

**Jueves 22 de marzo 11.00 hs**

Aula Fernández Prini INQUIMAE-DQIAQF

Ciudad Universitaria Pab. II, 3° Piso

**Acoplamiento electrónico en el estado excitado de polipiridinas de rutenio puenteadas por cianuro y su rol en procesos de catálisis y transferencia de energía**

***Tesis doctoral***  
***Paola Oviedo***

**Director/es:** Dres. Luis Baraldo Victorica y José Hodak

**Consejero de estudios:** Dr. Matías Jobbagy

**Jurados Titulares:** Dres. Pedro Aramendía, Florencia Fagalde y Ezequiel Wolcan

**Jurados Suplentes:** Dres. Enrique San Román y Rodrigo Palacios

Resumen:

En las últimas décadas, el interés en la síntesis y caracterización de complejos polinucleares con diversos centros metálicos se ha incrementado notablemente. El interés en estos sistemas proviene de la posibilidad de usar este tipo de compuestos como componentes en dispositivos con diversas funciones, como sensores, fotocatalizadores, celdas fotovoltaicas, etc. En este proyecto sintetizamos y caracterizamos una familia de polipiridinas de Ru(II) puenteadas por cianuro. En compuestos bimetalicos, la excitación en la transición MLCT de uno de los fragmentos conduce a la formación de un estado excitado de configuración electrónica  $(\pi^*_L)^1(d\pi_{Ru})^5-(d\pi_{Ru'})^6$ , que puede ser descripto como un estado de valencia mixta {Ru-Ru'} con un radical anión en una de las esferas de coordinación. Si ambos fragmentos se encuentran lo suficientemente comunicados, el estado MLCT excitado presenta una banda de intervalencia fotoinducida (PIIVCT) en la región visible o NIR cuyos parámetros espectrales pueden utilizarse como medida del grado de acoplamiento entre los centros metálicos, al igual que en el estado fundamental.

El análisis de los resultados de absorción de transiente, muestra que la cascada de desactivación de estos sistemas presenta más de un estado excitado MLCT de valencia mixta debido a que el hueco puede alojarse en orbitales  $t_{2g}$  de distinta simetría. En dichos estados excitados, la densidad electrónica puede encontrarse localizada o deslocalizada entre ambos iones rutenio, por lo que presentan características espectrales marcadamente diferentes y variaciones drásticas en sus propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, el estudio del sistema  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{CN})\text{Ru}(\text{py})_4(\text{NC})\text{Cr}(\text{CN})_5]$ , revela que el estado  $^3\text{MLCT}$  deslocalizado es el responsable de la transferencia de energía hacia el fragmento aceptor (Cr) mientras que el estado localizado no muestra evidencia de participar en dicho proceso. Este fenómeno puede ser aprovechado en el diseño de catalizadores o dispositivos fotovoltaicos de modo de aumentar la eficiencia en el proceso de transferencia de electrones hacia la superficie semiconductor o el sustrato de la reacción de catálisis y al mismo tiempo, impedir la reacción de transferencia de electrones reversa.

**Palabras clave** *polipiridinas de rutenio- puente cianuro- cables moleculares- valencia mixta- acoplamiento electrónico- estado excitado- transferencia de energía- catálisis- energía renovable.*