

**Viernes 8 de Agosto 10 hs.**

Aula Fernández Prini INQUIMAE-DQIAQF

Ciudad Universitaria Pab. II, 3º Piso

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

***Tesis doctoral***

IVANA ELIZABETH RAMIREZ WIERZBICKI

**Director:** Dr. Alejandro Cadranel

**Consejero de Estudios:** Dr. Ricardo Martín Negri

**Jurados:** Dr. Gastón Corthey - Inv. Adj., UNSAM, Inst. de Nanosistemas, CONICET, Dra. Sandra Signorella - Prof. Tit., UNR - Inv. Princ., Inst. de Química, CONICET y Dr. Pablo Alborés - Prof. Asoc., DQIAQF, FCEN, UBA - Inv. Indep., INQUIMAE, CONICET

Resumen

Los sistemas de valencia mixta fotoinducida (PI-MV) son sistemas donoraceptor que se crean mediante la absorción de luz, y se diferencian de sus análogos de estado fundamental (GS-MV) por la presencia de la contraparte redox (CTC) resultante de la transferencia electrónica fotoinducida. Cumplen un papel fundamental en esquemas de conversión de energía solar y, de hecho, en la fotosíntesis natural el par especial oxidado es un sistema PI-MV. Este trabajo consta de dos partes, en función de la estructura de los complejos estudiados. En la primera parte se analizaron sistemas PI-MV estructuralmente simétricos, con fragmentos donoraceptor equivalentes y en los que CTC es el puente. Se estudió el análogo excitado del ion de Creutz y Taube, sistema MV prototípico, que permite establecer una referencia para el estudio de procesos de transferencia electrónica de estado excitado. Su estudio permitió proponer la deslocalización electrónica como estrategia para la extensión de los tiempos de vida. La aplicabilidad general de esta estrategia se demostró en el estudio de análogos tetrapiridínicos. Se estudiaron también sistemas simétricos en los que el puente sufre un cambio conformacional, y sistemas en los que el puente reducido es, en sí mismo, un sistema PI-MV. Para la segunda parte, se seleccionaron sistemas estructuralmente asimétricos, con fragmentos donoraceptor diferentes y con CTC unida únicamente a uno de los iones. Se mostró que la influencia asimétrica de CTC puede derivar en la inversión de los roles donoraceptor en el estado excitado respecto a los del estado fundamental. La modulación de la distribución de la densidad de carga es crucial pues determina la subsecuente reactividad. Para lograrlo, se propusieron tres estrategias, basadas en el empleo de (i) distintos centros metálicos, (ii) interacciones de primera esfera, (iii) interacciones de segunda esfera. Finalmente, se confeccionó un mapeo de las distintas regiones para la transferencia electrónica fotoinducida en sistemas asimétricos en función de los potenciales de reducción de los fragmentos donoraceptor involucrados.