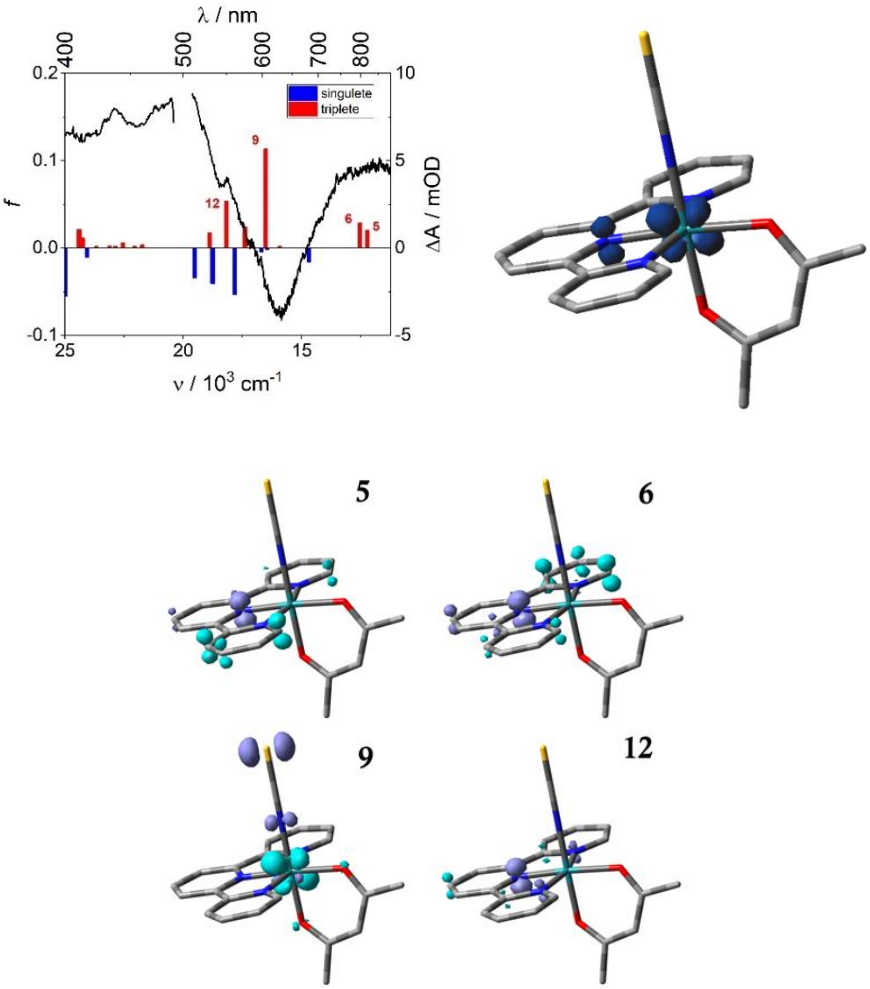


Figura 4. 17. Arriba, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(acac)**. Arriba, derecha: Densidad de spin (isovalor 0.1) para el estado triplete de menor energía de **Ru(acac)**. Abajo: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica, f es la fuerza del oscilador.

4.3.7. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo

Se realizaron también experimentos de fsTAS para **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** y en DMSO a temperatura ambiente, utilizando luz de 20000 cm^{-1} (500 nm) para la excitación. El análisis global de los datos permitió identificar, para todos los compuestos, tres procesos con tiempos de vida distintos (Tabla 4.6). Para **Ru(nane)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** se adjudican estos procesos de manera análoga a otros compuestos de esta tesis. El proceso corto con un tiempo de vida del orden de algunos picosegundos, el intermedio con un tiempo de vida de cientos de picosegundos y el proceso más largo que lo tolerado por la ventana del experimento se asocian a la relajación vibracional, decaimiento del estado HE-^{3}MLCT y el decaimiento de LE-

^{3}MLCT al estado fundamental, respectivamente. El tiempo de vida intermedio, que oscila entre 187 ps para **Ru(nane)** y 284 ps para **Ru(tpy)(bpy)** es demasiado lento para corresponder a una relajación vibracional, y se propone entonces que se debe a un cambio electrónico, específicamente a la reconfiguración del hueco. En particular, el τ de **Ru(nane)** es aceptablemente similar al de 603 ps encontrado en TCSPC en DMSO.

	τ_{12} / ps (k_{12} / ps^{-1})	τ_{23} / ps (k_{23} / ps^{-1})	τ_{30} / µs (k_{30} / μs^{-1})	PI-LMCT / cm^{-1} (nm)
Ru(nane)	3 (0.286 ± 0.006)	187 (0.00536 ± 0.00009)	16.8 (59.67 ± 0.05)*	12674 (789)
Ru(DAMP)	14 (0.072 ± 0.001)	89 (0.0113 ± 0.0001)	11.1 (90 ± 1)*	-
Ru(tpy)(bpy)	6 (0.170 ± 0.004)	284 (0.00352 ± 0.00009)	14.9 (673 ± 4)	17205 (581)
Ru(acac)	7 (0.150 ± 0.06)	214 (0.00468 ± 0.0003)	11.5 (87.3 ± 0.2)*	11905 (840)

Tabla 4. 6. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de fsTAS. *obtenidos de nsTAS.

Se analizaron los espectros diferenciales obtenidos en los ajustes global de **Ru(nane)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** y no se observaron los cambios esperados en los espectros electrónicos. (Figuras A.4.17-A.4.19, abajo, izquierda). Se descartaron entonces modelos de decaimiento completamente paralelos o completamente secuenciales y se plantearon cascadas de decaimiento según la Figura 1.16. Se eligieron constantes de ramificación de manera cualitativa, priorizando que se maximicen las diferencias entre los espectros diferenciales de los estados HE y LE. Dichos parámetros se encuentran en la Tabla A.4.28. Los resultados de dichos ajustes se encuentran en las Figuras 4.18-4.20.

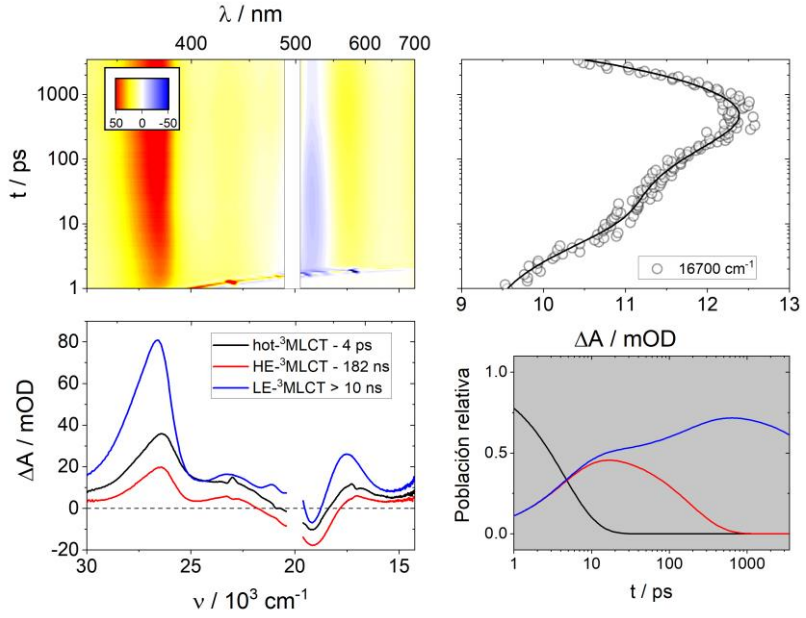


Figura 4. 18. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(nane)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

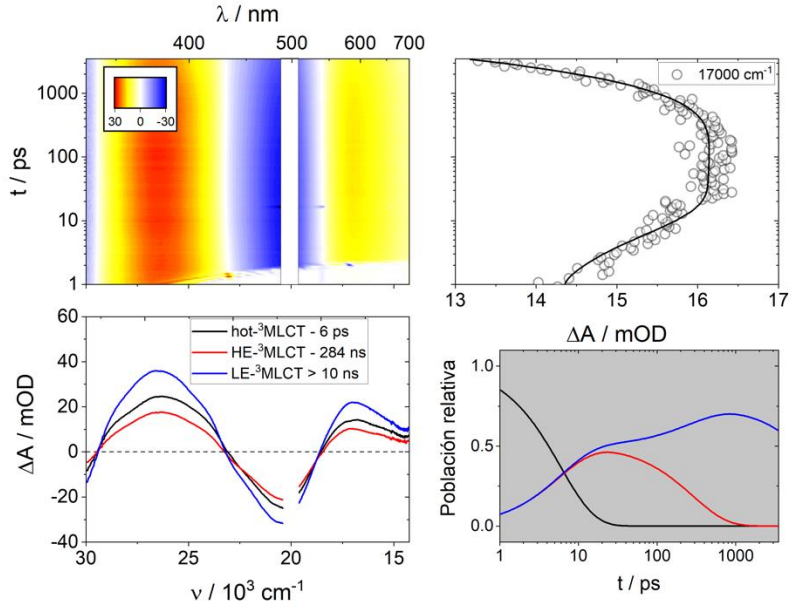


Figura 4. 19. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(tpy)(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

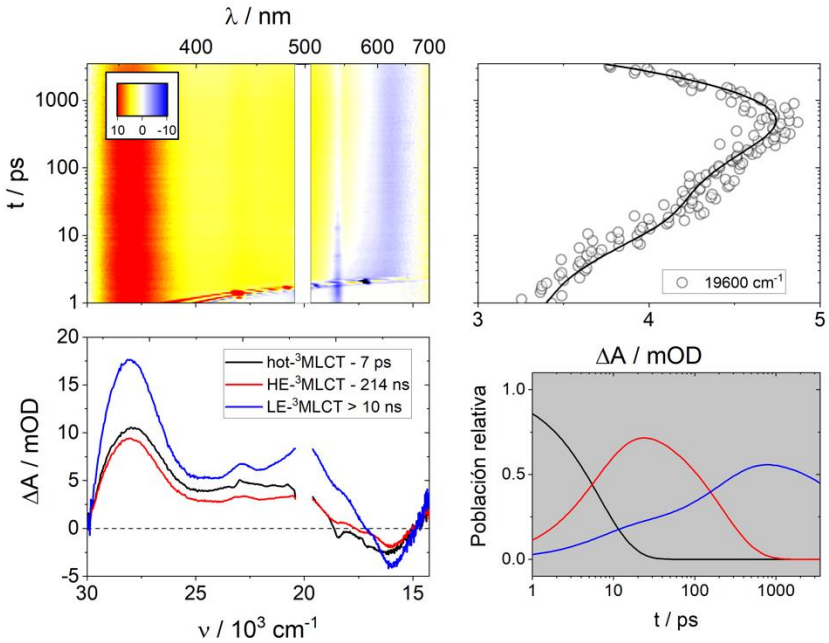


Figura 4. 20. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(acac)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 19600 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Se obtuvieron espectros diferenciales para los tres estados excitados. Los espectros para LE-^{3}MLCT coinciden, en todos los casos, con los obtenidos previamente en los análisis de los experimentos de nsTAS. Esto implica PIAs intensas por encima de los 25000 cm^{-1}, características para $bpy^{\cdot-}$ o $tpy^{\cdot-}$, y aproximadamente a los 16000 cm^{-1}, correspondiente a la LMCT $NCS^- \rightarrow Ru^{III}$. No obstante, los estados HE-^{3}MLCT presentan una señal LMCT más débil y un blanqueo más acentuado en los 20000 cm^{-1}. HE-^{3}MLCT presenta entonces, al igual que LE-^{3}MLCT, un electrón excitado en una polipiridina, pero el hueco excitado se encuentra en un orbital del rutenio distinto del d_{xz}. En particular, dicho orbital metálico debe ser perpendicular al NCS^- dada la LMCT débil que indica poco solapamiento entre los orbitales del SCN y los del rutenio. Por lo tanto, se trata del orbital metálico d_{x2-y2}, el HOMO-2. El estado HE-^{3}MLCT es entonces el $^3MLCT(A'')_{x2-y2}$. Esto implica que la conversión interna, al igual que en compuestos anteriormente estudiados en esta tesis, se trata de una reconfiguración de hueco excitado del orbital d_{x2-y2} al d_{xz}, o entre los estados $^3MLCT(A'')_{x2-y2}$ y $^3MLCT(A')_{xz}$. Es decir, estos compuestos, con excepción de **Ru(DAMP)**, se comportan como **Ru(bpy)**. Este resultado es muy importante ya que expande los motivos estructurales, más allá de {Ru(tpm)(bpy)}, que pueden explorarse para lograr una fotoquímica anti-disipativa de cromóforos MLCT.

Para **Ru(DAMP)**, por otro lado, el análisis global de los datos permitió identificar tres procesos exponenciales con tiempos de vida de 14 ps, 89 ps y 11.1 ns. Los tres estados excitados asociados tienen espectros diferenciales muy diferentes entre sí (Figura 4.22). Los mismos presentan, además del esperado blanqueo en 20000 cm^{-1}, dos características sobresalientes que permiten identificarlos inequívocamente. Por un lado, como muestra la traza cinética a 17900 cm^{-1} (Figura 4.21), la PI-LMCT se observa para los estados excitados con tiempos de vida más cortos y no para el más longevo, a la inversa de todos los casos que nuestro grupo estudió hasta el momento. Esto permite asignar al estado más longevo como $^3MLCT(A')_{x2-y2}$, es decir, con el hueco excitado localizado en el orbital d_{x2-y2}, coincidente con el HOMO-2. Por otro lado, en la región de 27500 cm^{-1}, donde se observan señales que involucran a la bpy, se observan señales distintas para los dos estados excitados que anteceden a $^3MLCT(A')_{x2-y2}$ en la cascada de decaimiento. Esto confirma que el primer proceso, con tiempo de vida de 14 ps, no es relajación vibracional sino que es una conversión interna. El espectro diferencial del estado con tiempo de vida intermedio presenta una señal débil en 27500 cm^{-1} mientras que el estado excitado restante, que se puebla inicialmente, muestra una señal intensa en esa zona. Proponemos que, dada la simetría de los orbitales metálicos y su posible solapamiento con el fragmentos bpy, el estado intermedio presenta el hueco excitado en el orbital HOMO-1, d_{yz}, mientras que el estado temprano lo presenta en el orbital HOMO, d_{xz}. Si bien los EE están ordenados en términos energéticos de la misma manera que en otros compuestos, es decir, $^3MLCT(A')_{xz}$ (LE-^{3}MLCT) < $^3MLCT(A')_{yz}$ < $^3MLCT(A')_{x2-y2}$, este orden energético no reproduce un orden de los tiempos de vida. Por ejemplo, el EE de menor energía no es el más longevo. Esto se debe a que, probablemente, se vea favorecida la población de estados dd bajos en energía desde $^3MLCT(A')_{xz}$ y no desde $^3MLCT(A')_{x2-y2}$. Estos estados suelen contribuir a la fotolabilización en al poblar orbitales e_g antiligantes, lo que elonga significativamente las distancias metal-ligando.[96,209] Sin embargo, el **Ru(DAMP)** es fotoestable, por lo que es posible que la elongación corresponda a un enlace de un ligando polidentado y que no conduzca a la fotoliberación.

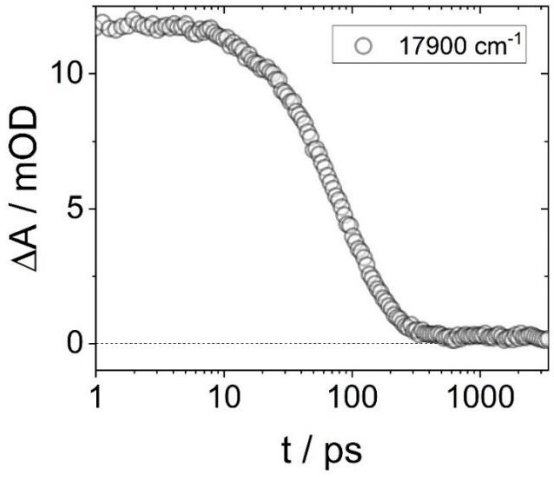


Figura 4. 21. Traza cinética a 17900 cm^{-1} para **Ru(DAMP).**

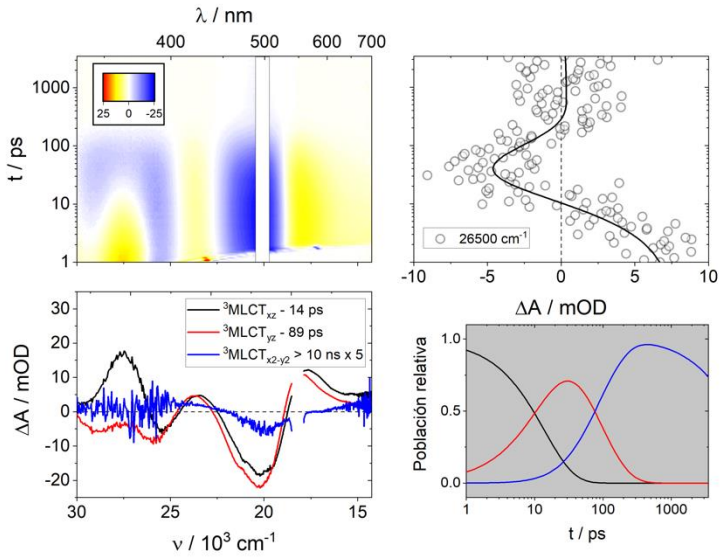


Figura 4. 22. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(DAMP)** en DMSO a temperatura ambiente al excitar a 20000 cm^{-1} (500 nm). Arriba, derecha: Traza cinética a 26500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

La baja intensidad del espectro diferencial de ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$ sugiere que el modelo completamente secuencial del análisis global no es el adecuado para esta cascada de decaimiento, sino más bien un modelo en que dicho estado esté poblado desde el inicio y ^{3}MLCT(A')$_{xz}$ también decaiga al fundamental. Se propone entonces el modelo cinético de la Figura 4.23, los parámetros de ramificación y las poblaciones iniciales se eligieron de manera cualitativa priorizando intensidades de los espectros diferenciales comparables (Figura 4.23). Finalmente, se eligieron los parámetros $J_1 = 0.95$ *y* $J_3 = 0.05$; el espectro obtenido para el LE-^{3}MLCT es ruidoso, ya que su población es muy pequeña y ofrece

señales débiles. Esto implica que inicialmente se pueblan preferentemente ^{3}MLCT(A')$_{yz}$ y ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$ y más importante aún, que la reconfiguración de hueco ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$ → ^{3}MLCT(A')$_{xz}$ se encuentra desfavorecida, ya que, de lo contrario, el tiempo de vida de ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$ sería mucho más corto. De todos modos, aunque la HR esté impedida, hasta el punto de generar un tiempo de vida de ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$ significativamente lento, el **Ru(DAMP)** no es un buen candidato en un esquema de conversión de energía, dado que la energía ganada, que se aproxima como $E_{HOMO-2} - E_{HOMO}$, es de apenas 0.24 eV. Este valor, equivalente a 1936 cm^{-1}, es significativamente menor que el de **Ru(bpy)**, de 5162 cm^{-1}.

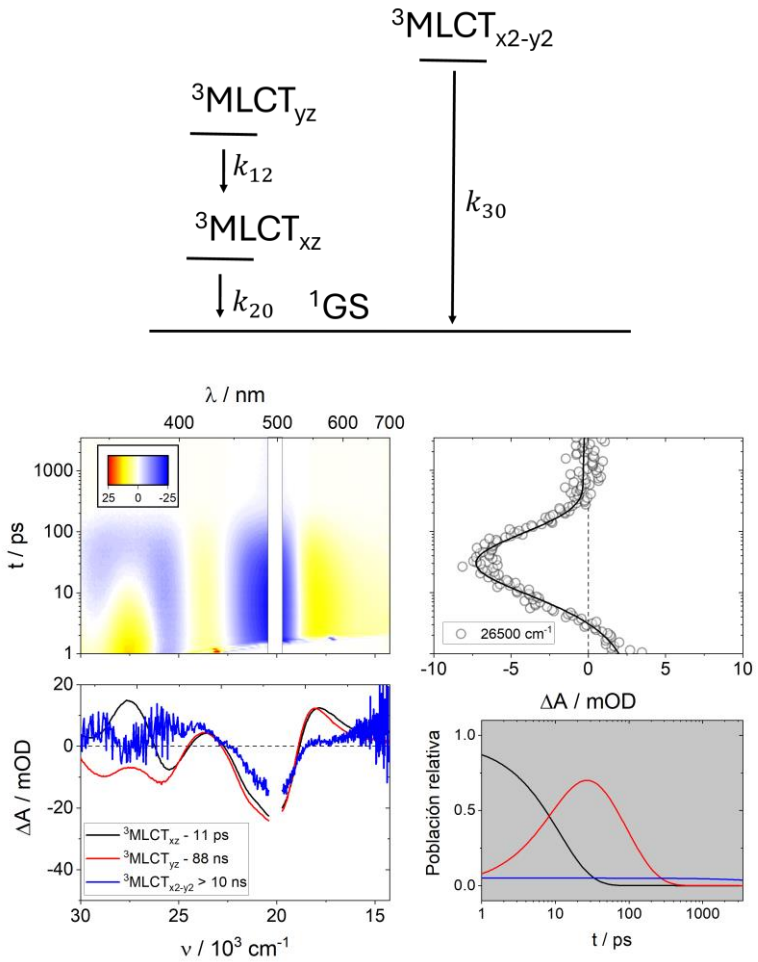


Figura 4. 23. Arriba: Modelo cinético para **Ru(DAMP)**. Centro, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) fsTAS sobre **Ru(DAMP)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Como el LE-^{3}MLCT es aquel con el hueco excitado en el orbital HOMO, es decir, ^{3}MLCT(A')$_{xz}$, se compara el espectro diferencial de dicho estado con los resultados de DFT/TD-DFT para LE-^{3}MLCT. Se predice no sólo la PI-LMCT ya mencionada por

encima de los 15000 cm^{-1} sino también la señal correspondiente a bpy.- alrededor de los 22500 cm^{-1} y una transición Ru+NCS→bpy en la zona ultravioleta, que se da gracias al solapamiento del HOMO con los orbitales de bpy (Figura 4.24).

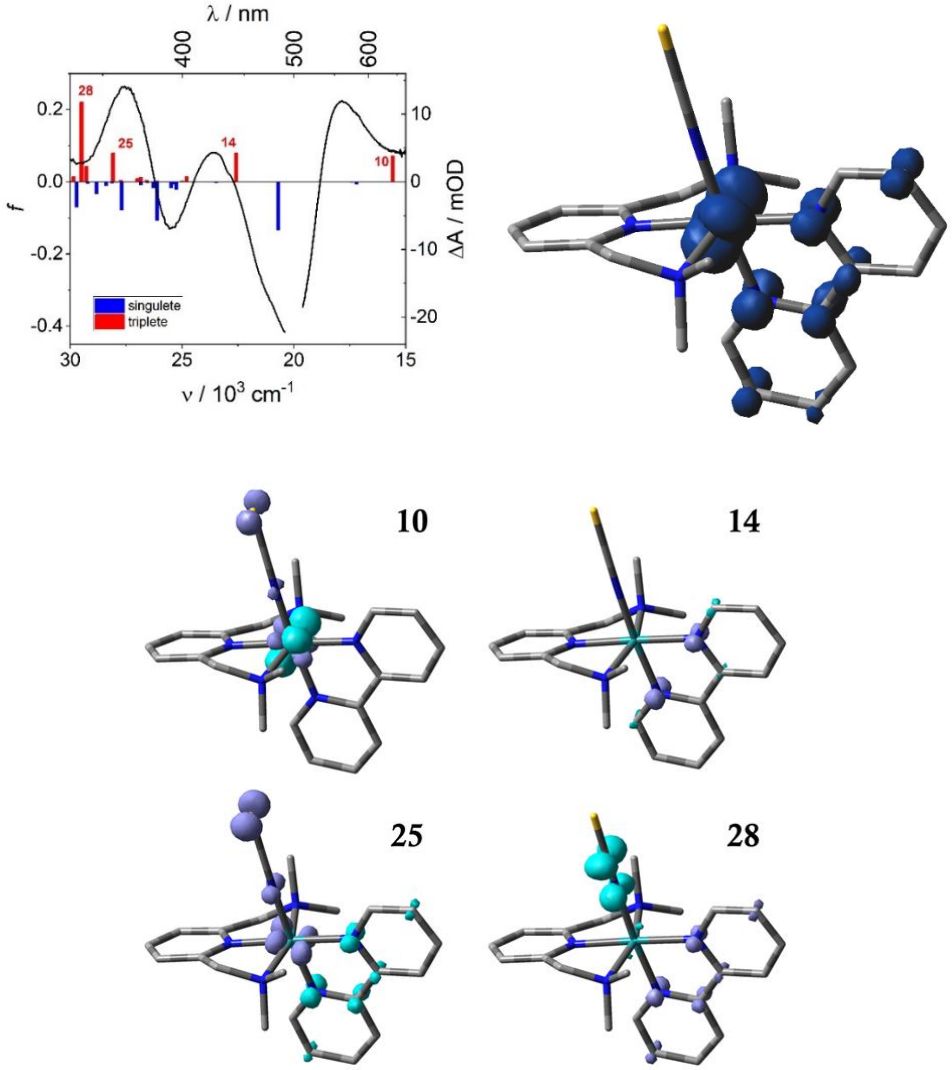


Figura 4. 24. Izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de los estados excitados ^{3}MLCT de menor energía (línea negra), transiciones electrónicas calculadas para el estado fundamental singulete (barras rojas) y para los estados triplete de menor energía (barras azules) de **Ru(DAMP)**. Derecha: Mapas diferenciales de densidad electrónica transiciones seleccionadas (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

4.3.8. Espectroscopía de absorción de transiente en la escala del femtosegundo irradiando a diferentes longitudes de onda

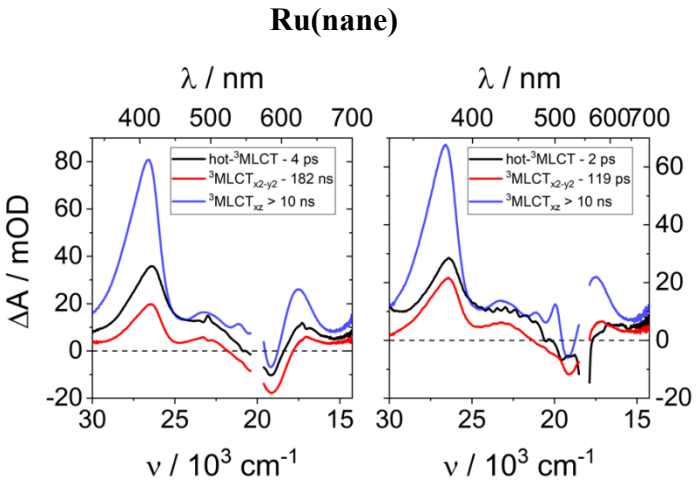
También se realizaron medidas excitando a 18200 cm^{-1} (550 nm) a los compuestos **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)** y **Ru(acac)** para evaluar la posibilidad de poblar otros estados excitados desde el ^{1}MLCT de Franck-Condon alcanzado luego de irradiar. Las constantes

de velocidad resultantes del análisis global -aunque fijando el tiempo de vida largo- se aprecian en la Tabla 4.7. Los tiempos de vida ajustados son muy similares a los resultados obtenidos irradiando a 500 nm.

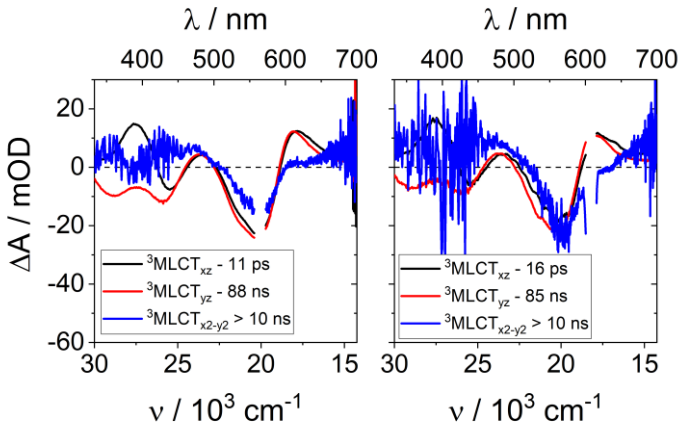
	τ_{12} / ps (k_{12} / ps^{-1})	τ_{23} / ps (k_{23} / ps^{-1})	τ_{30} / µs (k_{30} / μs^{-1})*
Ru(nane)	2 (0.58 ± 0.02)	119 (0.0084 ± 0.0002)	>10 (59.67 ± 0.05)
Ru(DAMP)	16 (0.0622 ± 0.0009)	85 (0.0118 ± 0.0001)	11.1 (90 ± 1)*
Ru(acac)	2 (0.43 ± 0.01)	194 (0.0051 ± 0.0001)	11.5 (87.3 ± 0.2)*

Tabla 4. 7. Constantes cinéticas excitando a 18200 cm^{-1} (550 nm) derivadas de análisis global de los datos de fsTAS de **Ru(nane)**, **Ru(DAMP)** y **Ru(acac)**. *obtenidos de nsTAS excitando a 500 nm

Se analizaron los espectros de la misma manera que para el caso excitando a 20000 cm^{-1}: al no obtener espectros con sentido físico luego de realizar un análisis global, se optó por proponer un modelo de decaimiento ramificado según el diagrama de Jablonski de la Figura 1.16 para **Ru(nane)** y **Ru(acac)** (resultados de análisis global y target de estos datos en las Figuras A.4.20-A.4.25) y el de la Figura 4.23 para **Ru(DAMP)**. En la Figura 4.25 se ven de manera comparativa los espectros diferenciales obtenidos, que no muestran diferencias. Todo esto sugiere que las cascadas de decaimiento son las mismas, posiblemente porque el estado excitado poblado inicialmente para cada uno de los compuestos es el mismo excitando a 500 y a 550 nm, como sugieren los cálculos. De todas maneras, estos experimentos excitando a 550 nm sirven como confirmación independiente de las observaciones realizadas excitando a 500 nm.



Ru(DAMP)



Ru(acac)

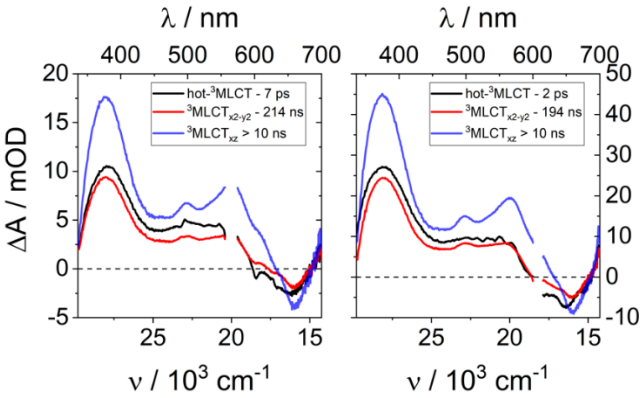


Figura 4. 25. Izquierda: Espectro diferencial asociado a los estados excitados excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm). Derecha: Espectro diferencial asociado a los estados excitados excitando a 18200 cm^{-1} (550 nm). Los espectros correspondientes al ^{3}MLCT$_{x2-y2}$ se atenuaron para mayor claridad.

4.3.9. Anisotropía de Absorción de Transiente

Se realizaron también experimentos de fsTAS para **Ru(DAMP)**, **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** utilizando un arreglo paralelo entre la polarización del pump y del probe (Figuras A.4.26-A.4.31). Como ya se anticipó en el Capítulo 1, no se espera poder diferenciar a los procesos de difusión rotacional de las conversiones internas dados sus tiempos de vida similares.[111]

Para **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)**, las señales la PI-LMCT NCS→Ru^{III} y la PIA centrada en tpy$^{\bullet-}$ corresponden a transiciones con momentos dipolares perpendiculares a la dirección del vector asociado a la excitación MLCT Ru^{II}→bpy (Figura 4.26). Es por ello que se espera que dichas transiciones serán poco intensas a tiempos anteriores a la rotación difusional y a la conversión interna. Por otro lado, para **Ru(DAMP)** únicamente la señal centrada en bpy$^{\bullet-}$ es una transición con momento dipolar perpendicular al vector asociado a la excitación MLCT mientras que la PI-LMCT tiene una componente paralela

a la excitación. Esto implica que los cambios en la PI-LMCT respecto de los experimentos a ángulo mágico son menos pronunciados.

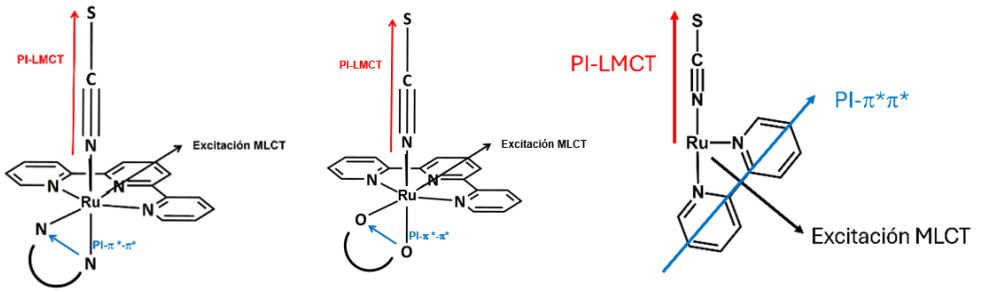


Figura 4. 26. Representación de los momentos dipolares de las transiciones de la excitación MLCT (flecha negra, contenida en el plano de tpy), PI-LMCT (flecha roja, perpendicular al plano de tpy) y PI-$\pi^*\pi^*$ (flecha azul, contenida en el plano de bpy y del acac) de **Ru(tpy)(bpy)**, **Ru(acac)** y **Ru(DAMP)**. En **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)**, todos los vectores son perpendiculares entre sí. En **Ru(DAMP)**, el vector PI-π*π* es perpendicular al de la excitación, mientras que el de la PI-LMCT no lo es.

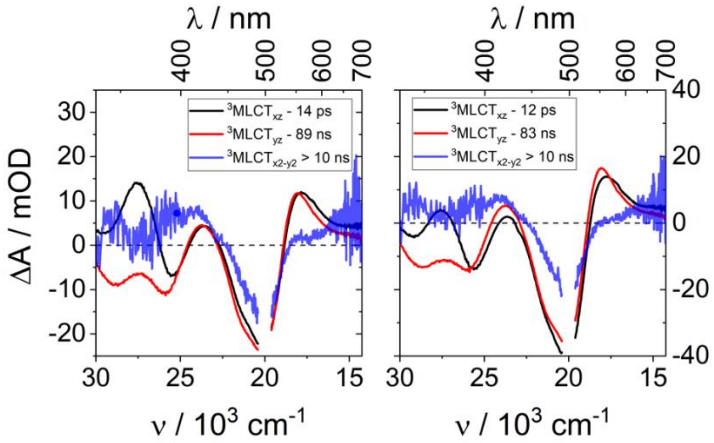
Al realizar el análisis global para todos los compuestos fijando la constante de velocidad del proceso más lento según el valor obtenido en los experimentos de ángulo mágico, se obtuvieron tres constantes, con excepción de **Ru(acac)** que no presenta el tiempo de vida correspondiente a la relajación vibracional (Tabla 4.8). Como se esperaba, los tiempos de vida son similares a los obtenidos en la configuración de ángulo mágico, dado que los tiempos de vida correspondientes a la conversión interna son similares a los correspondientes a la difusión rotacional.

	τ_{12} / ps (k_{12} / ps^{-1})	τ_{rot} / ps (k_{rot} / ps^{-1})	τ_{23} / ps^{-1} (k_{23} / ps^{-1})	τ_{30} / ns (k_{30} / μs^{-1})*
Ru(tpy)(bpy)	5 (0.207 ± 0.006)	239 (0.00341 ± 0.00004)		>10 (673 ± 4)
Ru(DAMP)	12 (0.0847 ± 0.0008)	83 (0.01199 ± 0.00004)		>10 (90 ± 1)
Ru(acac)	-	172 (0.00581 ± 0.00009)		>10 (87.3 ± 0.2)

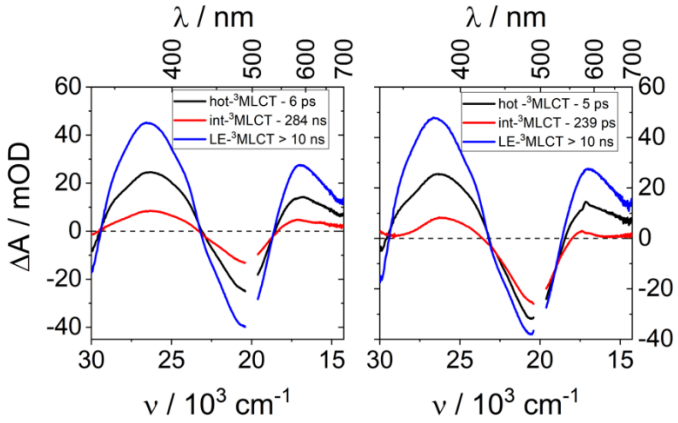
Tabla 4. 8. Constantes cinéticas derivadas de análisis global de los datos de fsTAS usando una configuración paralela entre pump y probe. *obtenidos de nsTAS midiendo a ángulo mágico.

Se analizaron los espectros de la misma manera que a ángulo mágico: al no obtener espectros con sentido físico luego de realizar un análisis global, se propuso un modelo análogo al de la Figura 1.16 para **Ru(tpy)(bpy) y Ru(acac)** (resultados de análisis global y target de estos datos en las Figuras A.4.26-A.4.31) y el de la Figura 4.25 para **Ru(DAMP)**. Todos los parámetros de ramificación utilizados fueron los obtenidos en los experimentos de ángulo mágico. En la Figura 4.27 se ven de manera comparativa los espectros diferenciales obtenidos.

Ru(DAMP)



Ru(tpy)(bpy)



Ru(acac)

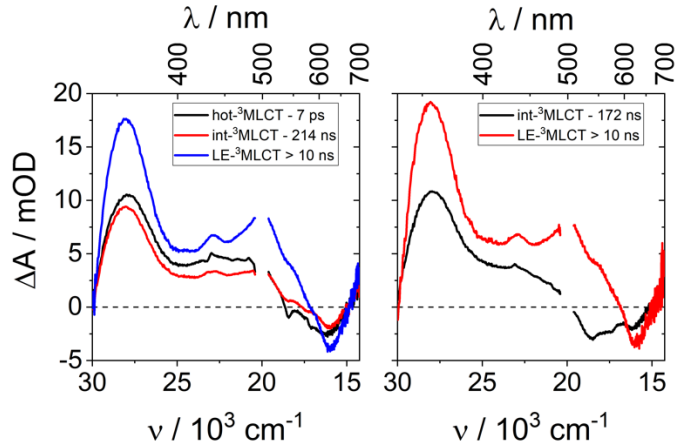


Figura 4. 27. Izquierda: Espectro diferencial asociado a los estados excitados detectando a ángulo mágico entre pump y probe. Derecha: Espectro diferencial asociado a los estados excitados detectando en configuración paralela entre pump y probe. En **Ru(tpy)(bpy)** y **Ru(acac)** int-^{3}MLCT hace referencia al EE

intermedio descrito en el Capítulo 1, mientras que en **Ru(DAMP)** se trata del EE con tiempo de vida intermedio.

Como se esperaba, en todos los casos el estado excitado de menor energía presenta espectros diferenciales idénticos. En **Ru(tpy)(bpy)**, los estados hot-^{3}MLCT y HE-^{3}MLCT presentan señales LMCT ligeramente más débiles, como se espera dado que los vectores involucrados son ortogonales. En **Ru(DAMP)** en cambio, las señales Ru+NCS→bpy y bpy→bpy son menos intensas tanto en HE-^{3}MLCT como en HE'-^{3}MLCT. Esta diferencia se ve más acentuada en HE-^{3}MLCT, dado que antecede más claramente a la difusión rotacional. Por último, las diferencias en los espectros diferenciales de HE-^{3}MLCT de **Ru(acac)** son apreciables. Esto se debe a que la señal LMCT, que en este compuesto se encuentra desplazada hacia el azul, es más débil previo a la difusión rotacional y compensa menos eficientemente el blanqueo del estado fundamental, que en consecuencia también se desplaza al azul.

4.4. Conclusiones

Se lograron sintetizar y caracterizar los compuestos de rutenio propuestos con la finalidad de evaluar la influencia del ligando tridentado y del motivo estructural en la reconfiguración del hueco excitado. A grandes rasgos, con excepción de **Ru(DAMP)**, todos los compuestos de este capítulo se comportan como **Ru(bpy)**, con tiempos correspondientes a la conversión interna por reconfiguración del hueco similares. Esto invita a explorar, además de {Ru(tpm)(bpy)}, los motivos {Ru(nane)(bpy)}, {Ru(tpy)(acac)} y {Ru(tpy)(bpy)} en estrategias anti-disipativas de conversión de energía solar.

La señal PI-LMCT NCS^-→Ru^{III} continúa siendo un marcador espectroscópico de la simetría del hueco excitado en cada uno de los estados MLCT involucrados en la cascada de decaimiento y actúa de manera análoga a la PI-IVCT observada en dímeros anteriormente estudiados.

La PI-LMCT, junto con la señal de la $bpy^{\bullet-}$ observada en la zona UV, permitió identificar por primera vez un compuesto, **Ru(DAMP)**, cuya cascada de decaimiento involucra tres EE con los huecos excitados en distintos orbitales que fueron resueltos experimentalmente. En principio, se pueblan el EE ^{3}MLCT(A')$_{yz}$ y el EE ^{3}MLCT(A'')$_{x2-y2}$. Este último presenta un tiempo de vida inusualmente alto y decae mayoritariamente al EF, encontrándose bloqueada la IC al ^{3}MLCT(A')$_{xz}$. A su vez, la IC ^{3}MLCT(A')$_{yz}$ →^{3}MLCT(A')$_{xz}$ ocurre en 14 ps, poblando al LE-^{3}MLCT con menor τ estudiado en esta tesis, de 89 ps, dada la cercanía en energía de los estados dd, que promueven la desactivación no radiativa.

Anteriormente se había utilizado la diferencia entre los orbitales HOMO y el HOMO–2 como una buena estimación de la fuerza impulsora para la conversión interna. Estos valores, entre 0.24 eV para **Ru(DAMP)** y 0.55 eV para **Ru(nane)**, son menores que los 0.64 eV de **Ru(bpy)**. Esto genera que en el caso de **Ru(DAMP)**, aunque la HR esté impedida, hasta el punto de generar un tiempo de vida de ^{3}MLCT(A')$_{x2-y2}$ significativamente lento, la energía "extra" en el contexto de esquema de conversión de

energía es relativamente baja como para considerar al **Ru(DAMP)** un candidato prometedor.

Apéndice

Resonancia magnética nuclear

Asignación **Ru(DAMP)**

δ / ppm	**Multiplicidad**	**Integración**	**Asignación**
10.06	d	1	H_a
9.21	d	1	H_d
9.18	d	1	H_e
8.81	d	1	H_c
8.60	td	1	H_b
8.52	td	1	H_f
8.44	t	1	H_4
8.35	ddd	1	H_h
8.16	d	2	H_3
8.00	ddd	1	H_g
3.73	d	4	H_2
3.24	s	12	H_1

Asignación **Ru(acac)**

δ / ppm	**Multiplicidad**	**Integración**	**Asignación**
8.63	d	2	H_5
8.05	d	2	H_4
7.81	d	2	H_6
7.81	td	2	H_3
7.53	t	1	H_2
7.46	d	2	H_1
5.25	s	2	H_I
3.49	s	3	HII o HIII
2.43	s	3	HIII o HII

Tabla A. 4. 1. Asignaciones de las señales de RMN-^{1}H en solventes deuterados de los compuestos **Ru(DAMP)** y **Ru(acac)**.

Emisión estacionaria

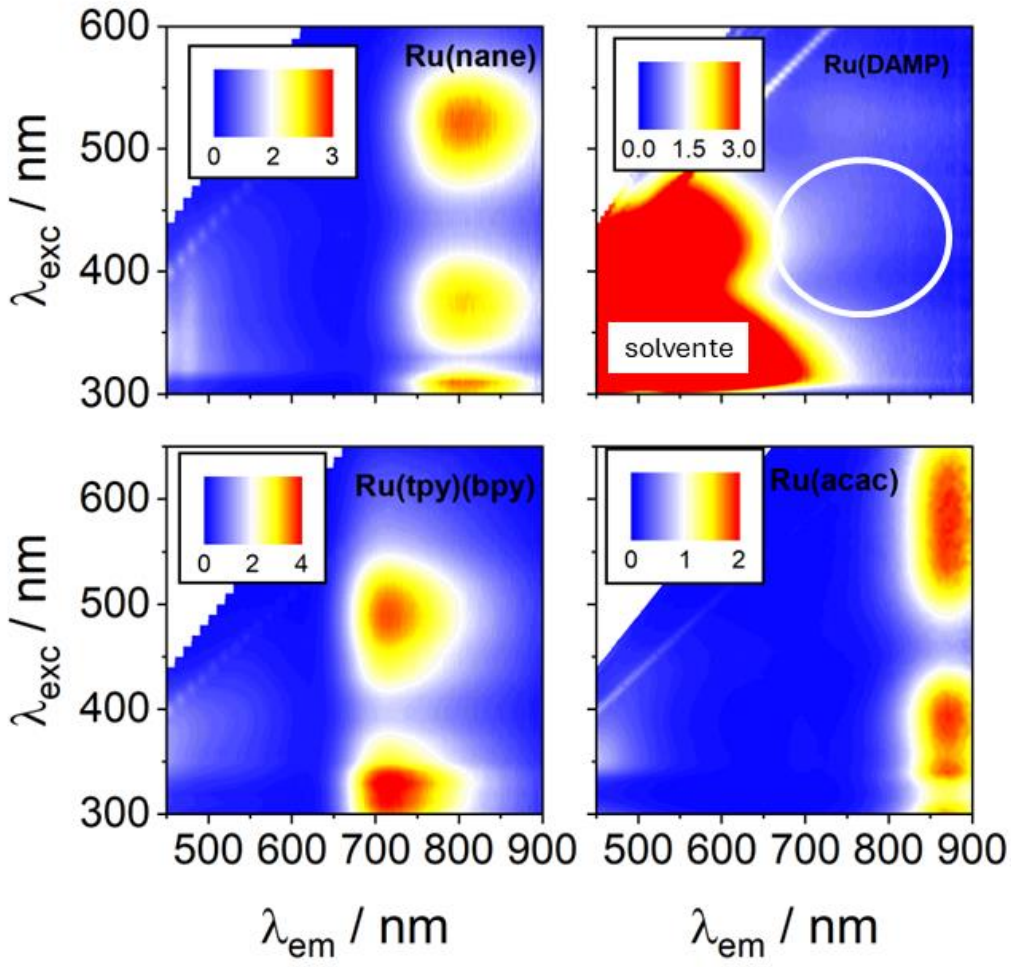


Figura A. 4. 1. Mapas de excitación/emisión 3D en DMSO a 25°C. El mapa de **Ru(DAMP)** se encuentra saturado dado que la solución medida es diluida. Las señales al azul provienen del solvente, mientras que las que se encuentran alrededor de los 740 nm, marcadas con un círculo blanco, corresponden a las señales del compuesto.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado singulete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	-0.532033	-0.334403	-1.80322
S	3.898489	0.430498	0.092061
N	1.41728	-0.309201	-1.144948
N	-0.502458	-2.548858	-1.836139
N	-2.535768	-0.634302	-2.66162
N	0.060235	-0.645787	-3.923677
N	-0.418426	1.777424	-1.679311
N	-1.073439	0.033961	0.195169
C	2.448367	0.015371	-0.619219
C	-0.026876	-3.211998	-0.566344
C	-3.522919	0.425823	-2.258064
C	1.322881	0.083552	-4.305288
C	-1.882979	-3.050758	-2.235857
C	-2.969415	-1.968108	-2.09013
C	-2.44422	-0.706869	-4.182357
C	-1.118025	-0.148331	-4.723701
C	0.27567	-2.127834	-4.187495
C	0.539389	-2.876372	-2.887247
C	-0.256382	2.687883	-2.680962
C	0.110198	4.019976	-2.463685
C	0.336704	4.45622	-1.145025
C	0.125347	3.549125	-0.100631
C	-0.276215	2.228095	-0.3819
C	-0.660135	1.265939	0.659189
C	-0.708242	1.588047	2.030433
C	-1.231164	0.670513	2.94882
C	-1.728064	-0.553718	2.462387
C	-1.625935	-0.827855	1.095448
H	0.839043	-2.664768	-0.18934
H	-0.810967	-3.207293	0.189889
H	0.249311	-4.2582	-0.76321
H	-3.536497	0.513821	-1.169214
H	-3.212571	1.386181	-2.677118
H	-4.535277	0.18513	-2.61746
H	1.254418	1.136042	-4.035
H	2.156813	-0.342116	-3.744815
H	1.511591	-0.009392	-5.385443
H	-2.161516	-3.913852	-1.618361
H	-1.847208	-3.415242	-3.266937
H	-3.895596	-2.31557	-2.577725
H	-3.202384	-1.798151	-1.035846
H	-3.275515	-0.147679	-4.62926
H	-2.573502	-1.748052	-4.492561
H	-1.01368	-0.422203	-5.786554
H	-1.1245	0.941433	-4.673296
H	1.127149	-2.264894	-4.865138
H	-0.598236	-2.534703	-4.704597
H	0.56437	-3.961586	-3.075775
H	1.501772	-2.5736	-2.466549
H	-0.419985	2.340853	-3.690115
H	0.230178	4.688043	-3.310021
H	0.658476	5.472035	-0.939549
H	0.275464	3.866033	0.924115
H	-0.345187	2.547566	2.377642
H	-1.263343	0.90528	4.007859
H	-2.172038	-1.288243	3.125955
H	-1.988175	-1.767501	0.706762

Tabla A. 4. 2. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(nane)**.

No	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
2	18499	0.0198	H-2->LUMO (33%), H-1->LUMO (64%)	Ru+NCS→bpy	19610
3	20046	0.039	H-2->LUMO (60%), H-1->LUMO (29%)	Ru→bpy	
5	24656	0.013	H-1->L+1 (10%), HOMO->L+2 (51%), HOMO->L+3 (10%)	Ru+NCS→bpy	27400
7	25778	0.0143	H-1->L+1 (69%), H-1->L+3 (15%)	Ru+NCS→bpy	
8	26045	0.0182	H-2->L+2 (24%), H-2->L+5 (21%), H-1->L+2 (34%), HOMO->L+3 (14%)	Ru→Ru+bpy	
13	28394	0.0782	H-4->LUMO (38%), H-1->L+3 (11%), HOMO->L+2 (18%)	Ru+NCS→bpy	

Tabla A. 4. 3. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(nane)**

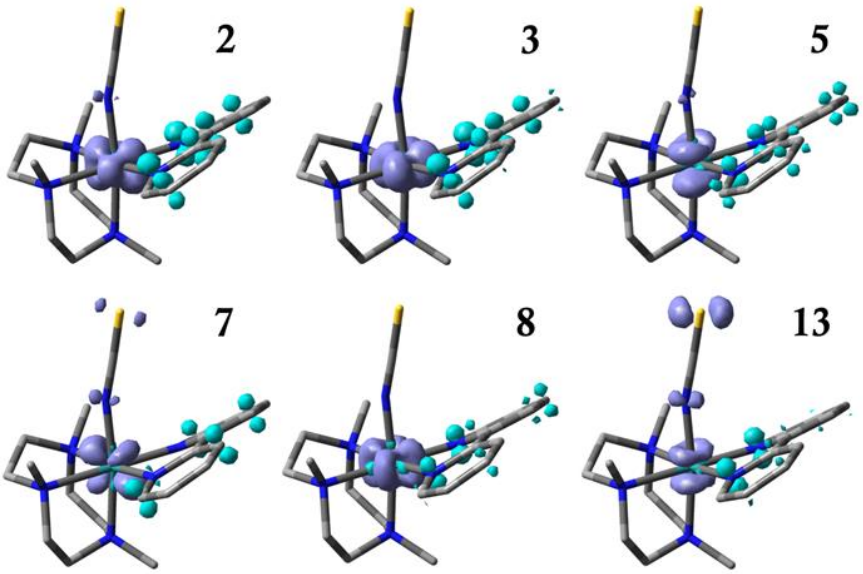


Figura A. 4. 2. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.4 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-1.825044	8.131631	2.676851
S	-0.475861	8.470552	-2.102182
N	-2.19419	7.797324	4.698215
N	-0.525075	6.543567	3.077304
N	-3.676546	6.990905	2.119304
N	-3.12127	9.654667	2.397818
N	-0.471365	9.874822	3.056078
N	-1.264413	8.3097	0.671472
C	-3.076018	8.492099	5.475081
C	-3.264178	8.220248	6.833905
C	-2.512487	7.191479	7.434433
C	-1.601049	6.474273	6.646501
C	-1.454204	6.78591	5.281176
C	-0.527975	6.082528	4.376698
C	0.301359	5.015141	4.771554
C	1.137964	4.881281	2.503489
C	0.294289	5.94631	2.166105
C	1.143942	4.406126	3.830012
C	-3.769448	6.737941	0.6363
C	-3.840946	5.672984	2.824634
C	-4.809974	7.925144	2.529911
C	-4.451555	9.379428	2.292889
C	-5.363037	10.413321	2.038227
C	-4.877615	11.732012	1.918045
C	-3.495227	11.988563	2.025993
C	-2.623306	10.913354	2.248343
C	-1.108962	10.997231	2.244023
C	-0.421413	10.295573	4.500088
C	0.938091	9.649986	2.580811
C	-0.938226	8.379869	-0.472335
H	-3.627091	9.288906	4.991795
H	-3.979743	8.804809	7.401351
H	-2.631864	6.956597	8.486909
H	-1.011954	5.681536	7.091289
H	0.292425	4.660373	5.795191
H	1.787309	3.58261	4.122176
H	1.772016	4.43916	1.742697
H	0.257958	6.344562	1.160663
H	-6.422053	10.198594	1.942402
H	-5.568099	12.549211	1.734609
H	-3.105691	12.995958	1.924217
H	-4.99107	7.76916	3.599424
H	-5.734086	7.656688	2.00242
H	-3.792324	5.814725	3.905395
H	-4.806947	5.214563	2.568042
H	-3.036421	5.002261	2.513091
H	-2.915146	6.137721	0.318873
H	-4.701857	6.202298	0.405924
H	-3.752583	7.685881	0.097212
H	1.400741	8.879854	3.203366
H	0.92473	9.312101	1.544152
H	1.526136	10.57602	2.659848
H	0.231064	11.172831	4.614677
H	-1.422886	10.554477	4.84794
H	-0.029952	9.477819	5.108155
H	-0.763434	11.972998	2.60891
H	-0.764304	10.885019	1.210817

Tabla A. 4. 4. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(DAMP)**.

No	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
3	20767	0.133	H-2->LUMO (84%)	Ru→bpy	19960
6	25325	0.0213	H-2->L+1 (29%), H-1->L+1 (44%), HOMO->L+2 (10%)	Ru→bpy+DAMP	26315
8	25553	0.0158	H-2->L+1 (16%), H-2->L+2 (21%), H-1->L+2 (15%), HOMO->L+1 (13%), HOMO->L+2 (21%)	Ru→bpy+DAMP	
9	26174	0.1066	H-2->L+1 (22%), H-2->L+5 (13%), H-1->L+1 (20%), H-1->L+2 (25%)	Ru→bpy+DAMP	
10	26358	0.0166	H-2->L+5 (63%), H-1->L+2 (12%)	Ru→Ru+DAMP	
13	27765	0.0774	H-4->LUMO (13%), H-2->L+2 (26%), H-2->L+3 (10%), HOMO->L+3 (22%)	Ru+NCS→DAMP+bpy	
16	28464	0.0103	H-4->LUMO (25%), H-2->L+3 (18%), H-1->L+4 (24%), H-1->L+5 (23%)	Ru+NCS→Ru+DAMP+bpy	
17	28891	0.0327	H-2->L+3 (13%), HOMO->L+4 (75%)	Ru+NCS→DAMP	
19	29776	0.0695	H-4->LUMO (13%), H-2->L+3 (38%), HOMO->L+4 (10%)	Ru→DAMP	

Tabla A. 4. 5. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(DAMP)**.

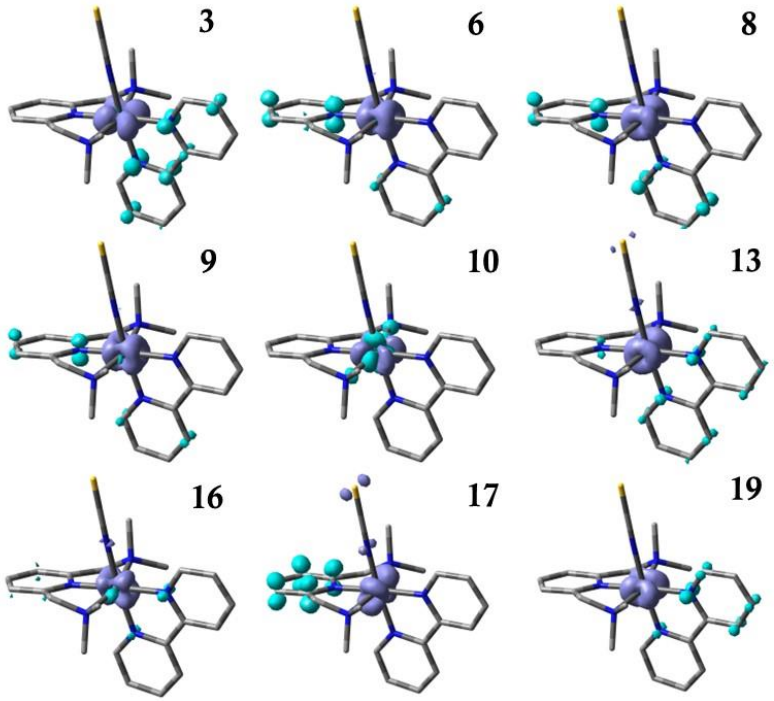


Figura A. 4. 3. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.6 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.000008802	0.000006298	-0.000022725
S	0.000002682	0.000000061	-0.000012021
N	-0.000000242	0.000006646	0.000003854
N	0.000013541	-0.000005697	0.000000632
N	-0.000000465	-0.000005132	0.00000352
N	-0.000013185	-0.000004272	0.000004399
N	-0.000008232	-0.00000067	0.000008725
N	-0.000001846	0.000004055	0.000025209
C	0.000003491	0.000004339	-0.000002364
C	0.000000481	-0.000005558	-0.000002552
C	0.000015915	-0.000023594	0.000001947
C	-0.000005141	0.00000813	-0.000002245
C	-0.00000078	-0.000009038	0.000000398
C	-0.000023678	0.000019617	-0.000006113
C	-0.000007176	0.000004547	-0.000003022
C	-0.000005405	0.000000199	0.000000417
C	0.00000487	0.000000675	0.000001446
C	-0.000007452	0.00000122	-0.000000901
C	0.000010341	-0.000007854	0.00000058
C	0.000004435	0.000000068	0.000001313
C	-0.000002296	0.000000676	0.000000154
C	-0.000000411	-0.000000036	0.000000148
C	-0.000001644	-0.000000081	0.000002708
C	0.000000557	0.000000038	0.000000732
C	0.000005135	0.000000096	-0.000001079
C	-0.000001783	-0.00000005	0.000002344
C	0.000011074	0.00000052	0.000001454
C	0.00000427	0.000001599	-0.000006175
C	-0.000004249	0.000000314	0.00000174
C	0.000001629	0.000000933	0.000004422
C	0.000001482	0.000000287	0.000000722
C	-0.000001696	-0.000000296	-0.0000025
C	-0.000001913	-0.000000175	-0.000001364
C	-0.000004511	-0.000000253	-0.000000212
H	-0.000000283	-0.000001166	-0.000000843
H	0.000001407	-0.000001805	-0.000001465
H	0.000001428	0.000001168	-0.000000247
H	-0.000000366	0.000000677	0.000000336
H	0.000001155	0.00000023	-0.000000398
H	-0.000000616	0.000001403	-0.000001095
H	-0.00000129	-0.000001339	-0.000001866
H	-0.000001162	-0.000000811	-0.000001048
H	-0.000000867	-0.000000391	0.000000713
H	0.000000041	0.000000245	-0.000001973
H	0.000001577	0.000000457	-0.000001202
H	0.000000686	-0.000000192	0.000000229
H	0.000000513	0.0000003	0.000001431
H	-0.000001756	0.000001024	0.000001695
H	0.000000297	0.000000805	0.000001678
H	0.000000622	0.000000801	0.000000897
H	0.000000839	-0.000000391	-0.000002155
H	0.000001731	0.00000073	0.000000891
H	-0.000000555	0.000000645	0.000000829

Tabla A. 4. 6. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(tpy)(bpy)**.

No	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
1	16811	0.0163	HOMO->LUMO (95%)	Ru+NCS→tpy	16252
2	18695	0.0174	HOMO->L+1 (80%), HOMO->L+2 (13%)	Ru+NCS→bpy	20350
6	20429	0.0736	H-1->LUMO (31%), HOMO->L+1 (10%), HOMO->L+2 (45%)	Ru+NCS→tpy	
7	20453	0.0306	H-1->L+1 (17%), H-1->L+2 (78%)	Ru+NCS→tpy+bpy	
8	22301	0.0164	H-2->L+1 (57%), H-2->L+2 (41%)	Ru+NCS→tpy+bpy	23105
9	23080	0.0787	H-2->L+1 (33%), H-2->L+2 (45%)	Ru →tpy+bpy	
12	26927	0.0207	H-4->LUMO (66%), HOMO->L+6 (11%)	Ru+NCS→tpy	27726
14	27271	0.0443	HOMO->L+4 (88%)	Ru+NCS→tpy	
16	27919	0.057	HOMO->L+5 (86%)	Ru+NCS→bpy	
19	28285	0.0179	H-4->L+2 (61%), H-1->L+6 (18%)	Ru+NCS→tpy+bpy	
20	28331	0.0264	H-3->L+2 (50%), H-1->L+4 (30%), HOMO->L+6 (16%)	Ru+NCS→tpy	
23	28877	0.0262	H-2->L+3 (82%), HOMO->L+6 (11%)	Ru+NCS→bpy	>30000
25	29501	0.0279	H-2->L+5 (12%), H-2->L+6 (23%), HOMO->L+6 (31%)	Ru+NCS→tpy+bpy	

Tabla A. 4. 7. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(tpy)(bpy)**.

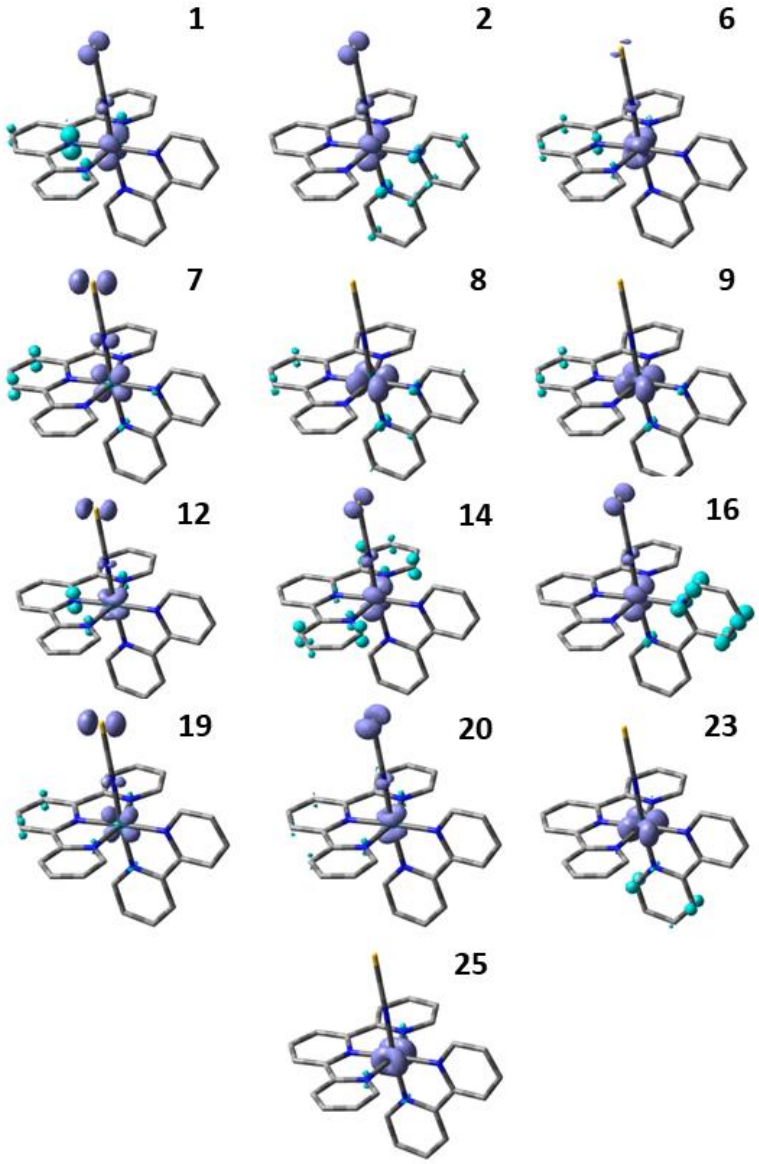


Figura A. 4. 4. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.8 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.000002066	-0.00000231	-0.000001425
S	-0.000000294	-0.000004668	0.000001939
O	0.000011652	0.000007081	-0.000001559
O	-0.000004161	-0.000005745	0.000004838
N	-0.000000919	-0.000000138	-0.000000208
N	-0.000000748	0.000000836	0.000000556
N	0.000000275	0.000001591	-0.000002098
N	-0.000003812	-0.000003653	0.000000997
C	-0.000000376	0.000000167	0.000000734
C	-0.000001844	0.000001258	-0.000000315
C	0.000000447	0.000000019	-0.000001138
C	0.000001167	0.000000157	-0.000001414
C	0.000000986	0.000000413	-0.000000433
C	0.000002562	-0.000002882	-0.000002435
C	0.000001779	0.000002125	-0.000003686
C	0.000004525	-0.000000485	-0.000001292
C	0.000004198	-0.000000811	-0.000001541
C	0.000000437	0.000000426	-0.000003167
C	0.00000298	-0.000001403	0.00000153
C	0.000001538	-0.000002587	-0.000002649
C	0.00000213	0.000000998	0.000000421
C	0.000001081	-0.000002121	0.000002296
C	-0.000000139	-0.000000845	-0.000001049

C	-0.00001407	-0.000003619	0.000011561
C	0.000003029	-0.000000438	-0.000002294
C	-0.000000998	0.000013117	-0.000002146
C	0.000002445	-0.000004753	0.000002177
C	0.000000976	-0.000000463	-0.000001444
C	-0.00000208	-0.000000926	0.000001746
H	-0.000001921	-0.000000966	0.000001061
H	-0.000000795	0.0000002	0.000001208
H	-0.000000167	0.000001398	0.000000075
H	0.000001244	0.000001499	-0.00000146
H	0.000003041	0.000001121	-0.000001888
H	0.000003694	0.000001324	-0.000003512
H	0.000003235	0.000000255	-0.000003139
H	0.000002975	-0.000000105	-0.000001587
H	0.000001129	-0.000002037	-0.000000963
H	0.00000047	-0.000002165	0.000000164
H	-0.000000738	-0.000001826	0.000001698
H	-0.000004269	0.000000736	0.000000938
H	-0.00000579	-0.000000489	0.000003724
H	-0.000004696	-0.000001763	0.000003725
H	-0.000006209	-0.000000391	0.000003739
H	-0.000001608	0.000004164	-0.000001359
H	-0.000002739	0.00000426	-0.000000172
H	-0.000001685	0.000004446	-0.000000755

Tabla A. 4. 8. Geometría optimizada del estado singulete de **Ru(acac)**.

No	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
1	14759	0.0163	HOMO->LUMO (93%)	Ru+acac→tpy	16630
4	17907	0.0536	H-1->L+1 (96%)	Ru+NCS→acac	18424
5	18836	0.0406	H-2->L+1 (34%), H-1->LUMO (31%), HOMO->L+1 (32%)	Ru+acac→tpy	
6	19581	0.0345	H-2->L+1 (64%), H-1->LUMO (14%), HOMO->L+1 (19%)	Ru+acac→tpy	
8	24134	0.0108	HOMO->L+2 (81%), HOMO->L+4 (11%)	Ru+NCS→acac	25966
9	25056	0.0554	HOMO->L+3 (90%)	Ru+acac→tpy	
10	25415	0.011	H-1->L+3 (86%)	Ru+NCS→tpy	
11	25512	0.0215	H-1->L+2 (21%), H-1->L+4 (71%)	Ru+NCS→tpy+acac	
12	25729	0.011	H-2->L+4 (20%), H-1->L+3 (10%), HOMO->L+2 (11%), HOMO->L+4 (45%)	Ru→tpy+acac	
15	26836	0.0169	H-2->L+3 (92%)	Ru+acac→tpy	
16	26922	0.09	H-3->LUMO (50%), H-2->L+2 (40%)	Ru+NCS→tpy+acac	
18	28076	0.0204	H-4->L+1 (19%), H-2->L+4 (15%), H-1->L+6 (30%), HOMO->L+4 (14%)	Ru→Ru+tpy	

Tabla A. 4. 9. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado singulete optimizado de **Ru(acac)**.

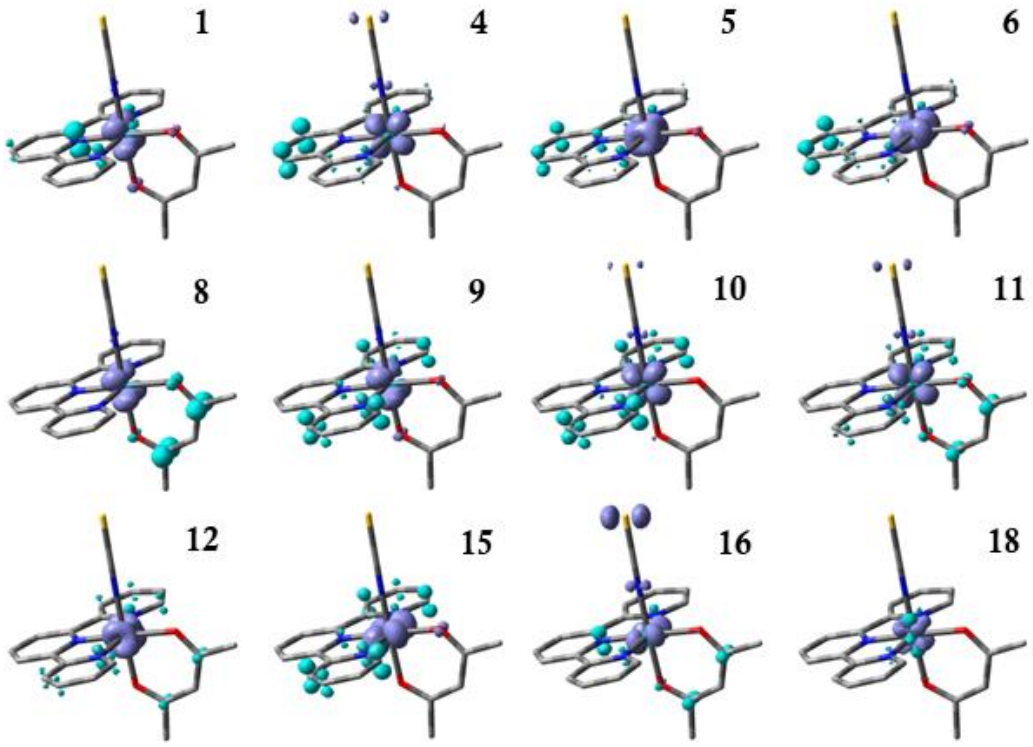


Figura A. 4. 5. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.10 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

		Ru(tpy)(bpy)	Ru(DAMP)	Ru(acac)	Ru(nane)
HOMO	%Ru	48	60	55	64
	%NCS	39	31	21	31
HOMO-1	%Ru	41	57	53	59
	%NCS	49	34	26	29
HOMO-2	%Ru	77	74	67	90
	%NCS	1	3	9	2

Tabla A. 4. 10. Densidades de spin de Mulliken calculadas para el estado singulete de los cuatro complejos en DMSO.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado doblete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	0.000002201	0.000000142	0.000003612
S	-0.000000944	-0.000008146	0.000010692
N	-0.000007112	-0.000004264	-0.000006158
N	-0.000001857	-0.00000148	-0.000005647
N	0.000001212	-0.000001739	0.000004889
N	0.000003362	0.000002711	0.000004945
N	0.000000642	-0.000001183	-0.000000497
N	-0.000003197	-0.000009048	-0.000001007
C	-0.000005025	-0.000006808	-0.000003068
C	0.000002841	0.000005459	-0.000003858
C	0.000001399	-0.000004424	0.000003698
C	-0.000005696	0.000000357	-0.000006006
C	0.000001256	0.000002138	-0.000004556
C	0.000003557	0.000008061	-0.000000712
C	-0.000001652	-0.000001978	-0.000002639
C	-0.000003711	0.000001248	0.000000068
C	-0.00000379	-0.000006288	-0.000002233
C	0.000004226	0.000002519	0.000004151
C	0.000008422	0.000005902	0.000007717
C	0.000007678	0.000004983	0.000007894
C	0.000004009	0.000005202	0.000005144
C	0.000005183	0.000000333	0.000004307
C	0.000003824	0.000000426	0.000000624
C	0.000001264	0.000002362	-0.000000192
C	-0.000001088	0.000000782	-0.00000202
C	-0.00000188	-0.00000007	-0.000004109
C	-0.000003757	-0.000000082	-0.000003587
C	0.000000878	-0.000004908	0.000008796
H	-0.000004508	-0.000007309	-0.000000422
H	-0.000008287	-0.00000624	-0.000006385
H	-0.000006846	-0.000008337	-0.000003798
H	0.000001116	0.000006211	-0.000003835
H	0.000003578	0.000007851	-0.000002348
H	0.000001776	0.000007478	-0.000006713
H	0.000001583	0.00000037	0.000007169
H	0.000000431	-0.000004816	0.00000888
H	0.00000165	-0.000002702	0.000006082
H	-0.000006234	-0.000002971	-0.000007451
H	-0.000004998	-0.000002588	-0.000007596
H	-0.000002752	0.0000033	-0.000010014
H	-0.000003372	0.000002018	-0.000006197
H	0.000000906	0.000006088	-0.000005634
H	-0.000000375	0.000002367	-0.000004711
H	0.000001105	0.000002501	0.00000198
H	0.000002745	0.000002726	0.00000326
H	-0.000000515	-0.000004857	0.000001713
H	-0.000002794	-0.000003843	-0.000002747
H	-0.000006887	-0.000007624	-0.000001925
H	-0.00000367	-0.000007419	0.000000781
H	0.000005738	0.000004313	0.000007137
H	0.00000826	0.000006406	0.00000838
H	0.000009382	0.000007373	0.000009823
H	0.000005985	0.000006072	0.00000593
H	0.00000341	0.000003931	0.000002178
H	-0.000000427	0.000001615	-0.000002031
H	-0.000004662	-0.000001612	-0.000006166
H	-0.000003585	-0.000002508	-0.000005588

Tabla A. 4. 11. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(nane)^{ox}**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
4	14045	0.1735	H-1(B)->LUMO(B) (97%)	NCS→Ru	14817

Tabla A. 4. 12. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(nane)^{ox}**.

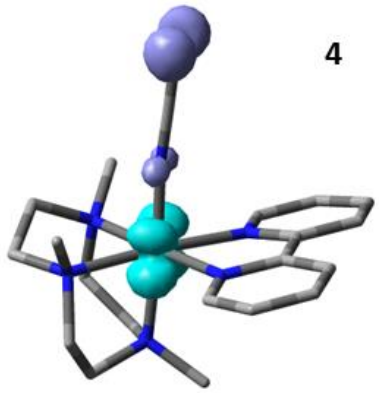


Figura A. 4. 6. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.13 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-1.816234	8.127379	2.634347
S	-0.565839	8.522439	-2.057426
N	-2.182383	7.781424	4.665724
N	-0.5008	6.534983	3.025239
N	-3.68643	7.00133	2.185188
N	-3.117759	9.670007	2.348017
N	-0.505311	9.865716	3.096649
N	-1.280612	8.311392	0.705696
C	-3.070925	8.469853	5.436694
C	-3.253253	8.190544	6.794345
C	-2.487431	7.168344	7.38529
C	-1.569205	6.458937	6.59672
C	-1.429387	6.773987	5.233697
C	-0.502379	6.07779	4.32391
C	0.33315	5.017385	4.715103
C	1.168324	4.891814	2.443184
C	0.316345	5.951667	2.10755
C	1.177654	4.41787	3.767624
C	-3.760031	6.680594	0.702134
C	-3.874342	5.7093	2.942271
C	-4.827322	7.960521	2.525983
C	-4.447946	9.401215	2.253848
C	-5.34883	10.439745	1.98685
C	-4.848371	11.750295	1.848455
C	-3.466371	12.000067	1.96238
C	-2.605123	10.9209	2.201043
C	-1.094042	10.995232	2.246685
C	-0.495414	10.306888	4.542399
C	0.927007	9.613113	2.677686
C	-0.98434	8.406803	-0.45233
H	-3.630414	9.263138	4.958877
H	-3.973186	8.764151	7.365894
H	-2.601237	6.929415	8.437175
H	-0.973405	5.671975	7.04098
H	0.330912	4.659152	5.736807
H	1.827179	3.598985	4.057827
H	1.804018	4.455542	1.681433
H	0.277483	6.346365	1.101324
H	-6.409781	10.235408	1.897061
H	-5.531115	12.570497	1.652165
H	-3.069783	13.003602	1.857921
H	-5.062127	7.839803	3.589003
H	-5.724454	7.676113	1.965637
H	-3.864438	5.891617	4.016804
H	-4.835025	5.25518	2.669459
H	-3.06917	5.020943	2.677398
H	-2.906745	6.064101	0.417088
H	-4.688475	6.130861	0.503038
H	-3.75238	7.603524	0.122589
H	1.360888	8.852968	3.33039
H	0.957381	9.268572	1.64412
H	1.507669	10.539294	2.771738
H	0.170302	11.171895	4.65011
H	-1.498768	10.598407	4.854609
H	-0.130925	9.497228	5.175323
H	-0.752737	11.962293	2.631652
H	-0.702932	10.882135	1.230913

Tabla A. 4. 13. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(DAMP)^{ox}**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
4	13748	0.1565	H-2(B)->LUMO(B) (55%), H-1(B)->LUMO(B) (41%)	Ru+NCS→Ru	14738
16	26699	0.0137	H-2(A)->L+1(A) (45%), H-1(A)->L+1(A) (16%)	Ru+NCS→Ru+DAMP	>30000
17	27019	0.0388	H-1(A)->LUMO(A) (51%), HOMO(A)->L+1(A) (12%), H-1(B)->L+1(B) (11%)	Ru+NCS+bpy→Ru	
23	29824	0.0135	H-11(B)->LUMO(B) (18%), H-8(B)->LUMO(B) (29%), H-7(B)->LUMO(B) (24%)	DAMP+bpy→Ru	

Tabla A. 4. 14. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(DAMP)^{ox}**.

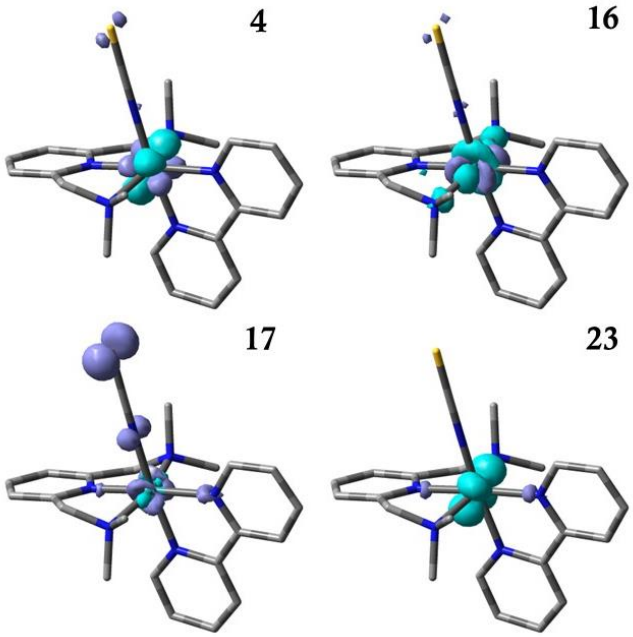


Figura A. 4. 7. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.15 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-0.000006052	0.000007299	-0.000002167
S	-0.000002477	0.000005607	-0.000007333
N	0.000004475	0.000000929	0.000002781
N	0.000015305	0.000001711	0.000013934
N	0.000021315	-0.000013539	-0.000002569
N	0.000005749	0.000003344	-0.000008317
N	-0.000001501	0.000001349	0.000000156
N	-0.000007483	-0.000001869	0.000008401
C	0.000004319	0.000000118	-0.000002979
C	-0.000001571	-0.000000059	-0.00000443
C	0.000014093	-0.000022679	-0.00000201
C	-0.000003179	0.00000902	0.00000186
C	-0.000000366	-0.000007126	-0.000005222
C	-0.000026565	0.000010468	-0.000007174
C	-0.000026221	0.000011834	-0.000004809
C	-0.000009592	0.000003808	0.000002133
C	0.000000706	-0.000001481	0.000005862
C	0.000000104	-0.000002112	0.000004568
C	0.000010111	0.000000065	0.000006022
C	0.000006179	-0.0000088	-0.000007634
C	0.000001784	0.000004403	-0.000003801
C	-0.000006099	0.000004103	-0.000006805
C	-0.00000676	-0.00000347	-0.000006689
C	0.000000976	-0.000001579	0.000012391
C	0.000007112	-0.000004212	-0.00000465
C	0.000001994	-0.0000024	0.000002875
C	-0.000002252	-0.000000712	0.000003336
C	0.000006268	0.000004166	0.000001238
C	-0.000004752	-0.000001855	0.000000617
C	0.000000152	0.000004588	0.000008928
C	0.000001171	0.000003471	0.000000872
C	-0.000006196	0.000003749	-0.000000238
C	-0.000002189	-0.000000767	0.000000103
C	0.000001482	0.000004138	-0.00000255
H	-0.000001419	-0.000001752	-0.000004885
H	0.000001611	-0.00000283	-0.000000394
H	0.000002357	0.000000789	0.000004406
H	0.000002196	0.000002162	0.000006252
H	0.000001975	0.000000582	0.00000537
H	-0.000000073	0.00000099	0.000002926
H	-0.000002559	-0.000002152	-0.000005904
H	-0.000002608	-0.000001301	-0.000008467
H	-0.000000335	-0.000000613	-0.000006558
H	-0.000001081	0.000003327	0.000001364
H	0.000002731	-0.00000633	-0.000002364
H	0.000002778	-0.00000658	0.000000052
H	0.000000598	0.000000171	0.000002572
H	-0.000003134	0.00000511	0.000003647
H	0.000000636	0.000004795	0.000002379
H	0.00000247	-0.000003029	0.000002161
H	0.000000747	-0.000001878	-0.000003453
H	0.000004217	-0.000006325	0.000001925
H	-0.00000115	0.000003358	0.00000227

Tabla A. 4. 15. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(tpy)(bpy)^{ox}**.

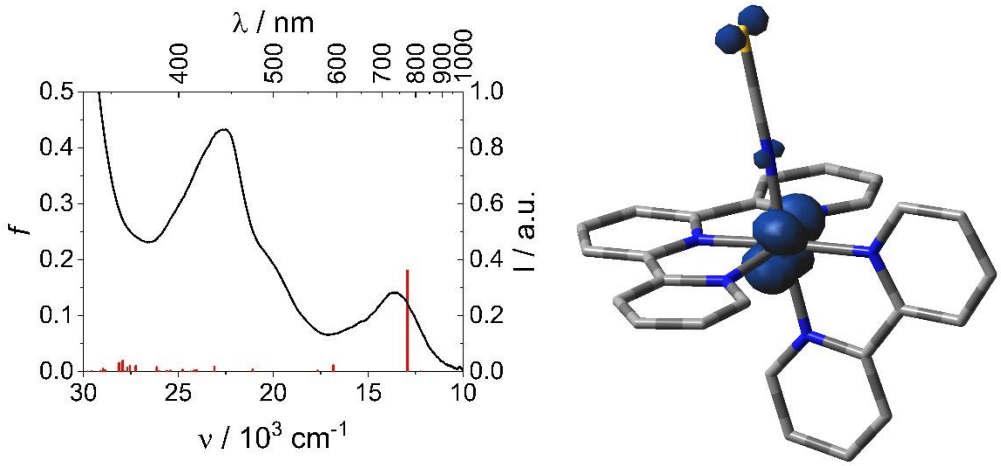


Figura A. 4. 8. Izquierda: Transiciones calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(tpy)(bpy)**^{ox} (líneas rojas) y espectro de absorción experimental en propilencarbonato (líneas negras). Derecha: Densidad de spin (isovalor=0.01) para el estado doblete optimizado de **Ru(tpy)(bpy)**^{ox}.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
4	12930	0.1809	H-2(B)->LUMO(B) (33%), H-1(B)->LUMO(B) (64%)	Ru+NCS→Ru	13624
5	16832	0.0115	H-3(B)->LUMO(B) (89%)	tpy→Ru+NCS	
23	27547	0.0105	H-1(A)->L+1(A) (27%), H-1(B)->L+3(B) (50%)	NCS+Ru→tpy	>30000
27	27938	0.0195	H-1(A)->L+1(A) (10%), H-1(A)->L+2(A) (76%)	NCS+Ru→tpy	
28	28120	0.0156	H-8(B)->LUMO(B) (78%)	tpy→Ru	

Tabla A. 4. 16. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(tpy)(bpy)**^{ox}.

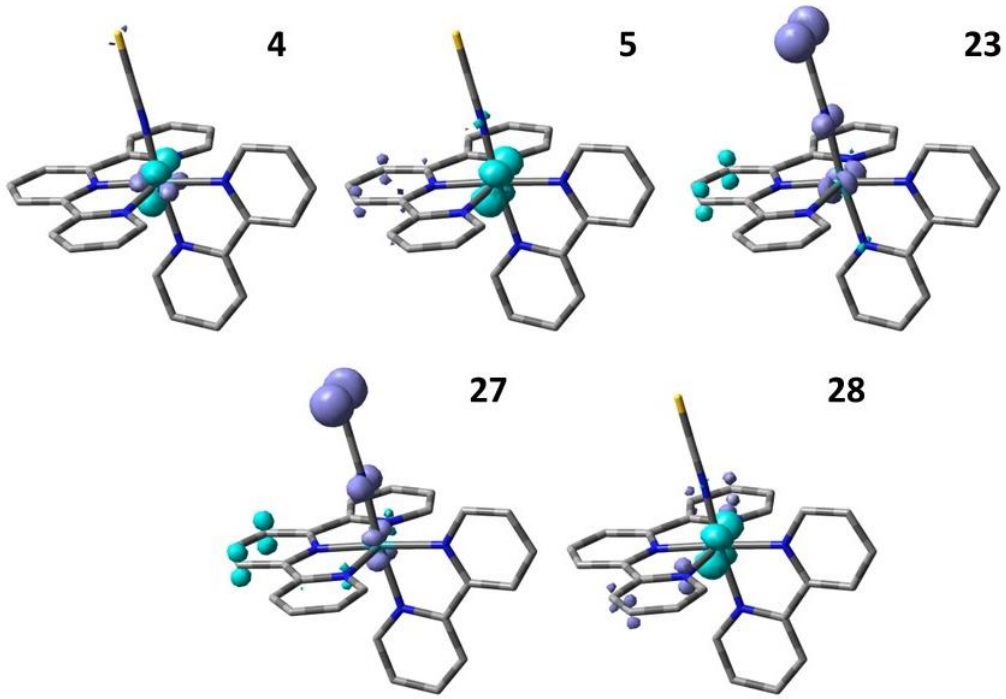


Figura A. 4. 9. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.17 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	7.117876	14.254011	0.545247
S	11.509375	15.344039	-1.265827
O	7.707435	12.276564	0.833182
O	5.301258	13.767114	1.311359
N	7.68241	15.121982	2.391039
N	6.422992	16.1005	0.282424
N	6.366931	14.090885	-1.393386
N	8.919122	14.71282	-0.205728
C	8.360087	14.538669	3.406501
C	8.650578	15.232288	4.593129
C	8.228559	16.566578	4.717705
C	7.531293	17.174753	3.656373
C	7.265752	16.437022	2.495013
C	6.547914	16.983273	1.313408
C	6.009724	18.27202	1.173366
C	5.35034	18.603287	-0.028703
C	5.231917	17.66448	-1.069386
C	5.790727	16.38596	-0.88884
C	5.774503	15.25706	-1.844892
C	5.219977	15.32157	-3.131778
C	5.271621	14.188614	-3.962952
C	5.880968	13.012278	-3.489982
C	6.42289	13.000608	-2.195521
C	7.079398	11.356784	1.521861
C	5.798483	11.535258	2.109757
C	4.97773	12.671791	1.981966
C	9.996987	14.97695	-0.648413
C	7.795773	10.031658	1.641493
C	3.597251	12.701403	2.593735
H	8.668926	13.510934	3.258107
H	9.193488	14.7335	5.387547
H	8.438745	17.129397	5.621134
H	7.20539	18.204669	3.740108
H	6.092583	19.003687	1.967773
H	4.926789	19.594418	-0.15023
H	4.718835	17.926661	-1.986384
H	4.758246	16.236082	-3.485132
H	4.845993	14.226323	-4.960125
H	5.93961	12.120642	-4.103514
H	6.905212	12.122077	-1.7836
H	5.390529	10.695495	2.658475
H	7.244192	9.32304	2.263365
H	7.93411	9.596615	0.643251
H	8.794011	10.186931	2.068808
H	2.847536	12.861517	1.808742
H	3.366795	11.774736	3.124144
H	3.521211	13.543908	3.29271

Tabla A. 4. 17. Geometría optimizada del estado doblete de **Ru(acac)^{ox}**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
4	13897	0.1515	H-2(B)->LUMO(B) (44%), H-1(B)->LUMO(B) (42%)	Ru+NCS→Ru+acac	16587
5	15867	0.0381	H-4(B)->LUMO(B) (63%), H-2(B)->LUMO(B) (19%)	Ru+acac→Ru	
8	20810	0.0153	HOMO(A)->LUMO(A) (70%), HOMO(B)->L+1(B) (22%)	Ru+NCS→tpy	>30000
14	23339	0.0155	HOMO(A)->L+1(A) (71%)	Ru+NCS→tpy	
38	29774	0.0176	H-4(B)->L+1(B) (35%)	Ru+acac→tpy	

Tabla A. 4. 18. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado doblete optimizado de **Ru(acac)**^{ox}.

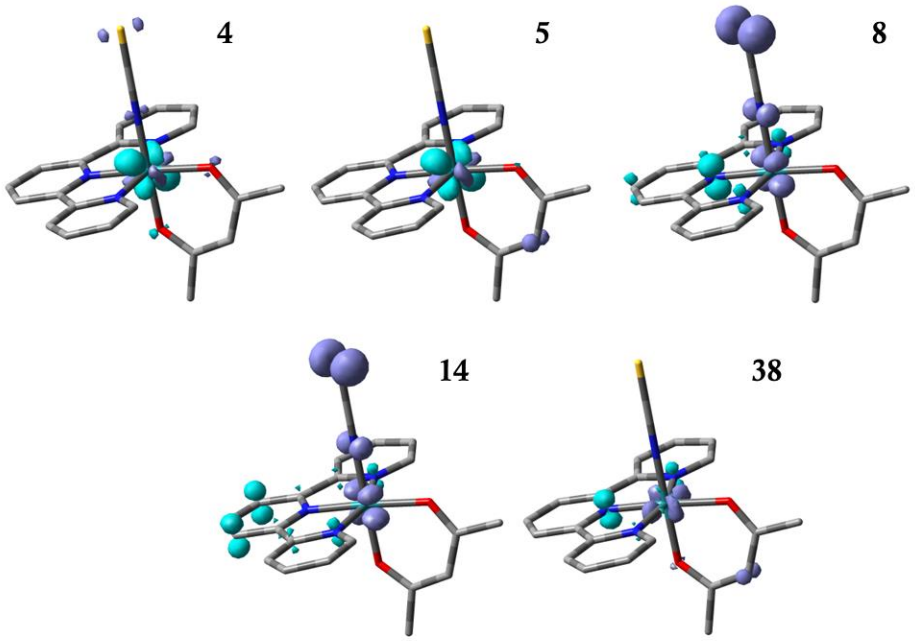


Figura A. 4. 10. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.19 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Recuento único de fotones correlacionados en el tiempo

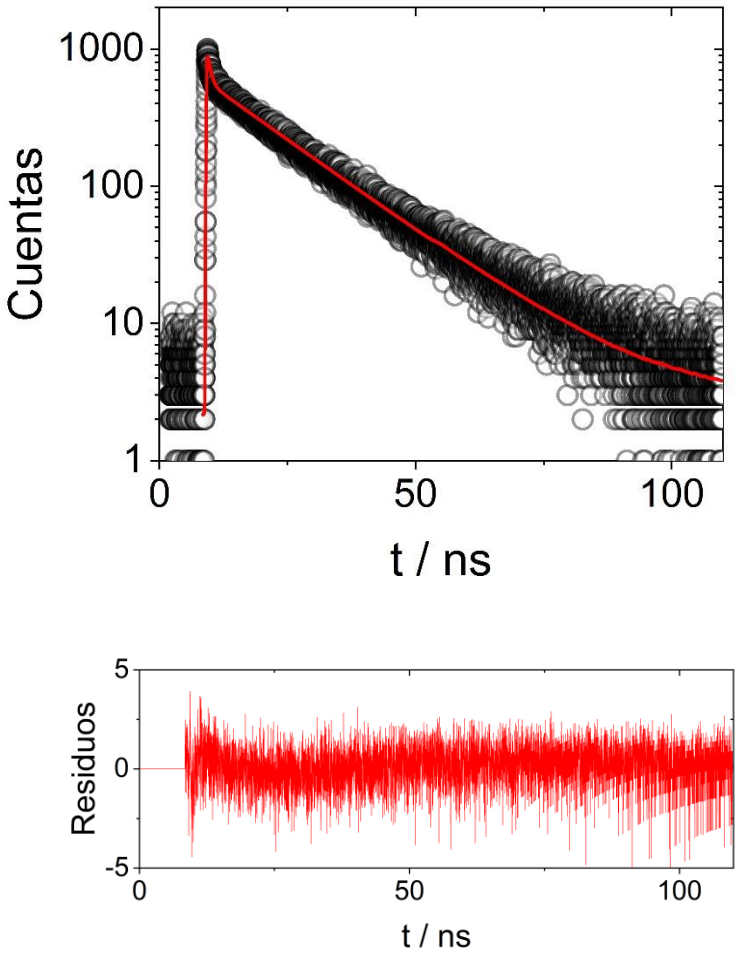


Figura A. 4. 11. Arriba: Decaimiento de la emisión excitando a 505 nm y detectando a 750 nm con ajuste monoexponencial de **Ru(nane)**. Abajo: Residuos asociados al ajuste monoexponencial.

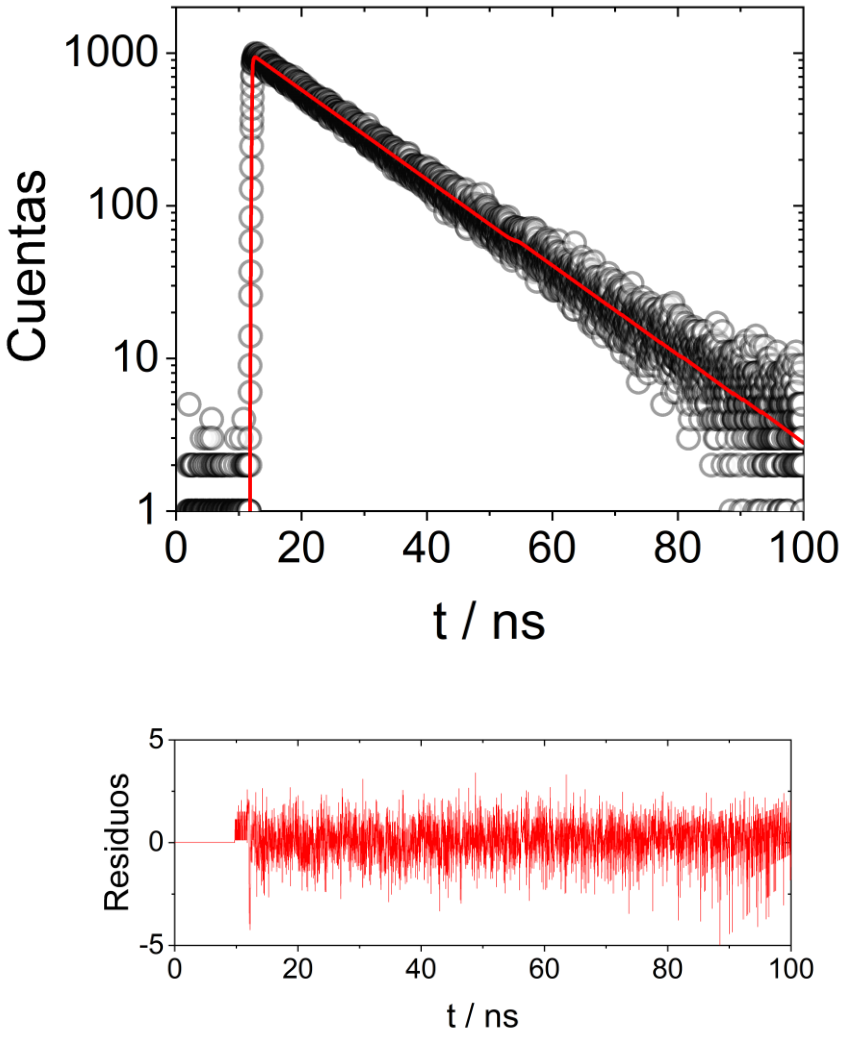


Figura A. 4. 12. Arriba: Decaimiento de la emisión excitando a 490 nm y detectando a 690 nm con ajuste monoexponencial de **Ru(tpy)(bpy)**. Abajo: Residuos asociados al ajuste monoexponencial.

Cálculos DFT y TD-DFT del estado triplete de menor energía

Átomo	X	Y	Z
Ru	-0.343568	-0.359705	-1.765632
S	4.174892	-0.04616	-0.152862
N	1.537544	-0.392533	-1.19107
N	-0.444858	-2.600946	-1.849822
N	-2.40852	-0.512481	-2.521346
N	0.110109	-0.682961	-3.9439
N	-0.309958	1.753198	-1.692845
N	-1.004562	-0.001012	0.187637
C	2.643045	-0.225318	-0.741546
C	0.082319	-3.354744	-0.648898
C	-3.314121	0.59779	-2.048235
C	1.4104	-0.064339	-4.396613
C	-1.888573	-2.98638	-2.158379
C	-2.884268	-1.82972	-1.935019
C	-2.401955	-0.560227	-4.04582
C	-1.076613	-0.065827	-4.649243
C	0.175835	-2.169189	-4.248289
C	0.486729	-2.963501	-2.989125
C	-0.002268	2.638639	-2.694338
C	0.128454	4.007426	-2.514548
C	-0.042344	4.54497	-1.199777
C	-0.35283	3.681243	-0.165667
C	-0.506335	2.276035	-0.397769
C	-0.865397	1.340505	0.608509
C	-1.104178	1.679634	1.97922
C	-1.520274	0.724903	2.888437
C	-1.714054	-0.621509	2.43516
C	-1.43636	-0.921136	1.112577
H	0.997711	-2.87446	-0.298313
H	-0.645128	-3.361989	0.159978
H	0.29368	-4.39805	-0.922715
H	-3.258894	0.671382	-0.961236
H	-2.975758	1.544418	-2.47469
H	-4.352131	0.405358	-2.355365
H	1.493442	0.964766	-4.05483
H	2.238061	-0.623317	-3.954961
H	1.490696	-0.099187	-5.492785
H	-2.191144	-3.827585	-1.523207
H	-1.948418	-3.348934	-3.189121
H	-3.858958	-2.105524	-2.367794
H	-3.036061	-1.656994	-0.867752
H	-3.218835	0.059991	-4.432295
H	-2.61388	-1.584457	-4.365949
H	-1.052968	-0.303016	-5.724694
H	-1.005463	1.017479	-4.550766
H	0.950069	-2.359836	-5.001229
H	-0.76918	-2.492077	-4.691508
H	0.423565	-4.042224	-3.201648
H	1.50025	-2.74368	-2.640968
H	0.147098	2.231779	-3.683012
H	0.369879	4.642246	-3.359925
H	0.072639	5.609073	-1.018656
H	-0.484518	4.06863	0.83801
H	-0.955971	2.702896	2.304858
H	-1.699071	0.988338	3.926189
H	-2.058579	-1.40068	3.10606
H	-1.566154	-1.933601	0.762555

Tabla A. 4. 19. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(nane)**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
6	13043	0.021	HOMO(A)->L+3(A) (94%)	bpy→Ru	12789
7	13852	0.0308	H-1(B)->LUMO(B) (96%)	bpy→Ru	
9	17152	0.1162	H-3(B)->LUMO(B) (16%), H-2(B)->LUMO(B) (80%)	Ru+NCS→Ru	17525
10	22821	0.0768	HOMO(A)->L+4(A) (79%)	bpy→bpy	23227
16	26162	0.0218	H-1(A)->L+1(A) (14%), H-5(B)->LUMO(B) (14%), HOMO(B)->L+1(B) (50%)	Ru+NCS→Ru+ bpy	26564
20	27320	0. 0288	H-6(B)->LUMO(B) (46%), H-1(B)->L+1(B) (32%)	bpy→Ru	
22	27857	0.0104	H-1(A)->L+1(A) (11%), HOMO(A)->L+6(A) (31%), HOMO(B)->L+1(B) (10%), HOMO(B)->L+4(B) (15%)	Ru+NCS+bpy →Ru+NCS	
23	28217	0.0124	HOMO(A)->L+6(A) (11%), H-10(B)->LUMO(B) (49%)	nane→Ru+NCS	
24	28333	0.0111	HOMO(A)->L+6(A) (36%), H-10(B)->LUMO(B) (22%)	Ru+DAMP+bpy →Ru+NCS	
25	28840	0.0258	H-2(A)->L+1(A) (11%), H-1(A)->LUMO(A) (12%), H-10(B)->LUMO(B) (13%), HOMO(B)->L+3(B) (11%)	Ru+NCS→Ru+ bpy	
26	29140	0.1892	HOMO(A)->L+7(A) (13%), H-9(B)->LUMO(B) (12%), H-8(B)->LUMO(B) (13%), H-1(B)->L+1(B) (24%)	DAMP→Ru	
27	29172	0.0311	HOMO(A)->L+7(A) (68%), HOMO(A)->L+8(A) (11%)	NCS→bpy	

Tabla A. 4. 20. Selección (f > 0.01) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete optimizado de **Ru(nane)**.

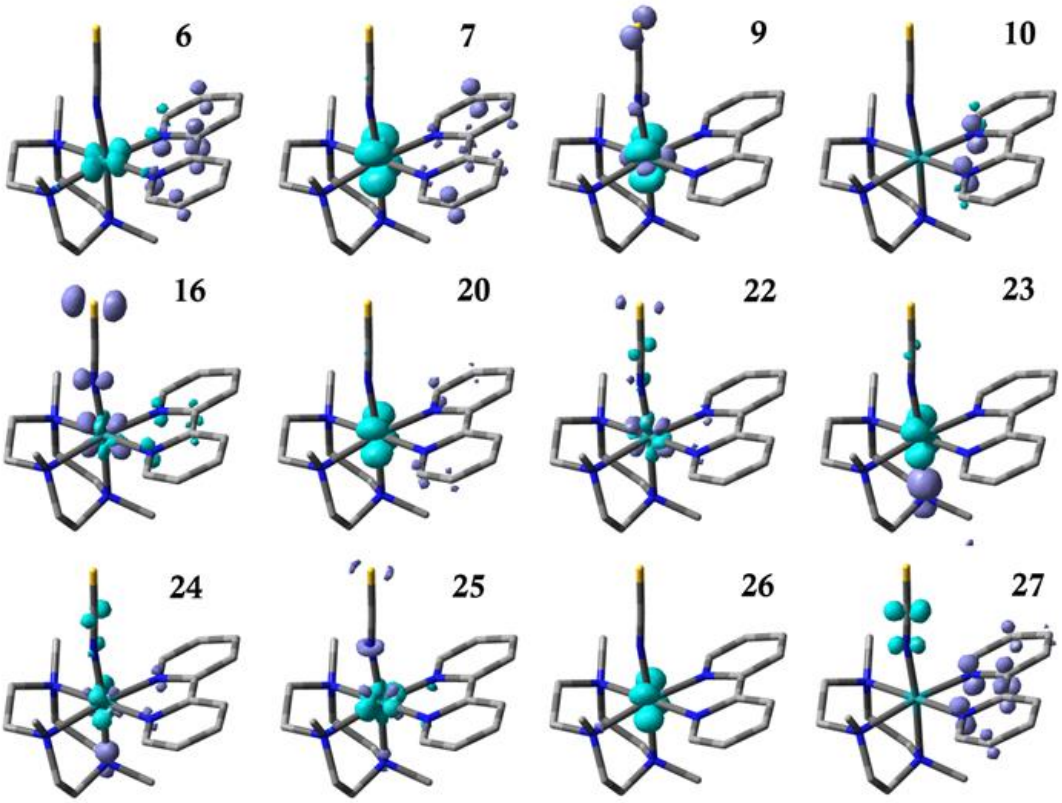


Figura A. 4. 13. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.21 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-1.813592	8.120674	2.637278
S	-0.531193	8.530125	-2.114663
N	-2.193604	7.798568	4.639435
N	-0.516727	6.543645	3.002386
N	-3.684289	7.001949	2.193121
N	-3.119419	9.671848	2.347598
N	-0.512871	9.860239	3.106483
N	-1.266884	8.330911	0.6549
C	-3.085625	8.482402	5.429018
C	-3.272007	8.209217	6.774987
C	-2.490018	7.16611	7.381146
C	-1.578356	6.465578	6.609409
C	-1.412545	6.764789	5.21818
C	-0.516597	6.092927	4.340094
C	0.354899	5.017994	4.711285
C	1.160725	4.898326	2.413413
C	0.306161	5.944653	2.086482
C	1.181236	4.427812	3.767565
C	-3.750786	6.667564	0.7163
C	-3.862843	5.721815	2.969382
C	-4.824974	7.961425	2.526416
C	-4.448202	9.403087	2.250201
C	-5.34978	10.441687	1.982503
C	-4.849576	11.753257	1.850247
C	-3.467916	12.00343	1.971232
C	-2.607325	10.92283	2.209321
C	-1.095372	10.994592	2.262178
C	-0.500927	10.285258	4.554552
C	0.914676	9.596498	2.683279
C	-0.962143	8.418059	-0.49758
H	-3.645458	9.278689	4.951434
H	-3.992392	8.7824	7.347587
H	-2.612243	6.933143	8.434695
H	-0.980706	5.678862	7.05701
H	0.364982	4.666042	5.737132
H	1.840764	3.61289	4.051852
H	1.793178	4.456805	1.651436
H	0.258004	6.335518	1.077251
H	-6.410561	10.237233	1.888845
H	-5.532058	12.573982	1.654246
H	-3.071718	13.00794	1.872706
H	-5.053217	7.848565	3.591679
H	-5.723217	7.672695	1.968964
H	-3.816993	5.923636	4.039094
H	-4.832304	5.268402	2.724943
H	-3.06351	5.02962	2.696437
H	-2.890086	6.05613	0.441422
H	-4.674254	6.108987	0.515214
H	-3.743073	7.585098	0.127829
H	1.338087	8.825581	3.330111
H	0.936962	9.254155	1.64859
H	1.506618	10.515906	2.780427
H	0.177153	11.139942	4.675601
H	-1.502962	10.580299	4.867489
H	-0.157409	9.457805	5.175864
H	-0.753613	11.960148	2.651785
H	-0.702964	10.882962	1.246496

Tabla A. 4. 21. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(DAMP)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
6	12480	0.0207	HOMO(A)->L+4(A) (85%)	bpy→bpy	14599
7	13633	0.0455	H-2(B)->LUMO(B) (83%)	bpy→Ru	
10	15521	0.0713	H-3(B)->LUMO(B) (67%), H-1(B)->LUMO(B) (24%)	Ru+NCS→Ru	
14	22527	0.0796	HOMO(A)->L+6(A) (78%)	bpy→bpy	>25000
15	24723	0.0142	H-6(B)->LUMO(B) (88%)	bpy→Ru	

Tabla A. 4. 22. Selección ($f > 0.01$) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete optimizado de **Ru(DAMP)**.

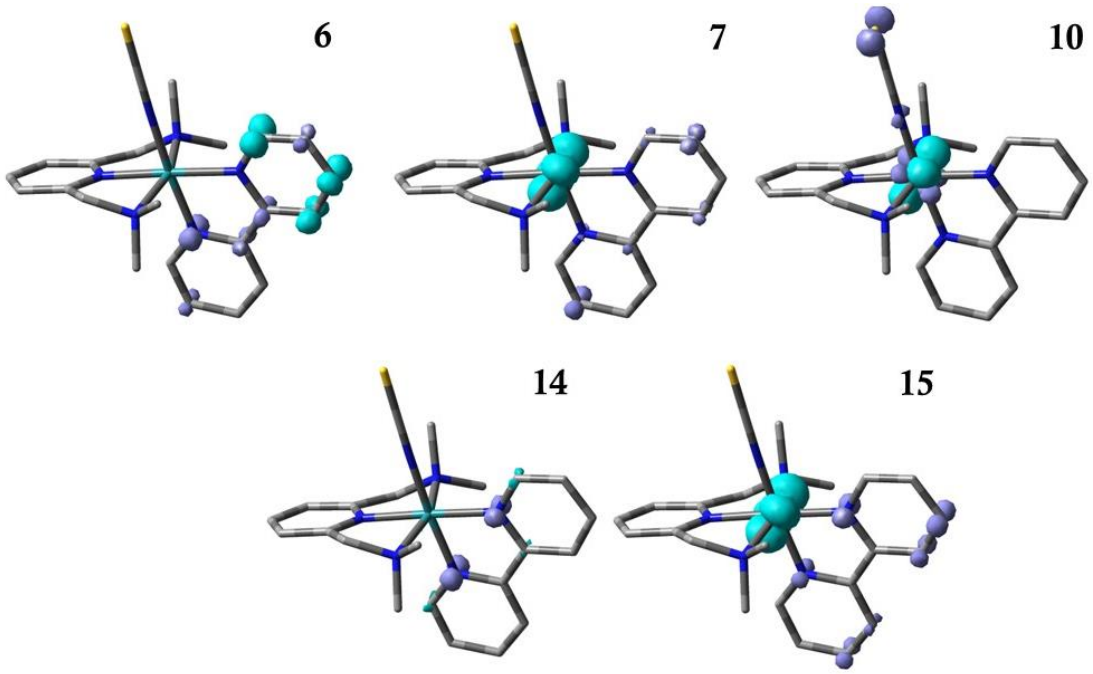


Figura A. 4. 14. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.23 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	-0.000028831	0.000005423	0.000017414
S	-0.000004508	0.000004293	-0.000002809
N	-0.000025602	-0.000013292	0.000003357
N	0.000033014	0.000002244	0.000002258
N	0.000026049	0.000001705	-0.000001443
N	-0.000007231	-0.000000637	-0.000015864
N	0.000012075	-0.000001297	0.000010892
N	0.000002583	0.000002588	-0.000014286
C	-0.000036489	-0.000006237	-0.000009248
C	0.000035095	-0.000001504	-0.000001018
C	0.000029076	0.000030254	0.000001684
C	-0.000027481	-0.000014056	-0.000001435
C	0.000020431	0.000005319	-0.000003662
C	-0.000002437	-0.000008168	-0.000003181
C	-0.000011846	-0.000008717	-0.000007646
C	-0.000007451	-0.000001646	0.000001514
C	-0.000000613	-0.000001295	0.000005974
C	0.000003781	-0.000002162	0.000005206
C	-0.000001657	0.000003598	0.000004717
C	-0.000005093	0.000000361	-0.000004853
C	-0.00000158	-0.000000152	-0.000006988
C	-0.000003008	0.000004908	-0.0000039
C	-0.000009801	-0.000006072	-0.000004831
C	0.00000742	-0.000001505	0.000013596
C	0.000007312	-0.00000376	-0.000006359
C	0.000002906	-0.00000244	0.000007138
C	0.00000417	-0.000000754	0.000002169
C	-0.000001726	0.000002154	0.000002146
C	-0.000003827	-0.000000624	-0.000001827
C	-0.000001875	0.000005145	0.000009205
C	0.000005001	0.0000043	0.000002243
C	-0.000011646	0.00000267	-0.000006845
C	-0.000003861	-0.000002531	-0.000001451
C	-0.000000716	0.000004629	0.000008382
H	-0.000000692	-0.000003651	-0.000004421
H	0.000002553	-0.000000447	-0.000002164
H	0.000001822	0.000002326	0.000003729
H	0.000002545	0.000001587	0.000004665
H	0.000003257	-0.000000327	0.000005009
H	0.000001629	-0.00000098	0.000002695
H	-0.000002153	-0.000001652	-0.000005391
H	-0.000003498	-0.000000698	-0.000006315
H	-0.000001594	-0.000000102	-0.000005185
H	-0.000000584	0.000001636	-0.000001598
H	0.000000402	-0.000002696	-0.000002591
H	0.000002328	-0.000005168	0.000000652
H	0.000002044	0.000001719	0.000004429
H	-0.000002641	0.000005194	0.000002696
H	-0.000000255	0.000004459	0.00000202
H	0.00000114	-0.000000861	0.000001442
H	-0.000001473	-0.000002934	-0.000004317
H	0.000004158	-0.000004028	0.000001751
H	-0.000000619	0.000003879	0.000002646

Tabla A. 4. 23. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(tpy)(bpy)**.

No.	Energía / cm^{-1}	*f*	Contribuciones mayoritarias	Asignación	Experimental / cm^{-1}
3	4164	0.0434	HOMO(A)->L+1(A) (97%)	tpy→tpy	17296
5	10420	0.0101	HOMO(A)->L+2(A) (90%)	tpy→bpy	
6	10889	0.011	HOMO(A)->L+4(A) (86%), HOMO(A)->L+6(A) (11%)	tpy→bpy+tpy	
8	12575	0.0163	HOMO(A)->L+3(A) (31%), HOMO(A)->L+5(A) (59%)	tpy→tpy	
11	14399	0.0969	H-2(B)->LUMO(B) (52%), H-1(B)->LUMO(B) (41%)	NCS+Ru→Ru	
13	16306	0.032	HOMO(A)->L+7(A) (15%), H-4(B)->LUMO(B) (50%), H-2(B)->LUMO(B) (18%)	Ru→Ru	
14	18655	0.0384	HOMO(A)->L+7(A) (45%), HOMO(A)->L+8(A) (51%)	tpy→Ru	
19	23402	0.0235	H-3(A)->L+1(A) (14%), H-2(B)->L+3(B) (12%), H-1(B)->L+1(B) (32%)	Ru+NCS→bpy	
25	25594	0.0298	H-6(A)->LUMO(A) (10%), H-2(A)->LUMO(A) (50%), H-5(B)->L+1(B) (13%), H-1(B)->L+1(B) (13%)	Ru+NCS+tpy→bpy	24745
26	25852	0.0361	HOMO(A)->L+10(A) (48%), HOMO(B)->L+3(B) (12%)	Ru+NCS+tpy→bpy	
27	25986	0.0189	H-4(A)->L+6(A) (10%), HOMO(A)->L+10(A) (26%), H-1(B)->L+2(B) (16%), H-1(B)->L+8(B) (10%)	Ru+NCS+tpy→tpy	
30	26970	0.0906	H-7(B)->LUMO(B) (56%), HOMO(B)->L+3(B) (23%)	Ru+NCS+tpy→tpy	

Tabla A. 4. 24. Selección ($f > 0.01$) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete optimizado de **Ru(tpy)(bpy)**.

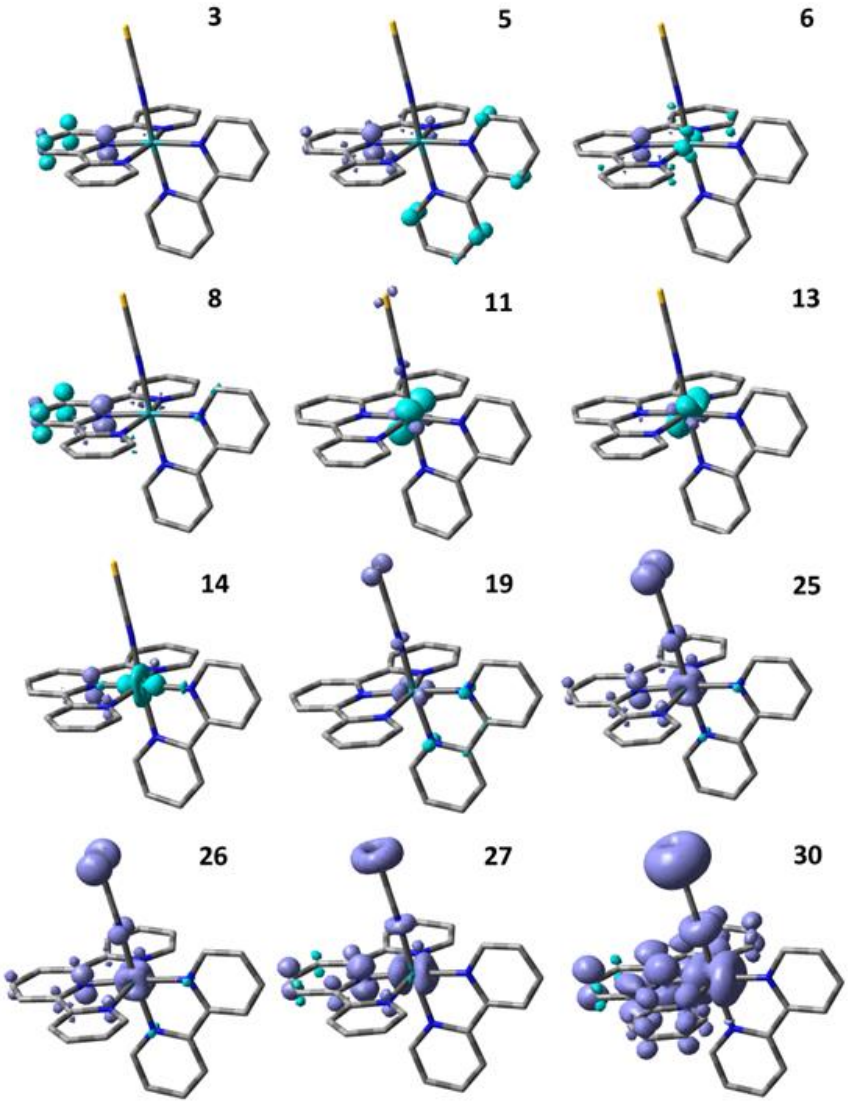


Figura A. 4. 15. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.25 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Átomo	X	Y	Z
Ru	7.108458	14.254639	0.517921
S	11.486141	15.418093	-1.320448
O	7.695736	12.259333	0.801538
O	5.281264	13.727276	1.300272
N	7.643792	15.097845	2.379322
N	6.406713	16.085389	0.272793
N	6.340734	14.099921	-1.418488
N	8.90913	14.727986	-0.247627
C	8.296444	14.501308	3.413742
C	8.57432	15.169748	4.60867
C	8.164512	16.522889	4.742206
C	7.499871	17.147668	3.68292
C	7.235842	16.433296	2.490337
C	6.554781	16.987657	1.322805
C	6.061227	18.286551	1.154969
C	5.428467	18.640865	-0.064285
C	5.295404	17.698166	-1.11255
C	5.797406	16.40142	-0.935938
C	5.763191	15.289566	-1.876423
C	5.210451	15.345576	-3.178975
C	5.2445	14.217562	-4.001977
C	5.839211	13.020861	-3.520951
C	6.374914	13.007976	-2.23113
C	7.105319	11.357056	1.545341
C	5.844381	11.537938	2.167516
C	4.997053	12.656677	2.013079
C	9.977547	15.016487	-0.694271
C	7.845352	10.045124	1.691005
C	3.625987	12.670006	2.653196
H	8.594705	13.470115	3.259882
H	9.095669	14.654917	5.407949
H	8.367079	17.070242	5.657691
H	7.184133	18.181682	3.771368
H	6.158475	19.023239	1.945472
H	5.043361	19.646978	-0.194894
H	4.808138	17.982875	-2.038878
H	4.763607	16.268205	-3.534001
H	4.821442	14.257213	-5.00101
H	5.883629	12.126728	-4.132875
H	6.841887	12.121093	-1.816547
H	5.465011	10.713233	2.758467
H	7.307979	9.34052	2.330333
H	7.990239	9.590635	0.702484
H	8.841585	10.22637	2.113928
H	2.856029	12.777982	1.878763
H	3.43223	11.757998	3.222948
H	3.538727	13.535945	3.321683

Tabla A. 4. 25. Coordenadas cartesianas para la geometría optimizada del triplete de menor energía de **Ru(acac)**.

No.	**Energía / cm^{-1}**	***f***	**Contribuciones mayoritarias**	**Asignación**	**Experimental / cm^{-1}**
5	12159	0.0199	HOMO(A)->L+2(A) (85%), HOMO(A)->L+3(A) (12%)	tpy→tpy	12048
6	12456	0.0285	HOMO(A)->L+2(A) (12%), HOMO(A)->L+3(A) (85%)	tpy→tpy	
9	16438	0.1134	H-2(B)->LUMO(B) (75%), H-1(B)->LUMO(B) (14%)	Ru+NCS→Ru+acac	20000
11	17318	0.0241	H-5(B)->LUMO(B) (12%), H-4(B)->LUMO(B) (50%), H-3(B)->LUMO(B) (19%)	Ru→Ru+acac	
12	18102	0.0539	HOMO(A)->L+5(A) (86%)	tpy→tpy	
13	18822	0.0175	H-5(B)->LUMO(B) (70%), H-3(B)->LUMO(B) (11%)	Ru+acac→Ru	
20	24187	0.0113	H-1(A)->LUMO(A) (11%), H-1(B)->L+1(B) (15%), H-1(B)->L+2(B) (15%), HOMO(B)->L+1(B) (12%)	Ru+NCS→Ru	
21	24327	0.0215	H-1(A)->LUMO(A) (21%), H-1(B)->L+1(B) (11%), HOMO(B)->L+1(B) (22%), HOMO(B)->L+2(B) (21%)	Ru+NCS→tpy	

Tabla A. 4. 26. Selección ($f > 0.01$) de transiciones electrónicas calculadas para el estado triplete optimizado de **Ru(acac)**.

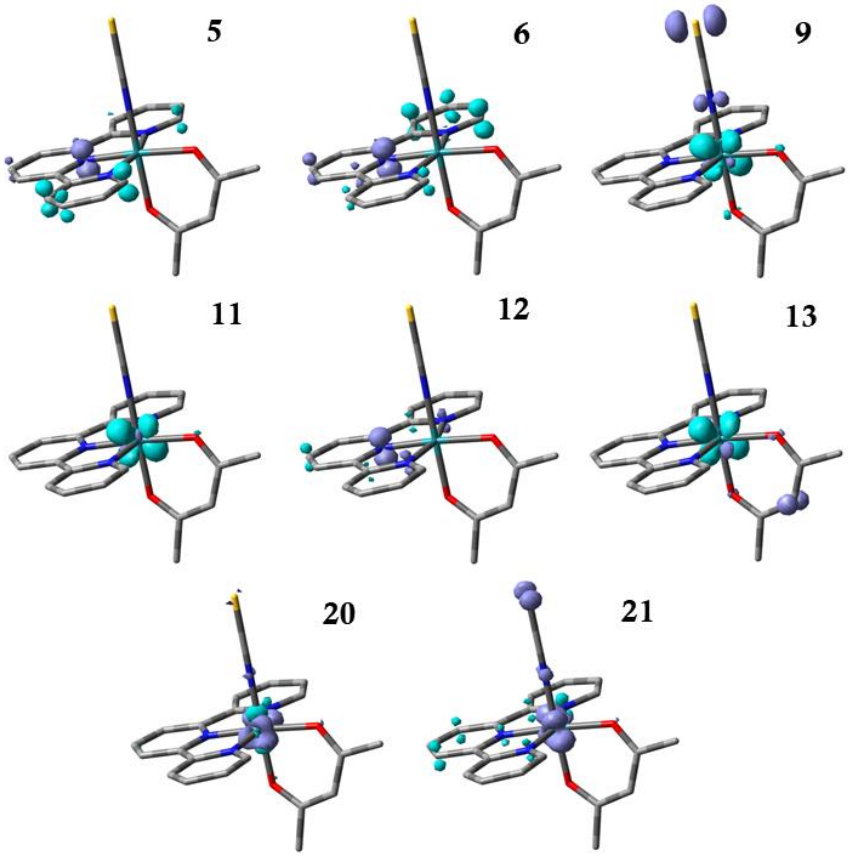


Figura A. 4. 16. Mapas diferenciales de densidad electrónica de las transiciones listadas en la Tabla A.4.27 (isovalor 0.01). Violeta indica pérdida de densidad electrónica y cyan indica ganancia de densidad electrónica.

Espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo – análisis global con modelos puramente secuenciales

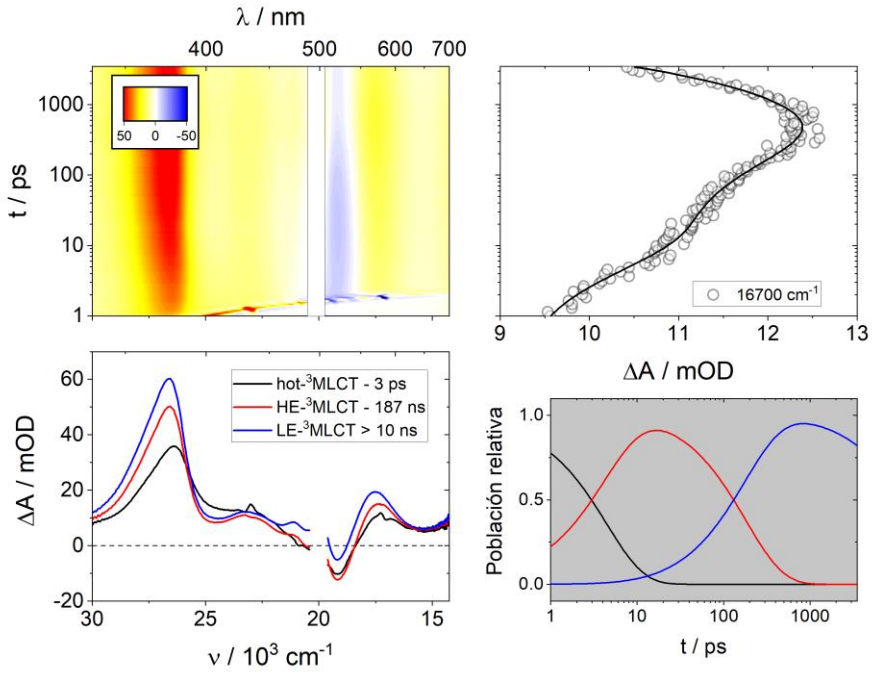


Figura A. 4. 17. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(nane)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} (600 nm) y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a los estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

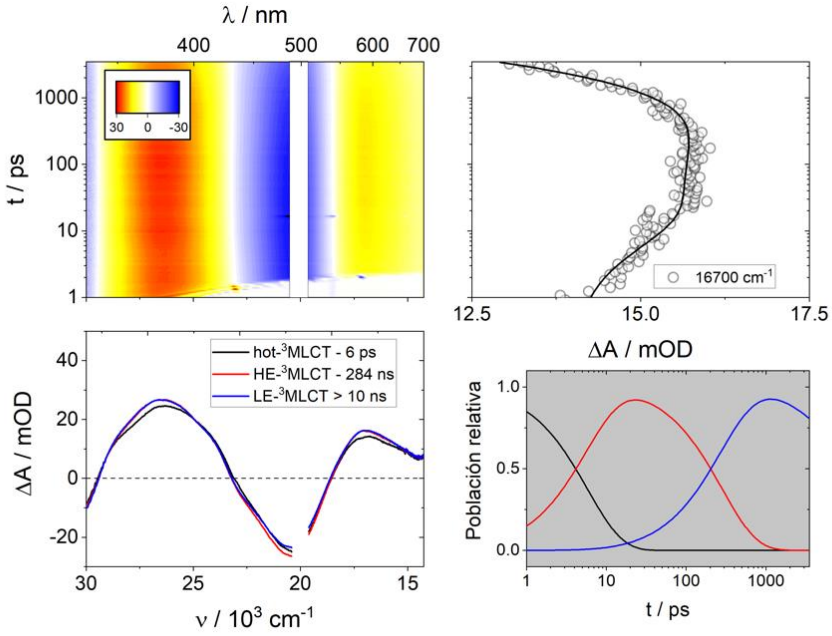


Figura A. 4. 18. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(tpy)(bpy)** en DMSO a temperatura

ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} (600 nm) y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociado a los estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

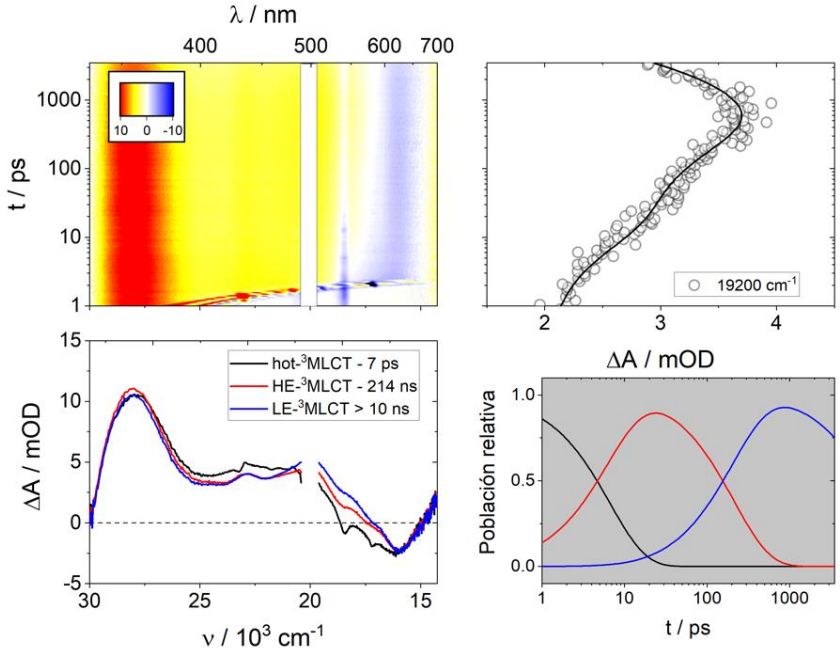


Figura A. 4. 19. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(acac)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 19200 cm^{-1} (600 nm) y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a los estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

	hot-^{3}MLCT		**HE-^{3}MLCT**	
	k_{12}	k_{13}	k_{20}	k_{23}
Ru(nane)	0.5	0.5	0.5	0.5
Ru(tpy)(bpy)	0.5	0.5	0.8	0.2
Ru(acac)	0.8	0.2	0.5	0.5

Tabla A. 4. 27. Parámetros de ramificación utilizados para el análisis target de los experimentos fsTAS según el modelo de la Figura 1.16.

Espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo – análisis a otras longitudes de onda

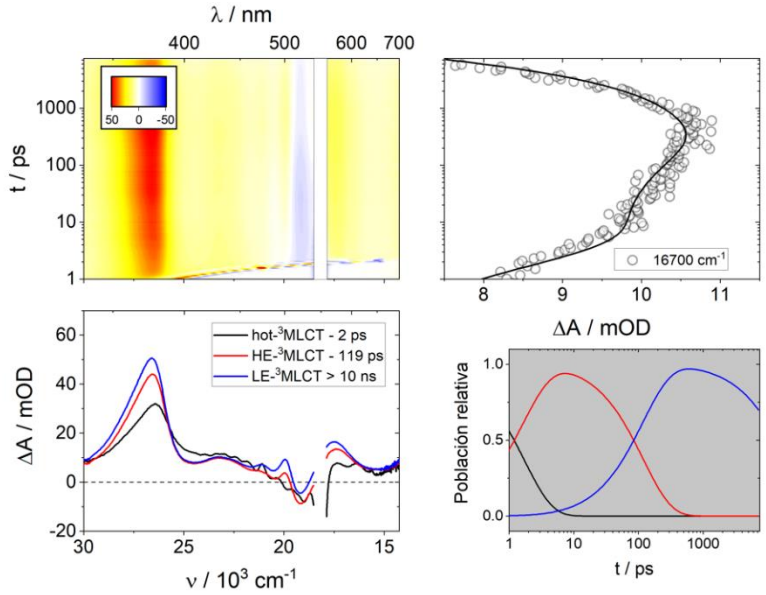


Figura A. 4. 20. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 22200 cm^{-1} (550 nm) sobre **Ru(nane)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

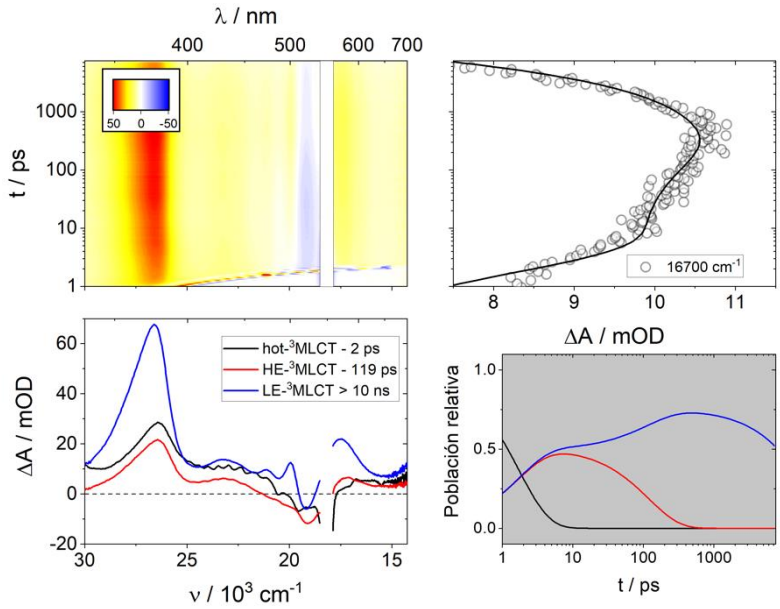


Figura A. 4. 21. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 22200 cm^{-1} (550 nm) sobre **Ru(nane)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

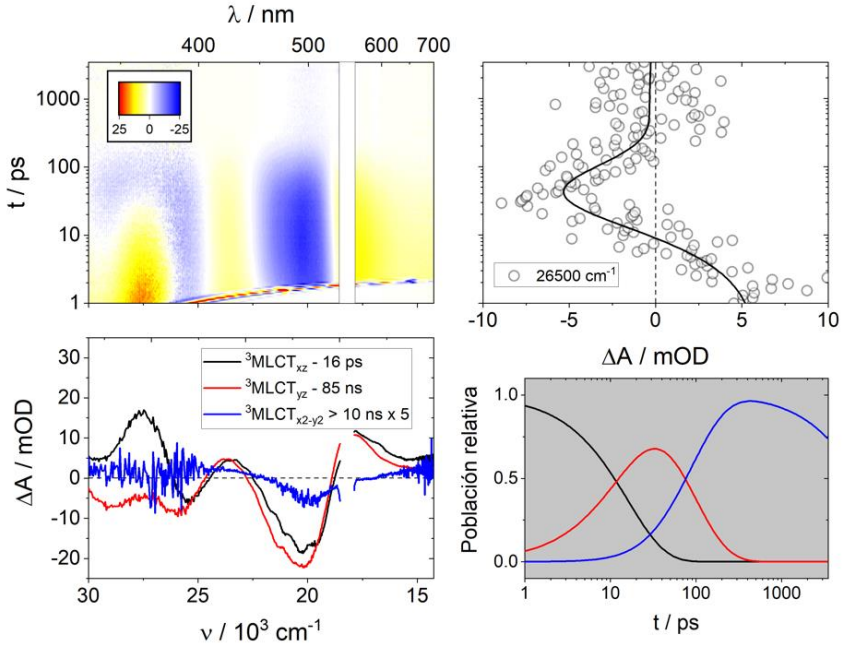


Figura A. 4. 22. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(DAMP)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociado a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

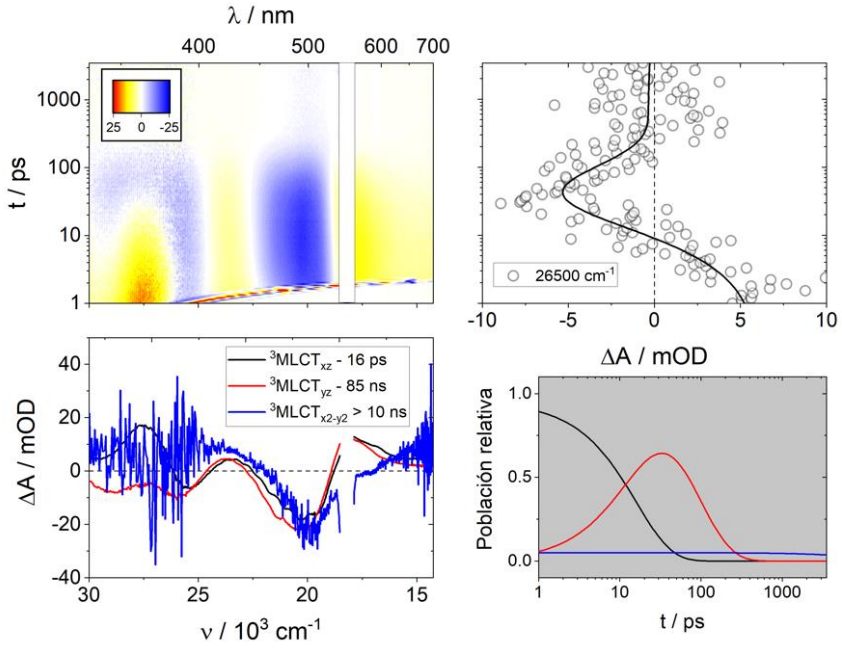


Figura A. 4. 23. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 22200 cm^{-1} (550 nm) sobre **Ru(DAMP)** en DMSO a temperatura

ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 26500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

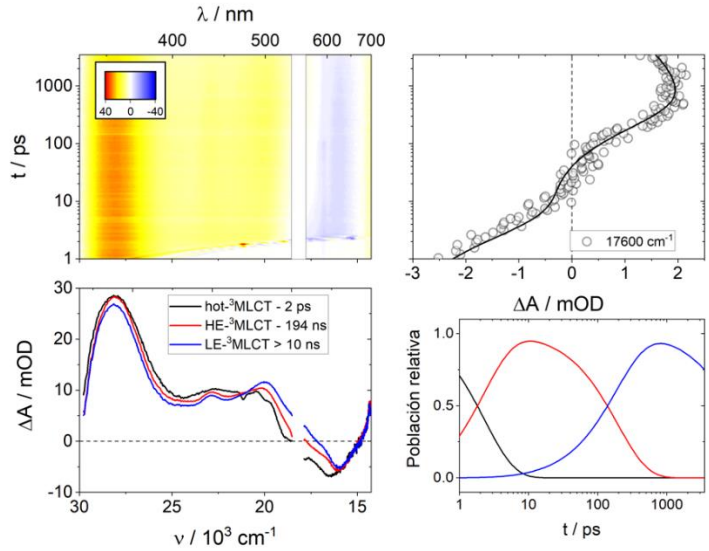


Figura A. 4. 24. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 22200 cm^{-1} (550 nm) sobre **Ru(acac)** en DMSO a temperatura ambiente . Arriba, derecha: Traza cinética a 17600 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

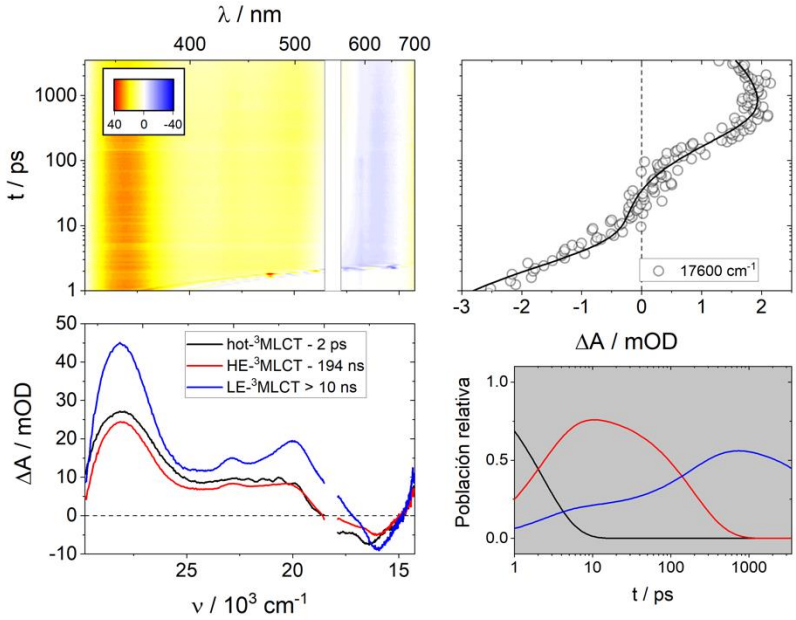


Figura A. 4. 25. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(acac)** en DMSO a temperatura ambiente. Arriba, derecha: Traza cinética a 17600 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

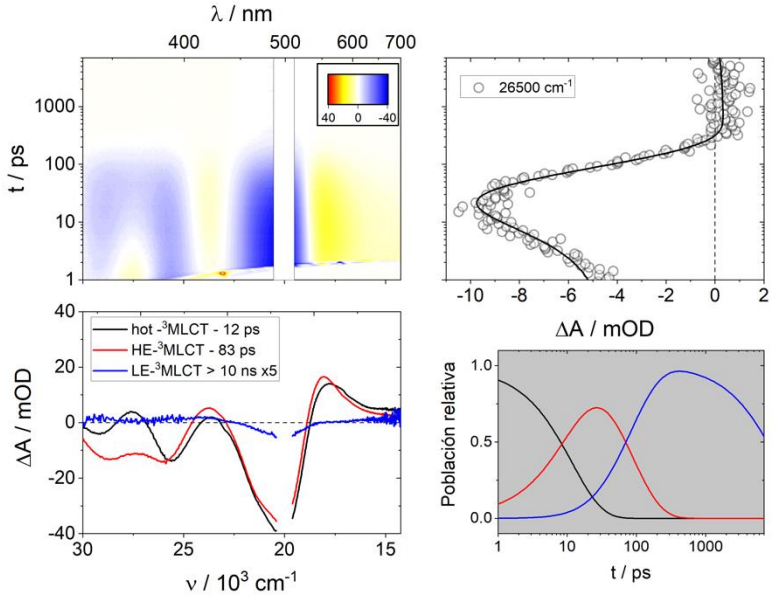


Figura A. 4. 26. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(DAMP)** en DMSO a temperatura ambiente, detectando en configuración paralela. Arriba, derecha: Traza cinética a 26500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

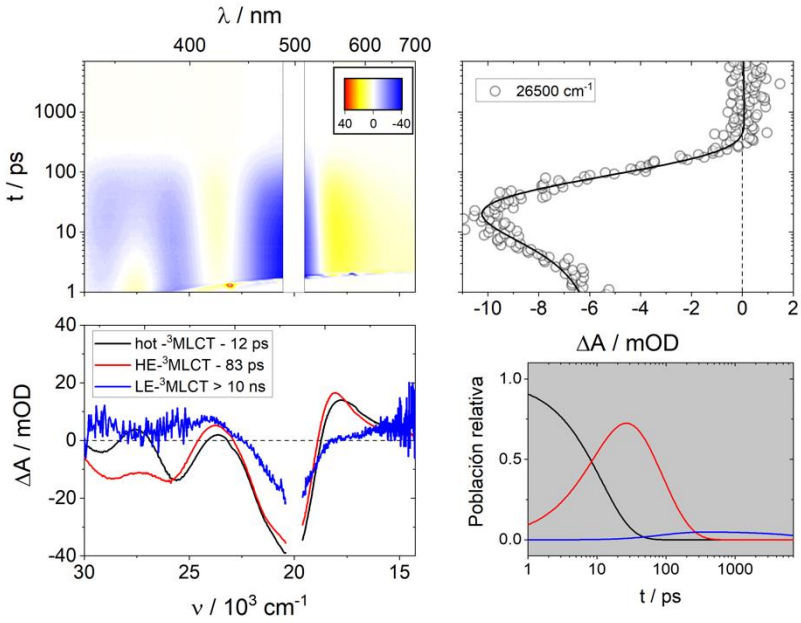


Figura A. 4. 27. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(DAMP)** en DMSO a temperatura ambiente, detectando en configuración paralela. Arriba, derecha: Traza cinética a 26500 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

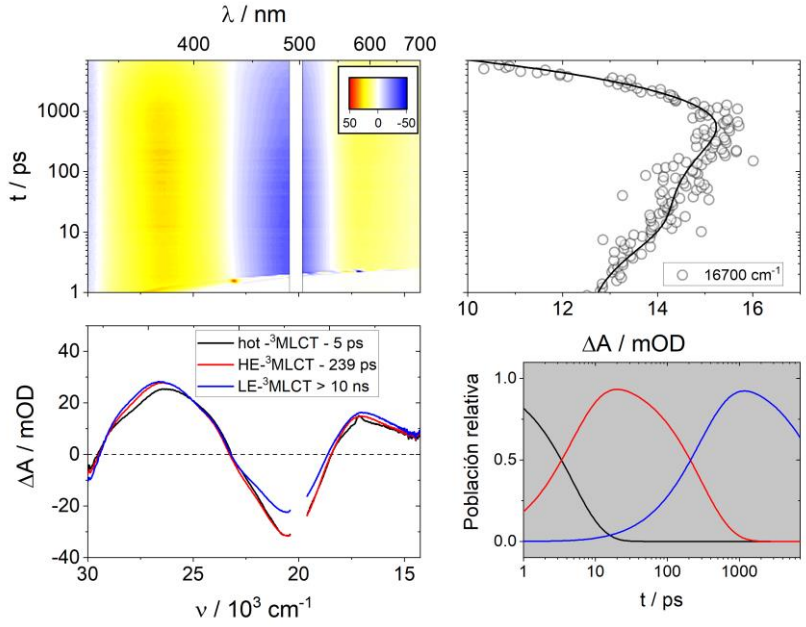


Figura A. 4. 28. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(tpy)(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente, detectando en configuración paralela. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

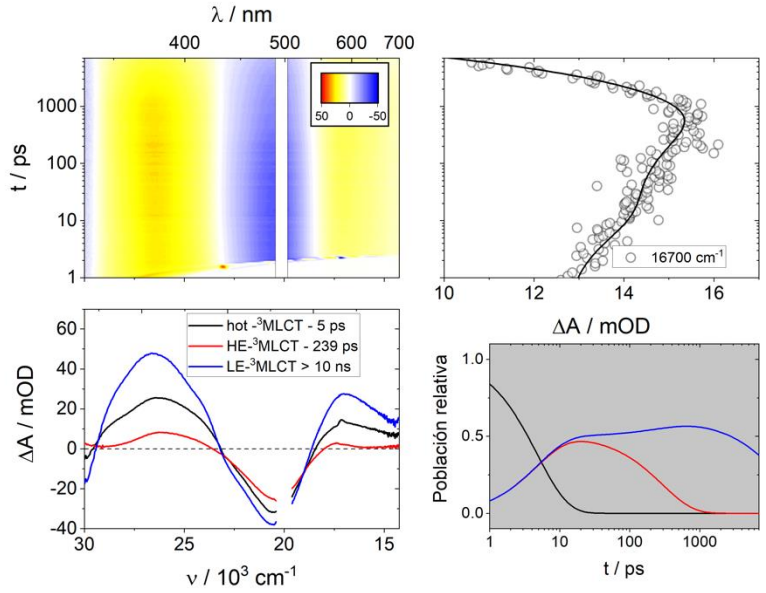


Figura A. 4. 29. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(tpy)(bpy)** en DMSO a temperatura ambiente, detectando en configuración paralela. Arriba, derecha: Traza cinética a 16700 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

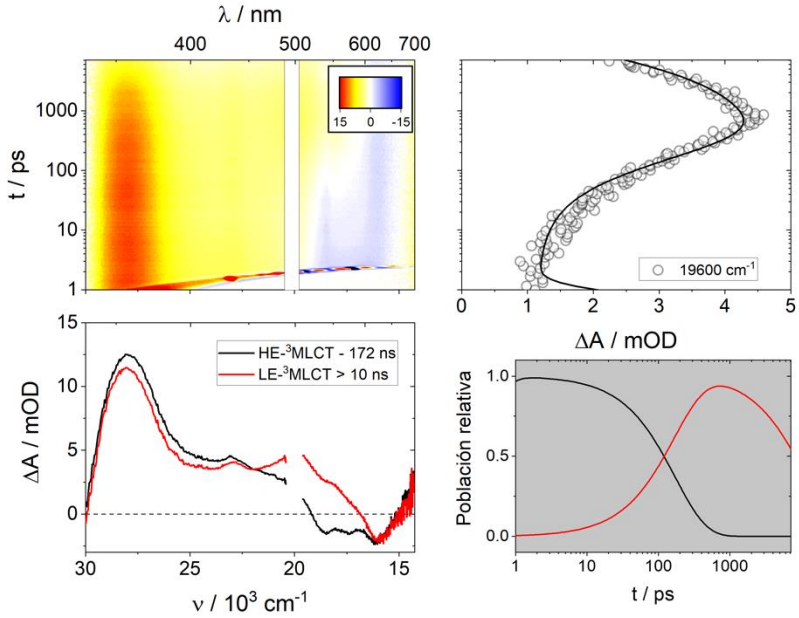


Figura A. 4. 30. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis global de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(acac)** en DMSO a temperatura ambiente, detectando en configuración paralela. Arriba, derecha: Traza cinética a 19600 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

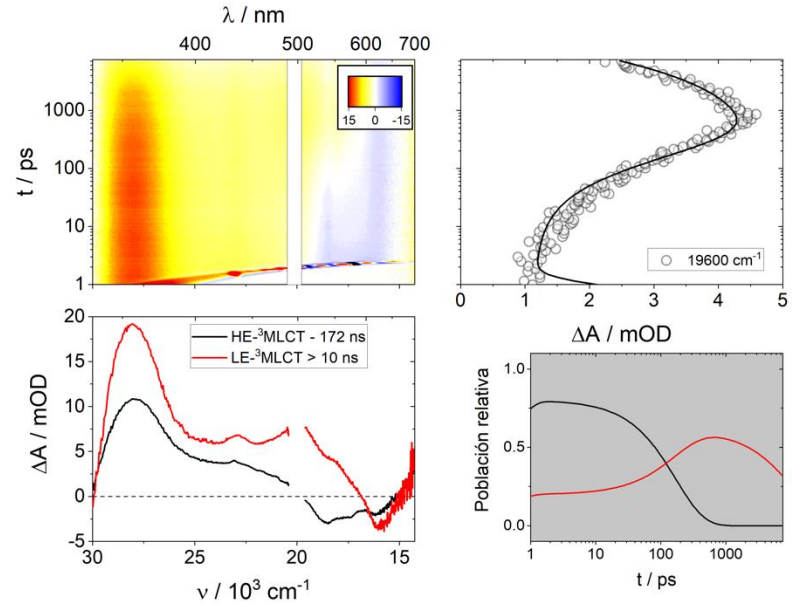


Figura A. 4. 31. Arriba, izquierda: Mapa 3D de absorción diferencial obtenidos de análisis target de experimentos fsTAS excitando a 20000 cm^{-1} (500 nm) sobre **Ru(acac)** en DMSO a temperatura ambiente, detectando en configuración paralela. Arriba, derecha: Traza cinética a 19600 cm^{-1} y ajuste correspondiente. Abajo, izquierda: Espectros diferenciales asociados a las especies de la cascada de decaimiento de estados excitados. Abajo, derecha: Evolución temporal de las poblaciones de estados excitados.

Conclusiones generales y perspectivas

En esta tesis se estudiaron la síntesis y caracterización completa de doce nuevos compuestos de rutenio. La caracterización se realizó mediante RMN-^{1}H, DRX, espectroscopía de IR, electroquímica, espectroscopías de absorción y emisión, y espectroelectroquímica, incluyendo experimentos dependientes de la temperatura en $[Ru(tpm)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(bpy)**) y $[Ru(tpm)(fen)(NCS)]^+$ (**Ru(fen)**), y complementando con cálculos DFT/TD-DFT en todos los complejos. Se compararon los compuestos de esta tesis con los compuestos modelo anteriormente estudiados $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**Rub$_3$**), **Ru(bpy)** y $[Ru(tpy)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(tpy)(bpy)**).

La principal herramienta de análisis en esta tesis fue la espectroscopía de absorción de transiente ultrarrápida. Mediante ns-TAS y fs-TAS se observó una variedad de procesos fisicoquímicos en escalas temporales desde el microsegundo al femtosegundo. Se pudo determinar la identidad de cada uno de los estados excitados involucrados en las cascadas de decaimiento y asignar su simetría. Asimismo, la conversión interna (IC) quedó inequívocamente definida en todos los casos, específicamente como reconfiguración de hueco (HR) (o bien como transferencia de electrones inter-ligando (ILET) en el ejemplo de la Introducción). Gracias al diseño racional de los compuestos estudiados, en los cuales se fijó la configuración electrónica del electrón excitado MLCT, se logró estudiar por primera vez y de manera sistemática el proceso de reconfiguración de hueco MLCT. Nuestros estudios expanden el universo relativamente pequeño de trabajos que habían mostrado, sin una racionalización sistemática, alguna evidencia de HR. En aquellos casos cuya barrera cinética para IC es alta, se la pudo explorar con mayor profundidad mediante experimentos dependientes de la temperatura.

En el primer Capítulo se estudió el monómero **Ru(bpy)**, confirmando que la IC, cuyo τ es de 375 ps en DMSO, se trata de una HR desde el HOMO-2 (con contribuciones de un orbital metálico perpendicular al eje Ru-NCS) al HOMO (con contribuciones de un orbital metálico paralelo al eje Ru-NCS). Esto determina que la fuerza impulsora para la HR es de 5162 cm^{-1} y es equivalente al exceso de energía que se podría aprovechar si se logra utilizar HE-^{3}MLCT en esquemas de conversión de energía solar. Se concluyó que para poder atravesar la intersección cónica, el sistema debe evolucionar a través de una coordenada de reacción que incluya una distorsión de la bpy y la elongación del enlace Ru-N(CS) para aliviar la ortogonalidad entre los orbitales involucrados en la HR. Los experimentos en distintos solventes nitrilo permitieron confirmar el carácter de transferencia de carga que tiene la HR, dado que la k_{IC} se ralentiza con la polarizabilidad y el volumen molar de los solventes, propiedades relacionadas con su capacidad de acomodar la esfera de solvatación luego de la IC. Los experimentos en EMIM(AcO), un solvente de alta viscosidad y polarizabilidad, alargan τ_{IC} incluso por encima del nanosegundo.

En el Capítulo 2 se exploró la primera característica de la coordenada de reacción para HR, es decir, la distorsión del ligando bidentado, mediante la familia de complejos $[Ru(tpm)(B)(NCS)]^+$ con bipiridinas modificadas. Se vio que un impedimento a la torsión

del ligando bidentado resulta en un proceso de IC más lento, llegando incluso a un τ de 5.6 ns en DMSO para HE-^{3}MLCT en **Ru(fen)**. Esto confirma los hallazgos del Capítulo 1: la torsión de la bpy es una vía fundamental para el decaimiento de HE-^{3}MLCT mediante HR. La limitación al tiempo de vida de HE-^{3}MLCT en estos compuestos se origina, entonces, en otras vías de decaimiento no radiativo al estado fundamental. Queda pendiente evaluar la posibilidad de reactividad bimolecular o de largo alcance desde el HE-^{3}MLCT, como se ha realizado para $\mathbf{D_m}$, con un τ de IC de 16 ns en el ejemplo de la Introducción, y también compuestos análogos con otras fenantrolinas modificadas, como fendionas o fenantrolinas metiladas.

En el Capítulo 3 se abordó la segunda característica de la coordenada de reacción para HR, es decir, la elongación del enlace Ru-ligando monodentado, mediante la familia de complejos $[Ru(tpm)(bpy)(R\text{-}py)]^{2+}$ con piridinas modificadas como ligandos monodentados. Se concluyó que, si bien al aumentar las interacciones donor-aceptor entre la piridina y el Ru, logrando enlaces Ru-piridina más fuertes, se retarda HR, como la variación del carácter donor electrónico de las piridinas es pequeña, el tiempo de vida de HR no presenta modificaciones determinantes. Sería atractivo entonces explorar ligandos monodentados con carácter donor aún más fuerte.

En el Capítulo 4 se evaluaron complejos diversos, confirmando que otros motivos estructurales diferentes de {Ru(tpm)(bpy)} son atractivos para explorar estrategias anti-disipativas. Además, se observó por primera vez un compuesto que manifiesta dos HR, el $[Ru(DAMP)(bpy)(NCS)]^+$ (**Ru(DAMP)**). Para el estado $^3MLCT(A'')_{x2\text{-}y2}$, la desactivación por IC se encuentra bloqueada hasta alcanzar una τ_{IC} de 11.1 ns. Sin embargo, el **Ru(DAMP)** no es un buen candidato para llevar adelante una estrategia de bloqueo de la disipación de energía en un esquema de conversión solar, dado que la energía "extra" a aprovechar equivale a sólo 1936 cm^{-1}, que es significativamente menor que el de **Ru(bpy)**, y se debe a lo cercanos en energía que se encuentran los orbitales "d". El LE-^{3}MLCT, $^3MLCT(A')_{yz}$, presenta un τ_{IC} inusualmente pequeño, originado en la cercanía en energía de los ESs "dd", que favorecen el decaimiento no radiativo al EF. Se sugiere que el comportamiento inusual de **Ru(DAMP)** se debe a la posición relativa de las aminas terciarias con respecto a la bpy lo que comprime los orbitales de frontera centrados en el Ru, ya que en $[Ru(nane)(bpy)(NCS)]^+$ las aminas terciarias no ejercen el mismo efecto.

Todos los compuestos estudiados demostraron un comportamiento anti-disipativo, con tiempos de vida de IC de alrededor de cientos de picosegundos, por lo menos uno o dos órdenes de magnitud más lentos que el tiempo análogo para el prototipo **Rub$_3$**. Se resalta el tiempo excepcionalmente largo de 5.6 ns para **Ru(fen)**. En términos de la estrategia presentada en la Sección 3 de la Introducción, cuyo foco está puesto en la IC "fría" apoyada en una barrera cinética alta, esto es positivo.

En este punto es útil elaborar conclusiones en relación a la estrategia de la Sección 2.1 de la Introducción. Resulta interesante obtener cromóforos que permitan una cobertura espectral amplia, que eviten el decaimiento directo al estado fundamental (EF) desde cualquier estado excitado (ES) involucrado en la cascada de decaimiento y que ralenticen las IC "calientes" y frías". Esto prolonga los tiempos de vida de los estados excitados, permitiendo aprovechar su energía en esquemas de conversión de energía solar

a química. Desde el punto de vista de la absorción de luz por parte del cromóforo, hay múltiples estados MLCT accesibles por irradiación en la zona visible del espectro electromagnético y que en general se diferencian en sus huecos, lo que garantiza una cobertura espectral relativamente amplia. Esto se manifiesta en los espectros de absorción electrónica. No obstante, la sintonización de la cobertura espectral no fue abordada específicamente en esta tesis. En cuanto al decaimiento al EF desde los ESs involucrados, por un lado, para algunos casos como el **Ru(fen)** y el **Ru(DAMP)** el decaimiento no radiativo al EF desde el HE-^{3}MLCT es la única vía de desactivación, puesto que la IC se encuentra bloqueada. Esto genera τ_{IC} inusualmente largos, de 5.6 y 11.1 ns respectivamente para estos dos compuestos. Sin embargo, esto no necesariamente es positivo, ya que la energía aprovechada puede ser pequeña, como en **Ru(DAMP)**. En **Ru(DAMP)** en cambio, la nueva via de decaimiento indirecto a través de los estados dd disminuye notablemente el tiempo de vida de LE-^{3}MLCT. Como ya se mencionó anteriormente, el control preciso de las IC "calientes" aún no se ha logrado, ya que son procesos sin barrera de activación. Por otro lado, para poder bloquear las IC "frías" es particularmente relevante conocer la coordenada de reacción de IC que le sistema debe recorrer. Para los compuestos estudiados en esta tesis, la rigidez del ligando bidentado y el carácter donor del ligando monodentado que desfavorece la elongación del enlace Ru-N, ambas distorsiones necesarias para sobrepasar la intersección cónica entre ESs.

Esta tesis da un puntapié inicial para el estudio de barreras cinéticas de IC/HR, hasta ahora poco estudiadas, y ofrece algunas pautas en el diseño de polipiridinas de rutenio con tiempos de IC lentos con la finalidad de aprovechar la energía del HE-^{3}MLCT en esquemas de conversión de energía solar a química.

Bibliografía

(1) United Nations. Causas y efectos del cambio climático | Naciones Unidas https://www.un.org/es/climatechange/science/causes-effects-climate-change (accessed 2025 -08 -04).

(2) Our World In Data. Energy Data Explorer - Our World in Data https://ourworldindata.org/explorers/energy?tab=table&time=earliest..2023&showSelectionOnlyInTable=1&hideControls=false&Total+or+Breakdown=Select+a+source&Energy+or+Electricity=Primary+energy&Metric=Share+of+total&Select+a+source=Oil&country=OWID_WRL~ARG (accessed 2025 -08 -04).

(3) Pinaud, B. A.; Benck, J. D.; Seitz, L. C.; Forman, A. J.; Chen, Z.; Deutsch, T. G.; James, B. D.; Baum, K. N.; Baum, G. N.; Ardo, S.; Wang, H.; Miller, E.; Jaramillo, T. F. Technical and Economic Feasibility of Centralized Facilities for Solar Hydrogen Production via Photocatalysis and Photoelectrochemistry. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (7), 1983–2002.

(4) Our World In Data. Energy use per person vs. GDP per capita, 2023 https://ourworldindata.org/grapher/energy-use-per-person-vs-gdp-per-capita (accessed 2025 -08 -04).

(5) Falkowski, P. G.; Lin, H.; Gorbunov, M. Y. What Limits Photosynthetic Energy Conversion Efficiency in Nature? Lessons from the Oceans. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2017**, *372* (1730), 2–8.

(6) Gust, D.; Kramer, D.; Moore, A.; Moore, T. A.; Vermaas, W. Engineered and Artificial Photosynthesis: Human Ingenuity Enters the Game. *MRS Bull.* **2008**, *33* (4), 383–387.

(7) McDaniel, N. D.; Bernhard, S. Solar Fuels: Thermodynamics, Candidates, Tactics, and Figures of Merit. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (42), 10021–10030.

(8) Krüger, T. P. J.; Van Grondelle, R. The Role of Energy Losses in Photosynthetic Light Harvesting. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2017**, *50* (13).

(9) Austin, R.; Farah, Y. R.; Sayer, T.; Luther, B. M.; Montoya-Castillo, A.; Krummel, A. T.; Sambur, J. B. Hot Carrier Extraction from 2D Semiconductor Photoelectrodes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2023**, *120* (15), 2017.

(10) Dey, A.; Silveira, V. R.; Vadell, R. B.; Lindblad, A.; Lindblad, R.; Shtender, V.; Görlin, M.; Sá, J. Exploiting Hot Electrons from a Plasmon Nanohybrid System for the Photoelectroreduction of CO2. *Commun. Chem.* **2024**, *7* (1), 4–13.

(11) Lee, S.; Yu, S. Hot Carrier Extraction from Plasmonic-Photonic Superimposed Heterostructures. *J. Chem. Phys.* **2022**, *156* (23).

(12) Jain, V.; Chakraborty, I. N.; Raj, R. B.; Pillai, P. P. Deciphering the Role of Light Excitation Attributes in Plasmonic Photocatalysis: The Case of Nicotinamide Cofactor Regeneration. *J. Phys. Chem. C* **2022**.

(13) Li, M.; Bhaumik, S.; Goh, T. W.; Kumar, M. S.; Yantara, N.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N.; Sum, T. C. Slow Cooling and Highly Efficient Extraction of Hot Carriers in Colloidal Perovskite Nanocrystals. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 3–11.

(14) Wang, K.; Zheng, L.; Hou, Y.; Nozariasbmarz, A.; Poudel, B.; Yoon, J.; Ye, T.; Yang, D.; Pogrebnyakov, A. V.; Gopalan, V.; Priya, S. Overcoming Shockley-Queisser Limit Using Halide Perovskite Platform? *Joule* **2022**, *6* (4), 756–771.

(15) Sykora, M.; Kincaid, J. R. Synthetic Manipulation of Excited State Decay Pathways in a Series of Ruthenium(II) Complexes Containing Bipyrazine and Substituted Bipyridine Ligands. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (23), 5852–5856.

(16) Kober, E. M.; Meyer, T. J. Concerning the Electronic Structure. *Transition* **1983**, 1614–1616.

(17) Motten, A. G.; Hanck, K.; DeArmond, M. K. ESR of the Reduction Products of [Fe(Bpy)3]2+ and [Ru(Bpy)3]2+. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79* (3), 541–546.

(18) 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.

(19) Kober, E. M.; Meyer, T. J. An Electronic Structural Model for the Emitting Mlct Excited States of Ru(Bpy)32+ and Os(Bpy)32+. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (24), 3877–3886.

(20) Hager, G. D.; Watts, R. J.; Crosby, G. A. Charge-Transfer Excited States of Ruthenium(II) Complexes. II. Relation of Level Parameters to Molecular Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (24), 7037–7042.

(21) Harriman, A.; Izzet, G. Direct Observation of the Fourth MLCT Triplet State in Ruthenium(II) Tris(2,2′-Bipyridine). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (8), 944–948.

(22) Yersin, H.; Gallhuber, E. On the Lowest Excited States of [Ru(Bpy)3](PF6)2 Single Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, No. 14, 6582–6586.

(23) Allsopp, S. R.; Cox, A.; Kemp, J.; Reed, W. J. Temperature Activation of Decay Processes in the Luminescence of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(II) and Tris(1,10-Phenanthroline)Ruthenium(II) Ions. *Inorg. Photophysics Solut.* **1977**, 342–352.

(24) Allsopp, S. R.; Cox, A.; Jenkins, S. H.; Kemp, T. J.; Tunstali, S. M. DEMONSTRATION OF TWO NON-RADIATIVE PATHWAYS IN THE DECAY OF LUMINESCENT COMPLEXES OF RUTHENIUM(I1) IN A VARIETY OF SOLVENTS. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 135–137.

(25) Van Houten, J.; Watts, R. J. Photochemistry of Tris(2,2'-Bipyridyl)Ruthenium(II) in Aqueous Solutions. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (12), 3381–3385.

(26) McCusker, J. K. Femtosecond Absorption Spectroscopy of Transition Metal Charge-Transfer Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (12), 876–887.

(27) 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.

(28) Tsai, C. N.; Allard, M. M.; Lord, R. L.; Luo, D. W.; Chen, Y. J.; Schlegel, H. B.;

Endicott, J. F. Characterization of Low Energy Charge Transfer Transitions in (Terpyridine)(Bipyridine)Ruthenium(II) Complexes and Their Cyanide-Bridged Bi- and Tri-Metallic Analogues. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (23), 11965–11977.

(29) 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.

(30) Bhasikuttan, A. C.; Suzuki, M.; Nakashima, S.; Okada, T. Ultrafast Fluorescence Detection in Tris(2,2′-Bipyridine)Ruthenium(II) Complex in Solution: Relaxation Dynamics Involving Higher Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (28), 8398–8405.

(31) Stark, C. W.; Schreier, W. J.; Lucon, J.; Edwards, E.; Douglas, T.; Kohler, B. Interligand Electron Transfer in Heteroleptic Ruthenium(II) Complexes Occurs on Multiple Time Scales. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (20), 4813–4824.

(32) Vlček, A.; Kvapilová, H.; Towrie, M.; Záliš, S. Electron-Transfer Acceleration Investigated by Time Resolved Infrared Spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (3), 868–876.

(33) Aydogan, A.; Bangle, R.; De Kreijger, S.; Dickenson, J.; Singleton, M. L.; Cauët, E.; Cadranel, A.; Meyer, G. J.; Elias, B.; Neiva Sampaio, R.; Troian-Gautier, L. EMI Series Mechanistic Investigation of a Visible Light Mediated Dehalogenation/Cyclisation Reaction Using Iron(III), Iridium(III) and Ruthenium(II) Photosensitizers. *Catal. Sci. Technol.* **2021**.

(34) Aydogan, A.; Bangle, R. E.; Cadranel, A.; Turlington, M. D.; Conroy, D. T.; Cauët, E.; Singleton, M. L.; 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**, No. Iii.

(35) Pannwitz, A.; Saaring, H.; Beztsinna, N.; Li, X.; Siegler, M. A.; Bonnet, S. Mimicking Photosystem I with a Transmembrane Light Harvester and Energy Transfer-Induced Photoreduction in Phospholipid Bilayers. *Chem. – A Eur. J.* **2020**.

(36) Kjær, K. S.; Kaul, N.; Prakash, O.; Chábera, P.; Rosemann, N. W.; Honarfar, A.; Gordivska, O.; Fredin, L. A.; Bergquist, K. E.; Häggström, L.; Ericsson, T.; Lindh, L.; Yartsev, A.; Styring, S.; Huang, P.; Uhlig, J.; Bendix, J.; Strand, D.; Sundström, V.; Persson, P.; Lomoth, R.; Wärnmark, K. Luminescence and Reactivity of a Charge-Transfer Excited Iron Complex with Nanosecond Lifetime. *Science (80-.).* **2019**, *363* (6424), 249–253.

(37) Robert A. Rohde. Global Warming Art Project. **2005**.

(38) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.

(39) Demchenko, A. P.; Tomin, V. I.; Chou, P. T. Breaking the Kasha Rule for More Efficient Photochemistry. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (21), 13353–13381.

(40) Veys, K.; Escudero, D. Anti-Kasha Fluorescence in Molecular Entities: Central Role of Electron–Vibrational Coupling. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55* (18), 2698–2707.

(41) Itoh, T. Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (8), 4541–4568.

(42) Itoh, T. Intramolecular Mechanisms for the Occurrence of Fluorescence from Upper Excited States of Aromatic Molecules and Linear Polyenes. In *Reviews in Fluorescence*; 2016; pp 213–234.

(43) Pal, A. K.; Serroni, S.; Zaccheroni, N.; Campagna, S.; Hanan, G. S. Near Infra-Red Emitting Ru(Ii) Complexes of Tridentate Ligands: Electrochemical and Photophysical Consequences of a Strong Donor Ligand with Large Bite Angles. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (12), 4800–4811.

(44) Rana, P. J. S.; Singh, P.; Kar, P. Ruthenium Bis(Terpyridine) Complexes Based on D-P-A Functionalization: Experimental and Theoretical Evidences. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (28), 8751–8761.

(45) Jain, N.; Mary, A.; Manjunath, V.; Sakla, R.; Devan, R. S.; Jose, D. A.; Naziruddin, A. R. Ruthenium (II) Complexes Bearing Heteroleptic Terpyridine Ligands: Synthesis, Photophysics and Solar Energy Conversion. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021* (47), 5014–5023.

(46) Jain, N.; Mary, A.; Singh, T.; Gadiyaram, S.; Joshi, J.; Jose, D. A.; Naziruddin, A. R. Terpyridine Based Heteroleptic Ruthenium Complexes: Influence of Donor and Acceptor Ligands in Photosensitization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *1*, 1–8.

(47) Das, S.; Pal, P.; Ganguly, T.; Baitalik, S. Influences of Both N,N,N- and N,N,C-Coordination Modes of Tolyl-Terpyridine on the Photophysical Properties of Cyclometalated Ru(II) Complexes: Combined Experimental and Theoretical Investigations on Acid/Base-Dependent Reversible Cyclometalation. *Inorg. Chem.* **2023**, No. Ii.

(48) Del Valle, J. C.; Catalán, J. Kasha's Rule: A Reappraisal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (19), 10061–10069.

(49) Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. Molecular Photochemistry An Introduction. 2009.

(50) Vibrational Redistribution. In *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2014.

(51) Internal Conversion. In *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2014.

(52) Intersystem Crossing. In *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2014.

(53) Cotic, A.; Ramírez-Wierzbicki, I.; Cadranel, A. Harnessing High-Energy MLCT Excited States for Artificial Photosynthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *514* (October 2023), 215878.

(54) 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.

(55) Önfelt, B.; Lincoln, P.; Nordén, B.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H. Femtosecond Linear Dichroism of DNA-Intercalating Chromophores: Solvation and Charge Separation Dynamics of [Ru(Phen)2dppz]2+ Systems. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2000**, *97* (11), 5708–5713.

(56) Benkö, G.; Kallioinen, J.; Myllyperkiö, P.; Trif, F.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundström, V. Interligand Electron Transfer Determines Triplet Excited State Electron Injection in RuN3−Sensitized TiO 2 Films. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (9), 2862–2867.

(57) Henrich, J. D.; Zhang, H.; Dutta, P. K.; Kohler, B. Ultrafast Electron Transfer Dynamics in Ruthenium Polypyridyl Complexes with a π-Conjugated Ligand. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (45), 14679–14688.

(58) Wallin, S.; Davidsson, J.; Modin, J.; Hammarström, L. Ultrafast Interligand Randomization of the MLCT State. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4697–4704.

(59) Song, H.; Wang, X.; Yang, W. W.; He, G.; Kuang, Z.; Li, Y.; Xia, A.; Zhong, Y. W.; Kong, F. Ultrafast Relaxation Dynamics of Amine-Substituted Bipyridyl Ruthenium(II) Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *683*, 322–328.

(60) 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.

(61) Waterland, M. R.; Kelley, D. F. Photophysics and Relaxation Dynamics of Ru(4,4′Dicarboxy-2,2′-Bipyridine)2cis(NCS)2 in Solution. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (16), 4019–4028.

(62) Heath, G. A.; Yellowlees, L. J.; Braterman, P. S. Spectro-Electrochemical Studies on Tris-Bipyridyl Ruthenium Complexes; Ultra-Violet, Visible, and near-Infrared Spectra of the Series [Ru(Bipyridyl)3]2+/1+/0/1-. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, No. 6, 287–289.

(63) Záliš, S.; Daniel, C.; Vlček, A. Structural and Electronic Changes Accompanying Reduction of Cr(CO)4(Bpy) to Its Radical Anion: A Quantum Chemical Interpretation of Spectroelectrochemical Experiments. *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.* **1999**, *4* (17), 3081–3086.

(64) Pascual, D.; Fernandez, S.; Sun, S.; Bandomo, G. C. D.; Martin-diaconescu, V.; Vettori, M.; Meng, J.; Kandoth, N.; Benet-buchholz, J.; Juliá, F.; Pérez-, J.; Lloret-fillol, J. Unravelling the Super-Reductive State of Iridium Photoredox Catalysts. *ChemRxiv* **2023**, 1–6.

(65) Kaizu, Y.; Kobayashi, H. Complexes Coordinated by 2,2′-Bipyridine Negative Ion. II. Sodium 2,2′-Bipyridinetetracarbonylchromium, -Molybdenum, and -Wolfram. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1972, pp 470–477.

(66) Noble, B. C.; Peacock, R. D. Spectroscopic Studies on the Bipyridinium Anion. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1990**, *46* (3), 407–412.

(67) König, E.; Kremer, S. The Lower Excited Electronic States of Singly and Doubly

Reduced 2,2′-Bipyridine. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *5* (2), 87–90.

(68) Bowman, A. C.; England, J.; Sproules, S.; Weyhermu, T.; Wieghardt, K. Electronic Structures of Homoleptic [Tris(2,2′-Bipyridine)M]. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (c).

(69) Wang, M.; Weyhermüller, T.; England, J.; Wieghardt, K. Molecular and Electronic Structures of Six-Coordinate "Low-Valent" [M(Mebpy)3] 0 (M = Ti, V, Cr, Mo) and [M(Tpy)2] 0 (M = Ti, V, Cr), and Seven-Coordinate [MoF(Mebpy)3](PF6) and [MX(Tpy)2](PF6) (M = Mo, X = Cl and M = W, X = F). **2013**, *0*.

(70) Wang, M.; England, J.; Weyhermu, T.; Wieghardt, K. Molecular and Electronic Structures of the Members of the Electron Transfer Series [Mn(Bpy) 3]. **2013**.

(71) Scarborough, C. C.; Sproules, S.; Weyhermüller, T.; DeBeer, S.; Wieghardt, K. Electronic and Molecular Structures of the Members of the Electron Transfer Series [Cr(Tbpy) 3] n (n = 3+, 2+, 1+, 0): An X-Ray Absorption Spectroscopic and Density Functional Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (24), 12446–12462.

(72) 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.

(73) Cerfontaine, S.; Troian-Gautier, L.; Wehlin, S. A. M.; Loiseau, F.; Cauët, E.; Elias, B. Tuning the Excited-State Deactivation Pathways of Dinuclear Ruthenium(II) 2,2′-Bipyridine Complexes through Bridging Ligand Design. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (24), 8096–8106.

(74) Cerfontaine, S.; Troian-Gautier, L.; Wehlin, S. A. M.; Loiseau, F.; Cauët, E.; Elias, B. Tuning the Excited-State Deactivation Pathways of Dinuclear Ruthenium(Ii) 2,2′-Bipyridine Complexes through Bridging Ligand Design. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (24), 8096–8106.

(75) Cotic, A.; Cerfontaine, S.; Slep, L. D.; Elias, B.; Troian-Gautier, L.; Cadranel, A. A Photoinduced Mixed Valence Photoswitch. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**.

(76) Cotic, A.; Cerfontaine, S.; Slep, L. D.; Elias, B.; Troian-Gautier, L.; Cadranel, A. Anti-Dissipative Strategies toward More Efficient Solar Energy Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (9), 5163–5173.

(77) Halpin, Y.; Cleary, L.; Cassidy, L.; Horne, S.; Dini, D.; Browne, W. R.; Vos, J. G. Spectroelectrochemical Properties of Homo- and Heteroleptic Ruthenium and Osmium Binuclear Complexes: Intercomponent Communication as a Function of Energy Differences between HOMO Levels of Bridge and Metal Centres. *Dalt. Trans.* **2009**, No. 21, 4146–4153.

(78) Cerfontaine, S.; Troian-Gautier, L.; Duez, Q.; Cornil, J.; Gerbaux, P.; Elias, B. MLCT Excited-State Behavior of Trinuclear Ruthenium(II) 2,2′-Bipyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (1), 366–379.

(79) Allard, M. M.; Odongo, O. S.; Lee, M. M.; Chen, Y. J.; Endicott, J. F.; Schlegel, H. B. Effects of Electronic Mixing in Ruthenium(II) Complexes with Two Equivalent Acceptor Ligands. Spectroscopic, Electrochemical, and Computational Studies. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (15), 6840–6852.

(80) Manuta, D. M.; Lees, A. J. Emission and Photochemistry of M(CO)4(Diimine) (M = Cr, Mo, W) Complexes in Room-Temperature Solution. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (9), 1354–1359.

(81) Manuta, D. M.; Lees, A. J. Photophysics of Metal Carbonyl Complexes. Multiple Emissions from Diimine-Tetracarbonyl Complexes of Group VIB Metals in Room-Temperature Solution. *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (3), 572–573.

(82) Vlček, A. Highlights of the Spectroscopy, Photochemistry and Electrochemistry of [M(CO)4(α-Diimine)] Complexes, M = Cr, Mo, W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230* (1–2), 225–242.

(83) Boden, P. J.; Di Martino-Fumo, P.; Bens, T.; Steiger, S. T.; Marhöfer, D.; Niedner-Schatteburg, G.; Sarkar, B. Mechanistic and Kinetic Investigations of ON/OFF (Photo)Switchable Binding of Carbon Monoxide by Chromium(0), Molybdenum(0) and Tungsten(0) Carbonyl Complexes with a Pyridyl-Mesoionic Carbene Ligand. *Chem. – A Eur. J.* **2022**.

(84) Pieslinger, G. E.; Ramírez-Wierzbicki, I.; Cadranel, A. The Excited-State Creutz–Taube Ion. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61* (49).

(85) 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**.

(86) 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.

(87) 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.

(88) Ramírez-Wierzbicki, I.; Cotic, A.; Cadranel, A. Photoinduced Intervalence Charge Transfers: Spectroscopic Tools to Study Fundamental Phenomena and Applications. *ChemPhysChem* **2022**, *23* (20).

(89) 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), 7659–7662.

(90) 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.

(91) 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.

(92) 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.

(93) Kämper, S.; Paretzki, A.; Fiedler, J.; Záliš, S.; Kaim, W. Solar Cell Sensitizer

Models [Ru(Bpy-R) 2 (NCS) 2] Probed by Spectroelectrochemistry. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (4), 2097–2104.

(94) 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.

(95) Van Houten, J.; Watts, R. J. Temperature Dependence of the Photophysical and Photochemical Properties of the Tris(2,2′-Bipyridyl)Ruthenium(II) Ion in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (16), 4853–4858.

(96) 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.

(97) O'Donnell, R. M.; Johansson, P. G.; Abrahamsson, M.; Meyer, G. J. Excited-State Relaxation of Ruthenium Polypyridyl Compounds Relevant to Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (12), 6839–6848.

(98) 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.

(99) 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.

(100) Videla, M.; Jacinto, J. S.; Baggio, R.; Garland, M. T.; Singh, P.; Kaim, W.; Slep, L. O.; Olabe, J. A. New Ruthenium Nitrosyl Complexes with Tris(1-Pyrazolyl)Methane (Tpm) and 2,2′-Bipyridine (Bpy) Coligands. Structure, Spectroscopy, and Electrophilic and Nucleophilic Reactivities of Bound Nitrosyl. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (21), 8608–8617.

(101) Katz, N. E.; Fagalde, F.; Lis De Katz, N. D.; Mellace, M. G.; Romero, I.; Llobet, A.; Benet-Buchholz, J. Synthesis, Properties and Molecular Structure of [Ru(Tpm)(Bpy) (CH 3CN)](PF6)2 (Tpm = Tris(1-Pyrazolyl)Methane, Bpy = 2,2′-Bipyridine) - Another Example of Nitrile Hydrolysis Promoted by Ruthenium(II). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2* (15), 3019–3023.

(102) Katz, N. E.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. Fine Tuning of MLCT States in New Mononuclear Complexes of Ruthenium(II) Containing Tris(1-Pyrazolyl)Methane, 2,2′-Bipyridine and Aromatic Nitrogen Heterocycles. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, No. 2, 272–277.

(103) Záliš, S.; Consani, C.; Nahhas, A. El; Cannizzo, A.; Chergui, M.; Hartl, F.; Vlček, A. Origin of Electronic Absorption Spectra of MLCT-Excited and One-Electron Reduced 2,2′-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *374* (1), 578–585.

(104) Baek, Y.; Reinhold, A.; Tian, L.; Jeffrey, P. D.; Scholes, G. D.; Knowles, R. R. Singly Reduced Iridium Chromophores: Synthesis, Characterization, and Photochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**.

(105) Van Stokkum, I. H. M.; Larsen, D. S.; Van Grondelle, R. Global and Target

Analysis of Time-Resolved Spectra. *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* **2004**, *1657* (2–3), 82–104.

(106) 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.

(107) 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.

(108) Mullen, K. M.; Van Stokkum, I. H. M. Journal of Statistical Software TIMP: An R Package for Modeling Multi-Way Spectroscopic Measurements. *J. Stat. Softw.* **2007**, *18* (3).

(109) Lessing, H. E.; von Jena, A. Separation of Rotational Diffusion and Level Kinetics in Transient Absorption Spectroscop". *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *42* (2), 213.

(110) Schott, S.; Steinbacher, A.; Buback, J.; Nuernberger, P.; Brixner, T. Generalized Magic Angle for Time-Resolved Spectroscopy with Laser Pulses of Arbitrary Ellipticity. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2014**, *47* (12).

(111) Henseler, A.; Vauthey, E. Picosecond Transient Grating Study of the Rotational Diffusion of a Ruthenium Complex in Solution. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228* (1–3), 66–72.

(112) Malone, R. A.; Kelley, D. F. Interligand Electron Transfer and Transition State Dynamics in Ru(II)Trisbipyridine. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95* (12), 8970–8976.

(113) Waterland, M. R.; Kelley, D. F. Photophysics and Relaxation Dynamics of Ru(4,4‘Dicarboxy-2,2‘-Bipyridine) 2 Cis(NCS) 2 in Solution. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (16), 4019–4028.

(114) Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. Comparison of Silver and Molybdenum Microfocus X-Ray Sources for Single-Crystal Structure Determination. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48* (1), 3–10.

(115) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71* (1), 3–8.

(116) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64* (1), 112–122.

(117) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341.

(118) Empirical Absorption Correction, CrysAlis. 2006.

(119) Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45* (4), 849–854.

(120) Gabadinho, J.; Beteva, A.; Guijarro, M.; Rey-Bakaikoa, V.; Spruce, D.; Bowler, M. W.; Brockhauser, S.; Flot, D.; Gordon, E. J.; Hall, D. R.; Lavault, B.; McCarthy, A. A.; McCarthy, J.; Mitchell, E.; Monaco, S.; Mueller-Dieckmann, C.; Nurizzo, D.; Ravelli, R. B. G.; Thibault, X.; Walsh, M. A.; Leonard, G. A.; McSweeney, S. M. MxCuBE: A Synchrotron Beamline Control Environment Customized for Macromolecular Crystallography Experiments. *J. Synchrotron Radiat.* **2010**, *17*

(5), 700–707.

(121) Brockhauser, S.; Ravelli, R. B. G.; McCarthy, A. A. The Use of a Mini-κ Goniometer Head in Macromolecular Crystallography Diffraction Experiments. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2013**, *69* (7), 1241–1251.

(122) Kabsch, W. XDS. *Biol. Crystallogr.* **2010**, *D66*, 125–132.

(123) Nascimento, A., Araujo, E., Hagio, C., Almeida, S., Rodrigues, A. C., Barretto Barbosa Trivella, D., Bruder, M., Rustiguel, J. K., Dislich Ropke, C., Ravanelli Pessa, L., Azevedo, H., Cardoso, M. & Zeri, A. C.Nascimento, A., Araujo, E., Hagio, C., Almeida, A. C. Launch of the Manacá Beamline at Sirius: First Protein Crystallography Structures and New Opportunities for Pharmaceutical Development Using Synchrotrons. *Synchrotron Radiat. News* **2021**, *34*, 3–10.

(124) 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.

(125) Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. Common Physical Techniques Used in Purification. *Purif. Lab. Chem.* **2009**, 1–60.

(126) Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. Reevaluation of Absolute Luminescence Quantum Yields of Standard Solutions Using a Spectrometer with an Integrating Sphere and a Back-Thinned CCD Detector. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (42), 9850–9860.

(127) Lagorio, M. G. Determination of Fluorescence Quantum Yields in Scattering Media. *Methods Appl. Fluoresc.* **2020**, *8* (4).

(128) 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**, *2021* (174), 1–13.

(129) Nozaki, K.; Takamori, K.; Nakatsugawa, Y.; Ohno, T. Theoretical Studies of Phosphorescence Spectra of Tris(2,2′- Bipyridine) Transition Metal Compounds. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (16), 6161–6178.

(130) Murtaza, Z.; Graff, D. K.; Zipp, A. P.; Worl, L. A.; Jones, W. E.; Bates, W. D.; Meyer, T. J. Energy Transfer in the Inverted Region: Calculation of Relative Rate Constants by Emission Spectral Fitting. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (41), 10504–10513.

(131) Refe Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Fox, D. J. Gaussian 09. Wallingfrod CT 2009.

(132) Becke, A. D. Density Functional Calculations of Molecular Bond Energies. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84* (8), 4524–4529.

(133) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.

(134) C. Lee, W. Yang, R. G. P. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy

Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

(135) Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (12), 8822–8824.

(136) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitale. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 299–310.

(137) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 270–283.

(138) Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 284–298.

(139) Dunning Jr, T. A.; Hay, P. J. *Structure Theory*, Plenum.; New York, 1976.

(140) Homanen, P.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A.; Pursiainen, J.; Laitinen, R. H. Ruthenium (II) Bipyridine Complexes : Synthesis and Characterization of Ru (Bpy)(CO) 2 (SCN) 2 , Ru (Dmbpy)(CO) 2 Cl 2 , and Ru (Dmbpy)(CO) 2 (NCS) H (Bpy) 2 , 2 ′ -Bipyridine ; Dmbpy) 6 , 6 ′ -Dimethyl-2 , 2 ′ -Bipyridine). *Organometallics* **1996**, *2* (II), 4081–4084.

(141) Brewster, T. P.; Ding, W.; Schley, N. D.; Hazari, N.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H. Thiocyanate Linkage Isomerism in a Ruthenium Polypyridyl Complex. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (23), 11938–11946.

(142) Małecki, J. G. Synthesis, Crystal, Molecular and Electronic Structures of Thiocyanate Ruthenium Complexes with Pyridine and Its Derivatives as Ligands. *Polyhedron* **2010**, *29* (8), 1973–1979.

(143) Herber, R. H.; Nan, G.; Potanza, J. A.; Schugar, H. J.; Bino, A. Ru(2,2′-Bpy)2(NCS)2·X [X = CH3CN, (CH3)2SO] and Related Compounds: Crystal Structure, VTFTIR, and NMR Study. *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (5), 938–942.

(144) Nakamoto, K. *Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed.; Wiley, Ed.; 2009; Vol. 01.

(145) Turco, A.; Pecile, C. Coordination of the Thiocyanate Group of Inorganic Compounds. *Nature* **1961**.

(146) Sabatini, A.; Bertini, I. Infrared Spectra between 100 and 2500 Cm-1 of Some Complex Metal Cyanates, Thiocyanates and Selenocyanates. *Inorg. Chem.* **1965**, *4* (7), 959.

(147) Lewis, J.; Nyholm, R. S.; Smith, P. W. The Structure of Complex Molybdenum (III) Thiocyanates. *J. Chem. Soc.* **1961**, No. 8, 4590.

(148) Vandenburgh, L.; Buck, M. R.; Freedman, D. A. Preparation, Separation, and Characterization of Ruthenium(II) Thiocyanate Linkage Isomers. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (20), 9134–9136.

(149) Cecchet, F.; Gioacchini, A. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Roffia, S.; Alebbi, M.; Bignozzi, C. A. Solvent Effects on the Oxidative Electrochemical Behavior of

Cis-Bis(Isothiocyanato)Ruthenium(II)-Bis-2,2′-Bipyridine-4,4′-Dicarb Oxylic Acid. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (15), 3926–3932.

(150) Wolfbauer, G.; Bond, A. M.; Macfarlane, D. R. Electrochemical and Spectroscopic Studies on the Oxidation of the Cis - (Et 2 -Dcbpy) 2 RuX 2 Series of Photovoltaic Sensitizer Precursor Complexes. **1999**, No. 8, 3836–3846.

(151) Fagalde, F.; Posse, M. E. G.; Vergara, M. M.; Cattaneo, M.; Katz, N. E.; Romero, I.; Parella, T.; Llobet, A. Increasing Transmission of Electronic Interaction in Dinuclear Unsymmetric Mixed-Valent Ruthenium Complexes. *Polyhedron* **2007**, *26* (1), 17–23.

(152) Agarwala, H.; Ehret, F.; Abhishek, D. C.; Maji, S.; Mobin, S. M.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. Electronic Structure and Catalytics Aspects of [Ru(Tpm)(Bqdi)(Cl/H2O)]N. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1972**, No. 207890, 1772.

(153) Pourrieux, G.; Fagalde, F.; Katz, N. E.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Llobet, A. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Characterization and Molecular Structure of Polypyridyl Ruthenium Complexes Containing 4,4′-Azobis(Pyridine). *Polyhedron* **2008**, *27* (13), 2990–2996.

(154) Itabashi, E. Spectroelectrochemical Characterization of Iron(III)-Thiocyanate Complexes in Acidic Thiocyanate Solutions at an Optically Transparent Thin-Layer-Electrode Cell. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (24), 4024–4027.

(155) Wolfbauer, G.; Bond, A. M.; Deacon, G. B.; Howitt, J.; MacFarlane, D.; Spiccia, L. Dependence of the Voltammetric Oxidation of the Photovoltaic Sensitizer : [(H[Sub 3]-Tctpy)Ru[Sup II](NCS)[Sub 3]][Sup −] on the Electrode Material, Solvent, and Isomeric Purity. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (2), E97.

(156) Kohle, O.; Grätzel, M.; Meyer, A. F.; Meyer, T. B. The Photovoltaic Stability of Bis(Isothiocyanato)Ruthenium(II)-Bis-2,2′-Bipyridine-4,4′- Dicarboxylic Acid and Related Sensitizers. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (11), 904–906.

(157) Jones, W. E.; Bignozzi, C. A.; Chen, P.; Meyer, T. J. Photochemical Electron Transfer in Chromophore-Quencher Complexes of RuII Based on Tris(1-Pyrazolyl)Methane. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (7), 1167–1178.

(158) Coe, B. J.; Helliwell, M.; Peers, M. K.; Raftery, J.; Rusanova, D.; Clays, K.; Depotter, G.; Brunschwig, B. S. Synthesis, Structures, and Optical Properties of Ruthenium(II) Complexes of the Tris(1-Pyrazolyl)Methane Ligand. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (7), 3798–3811.

(159) Barqawi, K. R.; Llobet, A.; Meyer, I. T. Synthetic Design of MLCT Excited States. Ligand-Substituted, Mono-2,2'-Bipyridine Complexes of Ru(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (23), 7751–7759.

(160) 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.

(161) Moser, J. E.; Noukakis, D.; Bach, U.; Tachibana, Y.; Klug, D. R.; Durrant, J. R.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. Comment on "Measurement of Ultrafast Photoinduced Electron Transfer from Chemically Anchored Ru - Dye Molecules into Empty Electronic States in a Colloidal Anatase TiO2 Film." *J. Phys. Chem. B*

1998, *102* (18), 3649–3650.

(162) Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (51), 20056–20062.

(163) Berger, R. M. Excited-State Absorption Spectroscopy and Spectroelectrochemistry of Tetrakis(2,2′-Bipyridine)(μ-2,3-Bis(2-Pyridyl)Pyrazine)Diruthenium(II) and Its Mononuclear Counterpart: A Comparative Study. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (10), 1920–1924.

(164) Berger, R. M.; Holcombe, J. R. An Electrochemical and Spectroelectrochemical Investigation of Bis (2,2'-Bipyridine) (2,4,6- Tris(2-Pyridyl)Triazine) Ruthe Nium (I I): A Potential Building Block for Supramolecular Systems. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *232*, 217–221.

(165) Berger, R. M.; McMillin, D. R. Localized States in Reduced and Excited-State Ruthenium(II) Terpyridyls. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (23), 4245–4249.

(166) Tait, C. D.; Vess, T. M.; Dearmond, M. K.; Hanck, K. W.; Wertz, D. W. Characterizations of the Redox Orbitals of Mixed-Ligand 2,2'-Bipyridine-2-(2'-Pyridyl)Quinoline Ruthenium (II) Complexes. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1987**, 2467–2471.

(167) Fees, J.; Kaim, W.; Moscberosch, M.; Matheis, W.; Klima, J.; Krejcik, M.; Zalis, S. Electronic Structure of the "Molecular Light Switch" [Ru(Bpy)z(Dppz)P+ (Dppz = Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]Phenazine). Cyclic Voltammetric, UV/Vis, and EPR/ENDOR Study of Multiply Reduced Complexes and Ligands. *Inorg. Chem* **1993**, *32* (9), 166–174.

(168) Elliott, C. M.; Freitag, R. A.; Blaney, D. D. Electrochemistry, Spectroelectrochemistry, and Photochemistry of a Series of New Covalently Linked Tris(2, 2'-Bipyridine)Ruthenium(II)/Diquat Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (16), 4647–4655.

(169) Taylor, J. O.; Pižl, M.; Kloz, M.; Rebarz, M.; McCusker, C. E.; McCusker, J. K.; Záliš, S.; Hartl, F.; Vlček, A. Optical and Infrared Spectroelectrochemical Studies of CN-Substituted Bipyridyl Complexes of Ruthenium(II). *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (6), 3514–3523.

(170) O'Reilly, L.; Pan, Q.; Das, N.; Wenderich, K.; Korterik, J. P.; Vos, J. G.; Pryce, M. T.; Huijser, A. Hydrogen-Generating Ru/Pt Bimetallic Photocatalysts Based on Phenyl-Phenanthroline Peripheral Ligands. *ChemPhysChem* **2018**, *19* (22), 3084–3091.

(171) Wrighton, M.; David, L. The Nature of the Lowest Excited State in Tricarbonylchloro-1,10-Phenanthrolinerhenium(I) and Related Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (4), 998–1003.

(172) Juris, A.; Barigelletti, F.; Balzani, V.; Belser, P.; Zelewsky, A. Von. Luminescence of Ruthenium(II) Tris Chelate Complexes Containing the Ligands 2,2 -Bipyridine and 2,2 -Biisoquinoline. Behavior of the Ru(Bpy)2+ and Ru(Bpy)22+ Emitting Units. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (2), 202–206.

(173) O'Donnell, R. M.; Johansson, P. G.; Abrahamsson, M.; Meyer, G. J. Erratum:

Excited-State Relaxation of Ruthenium Polypyridyl Compounds Relevant to Dye-Sensitized Solar Cells (Inorg. Chem. (2013) 52,12 DOI: 10.1021/Ic302339a 6839-6848)). *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (14), 8282.

(174) Motley, T. C.; Troian-Gautier, L.; Brennaman, M. K.; Meyer, G. J. Excited-State Decay Pathways of Tris(Bidentate) Cyclometalated Ruthenium(II) Compounds. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (21), 13579–13592.

(175) Cerfontaine, S.; Wehlin, S. A. M.; Elias, B.; Troian-Gautier, L. Photostable Polynuclear Ruthenium(II) Photosensitizers Competent for Dehalogenation Photoredox Catalysis at 590 Nm. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (12), 5549–5555.

(176) Ashford, D. L.; Brennaman, M. K.; Brown, R. J.; Keinan, S.; Concepcion, J. J.; Papanikolas, J. M.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. Varying the Electronic Structure of Surface-Bound Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (2), 460–469.

(177) 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**, *202400246* (Figure 1), 1–7.

(178) Cotic, A.; Veys, K.; Escudero, D.; Cadranel, A. Unusually High Energy Barriers for Internal Conversion in a {Ru(Bpy)} Chromophore. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (43), 26428–26437.

(179) Lumpkin, R. S.; Kober, E. M.; Worl, L. A.; Murtaza, Z.; Meyer, T. J. Metal-to-Ligand Charge-Transfer (MLCT) Photochemistry: Experimental Evidence for the Participation of a Higher Lying MLCT State in Polypyridyl Complexes of Ruthenium(II) and Osmium(II). *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (1), 239–243.

(180) Abrahamsson, M.; Becker, H. C.; Hammarström, L.; Bonnefous, C.; Chamchoumis, C.; Thummel, R. P. Six-Membered Ring Chelate Complexes of Ru(II): Structural and Photophysical Effects. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (24), 10354–10364.

(181) Aramburu-Trošelj, B. M.; Ramírez-Wierzbicki, I.; Scarcasale, F.; Oviedo, P. S.; Baraldo, L. M.; Cadranel, A. Wavefunction Symmetry Control of Electron Transfer Pathways within a Charge Transfer Chromophore. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**.

(182) 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).

(183) Miller, J. N.; McCusker, J. K. Outer-Sphere Effects on Ligand-Field Excited-State Dynamics: Solvent Dependence of High-Spin to Low-Spin Conversion in [Fe(Bpy)3]2+. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (20), 5191–5204.

(184) Suresh, S. J.; Naik, V. M. Hydrogen Bond Thermodynamic Properties of Water from Dielectric Constant Data. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (21), 9727–9732.

(185) Zhang, J. B.; Peng, H.; Liu, Y.; Tao, D. J.; Wu, P.; Fan, J. P.; Huang, K. Highly Efficient CO2 Capture by Polyethylenimine Plus 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate Mixed Absorbents. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (10), 9369–9377.

(186) Du, H.; Qian, X. The Effects of Acetate Anion on Cellulose Dissolution and

Reaction in Imidazolium Ionic Liquids. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346* (13), 1985–1990.

(187) Weingärtner, H. The Static Dielectric Constant of Ionic Liquids. *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **2006**, *220* (10–11), 1395–1405.

(188) Ma, X. X.; Wei, J.; Zhang, Q. B.; Tian, F.; Feng, Y. Y.; Guan, W. Prediction of Thermophysical Properties of Acetate-Based Ionic Liquids Using Semiempirical Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (27), 9490–9496.

(189) Pacak, P. Polarizability and Molecular Radius of Dimethyl-Sulfoxide and Dimethylformamide from Refractive Index Data. *J. Solution Chem.* **1987**, *16* (1), 71–77.

(190) Nahhas, A. El; Cannizzo, A.; Mourik, F. Van; Blanco-Rodríguez, A. M.; Záliš, S.; Vlček, A.; Chergui, M. Ultrafast Excited-State Dynamics of [Re(L)(CO)3(Bpy)] n Complexes: Involvement of the Solvent. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (22), 6361–6369.

(191) Blanco-Rodríguez, A. M.; Ronayne, K. L.; Záliš, S.; Sýkora, J.; Hof, M.; Vlček, A. Solvation-Driven Excited-State Dynamics of [Re(4-Et-Pyridine)(CO)3(2,2‘-Bipyridine)]+ in Imidazolium Ionic Liquids. A Time-Resolved Infrared and Phosphorescence Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (16), 3506–3514.

(192) Cooley, L. F.; Bergquist, P.; Kelley, D. F. Determination of Exciton Hopping Rates in Ruthenium(II) Tris(Bipyridine) Complexes by Picosecond Polarized Absorption Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (7), 2612–2617.

(193) Reger, D. L.; Grattan, T. C.; Brown, K. J.; Little, C. A.; Lamba, J. J. S.; Rheingold, A. L.; Sommer, R. D. Syntheses of Tris(Pyrazolyl)Methane Ligands and {[Tris(Pyrazolyl)Methane]Mn(CO)3} SO3CF3 Complexes: Comparison of Ligand Donor Properties. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607* (1–2), 120–128.

(194) Gillaizeau-Gauthier, I.; Odobel, F.; Alebbi, M.; Argazzi, R.; Costa, E.; Bignozzi, C. A.; Qu, P.; Meyer, G. J. Phosphonate-Based Bipyridine Dyes for Stable Photovoltaic Devices. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (23), 6073–6079.

(195) Oki, A. R.; Morgan, R. J. An Efficient Preparation of 4, 4′-Dicarboxy-2, 2′-Bipyridine. *Synth. Commun.* **1995**, *25* (24), 4093–4097.

(196) Llobet, A.; Doppelt, P.; Meyer, T. J. Redox Properties of Aqua Complexes of Ruthenium (II) Containing the Tridentate Ligands 2,2′:6′″,2-Terpyridine and Tris(1-Pyrazolyl)Methane. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (3), 514–520.

(197) Hartshorn, R. M.; Zibaseresht, R. Synthesis and Structural Characterization of Some Polypyridyl and Tris(1H-Pyrazol-1-Yl)Methane Ruthenium(II) Complexes. *Arkivoc* **2005**, *2006* (3), 104–126.

(198) Gress, M. E.; Creutz, C.; Quicksall, C. O. Crystal and Molecular Structures of Pentaammine(Pyrazine)Ruthenium(II) Tetrafluoroborate and Pentaammine (Pyrazine) Ruthenium (III) Trifluoromethanesulfonate Monohydrate. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (5), 1522–1528.

(199) Drew, M. G. B.; bin Othman, A. H.; Nelson, S. M. Seven Coordination in Metal Complexes of Quinquedentate Macrocylic Ligands. *J. C. S. Dalt.* **1976**, No. 1394, 1394–1399.

(200) 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.

(201) Reger, D. L.; Grattan, T. C. Synthesis of Modified Tris(Pyrazolyl)Methane Ligands: Backbone Functionalization. *Synthesis (Stuttg).* **2003**, No. 3, 350–356.

(202) Adcock, P. A.; Keene, F. R.; Smythe, R. S.; Snow, M. R. Oxidation of Isopropylamine and Related Amines Coordinated to Ruthenium. Formation of Monodentate Imine and Alkylideneamido Complexes of Ruthenium. *Inorg. Chem.* **1983**, *23* (15), 2336–2343.

(203) Takeuchi, K. J.; Thompson, M. S.; Pipes, D. W.; Meyer, T. J. Redox and Spectral Properties of Monooxo Polypyridyl Complexes of Ruthenium and Osmium in Aqueous Media. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (13), 1845–1851.

(204) Welch, T. W.; Ciftan, S. A.; White, P. S.; Thorp, H. H. Electron-Rich Oxoruthenium(IV) Cleavage Agents: A Zero-Order Rate Law for DNA Catalysis. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (21), 4812–4821.

(205) Dudd, L.; Hart, M.; Ring, D.; Sondaz, E.; Bonvoisin, J.; Coppel, Y. (Terpyridine)(Acetylacetonate)Ruthenium(II) Complex with a Zwitterionic Form of Phosphoniophenylcyanamide Ligand. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6* (11), 1400–1405.

(206) Cheng, W.; Yu, W.; Cheung, K.; Che, C.-M. Syntheses of Novel Monomeric 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononane Ruthenium Complexes. Reactivities and Structure of Sterically Encumbered Cationic Monoaquaruthenium(II) and Monooxoruthenium(IV) Complexes. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1994**, No. 1, 57.

(207) Loftus, L. M.; Al-Afyouni, K. F.; Turro, C. New RuII Scaffold for Photoinduced Ligand Release with Red Light in the Photodynamic Therapy (PDT) Window. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (45), 11550–11553.

(208) Cadranel, A. Antenas Moleculares de Polipiridinas de Rutenio Puenteadas Por Cianuro. **2012**, 249.

(209) Welby, C. E.; Rice, C. R.; Elliott, P. I. P. Unambiguous Characterization of a Photoreactive Ligand-Loss Intermediate. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (41), 10826–10829.