

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades



Estudio electroquímico, espectroscópico y espectroelectroquímico  
de siete compuestos basados en esqueleto Rutenio-polipiridínico.

Trabajo de graduación en modalidad de tesis, presentado por

Martha Alejandra Herмосilla Palacios

para optar al grado académico de Licenciada en Química

Guatemala

2015



Estudio electroquímico, espectroscópico y espectroelectroquímico  
de siete compuestos basados en esqueleto Rutenio-polipiridínico.

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades



Estudio electroquímico, espectroscópico y espectroelectroquímico  
de siete compuestos basados en esqueleto Rutenio-polipiridínico.

Trabajo de graduación en modalidad de tesis, presentado por

Martha Alejandra Hermosilla Palacios

para optar al grado académico de Licenciada en Química

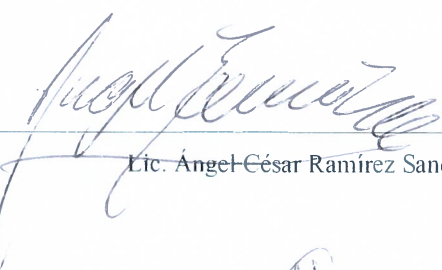
Guatemala

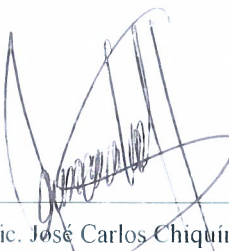
2015

Vo. Bo.:

(f)   
Lic. Ángel César Ramírez Sandoval

Tribunal examinador:

(f)   
Lic. Ángel César Ramírez Sandoval

(f)   
Lic. José Carlos Chiquín Suárez

(f)   
Lic. Jonathan van der Henst

Fecha de aprobación: Guatemala, 29 de mayo de 2015 ✓

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida, la sabiduría y la oportunidad de estudiar; solo a Él sea la gloria.

A mis padres por su apoyo incondicional, su amor a distancia y su esfuerzo por salir adelante. Porque son un ejemplo a seguir en su esfuerzo diario por mi y nuestra familia.

A Ángel Ramírez, por su amor a la química y efusividad disfrazada de calma. Por las continuas demostraciones y ayuda en toda mi carrera.

A Valeria Kleiman por adoptarme en su grupo de investigación y permitirme realizar mi investigación en la Universidad de Florida.

A Yousoon Lee por ayudarme con los detalles de la electroquímica, su disponibilidad y amabilidad.

A Adam Veige por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar los experimentos.

A Sudarsan VenkatRamani por su amistad, sus dudas, sus elogios y su ayuda durante mis experimentos.

A Alejandro Cadranel por ayudarme a resolver dudas y darme apoyo.

A Paola Oviedo por ser mi compañera en el laboratorio y ayudarme con dudas de los compuestos.

A German Pieslinger por ayudarme con los estudios computacionales de los compuestos estudiados.

A Luis Baraldo por permitirme realizar la investigación con los compuestos sintetizados por sus estudiante en la Universidad de Buenos Aires.

A Michelle Molina por ser mi amiga en los días grises y soleados. No elegiría a otra compañera de cuarto más que a ti.

A Patricia Palomo por ser mi segunda madre, ayudándome en toda mi carrera en aspectos académicos y no académicos. Porque la inteligencia es de familia.

# ÍNDICE

	Página
LISTA DE CUADROS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	xiii
RESUMEN .....	xv
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. OBJETIVOS.....	3
A. OBJETIVO GENERAL.....	3
B. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
III. JUSTIFICACIÓN.....	4
IV. MARCO TEÓRICO.....	5
A. ESPECTROSCOPÍA.....	5
B. FOTOQUÍMICA DE SEMICONDUCTORES.....	21
C. ELECTROQUÍMICA.....	26
D. ESTUDIOS DE COMPLEJOS DE RUTENIO Y POLIPIRIDINAS.....	40
V. METODOLOGÍA.....	48
A. ENFOQUE DE INVESTIGACIÓN.....	48
B. TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	48
C. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN.....	48
D. CONTEXTO DE LA INVESTIGACIÓN, TIEMPO Y LUGAR.....	48
E. POBLACIÓN, MUESTRA Y TIPO DE MUESTREO.....	48
F. CRITERIOS DE INCLUSIÓN Y EXCLUSIÓN DE SUJETOS AL ESTUDIO.....	48
G. CLASIFICACIÓN DE VARIABLES.....	49
H. HIPÓTESIS.....	50
I. DESCRIPCIÓN DE LA PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	50
J. PROCEDIMIENTO.....	51
VI. RESULTADOS.....	55
A. ELECTROQUÍMICA DE LA CELDA UTILIZADA.....	55
B. ELECTROQUÍMICA Y ESPECTROELECTROQUÍMICA DEL COMPUESTO 1 Y 2.....	56
C. ELECTROQUÍMICA Y ESPECTROELECTROQUÍMICA DEL COMPUESTO 3, 4 Y 5.....	62
D. ELECTROQUÍMICA Y ESPECTROELECTROQUÍMICA DEL COMPUESTO 6 Y 7.....	72
VII. DISCUSIÓN.....	80

A. TRABAJO CON LA CELDA.....	80
B. ELECTROQUÍMICA Y ESPECTROELECTROQUÍMICA DEL COMPUESTO 1 Y 2.....	81
C. ELECTROQUÍMICA Y ESPECTROELECTROQUÍMICA DEL COMPUESTO 3, 4 Y 5.....	84
D. ELECTROQUÍMICA Y ESPECTROELECTROQUÍMICA DEL COMPUESTO 6 Y 7.....	89
VIII. CONCLUSIONES.....	94
IX. RECOMENDACIONES.....	95
X. BIBLIOGRAFÍA.....	96

## LISTA DE CUADROS

	Página
1. Clasificación de las variables.....	49
2. Formato de recolección de datos de las propiedades electroquímicas de los compuestos .....	50
3. Formato de espectroelectroquímica de los compuestos. Bandas de absorción de los compuestos .....	50
4. Identificación de los compuestos presentados en este estudio .....	55
5. Propiedades electroquímicas del compuesto 1 y 2 .....	57
6. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 1 .....	57
7. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 2 .....	59
8. Propiedades electroquímicas del compuesto 3, 4 y 5 .....	62
9. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 3 .....	64
10. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 4 .....	67
11. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 5 .....	69
12. Propiedades electroquímicas del compuesto 6 y 7 .....	72
13. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 6 .....	74
14. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 7 .....	76

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Curvas de energía potencial de una molécula en su estado basal ( $S_0$ ) y de su primer estado excitado ( $S_1$ ).....	6
2. Diagrama de Jablonsky para representar la excitación de una molécula a sus diferentes estados .....	7
3. Espectro electromagnético y sus divisiones con escala de longitud de onda, frecuencia y número de onda.....	9
4. Espectro de absorción del antraceno diluido en benceno, y las transiciones vibracionales permitidas.....	11
5. Espectro de absorción esperado de una molécula orgánica no rígida con interacciones con el solvente.....	11
6. Orden general de las transiciones posibles entre los orbitales moleculares para moléculas orgánicas debido a la excitación por luz.....	12
7. Esquema energético de las dos rutas para obtención de P.....	14
8. Esquema de una reacción fotoquímica.....	14
9. Superficies de energía potencial del estado fundamental y su primer estado excitado cerca de la intersección cónica. Función de dos coordenadas. El plano vertical representa la interpretación errónea de tomar únicamente una coordenada.....	15
10. Representación con el modelo de orbita molecular de un transferencia electrónica reductiva (El fotocatalizador es un agente oxidante, aceptor de electrón).....	17
11. Representación con el modelo de orbita molecular de un transferencia electrónica oxidativa (El fotocatalizador es un agente reductor, donador de electrón).....	17
12. Representación de la energía potencial para una reacción de transferencia de electrones. La intersección de las dos parábolas se da en el estado de transición ( $\ddagger$ ).....	18
13. Predicción de Marcus de la dependencia del alcance de una reacción de transferencia de electrones respecto de la fuerza termodinámica de empuje.....	19
14. Diagrama de Jablonsky para representar la interacción entre el fotocatalizador y el sustrato y las transiciones electrónicas implicadas.....	20
15. Celda electroquímica con metal Zn, Ag cubierto con AgCl inmersos en una solución de $ZnCl_2$ .....	28
16. Arreglo convencional de un sistema electroquímico para medidas con control de potencial.....	30
17. (a) Curva E vs t para un experimento en voltametría cíclica (b) Curva i vs E esperado de un sistema reversible .....	32
18. Esquema de un experimento de espectroelectroquímica .....	33

19. Diseños de celdas utilizadas en espectroelectroquímica: (a) Celda para estudio de luminiscencia (b) Celda de capa delgada con microgota .....	34
20. Diseño de celda espectroelectroquímica para compuestos sensibles a la humedad y aire.....	35
21. Diseños de celda electroquímica de capa delgada: (a) Celda de capa delgada 1. Electrodo de trabajo (Malla Au) 2. Electrodo auxiliar (malla Pt) 3. Pseudoelectrodo de referencia (Cable Ag). (b) Celda para microescala.....	35
22. Espectros de reducción y oxidación de $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ en acetonitrilo utilizando espectroelectroquímica.....	37
23. Espectros de una solución de $\text{Fe}_2(\mu\text{-pdt})(\text{CO})_6$ en 10 equivalentes de $\text{P}(\text{OPr})_3$ seguida de reducción y cambio del potencióstato a circuito abierto.....	38
24. Estructura de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .....	40
25. Monómeros de rutenio con ligandos (L): L=tpy (izquierda) y L=tpm (derecha) donde X=CN o SCN.....	41
26. Dímeros de rutenio con $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y ligandos (L): L=tpy (izquierda) y L=tpm (derecha) con $\text{M}=\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{III}}$ .....	41
27. Dímeros de rutenio con $[(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})]$ y ligandos (L): L=tpy (izquierda) y L=tpm (derecha).....	42
28. Dímero de rutenio con $[(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{Cl})]$ y L=tpy (izquierda). Trímero de rutenio con $[(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4][(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{Cl})]^+$ y L=tpy (derecha).....	42
29. Espectro de absorción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en agua.....	43
30. Proceso de oxidación del centro metálico Ru(II)/Ru(III) en el compuesto $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpm})\text{CN}]^+$ en acetonitrilo.....	44
31. Proceso de reducción del ligando bpy/bpy <sup>-</sup> en el compuesto $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpm})\text{CN}]^+$ en acetonitrilo.....	45
32. Dímero con ambos centros metálicos de rutenio, $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{3+}$ , donde el ligando L es ACN .....	46
33. Dímero con ambos centros metálicos de rutenio, $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})]^{2+}$ .....	46
34. Dímero con ambos centros metálicos de rutenio, $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{MeOpy})_4(\text{CN})]^{2+}$ donde R= CH <sub>3</sub> O.....	47
35. Dímero con ambos centros metálicos de rutenio, $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{MeOpy})_4(\text{CN})]^{2+}$ donde R=CH <sub>3</sub> O.....	47
36. Trímero con los tres centros metálicos de rutenio, $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})]^{4+}$ .....	47
37. Ejemplo de Voltametría cíclicas de compuestos electroactivos tomado de.....	50

38. Ejemplo de espectroelectroquímica del proceso de oxidación del compuesto electroactivo.....	51
39. Ejemplo de espectroelectroquímica del proceso de reducción del compuesto electroactivo.....	51
40. Diagrama del experimento espectroelectroquímico .....	52
41. Elementos de la celda espectroelectroquímica utilizada .....	53
42. Celda espectroelectroquímica armada .....	54
43. Voltametrías cíclicas de solvente (a) y del compuesto de referencia, Ferroceno (Fc), (b) sin corrección de potenciales.....	55
44. Voltametrías cíclicas de los compuestos 1 (a) y compuesto 2 (b) con los potenciales corregidos .....	56
45. Oxidación de Ru(II) a Ru(III) del compuesto 1 .....	58
46. Reducción de bpy a bpy <sup>-</sup> del compuesto 1 .....	58
47. Primera oxidación: Ru <sub>prox</sub> (II) a Ru <sub>prox</sub> (III) del compuesto 2 .....	60
48. Segunda oxidación: Ru <sub>pp</sub> (II) a Ru <sub>pp</sub> (III) del compuesto 2 .....	60
49. Primera reducción: tpy a tpy <sup>-</sup> del compuesto 2 .....	61
50. Segunda reducción: bpy a bpy <sup>-</sup> del compuesto 2 .....	61
51. Voltametrías cíclicas del compuesto 3 (a), compuesto 4 (b) y compuesto 5 (c) con los potenciales corregidos .....	62
52. Primera oxidación: Ru <sub>prox</sub> (II) a Ru <sub>prox</sub> (III) del compuesto 3 .....	64
53. Segunda oxidación: Ru <sub>pp</sub> (II) a Ru <sub>pp</sub> (III) del compuesto 3 .....	65
54. Primera reducción: bpy a bpy <sup>-</sup> del compuesto 3 .....	65
55. Segunda reducción: MeOpy a MeOpy <sup>-</sup> del compuesto 3 .....	66
56. Primera oxidación: Ru <sub>prox</sub> (II) a Ru <sub>prox</sub> (III) del compuesto 4 .....	67
57. Segunda oxidación: Ru <sub>pp</sub> (II) a Ru <sub>pp</sub> (III) del compuesto 4 .....	67
58. Primera reducción: bpy a bpy <sup>-</sup> del compuesto 4 .....	68
59. Segunda reducción: py a py <sup>-</sup> del compuesto 4 .....	68
60. Primera oxidación: Ru <sub>prox</sub> (II) a Ru <sub>prox</sub> (III) del compuesto 5 .....	69
61. Segunda oxidación: Ru <sub>pp</sub> (II) a Ru <sub>pp</sub> (III) del compuesto 5 .....	70
62. Primera reducción: tpy a tpy <sup>-</sup> del compuesto 5 .....	70
63. Segunda reducción: bpy a bpy <sup>-</sup> del compuesto 5 .....	71
64. Tercera reducción: bpy a bpy <sup>-</sup> del compuesto 5 .....	71
65. Voltametrías cíclicas del compuesto 6 (a) y compuesto 7 (b) .....	72
66. Primera oxidación: Ru(II) <sub>prox</sub> a Ru(III) <sub>prox</sub> del compuesto 6 .....	74
67. Segunda oxidación: Ru(II) <sub>pp</sub> a Ru(III) <sub>pp</sub> del compuesto 6 .....	75
68. Primera y segunda reducción pp a pp <sup>-</sup> del compuesto 6 .....	75

69. Primera oxidación: Ru (II) <sub>prox</sub> a Ru(III) <sub>prox</sub> del compuesto 7 .....	77
70. Segunda oxidación: Ru(II) a Ru <sub>pp</sub> (III) del compuesto 7 .....	77
71. Tercera oxidación: Ru(II) a Ru(III) del compuesto 7 .....	78
72. Primera reducción: bpy a bpy <sup>-</sup> del compuesto 7 .....	78
73. Segunda reducción: py a py <sup>-</sup> del compuesto 7 .....	79

## ABREVIATURAS UTILIZADAS

Abs	absorbancia
ACN	acetonitrilo
BC	banda de conducción
bpy	bipiridina
BV	banda de valencia
DSSC	Dye sensitized solar cell
E	potencial
EA	Electrodo auxiliar
ENH	electrodo normal de hidrógeno
$E_p$	potencial de pico catódico
$E_{p/2}$	potencial de onda media
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
eV	electron-Voltios
HOMO	orbital molecular ocupado de mayor energía (highest occupied molecular orbital)
i	corriente electrónica
IR	infrarrojo
LC	centrado en el ligando (ligand centered)
LMCT	transferencia de carga de ligando a metal (ligand-to-metal charge transfer)
LUMO	orbital molecular desocupado de menor energía (lowest unoccupied molecular orbital)
mA	miliamperios
MC	centrado en el metal (metal centered)
MeOpy	piridina sustituida con OCH <sub>3</sub> en posición 4
MLCT	transferencia de carga de metal a ligando (metal-to-ligand charge transfer)
nm	nanómetros
nr	no radiativa
OTE	Electrodo ópticamente transparente (optically transparent electrode)

OTTLE	Celda de capa delgada ópticamente transparente (optically transparent thin layer electrochemical cell)
Ox	oxidado
phen	Fenilo
pp	polipiridina
py	piridina
r	radiactivo
Red	reducido
redox	reducción-oxidación
REN21	Renewable Energy Policy Network for the 21st Century
TBAPF <sub>6</sub>	tetrabutilamonio hexafluorofosfato
tpm	tris(1-pirazolil)metano
tpy	terpiridina
UV-Vis	ultravioleta-visible
V	Voltios

## RESUMEN

En esta tesis se trabajó con un nuevo diseño de celda para mediciones electroquímicas y espectroelectroquímicas. Este diseño se utilizó para estudiar polipiridinas de rutenio puenteadas por cianuro. Este tipo de compuestos pueden ser utilizados para la construcción de dispositivos que utilicen la luz como fuente de energía.

Se realizó un estudio del comportamiento de transferencia de carga y energía, comenzando por dos compuestos estudiados previamente, un monómero  $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{CN}]^+$  y un dímero  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}]^{2+}$ . Fue posible replicar los resultados de este estudio realizado por Cadranel, 2013. Cinco nuevos compuestos, sintetizados por la Universidad de Buenos Aires, se estudiaron con el mismo diseño de celda, cuatro dímeros con esqueleto base  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{X})_4(\text{CN})]^{2+}$  o  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{3+}$ , y un trímero  $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})]^{4+}$ . El diseño experimental mostró ser adecuado para este tipo de compuestos; el estudio espectroelectroquímico permitió la identificación y asignación de las diferentes transiciones. Este análisis permite individualizar las contribuciones de cada fragmento utilizado a las características globales de cada molécula y proveer información para el diseño novedoso de complejos de coordinación.

Palabras Clave: polipiridinas de rutenio - celdas electroquímica - transferencia de energía - transferencia de carga - valencia mixta – complejos de coordinación –espectroelectroquímica

# I. Introducción

Desde tiempos antiguos la humanidad ha buscado incesantemente fuentes de energía de las cuales obtener beneficio. En la prehistoria estaba el fuego con el cual se abrigan del frío y cocían alimentos, después en la era medieval se utilizaron molinos de viento para moler granos, hasta la era moderna donde obtenemos energía de la fisión nuclear. Así se fueron cambiando las diferentes fuentes de energía debido a la eficacia y eficiencia de las mismas. Sin embargo, a partir de la revolución industrial hubo una mayor demanda de los recursos energéticos y fue allí donde surgió la pregunta acerca de futuras fuentes de energía. De acuerdo con la REN21 (Renewable Energy Policy Network for the 21st Century), realizada en 2012, 80.6% de la energía producida en el mundo provenía de combustibles fósiles, 16.7% de fuentes renovables y 2.7% de fuentes nucleares. Una de las fuentes energéticas renovables más prometedoras y estudiadas es la energía solar.

Dentro de las fuentes basadas en energía solar se pueden mencionar las tecnologías fotovoltaicas que son las responsables de coleccionar y convertir la energía solar. Un tipo especial de celda empleada es la celda sensibilizada con colorantes (DSSC por sus siglas en inglés), habiéndose ensamblado las primeras celdas en 1988 en la Universidad de Berkeley. La mayor motivación del científico que las fabricó fue la crisis de petróleo que estaba ocurriendo en los años 70. La escasez le hizo recapacitar acerca de la dependencia de la humanidad hacia el petróleo y lo poco que quedaba por extraer y utilizar. Con base en estadísticas del momento, solamente se podrían cubrir algunas décadas, por lo que el científico decidió iniciar una investigación que ayudara con el problema energético del momento. El ejemplo que tomó fue la fotosíntesis, ya que ha funcionado bien por al menos 3 billones de años (Olshansky y Vargo, 2009). Uno de los descubrimientos más importantes de su investigación fue que la inyección de electrones era mucho más rápida que la recombinación al trabajar con materiales sensibilizados con colorantes.

La ciencia encargada de comprender los fenómenos de las fuentes basadas en energía solar es la espectroscopia. Se puede clasificar el tipo de espectroscopia con base en el tipo de energía radiante, la naturaleza de la interacción y el tipo de materia que interactúa con la radiación electromagnética. Entre éstos se encuentra la fotoquímica, la cual se encarga de la producción de estados excitados mediante la absorción de fotones de radiación visible y ultravioleta como también las reacciones químicas y cambios físicos involucrados en la interacción materia-radiación.

Muchas investigaciones se han enfocado en producir materiales capaces de captar y almacenar energía solar, siendo la mayoría complejos de coordinación de metales de transición. Las propiedades fotoquímicas de monómeros, dímeros y trímeros han sido estudiadas, debido a que promueven la transferencia de energía eficientemente. Esta característica fue aprovechada para el posterior diseño de compuestos llamados antena que son utilizados para sensibilizar superficies de semiconductores. La química de los compuestos de

coordinación es variada y es posible modificarla con mayor facilidad en comparación con otras clases de moléculas orgánicas. También en compuestos trímeros es posible eliminar pérdida de la energía mediante procesos óxido-reducción (redox). Los trímeros estudiados poseían cianuros libres por lo que se podría extender el sistema y obtener mayor número de centros de absorción. Sin embargo esto ha sido limitado por dificultades sintéticas, siendo los sistemas de mayor tamaño reportados, los del tipo  $[(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Re}(\text{CN})[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]_n\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]^{(n+1)+}$  (Wu y McCreery, 1989; Zhang, Hou y Lang, 2011; Marcaccio, *et al.*, 2002).

A pesar del largo camino de investigación, todavía falta mejorar la eficiencia de los materiales para que cumplan con los requerimientos de la ingeniería, al igual que con la absorbancia óptima en el espectro visible. Es por esta razón que el área de los compuestos fotoquímicos todavía tiene mucho campo para ser explotado. Tomando en cuenta siempre la viabilidad, estabilidad y costos de los mismos para su futura aplicación (Jiang, Chen y Yang, 2012).

Las técnicas espectroelectroquímicas proveen estudios in-situ de especies generadas y de especies con tiempos de vida cortos. Esto permite la construcción, prueba y refinamiento de mecanismos de reacción como también estructuras de intermediarios (Best, Borg y Vincent, 2008). Los métodos espectroelectroquímicos son especialmente útiles para revelar secuencias de transferencia de cargas. La electroquímica permite control selectivo de estados de oxidación de especies de interés, mientras que la caracterización de las mismas se puede realizar simultáneamente con espectroscopia. Así esta técnica ha permitido una expansión significativa en las investigaciones químicas como caracterización de estados de oxidación que no se pueden acceder mediante una ruta sintética, especies confinadas en superficies, mecanismos electroquímicos y reactividad de intermediarios. El amplio rango de aplicaciones ha resultado en muchos diseños de celdas, con lo que uno de los retos más grandes para el desarrollo de métodos electroquímicos, es el diseño de celdas electroquímicas que sean compatibles con las técnicas espectroscópicas (Tian, *et al.*, 2007; Pomerantz, 2008; Nikitas, *et al.*, 2004; Atifi y Ryan . 2014).

## II. Objetivos

### A. Objetivo general

Proponer un diseño para una celda electroquímica y espectroelectroquímica para el estudio de los procesos de transferencia electrónica, inducida por radiación electromagnética, en siete complejos con esqueleto de rutenio y polipiridinas.

### B. Objetivos específicos

1. Estudiar las propiedades de transferencia de carga en los cinco complejos de rutenio y polipiridinas sintetizados por alumnos de doctorado en la Universidad de Buenos Aires.

2. Comparar resultados con previas investigaciones de dos compuestos estudiados anteriormente por Alejandro Cadranel en el año 2013.

### III. Justificación

El modelo actual de consumo energético está basado en el agotamiento de los recursos sin posible reabastecimiento que supla la demanda. Se cree que para el año 2030 el mundo necesitará cerca de 14 terawatts para sostener su desarrollo, año en el cual el combustible fósil ya no será una opción viable ni sostenible (Olshansky y Vargo, 2009). Por esta razón se necesitan fuentes energéticas renovables capaces de suplir y cubrir la demanda, siendo la energía solar una de las más prometedoras y estudiadas. Dentro de las fuentes basadas en energía solar se pueden mencionar las tecnologías fotovoltaicas que son las responsables de coleccionar y convertir la energía del sol. Sin embargo, el mayor problema es el almacenamiento de la misma, debido a que la radiación solar no es constante ni continúa.

Muchas investigaciones se han enfocado en producir materiales capaces de captar la energía solar, concentrándose la mayoría en complejos de coordinación de metales de transición, ya que sus propiedades fotoquímicas estudiadas promueven la transferencia de energía eficientemente. Esta característica es aprovechada para el diseño de compuestos utilizados para sensibilizar superficies de semiconductores. Para poder medir las características antes mencionadas, se necesita tener un diseño adecuado de una celda electroquímica y espectro-electroquímica en donde se puedan estudiar y medir los procesos de transferencia electrónica en los complejos de coordinación de metales de transición, como el caso de los de rutenio-polipiridina.

Como se mencionó anteriormente, se hace relevante el diseño más apropiado para la evaluación de las características electroquímicas, espectroscópicas y espectro-electroquímicas de algunos complejos de coordinación de rutenio-polipiridínicos, con lo cual se contribuirá al conocimiento de dichas características y así poder ayudar a encontrar un material idóneo para su uso en la captación de energía del sol. Muchas organizaciones, como la Universidad de Florida y Universidad de Buenos Aires, realizan este tipo de investigaciones para contribuir con la búsqueda de futuros materiales para celdas fotovoltaicas.

Por todo lo anterior se deben tener disponibles modelos y técnicas simples, al mismo tiempo que se desarrollan compuestos con futuras aplicaciones energéticas, para estudiar los fragmentos y el compuesto como un todo. Si se cuentan con diferentes compuestos para fabricación de celdas solares, pero no se conocen sus propiedades de antemano, no se podrá predecir si las aplicaciones serán un éxito o un fracaso. Esto resultará en una pérdida de recursos y tiempo para organizaciones en busca de nuevas fuentes energéticas como lo es la energía solar.

## IV. MARCO TEÓRICO

### A. Espectroscopía

Es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Así la materia que está compuesta de núcleos y electrones puede interactuar con los campos eléctricos y magnéticos que componen la radiación electromagnética. Estas interacciones son esencialmente oscilaciones, en donde la materia no interactúa con cualquier tipo de radiación que llega a ella, sino simplemente con la que posea la cantidad correcta de energía. Este principio básico deriva de la mecánica cuántica. Donde a niveles microscópicos, como al tratar con átomos y electrones, las leyes de la mecánica clásica dejan de ser válidas. Así los niveles de energía son discretos, por lo que solamente los fotones con la energía correcta promoverán la molécula de un estado discreto a otro (Crouch and Skoog, 2007).

1. Desde la perspectiva de la mecánica cuántica. Toda molécula consiste de un núcleo y de los electrones enlazantes o libres, y para las tres partículas las reglas de la mecánica cuántica deben ser aplicadas. Gracias a los descubrimientos de muchos científicos estamos acostumbrados a pensar de los electrones como una nube deslocalizada alrededor del núcleo, pero se nos hace muy extraño pensar en un núcleo deslocalizado. Pero con base en la dualidad onda-partícula de la materia sabemos que esto sí ocurre, mas es difícil de imaginarlo. Para entender mejor la idea de nubes de probabilidades que normalmente vemos como estructuras bien definidas con longitudes de enlace, ángulos, etc., es recomendable analizarlo con base en la aproximación de Born-Oppenheimer que se desarrollará a continuación. Esta nueva perspectiva es muy importante para la comprensión de las moléculas desde la perspectiva cuántica ya que es la responsable de las propiedades y mecanismo de todas las reacciones químicas, entre ellas las fotoquímicas (Ruiz, *et al.*, 2013).

Toda la información referente a una molécula la podemos encontrar en su función de onda  $\Theta(r, R)$ , independiente del tiempo, donde  $r$  es el radio de los distintos electrones respecto del núcleo molecular y  $R$  el radio de los distintos núcleo atómicos respecto al núcleo molecular. Así la función de onda se convierte en una eigenfunción del operador Hamiltoniano:

$$(T_n + T_e + U_{ee} + U_{en} + U_{nn})\Theta(r, R) = E \Theta(r, R). \quad (1)$$

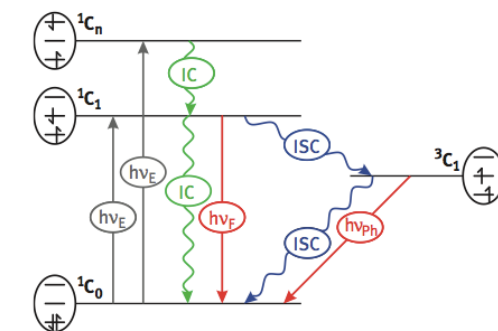
En la ecuación (1),  $T$  se refiere a la energía cinética y  $U$  a la energía potencial; los subíndices  $e$  y  $n$  representan electrones y núcleos respectivamente. Los operadores de la energía cinética involucran segundas derivadas respecto de la coordenadas de los electrones y de los núcleos. Incluso en el caso más simple de una molécula con dos núcleos y un solo electrón no se puede resolver analíticamente. Generalmente para resolver las ecuaciones diferenciales se hace uso de la separación de variables; en nuestro caso separamos la función general de la molécula entre la función de onda de los electrones y la



En un mínimo, el gradiente desaparece y el camino más probable de pasar de un mínimo a otro es a través de los puntos de silla presentes, conocidos en la química como estados de transición, porque requieren la menor energía posible. Así toda reacción química se puede expresar como un camino que pasa por tres puntos principales: mínimo, estado de transición y mínimo. Específicamente en las reacciones fotoquímicas, debido a los cambios en las propiedades de los enlaces, los mínimos de los estados excitados suelen corresponder a los estados de transición de los estados basales. Por lo que es más probable que el cambio de una curva a otra ocurra donde ambas curvas están más cerca. Entonces la reacción completa se puede describir como un camino unidimensional. Donde el compuesto A pasa a su primer estado excitado  $A^*$ , y en la curva de la energía potencial se dirige a su mínimo, que como vimos anteriormente es equivalente a un estado de transición de la curva correspondiente al estado basal. Del estado de transición pasamos consecuentemente a un mínimo de la curva del estado basal obteniendo el producto de la reacción. Para moléculas poliatómicas, las superficies de energía potencial del estado basal y sus estados excitados se pueden cruzar. A diferencia de los mínimos y estados de transición que no se intersectan en ningún punto, pero sí forman un subespacio de configuración espacial de dimensiones  $3N-8$ , donde  $N$  es el número de átomos. Para las superficies de energía potencial, sólo dos coordenadas de las  $3N-8$  no se degeneran, formando una forma de dos conos que se tocan en sus picos, de ahí que se le denomine intersección cónica (Ruiz, *et al.*, 2013).

2. **Perspectiva experimental.** Las propiedades electrónicas de los estados excitados son los aspectos más relevantes a la hora de estudiar un compuesto de interés y sus posibles aplicaciones. Todo buen candidato debe ser capaz de absorber energía de algún tipo de radiación electromagnética y utilizar esta energía para que se dé un proceso deseado. Por lo tanto, una vez determinada su capacidad de absorción de luz, se debe verificar su eficiencia de absorción y el periodo de tiempo que puede mantener la energía antes de proveerla para que dicho proceso tome lugar. Así la etapa de excitación y de modificación por la energía de excitación deben modificar levemente al compuesto para que sea fácilmente recuperable en una última etapa. De lo anteriormente establecido se deduce que el compuesto debe ser fotoestable (Ruiz, *et al.*, 2013).

Figura 2. Diagrama de Jablonsky para representar la excitación de una molécula a sus diferentes estados



(Ruiz, *et al.*, 2013)

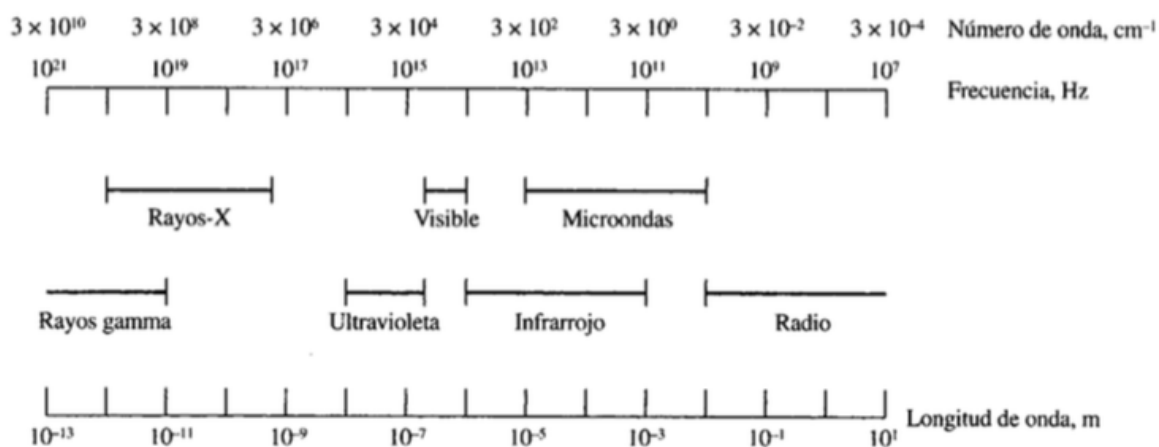
En la Figura 2 se esquematiza el diagrama energético de los diferentes estados electrónicos posibles en una molécula que absorbe energía proveniente de la luz. Cada estado representa un valor único y discreto de energía, consecuencia de la cuantización de la energía, que no depende de las coordenadas de los núcleos. En el diagrama de Jablonsky se presentan los estados con diferente multiplicidad de spin y diferentes estados excitados. Normalmente la multiplicidad del spin, singlete o triplete, se especifica como  $S_n$  o  $T_n$  respectivamente, siendo  $n=1,2,3$ . Pero en este diagrama la notación es diferente,  $^M X_n$ , donde  $M$  es la multiplicidad del spin,  $n$  es el estado de la molécula y  $X$  es el nombre de la molécula o abreviación. Por lo que en el diagrama podemos observar a la molécula en su estado basal singlete, en su primer estado excitado singlete, el  $n$ -ésimo estado excitado singlete y el estado más bajo triplete (Ruiz, *et al.*, 2013).

El diagrama de Jablonsky también muestra que para cada transición se da una emisión o absorción de energía, aunque algunas transiciones no pueden implicar ninguna de las dos. Fenómeno que se puede explicar por algunos términos en el Hamiltoniano que son despreciables en ciertos cambios de estado. Pero tanto la emisión como la absorción, teóricamente, pueden ocurrir únicamente entre estados con la misma multiplicidad de spin. Solamente se da transiciones entre estado singlete y triplete en órdenes mayores. Una vez en el estado excitado, el relajamiento de la molécula se puede dar por dos tipos de procesos. Pueden ser procesos intramoleculares o intermoleculares (Ruiz, *et al.*, 2013).

a. Espectro electromagnético. El espectro electromagnético se puede separa en diferentes regiones dependiendo de la frecuencia o longitud de onda de cada tipo de radiación electromagnética. La radiación electromagnética se puede explicar clásicamente como un onda sinusoidal que tiene características como velocidad, amplitud, longitud de onda y frecuencia. La onda sinusoidal está compuesto por una parte eléctrica y otra magnética, perpendiculares entre ellas. Pero para poder entender la emisión y absorción de la radiación se debe estudiar desde una perspectiva corpuscular; la radiación se comporta como paquetes de energía denominados fotones. La energía de dichos fotones es proporcional a su frecuencia (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

El espectro electromagnético es tan amplio que se necesita de una escala logarítmica. Las divisiones del espectro se basa en las técnicas que se utilizan para generar y detectar cada tipo de radiación. Las diferentes divisiones conforme la energía aumenta son: radio, microondas, infrarrojo, visible, ultravioleta, rayos X y rayos gamma. Se puede observar el espectro en la Figura con sus respectivas frecuencias y longitud de onda (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

Figura 3. Espectro electromagnético y sus divisiones con escala de longitud de onda, frecuencia y número de onda de onda



(Skoog, Holler y Nieman, 2001)

b. La absorción de la luz. Toda molécula capaz de absorber luz contiene grupos esenciales denominados grupos antena que también se les llama cromóforos. Estos grupos son los responsables de la absorción de la luz. Cuando la radiación electromagnética incide en una molécula y encuentra un cromóforo, sólo se promoverá un electrón del cromóforo si la energía de la radiación electromagnética corresponde a la del nivel excitado del electrón. El desplazamiento del electrón entre orbitales genera un dipolo eléctrico de transición. La presencia de un dipolo eléctrico genera un momento dipolo que dura muy poco, pero la intensidad de la absorción será proporcional al cuadrado del momento dipolo de transición. Este fenómeno junto con la fotoestabilidad permite entender el comportamiento de un compuesto fotoquímico. En estados superiores la relajación es muy rápida, es decir la fotoestabilidad disminuye, entonces generalmente la energía disponible para la reacción será la de la primera transición electrónica (Wardle, 2009).

Normalmente en química se habla del coeficiente molar de extinción,  $\epsilon$  para clasificar la fuerza de absorción de un compuesto, mientras que en física se usa generalmente el término de sección transversal de absorción,  $\sigma$ . Otro valor normalmente utilizado es la densidad óptica,  $E$ . Donde  $E = \epsilon c l$ ,  $c$  es la concentración molar y  $l$  es el largo del camino que recorre la luz. Un valor grande del coeficiente de extinción resulta en una absorción fuerte; para un valor de 1 o 2 de la densidad óptica, se tiene 90 y 99% de absorción de luz, respectivamente. Se puede calcular la penetración promedio de la luz con base en la ecuación:

$$\langle l \rangle = \frac{\int_0^{\infty} l I(l) dl}{\int_0^{\infty} I(l) dl} = (\epsilon c \ln 10)^{-1}. \quad (5)$$

Donde, si la concentración del compuesto es de 1mM y el coeficiente de extinción es  $10^4 \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , entonces la penetración efectiva de la luz será de  $400 \mu\text{m}$ . Por lo que sólo una capa de este grosor tomará parte en la absorción y su consecuente participación en la reacción (Ruiz, *et al.*, 2013).

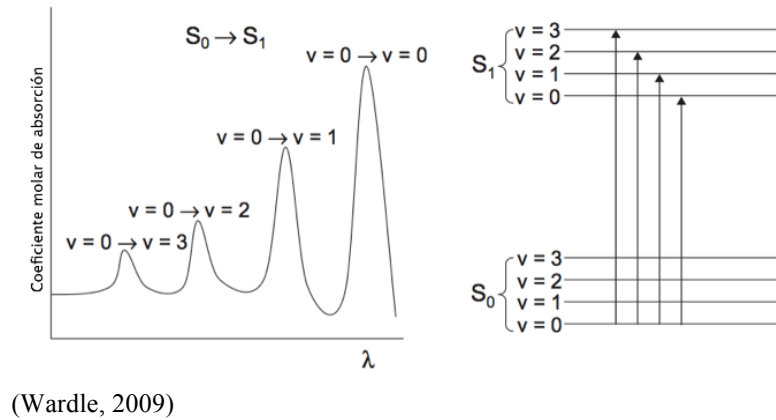
1) Ley de Beer-Lambert. Todo proceso se inicia, como vimos anteriormente, por la absorción de un fotón de luz ultravioleta o visible; que conlleva a un estado excitado. Para que se dé una interacción efectiva de la materia con la luz se debe tener una correspondencia entre las energías. Es decir, que la energía del fotón tenga el nivel de energía del par electrónico que ha de absorber. Así la mayor absorción posible se da cuando la función de onda inicial y final son semejantes. A pesar que el mecanismo de absorción es básico en todas las moléculas, la cantidad de absorción sí varía. Ésta dependerá del coeficiente molar de absorción o absortividad molar ( $\epsilon [\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ) que es la probabilidad de absorber. Una vez se ha absorbido la luz, la intensidad de la luz incidente es mayor que la intensidad de la luz emergente. Así se establece una relación exponencial de la absorción relativa con la concentración y la longitud del camino que recorre la luz en la sustancia, y así se obtiene una fórmula para la absorbancia (Wardle, 2009):

$$A = \log(I_i / I_e) = \epsilon cl. \quad (6)$$

La ley de Beer-Lambert casi siempre se puede aplicar, mas variará en ciertos casos. Por ejemplo, cuando la concentración de la sustancia absorbente es muy baja, o si la luz radiante es muy energética y de mucha intensidad como lo son los láseres. Esto se debe a que una gran proporción de la muestra está en su estado excitado. La absortividad molar depende de cada sustancia y de la longitud de onda de la luz radiante. Si se realiza un barrido de la absortividad molar frente a la longitud de onda se obtiene un espectro de absorción. De este espectro, la información que se obtiene es la longitud de onda a la cual se produce la máxima absorción. Por lo tanto se sabe con qué tipo de luz radiante se dará la óptima fotoexcitación del compuesto (Wardle, 2009).

2) Absorción de luz por moléculas orgánicas. Cuando una molécula absorbe luz no todas las transiciones están permitidas, ya sean vibracionales, rotacional o electrónicas. Esto se puede apreciar mejor en la Figura 3, con el espectro del antraceno en benceno, donde se pueden observar picos denominados estructuras de vibración. Cada pico representa una transición del nivel  $v=0$  en el estado basal a los niveles  $v=0, 1, 2, 3$ , etc. del estado excitado. Del espectro del antraceno también se puede observar que no todas las transiciones tienen la misma probabilidad de ocurrir, es decir, las intensidad varían para cada transición. En este ejemplo, la transición con mayor intensidad es la  $S_0(v=0)$  a  $S_1(v=0)$  (Wardle, 2009).

Figura 4. Espectro de absorción del antraceno diluido en benceno, y las transiciones vibracionales permitidas



Espectro como el visto en la Figura 3, únicamente se obtienen con moléculas orgánicas rígidas en solventes no polares, pero otras moléculas hidrocarbonadas en solución presentará un espectro muy ancho sin los picos esperados. Esto se debe a las interacciones entre la molécula y el solvente, además de muchos niveles vibracionales posibles. Por lo que normalmente se obtendrá un espectro como el de la Figura 4, donde de igual manera se aprecia un máximo que corresponde a la transición 0 a 4. Ya hemos visto que un pico o banda de absorción corresponde a una transición electrónica de una órbita molecular a otra. Pero el orden en que se pueden dar estas transiciones generalmente es restringido. La Figura 5 muestra 6 tipos de transiciones,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  y  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ , de las cuales la tercera es la más fuerte. Las transiciones de interés en el área de la fotoquímica es la tercera y sexta transición (Wardle, 2009).

Figura 5. Espectro de absorción esperado de una molécula orgánica no rígida con interacciones con el solvente.

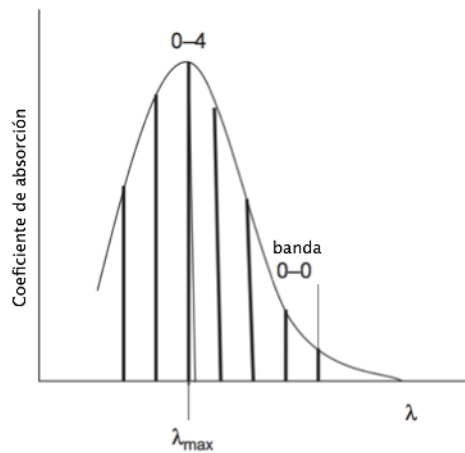
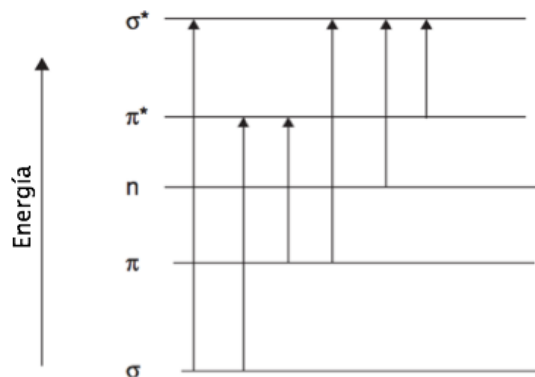


Figura 6. Orden general de las transiciones posibles entre los orbitales moleculares para moléculas orgánicas debido a la excitación por luz



(Wardle, 2009)

3) Absorción de luz por complejos inorgánicos. Los complejos de elementos del bloque d absorben luz debido a transiciones electrónicas en los orbitales de las especies metálicas o por transferencia de carga entre el complejo. Un átomo del bloque d tiene los cinco orbitales degenerados, pero no sucede lo mismo con los complejos formados por estos elementos. Dependiendo de la simetría se tendrán dos o más sets de orbitales con la misma energía. Los compuestos inorgánicos también cumplen con ciertas reglas de selección que gobiernan la intensidad de las transiciones:

a) Regla de spin. No debe existir un cambio neto en la multiplicidad del spin,  $\Delta S=0$ . Bandas débiles pueden ocurrir de transiciones prohibidas cuando el acoplamiento spin-órbita es posible. Las transiciones prohibidas de spin son más intensas en complejos con átomos pesados ya que dan lugar a mayor acoplamiento spin-órbita.

b) Regla de momento angular. El cambio neto en el momento angular debe ser  $\Delta \ell = \pm 1$ . Así las transiciones que involucran un cambio en el  $\ell$  de 1 son permitidas. Por lo tanto las transiciones d-d no son permitidas.

c) Regla de Laporte. Está basada en la simetría del complejo. Para complejos con un centro de simetría, está prohibida una transición entre niveles con la misma simetría respecto del centro de inversión. Esta regla no se aplica rigurosamente cuando los ligando alrededor del metal evitan una simetría perfecta o cuando las moléculas vibran eliminando el centro de simetría. Así acoplamiento de modos vibracionales y electrónicos dan lugar a transiciones d-d, pero débiles. Los complejos con simetría tetraédrica no tienen un centro de inversión por lo que mayor combinación entre niveles es posibles, a su vez con más intensidad (Wardle, 2009).

Otra forma en la que un complejo metálico puede absorber luz es mediante transferencia de carga, donde se transfieren electrones de los orbitales d del metal hacia los ligando o viceversa. Debido a que el electrón se mueve grandes distancias, el momento dipolar será grande, por lo que la intensidad de la banda de absorción también será grande. Las transferencias de carga entre ligandos y metales se denominan como LMCT y MLCT por sus siglas en inglés (ligand-to-metal charge transfer y metal-to-ligand charge transfer

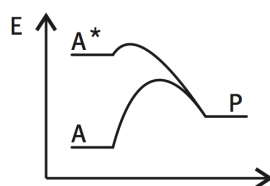
respectivamente). Las transiciones LMCT ocurren en todos los complejos, incluyendo a los que poseen capas d vacías o completamente llenas. Las transiciones MLCT se dan donde los ligandos tienen orbitales vacíos y bajos en energía, por ejemplo en el complejo trisbipiridinil rutenio (III),  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , donde la fotoexcitación promueve un electrón d al orbital anti-enlace del ligando bipiridínico y se delocaliza en la red aromática de ligandos (Wardle, 2009).

3. **Fotoquímica.** Mucha de la información hoy en día, acerca de las moléculas y sus estructuras, son gracias al uso de técnicas de la espectroscopia. Ya que la espectroscopia involucra todo el espectro electromagnético, las aplicaciones son vastas. Así se puede clasificar el tipo de espectroscopia con base en el tipo de energía radiante, la naturaleza de la interacción y el tipo de materia que interactúa con la radiación electromagnética. Entre estos se encuentra la fotoquímica, la cual se encarga de la producción de estados excitados mediante la absorción de fotones de radiación visible y ultravioleta como también las reacciones químicas y cambios físicos involucrados en la interacción materia-radiación (Wardle, 2009).

Así una reacción inducida por la luz se le conoce como reacción fotoquímica. Toda reacción fotoquímica debe ser iniciada por la absorción de energía en forma de fotón, que a su vez conlleva a un estado de excitación electrónica de un átomo, ion o compuesto. Este proceso de excitación se puede dar en uno o varios pasos de la reacción total. En el escenario más simple, si se tiene un compuesto reactante A y éste absorbe el fotón se da la excitación electrónica al estado  $A^*$ . El estado excitado  $A^*$  puede tener propiedades químicas muy distintas comparado con el estado basal o fundamental A. Por lo que generalmente se considera como una especie química distinta. En la mayoría de casos, la especie excitada  $A^*$  sufrirá rearrreglos unimoleculares o degradaciones, por ejemplo un azocompuesto puede perder el grupo nitro, o en el caso de dobles enlaces se puede pasar de un cis a un tras o viceversa (isomerización). Este es el caso si solamente se posee un reactivo, A; pero si se hace reaccionar el estado excitado  $A^*$  con otra molécula B, se puede llevar a cabo también una reacción bimolecular. Ejemplo de reacciones bimoleculares es la extracción de hidrógenos por parte de cetonas (eliminación). Donde a B generalmente se le llama sustrato (Ruiz, *et al.*, 2013).

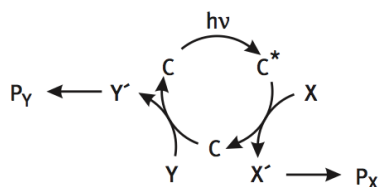
Ya sea que contemos sólo con A o también con un sustrato B, todas las reacciones fotoquímicas presentan una ventaja que se representa en el diagrama de energía de la Figura 6. Con ayuda de la excitación electrónica, se pasa del estado basal, A, a un estado excitado mucho más energético,  $A^*$ . Si la reacción transcurriera directamente de A a P (producto) se necesitaría una cantidad de energía  $E_1$  para sobrepasar la barrera energética de la reacción, es decir estamos ante una reacción endotérmica. Pero si primero excitamos A y luego hacemos que  $A^*$  se transforme a P podemos observar que este proceso posee una barrera energética  $E_2$ . Donde esquemáticamente podemos apreciar que  $E_1$  es mayor que  $E_2$ . Por lo que si seguimos el camino fotoquímico se liberaría energía una vez convertido  $A^*$  en P, es decir, se trata de una reacción exotérmica. A pesar de la gran ventaja de este tipo de reacciones, su limitante yace en la selectividad de compuestos que pueden absorber energía de la luz (Ruiz, *et al.*, 2013).

Figura 7. Esquema energético de las dos rutas para obtención de P

(Ruiz, *et al.*, 2013)

El paso fundamental en toda reacción fotoquímica es cuando el compuesto absorbe luz y se forma el producto. Así la Figura 7 representa un esquema de una reacción fotoquímica generalizada. En este esquema el compuesto C es el compuesto que contiene el cromóforo responsable de la absorción de luz y promover la excitación electrónica de la molécula,  $C^*$ . Al reaccionar  $C^*$  con otro compuesto X se obtienen dos productos finales, uno siendo una especie modificada,  $C'$ , y otra especie  $X'$ . Si esta primera reacción es una transferencia de energía, entonces  $C'$  será igual a la molécula inicial en su estado basal y  $X'$  será un estado excitado de X. Este proceso se le conoce como sensitización. Pero si la reacción que se da es una transferencia de electrones o protones, entonces  $C'$  es distinto de C y se requiere de otro paso para obtener el compuesto C regenerado. Esta segunda etapa involucra un compuesto Y que regenera a C; normalmente  $X'$  y  $Y'$  son reactivos intermediarios para llegar a productos más estables,  $P_X$  y  $P_Y$  respectivamente. Generalmente las transferencias son de un solo electrón, por lo que si C es eléctricamente neutro, entonces  $C'$  será un radical. Este radical será catiónico  $C'^+$ , o aniónico  $C'^-$  (Ruiz, *et al.*, 2013).

Figura 8. Esquema de una reacción fotoquímica

(Ruiz, *et al.*, 2013)

Generalmente se confunde en la fotoquímica el papel que juega la luz, se considera como el catalítico en lugar de un reactivo más. Así toda reacción fotoquímica se puede definir como el cambio en la cinética de la reacción o su iniciación bajo el efecto de luz ultravioleta, visible o infrarroja (Figueiredo, Pereira y Faria, 2008).

En el caso de las reacciones fotoquímicas, que son de nuestro interés, al darse por una intersección cónica se necesita de dos coordenadas para describirlas. Que resultan ser las dos coordenadas no degeneradas, por lo que dan lugar a la formación de dos o más posibles productos. Así una vez excitada la molécula,  $A^*$ , el sistema procede a la intersección cónica y la degeneración se evita por una combinación



2) La fosforescencia es la emisión desde un estado triplete al estado basal singlete. A pesar que es despreciable y prohibido en moléculas orgánicas, se vuelve significativo para compuestos de coordinación que contienen metales pesados que están involucrados en transferencia de cargas entre el metal y un ligando orgánico. Este tipo también compite con la transición sin radiación, y es casi imperceptible si no se hace en un ambiente enfriado con nitrógeno líquido (Wardle, 2009).

b. Procesos intramoleculares sin radiación

1) Las transiciones sin radiación que normalmente compiten con la fluorescencia o fosforescencia se pueden dar por una redistribución del estado vibracional interno, un enfriamiento que le sigue a la redistribución o por conversión interna de la energía que también se expresa como vibraciones (Wardle, 2009).

2) La conversión interna se da entre estados vibracionales con la misma energía y multiplicidad (Wardle, 2009).

3) El entrecruzamiento entre el sistema es un tipo de transición generalmente prohibida entre estados con la misma energía pero distinta multiplicidad (Wardle, 2009).

c. Procesos intermoleculares

1) La relajación vibracional toma lugar cuando hay una proporción considerable de moléculas en estados vibracionales más energéticos que otros. Dando lugar a colisiones con ellas mismas y moléculas del solvente obteniendo moléculas en estados vibracionales menos energéticas pero del nivel electrónico de misma energía (Wardle, 2009).

2) La transferencia de energía toma lugar por la autoabsorción, es decir, moléculas excitadas donan su energía molecular para llegar a su estado basal. Por lo que el cambio neto de moléculas excitadas es cero (Wardle, 2009).

3) La transferencia electrónica es un proceso fotofísico que comprende una molécula excitada electrónicamente (donador) y una molécula en su estado basal (aceptor) que da lugar a la formación de un par iónico y consecuentemente a otras serie de reacciones diversas. Este tipo de transferencia es la más importante al enfocarse en la fotocatalisis de semiconductores (Wardle, 2009).

4) Transferencia electrónica inducida por la luz. Debido a la absorción de luz por una molécula, ésta modifica sus propiedades redox. La absorción promueve el electrón en la órbita más externa a una órbita con mayor energía, convirtiendo a la molécula en una buena donadora de electrones, es decir, un buen agente reductor. Pero al excitar un electrón a una capa más energética también deja vacante una órbita, por lo que la molécula será un buen aceptor de electrones, es decir, un buen agente oxidante. Ambos casos aumenta la capacidad redox comparada con la del estado basal. Así la transferencia electrónica será la primera etapa dentro de los procesos fotoquímicos que ya involucran al compuesto fotoquímico, F, y al sustrato, S. Si  $F^*$  actúa como un agente reductor, donará su electrón para formar el par iónico  $F^{++}$  y  $S^{\cdot-}$ , pero si actúa como un agente oxidante, aceptará un electrón dando lugar al par iónico  $F^{\cdot-}$  y  $S^{++}$ . La transferencia electrónica se da siempre entre la especie excitada del compuesto fotoquímico y la especie en estado basal

del sustrato, en la Figura 9 y Figura 10 se puede apreciar que para que la transferencia tome lugar debe existir un traslape de orbitales (Wardle, 2009).

Figura 10. Representación con el modelo de orbitales moleculares de un transferencia electrónica reductiva  
(El fotocatalizador es un agente oxidante, aceptor de electrón)

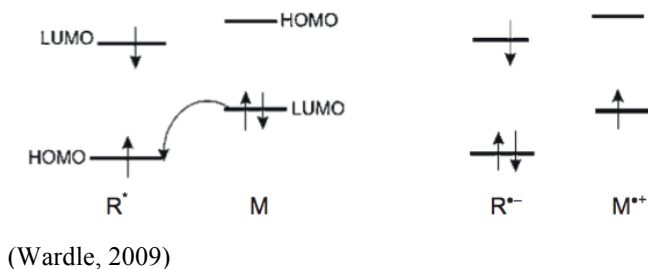
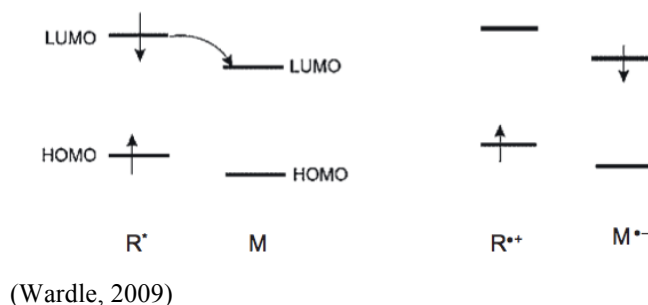
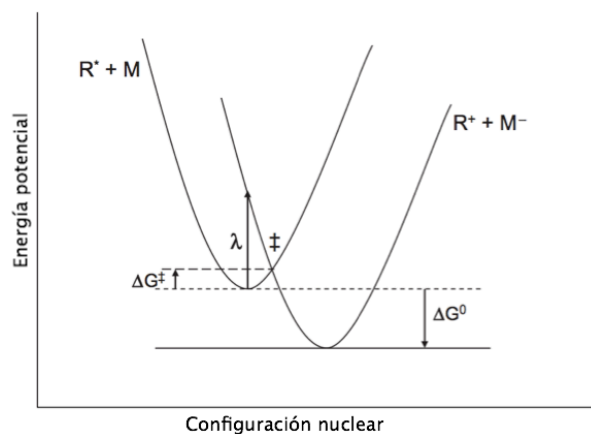


Figura 11. Representación con el modelo de orbitales moleculares de un transferencia electrónica oxidativa  
(El fotocatalizador es un agente reductor, donador de electrón)



d. Teoría de Marcus de la transferencia electrónica. La suposición principal de esta teoría es que se necesita de interacciones débiles entre el fotocatalizador y el sustrato para que ocurra la transferencia electrónica. Además que estudia las reacciones fotoquímicas en términos del alcance de la misma, de la energía potencial de superficie como vimos anteriormente y la reorganización del sistema durante la transferencia. Para un solvente polar, los dipolos se ordenan entorno a las especies que tomen parte de la transferencia. Además que la reorganización del sistema se debe dar para alcanzar la estabilidad de las nuevas especies como los pares iónicos. Si recordamos la forma de las superficies de energía potencial, como parábolas que pueden cruzarse (Figura 11), muestran cuantitativamente la relación entre el alcance de la reacción, la energía de reorganización ( $\lambda$ ), la energía libre de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) y la energía libre necesaria para que se dé el proceso ( $\Delta G^\circ$ ) (Wardle, 2009).

Figura 12. Representación de la energía potencial para una reacción de transferencia de electrones. La intersección de las dos parábolas se da en el estado de transición ( $\ddagger$ ).



(Wardle, 2009)

De la geometría de las parábolas se obtiene que:

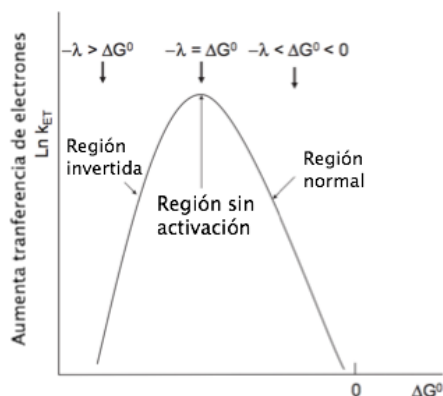
$$\Delta G^\ddagger = (\Delta G^\circ \pm \lambda^2)/4\lambda \quad (7)$$

Y la constante de alcance, con base en la teoría de colisión, viene dada por:

$$k = A e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = A e^{-(\Delta G^\circ \pm \lambda^2)/4\lambda RT} \quad (8)$$

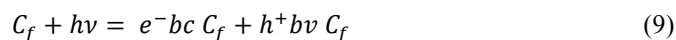
La ecuación (8) permite obtener una relación entre la termodinámica con la cinética de la reacción. Un análisis adicional muestra que de tres posibles regiones, la reacción solo puede encontrarse en una de ellas (Figura 12). En la región normal la energía libre para el proceso es pequeña, pero al incrementarse también lo hace el alcance de la reacción. En la región sin activación se obtiene un cambio casi despreciable en el alcance de la reacción cuando se aumenta la energía libre del proceso. Mientras que en la región invertida cuando aumenta la energía libre del proceso, el alcance de la reacción disminuye. Así podemos determinar el alcance de nuestro fotocatalizador con un sustrato en específico si conocemos sus características principales (Wardle, 2009).

Figura 13. Predicción de Marcus de la dependencia del alcance de una reacción de transferencia de electrones respecto de la fuerza termodinámica de empuje



(Wardle, 2009)

Cuando el material fotoquímico absorbe luz se produce un par hueco-electrón como se observa en la ecuación (9):



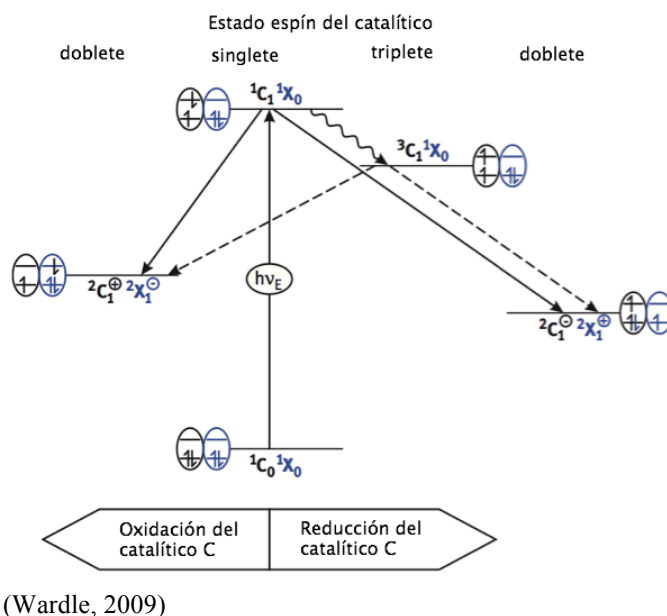
donde  $C_f$  se refiere al material fotoquímico,  $bc$  a la banda de conducción y  $bv$  a la banda de valencia. Por lo que todo material fotoquímico categorizado como semiconductor podrá actuar como donador o aceptor de electrones. El par generado puede recombinarse y liberarse la energía en forma de calor sin producirse una reacción química, o puede estar implicados en reacciones redox en donde ya sea que la banda de valencia se oxide o la banda de conducción se reduzca (Figueiredo, Pereira y Faria, 2008).

La eficiencia de un proceso fotoquímico se puede establecer con base al número de pasos realizados por cada fotón absorbido, conocido como campo cuántico del proceso; o también se puede establecer con base al número de especies diferentes producidas por cada sitio fotoactivo, conocido como número de recambio. Experimentalmente ambos criterios son difíciles de establecer ya sea por la presencia de difracción de la luz o por la dificultad de cuantificar los sitios activos de un material fotoquímico (Figueiredo, Pereira y Faria, 2008).

Ya que hemos estudiado el comportamiento de un compuesto fotoquímico en ausencia de otro compuesto debemos analizar el sistema fotoquímico-sustrato. Sin importar si la energía de excitación proviene del primer estado excitado singlete o triplete, el tiempo de vida de este estado debe ser lo suficientemente largo como para permitir que el fotocatalizador entre en contacto con el sustrato. Tanto el rendimiento como el tiempo del estado excitado se puede obtener mediante medidas de fluorescencia para el estado singlete; y mediante medidas de absorción para el estado triplete. Para describir apropiadamente la interacción del compuesto fotocatalizador con el sustrato en la primera reacción es útil un diagrama de

Jablonsky. Generalmente en este paso se da la transferencia de un electrón, ya sea del compuesto fotoquímico al sustrato o viceversa. Así el diagrama de la Figura 13 nos muestra los estados posibles del sistema,  ${}^1C_0{}^1X_0$  siendo el estado basal;  ${}^1C_1{}^1X_0$  y  ${}^3C_1{}^1X_0$  siendo los estados excitados, además de los estados donde ya se dio la transferencia de carga:  ${}^2C_1{}^+{}^2X_1{}^-$  y  ${}^2C_1{}^-{}^2X_1{}^+$ . Los radicales producidos pueden provenir del estado singlete excitado o el estado triplete más bajo. Dependiendo de las propiedades redox de cada compuesto y estado excitado, sólo un radical se obtendrá con significativo rendimiento (Wardle, 2009).

Figura 14. Diagrama de Jablonsky para representar la interacción entre el fotocatalizador y el sustrato y las transiciones electrónicas implicadas.



En experimentos con moléculas en estado gaseoso, se determinó que el balance de energía para el electrón durante la transferencia es:

$$\Delta E = I_p(D) - E_A(A) - E^* - \frac{e_0}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (10)$$

Donde  $I_p(D)$  es el potencial de ionización del donador,  $E_A(A)$  es la afinidad hacia los electrones del aceptor,  $E^*$  es la energía del estado excitado del catalizador y el último término se refiere a la energía potencial del par iónico al estar a una distancia R uno del otro, se expresa en eV. Si el balance de energía tiene un valor negativo, entonces la reacción es energéticamente posible. Mientras que si se resuelve cuando el balance es cero, se obtiene la distancia R máxima a la cual se puede dar la transferencia. Otra ecuación determinada para reacciones en disolución por Rehm y Weller es:

$$\Delta G = E_{ox}(D) - E_{red}(A) - E^* + C \quad (11)$$

Donde  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs, y como en todo análisis fisicoquímico, si este toma un valor negativo entonces la reacción es posible. En comparación con la ecuación (10), se reemplazó la afinidad del aceptor y el potencial de ionización de donador por los potenciales de oxidación y reducción que se pueden obtener experimentalmente por procedimientos electroquímicos. En el caso de la reacción en disolución, la energía de Coulomb es dependiente del solvente; con solventes apolares se suelen obtener valores negativos. Así el potencial de oxidación se asocia con la energía del orbital molecular más alto con el electrón de transferencia, es decir la energía del HOMO o con la energía del LUMO del donador pero de la molécula excitada. De igual manera, el potencial de reducción se asocia con la energía del LUMO del aceptor en el estado basal o con el HOMO del aceptor en estado excitado. La ecuación (11) es útil pues proporciona la información si la transferencia fotoinducida se da. Si tenemos el caso que el potencial de oxidación es positivo y el potencial de reducción es negativo, entonces se requiere que la energía de excitación sea suficientemente grande como para que el cambio en la energía libre de Gibbs sea negativo. Normalmente la energía de Coulomb es una pequeña corrección, por lo que no forma una parte muy importante en el análisis (Wardle, 2009).

## B. Fotoquímica de semiconductores

Con base en investigaciones se ha determinado que todo material fotoquímico con futuras aplicaciones debe tener las siguientes propiedades: fotoactividad, ser inerte química y biológicamente, estabilidad frente a la fotocorrosión, absorción de luz visible o ultravioleta en la región cercana, no debe ser tóxico y su costo debe ser bajo. Actualmente el tipo de material que más llama la atención son los semiconductores (Ibadon y Fitzpatrick, 2011; Matsumura, *et al.*, 1980).

1. **Semiconductores.** Se define como un material que no es tan buen conductor como un material metálico pero tampoco se comporta como un material dieléctrico. Así cuando a un semiconductor se le da energía suficiente, éste logra pasar de su banda de valencia a su banda de conducción. Los semiconductores tienen su orbital externo incompleto, donde los electrones en este orbital se denominan electrones de valencia. Al darle energía, los electrones se liberan de los enlaces covalentes de los que son parte. Estos electrones libres se mueven por toda la matriz del material, obteniendo así el conocido par hueco-electrón. Por la liberación de los electrones debido a la energía añadida, es que se obtiene un material conductor. Los semiconductores que a su vez son compuesto fotoquímicos son de gran interés debido a sus características como la absorción de luz, la estructura electrónica, el transporte de cargas y la duración de los estados excitados. Así un semiconductor que tome parte en una reacción fotoquímica pasará de su estado no conductor a conductor por la absorción de luz proveniente de un fotón. Un paso clave en toda reacción fotoquímica es la vida media de la especie generadas, es decir, excitadas. En muchos casos el tiempo es muy corto por lo que no es posible una reacción, sino simplemente una emisión de calor como liberación de la energía absorbida. Pero el tiempo de vida se puede alargar por la presencia de una corriente eléctrica como la que hay en los semiconductores una vez en su banda de conducción. Por lo que en lugar de ocurrir

la recombinación, está la posibilidad de que las especies fotogeneradas tomen parte en un proceso deseado (Kondarides, 2014; Gerischer, *et al.*, 1968).

a. Propiedades ópticas y electrónicas. Todo material conductor, semiconductor o dieléctrico se puede estudiar con base en la teoría de banda. Dado que en un material hay un gran número de átomos, los niveles de energía se pueden estudiar como bandas muy cercanas entre sí. Esta teoría es un modelo análogo al modelo molecular; por lo que los electrones irán llenando las bandas de la energía más baja a la más alta. Así la banda ocupada con mayor energía es análoga al orbital molecular ocupado con mayor energía (HOMO), y le denominaremos banda de valencia (BV), mientras que la banda desocupada con menor energía será análoga al orbital molecular desocupado con menor energía (LUMO) y le llamaremos banda de conducción (BC). Entre ambas bandas existe una diferencia de energía denominada energía de banda, el llenado de bandas y la cantidad de energía de banda determinarán si un material es conductor, semiconductor o dieléctrico (Kondarides, 2014; Matsumura, *et al.*, 1980).

Todo semiconductor puede ser clasificado como intrínseco o extrínseco. Un semiconductor intrínseco es lo suficientemente puro para que su capacidad conductora no se vea afectada por otras especies. A temperaturas cercanas al cero absoluto se comportan como un dieléctrico, donde la banda de conducción no es accesible y la banda de valencia está llena. Pero a temperaturas finitas algunos electrones pueden pasar de una banda a otra, dejando así un espacio vacío en la banda de valencia. Este espacio se le denomina hueco ( $h^+$ ) y se puede considerar como transportador de carga positiva que va en la dirección contraria del electrón. Los semiconductores intrínsecos tendrán la misma concentración de electrones que huecos. En cambio los semiconductores extrínsecos se obtienen por adición de impurezas en las redes del material intrínseco, proceso que se le denomina dopaje. Estas impurezas cambiarán las concentraciones de electrones y huecos independientemente y a su vez modifican el comportamiento eléctrico del material. Este tipo de material se puede clasificar como tipo N si la impureza es un donador de electrones, generalmente un átomo pentavalente. O se clasifica como tipo P si la impureza es un aceptor de electrones o donador de huecos, generalmente un átomo trivalente (Kondarides, 2014; Matsumura, *et al.*, 1980).

2. Aplicaciones y avances en los materiales semiconductores y fotoquímicos. En los últimos años han tomado un papel importante en la búsqueda de tecnología como solución. Ya sea buscando una nueva fuente de energía, ya sea de luz solar o por iluminación interior, la cual es abundante en todo el planeta. Campos en que se han desarrollado e investigado: fotólisis del agua para obtención de hidrógeno molecular, fotodescomposición o fotooxidación de sustancias peligrosas, fotosíntesis artificial, superhidrofilicidad fotoinducida, conversiones fotoelectroquímica, entre otros. Los sectores con mayor futuro son la construcción, energía, salud, purificación del ambiente y automotriz (Jiang, Chen y Yang, 2012; Herrmann, 2005; Kirchhoff, *et al.*, 1985).

3. **Conversión de energía solar con celdas fotovoltaicas.** Las celdas fotovoltaicas producen energía eléctrica de la luz solar y la transmiten a un reservorio externo. Las celdas convencionales están hechas de silicón, el cual posee cuatro electrones de valencia. Por esta razón formará cuatro enlaces con otros átomos de silicón dando como resultado una red. Cuando el silicón se une a otros átomos de silicón, ninguno de los electrones están libres; por esta razón el silicón puro es un mal conductor. Por lo que se dopan las celdas con pequeñas cantidades de fósforo, para añadir electrones, o boro, para añadir huecos. En la actualidad la mayoría de las celdas solares consisten en superficies dopadas con silicón con impurezas controladas para aumentar la conductividad. Dado que la corriente eléctrica dentro de un semiconductor consisten en el movimiento de electrones o huecos promovidos por la luz, es necesario prevenir la recombinación. Para hacer esto se necesita un campo eléctrico generado dentro del semiconductor. Esto se logra dopando el silicón con elementos de tipo N y P (N-P) (Wardle, 2009; Lacombe y Keller, 2012).

Como se mencionó anteriormente, hay dos maneras de definir la corriente, ya sea en términos de movimiento de electrones o movimiento de huecos. Para mejor ilustrar este concepto, suponer una red de átomos unidos covalentemente donde se remueve un electrón de uno de los átomos. Así este átomo posee una carga positiva (un hueco). Un electrón de un átomo cercano a éste puede llenar este hueco pero solamente si se deja un hueco en el nuevo átomo. Por lo que el átomo que inicialmente tenía el hueco es ahora neutro pero el átomo cercano ganó el hueco y por lo tanto positivo. Conceptualmente, se puede pensar como si el hueco saltó de un átomo a otro, cargando una carga positiva con él (Gerischer, *et. al.*, 1968; Tributsch y Calvin, 1972).

Por lo que cuando un fotón con suficiente energía para excitar uno de los electrones en el conductor golpea la celda, uno de los electrones de valencia en el semiconductor será excitado. Este proceso deja un hueco en el nivel de energía basal. Este hueco tenderá a moverse hacia el material tipo P, mientras que el electrón “suelto” puede viajar entre los átomos, debido a la relativa baja densidad electrónica en ese nivel energético, hacia el material tipo N. En las celdas convencionales, el semiconductor tiene dos papeles principales, actuar como fuente de electrones y proveer un campo eléctrico para separación de cargas. Así cierto porcentaje de separación de cargas se pierde cuando el electrón excitado se recombina con el hueco antes de ser separados por el campo eléctrico. Este fenómeno disminuye considerablemente la eficiencia de una celda solar (Tributsch y Calvin, 1971; Tributsch y Calvin, 1972).

a. **Celdas voltaicas sensibilizadas con colorantes (DSSC por sus siglas en inglés).** Este tipo de celdas solares difiere de las celdas convencionales en que el semiconductor no es la fuente de electrones. El semiconductor actúa solamente como medio para transporte de electrones. Por esta razón la capa de valencia del semiconductor siempre está llena en una DSSC por lo que el fenómeno descrito previamente de recombinación no disminuye la eficiencia de la celda (Grätzel y O'Regan, 1991).

1) Historia y origen. El inventor de la DSSC fue Michael Grätzel con colaboración de Brian O'Regan. La primera celda sensibilizada con colorante fue ensamblada en 1988 en la Universidad de Berkeley. Posteriormente su trabajo fue desarrollado por varios científicos en École Polytechnique Fédérale de Lausanne hasta que se publicó la primera DSSC de alta eficiencia en 1991. Por esta invención, Michael Grätzel fue galardonado con el premio Millennium Technology 2010 (Olshansky y Vargo, 2009).

La mayor motivación del científico fue la crisis de petróleo que estaba tomando lugar en los años 70 debido a problemas en el este medio. La escasez le hizo recapacitar acerca de la dependencia de la humanidad hacia el petróleo y lo poco que quedaba por extraer y utilizar. Con base en estadísticas del momento, solamente se podrían cubrir algunas décadas. Por lo que el científico decidió iniciar una investigación que ayudara con el problema energético del momento. El ejemplo que tomó fue la fotosíntesis, ya que ha funcionado bien por al menos 3 billones de años. Durante su investigación se topó con el hecho de que la inyección de electrones era mucho más rápida que la recombinación al trabajar con materiales sensibilizados con colorantes. Aquí empezó su interés que pronto culminaría en la invención de las DSSC. Mediante espectroscopia de laser de corta duración, escala de nanosegundos, descubrieron esta característica. Donde la inyección electrónica no era posible medible porque era mucho más rápida que la capacidad del equipo en esa época. Ahora se conoce que el proceso toma lugar en la escala de los femtosegundos. Mientras que la recombinación tomaba lugar en milisegundos. Por lo que la posibilidad de coleccionar esas cargas existía. Después de esto Grätzel y sus colegas decidieron coleccionar las cargas en un film, es decir, construir un celda (Olshansky y Vargo, 2009).

2) Funcionamiento de celdas DSSC. El primer paso es la absorción de energía del colorante proveniente de un fotón. Esta absorción promueve un electrón de colorante, donde el electrón excitado se inyecta en uno de los estados energéticos del semiconductor, por ejemplo  $\text{TiO}_2$ . Pero el estado energético es aún menos energético que el estado excitado en el colorante. Cuando el colorante pierde el electrón, se descompondrá rápidamente si no es regenerado al tomar un electrón. Este electrón proviene de las especies redox en solución, por ejemplo  $\text{I}^{3-}$  que se oxida a  $3\text{I}^-$ . La velocidad con que el electrón se inyecta del colorante al semiconductor es mucho mayor comparada con la recombinación del electrón y el hueco presente en el colorante. Si no fuera así, la celda solar no sería eficiente, ya que el electrón se recombinaría con el hueco original, no habría inyección electrónica ni separación de cargas por lo que no existe una corriente (Grätzel y O'Regan, 1991).

Para completar el circuito que se inició con la absorción de luz, el compuesto que se oxida,  $3\text{I}^-$ , debe ser reducido,  $\text{I}^{3-}$ . Este proceso necesitará la cantidad de energía establecida por la ecuación de Nernst de la pareja redox en solución,  $\text{I}^{3-}/3\text{I}^-$ . Este potencial debe ser menor que la diferencia energética de la separación de banda del semiconductor. Por lo tanto los electrones inyectados poseen mayor energía de la necesaria para reducir el compuesto. Por lo que si se conecta un material capaz de coleccionar carga entre el

semiconductor y el contra-electrodo, los electrones proveerán energía a dicho material con la energía restante. Una vez que los electrones han reducido el compuesto, se completa el circuito (Grätzel y O'Regan, 1991).

3) Diferentes tipos de DSSC. Para esta aplicación se han utilizado semiconductores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  debido a su estabilidad pero poseen una gran desventaja, no absorben luz visible porque sus bandas son muy anchas. Mediante el proceso de sensibilización con colorantes orgánicos se logran celdas capaces de absorber luz visible. Así la fotoexcitación resulta en la inyección de un electrón en la banda de conducción del semiconductor, por ejemplo en las ecuaciones 12 y 13 (Wardle, 2009).



Donde el electrón fluye de un electrodo a otro. Para regenerar el compuesto, encargado de absorber la luz, al estado original de oxidación se necesita un mediador. Un solvente orgánico que contiene por ejemplo la pareja  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  se utiliza como dicho mediador. Así el triyoduro se reduce a yoduro para luego reaccionar con  $\text{Ru(III)}$ , tal como lo expresan las ecuaciones (14) y (15). Estos dos últimos procesos ocurren en el electrodo contrario donde el electrón fue inyectado (Wardle, 2009).



Así se produce energía eléctrica sin una reacción química neta. El rendimiento de la celda dependerá de los niveles de energía de los componentes que la conforman. Por ejemplo de la energía del HOMO y LUMO del compuesto cromóforo, de los niveles de Fermi del semiconductor, de los potenciales redox del mediador. La diferencia energética HOMO-LUMO determina la corriente producida debido a irradiación. Mientras menor es la diferencia, mayor es la fotocorriente. La energía del LUMO debe ser mayor que la de la banda de conducción del semiconductor para que la inyección de los electrones sea eficiente. De la misma manera, la energía del HOMO debe ser menor que la pareja redox mediadora para que la transferencia electrónica ocurra. El mayor voltaje que se puede obtener de la celda viene dado por la diferencia energética entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del mediador. La mayor diferencia entre una celda P-N y una DSSC es que no se forman huecos en la banda de valencia del semiconductor (Wardle, 2009; Lacombe y Keller, 2012).

## C. Electroquímica

Es un rama de la química que se encarga de estudiar la transferencia electrónica en una interface electrodo/solución. Los principios básicos fueron establecidos por J. J. Thompson en 1893, aún sin conocimiento del electrón. En el siglo XIX se inventó la primera batería, llamada pila voltaica por Alessandro Volta. En 1835, Michael Faraday ya había establecidos los conceptos de ánodo, cátodo, electrodo, electrolito, ion, etc. Conceptos sin los cuales la electroquímica no pudo empezar, pero no fue hasta que la termodinámica intervino que se elucidaron las relaciones entre el potencial de celda y la concentración de especies electroactivas. El campo de la electroquímica involucra un gran conjunto de fenómenos, equipos y tecnologías, pero los principios básicos son los mismos (Crouch y Skoog, 2007).

Es común pensar en procesos químicos que se llevan a cabo en una misma fase, pero en la electroquímica esto ya no es posible. El sistema en este caso consta de varias interfaces llamada celda electroquímica. Estos sistemas están definidos por al menos dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica. Así la diferencia de potencial puede ser medida entre los electrodos de la celda, normalmente por un voltímetro de alta resistencia. El potencial de la celda es una medida de la energía disponible movilizar la carga entre los electrodos, es una manifestación de todas las diferencias de potenciales de todas las interfaces presentes. Donde las transiciones de potencial normalmente ocurre en la interface. Y la magnitud de la diferencia de potencial determinará las energía relativas en las dos fases y por lo tanto la dirección y velocidad de la transferencia de carga. Así la medida y control del potencial de celda es uno de los aspectos experimentales más importantes de la electroquímica (Oldham, Myland y Bond, 2011).

1. Procesos farádicos y no farádicos. Dos tipos de procesos pueden ocurrir en los electrodos. Uno de ellos implica reacciones donde se da transferencia de cargas entre la solución y el electrodo, este tipo se denomina proceso farádico. El otro tipo que no involucra transferencia de cargas se denomina proceso no farádico y entre ellos se encuentra la adsorción y desorción. Como consecuencia de estos procesos, la superficie del electrodo puede cambiar; y aunque no existe transferencia de cargas si puede existir una corriente eléctrica. Ambos procesos pueden ocurrir cuando hay reacciones químicas involucradas y los efectos del segundo tipo se deben tomar en cuenta al analizar los datos experimentales. De ahora en adelante solamente se tratarán los aspectos de los procesos farádicos (Oldham, Myland y Bond, 2011; Bard y Faulkner, 2001).

Si se considera la reacción expresada en la ecuación (16), donde Ox es la especie en su estado oxidado y Red la especie en su estado reducido mediante  $n$  electrones



Así la relación entre la concentración de la especie oxidada, la concentración de la especie reducida y la energía libre del proceso se expresa como

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (17)$$

donde R es la constante de los gases y T es la temperatura. De esta ecuación (17) se puede determinar el potencial. Donde E es el potencial máximo entre los electrodos cuando no fluye corriente, F es la constante de Faraday. Si la corriente es catódica, se reduce el analito, y tanto el producto como el reactante tiene actividad unitaria, entonces la ecuación (18) se expresa como la ecuación (19):

$$\Delta G = -nFE \quad (18)$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (20)$$

Por lo que la expresión matemática que relaciona el potencial con la concentración de las especies electroactivas, la base de la electroquímica, se denomina Ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (21)$$

El potencial de la celda se puede calcular con base en las semi-reacciones de las especies electroactivas, anódica y catódica. Cada semi-reacción tiene un potencial específico, experimentalmente el potencial de la celda se calcula como la diferencia de potenciales de dos electrodos: electrodo de trabajo y electrodo de referencia. En el electrodo de trabajo ocurre la reacción de interés (Oldham, Myland y Bond, 2011; Bard y Faulkner, 2001).

**2. Convención de corriente.** Las corrientes anódicas se generan cuando los aniones se difunden hacia el ánodo y las corrientes catódicas cuando los cationes se difunden hacia el cátodo. El ánodo y cátodo se definen por convención, el ánodo es donde sucede la oxidación y el cátodo donde sucede la reducción. Matemáticamente, el signo de la corriente catódica y anódica depende del tipo de celda electroquímica bajo estudio. Esto puede ser una celda galvánica o celda electrolítica. En la celda galvánica las reacciones son espontáneas, mientras que en la celda electrolítica se requiere de un potencial externo para que se dé la reacción. En una celda electrolítica, la corriente catódica se considera positiva, mientras que la anódica se considera negativa (Ofori, 2007; Oldham, Myland y Bond, 2011).

**3. Reversibilidad.** Este concepto es muy importante al trabajar con mecanismo de celda electroquímicas. Una reacción electroquímica se considera reversible si al invertir la corriente se invierte la dirección de la reacción original y no hay subproductos o reacciones paralelas. La reversibilidad desde la perspectiva de la termodinámica es un concepto teórico. Y su análogo en la electroquímica se refiere a cambios infinitesimales en el potencial que puede resultar en la inversión del proceso electroquímico. Experimentalmente, la reversibilidad es un concepto práctico, donde si los cambios son suficientemente pequeños como para regenerar el reactante original, entonces el sistema se considera reversible. Para estos sistemas la Ecuación de Nernst aplica (Oldham, Myland y Bond, 2011; Bard y Faulkner, 2001).

**4. Tipos de celdas.** Como se mencionó anteriormente, existen dos diferentes tipos de celdas. La celda galvánica y la celda electrolítica. La diferencia más significativa entre ambas es la transformación

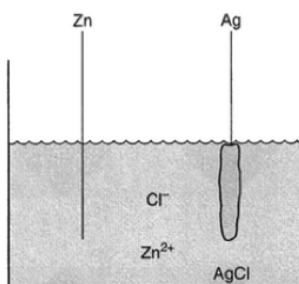
energética. En una celda galvánica se obtiene energía eléctrica de energía química, mientras que la celda electrolítica utilizará energía eléctrica para generar energía química (Oldham, Myland y Bond, 2011).

Cualquier tipo de celda debe tener al menos dos electrodos, uno de referencia y uno de trabajo. El electrodo de referencia tiene una composición constante, por lo que su potencial es fijo. Por lo que cualquier cambio en el potencial de la celda se le atribuye al electrodo de trabajo. Por lo que se controla el potencial del electrodo de trabajo con respecto al de referencia. Al aplicar potenciales más negativos al electrodo de trabajo, la energía de los electrones aumenta. Por lo que pueden alcanzar niveles suficientemente altos como para ocupar estados electrónicos vacantes de las especies en solución. Así los electrones fluyen del electrodo a la solución. Pero si los potenciales del electrodo se hacen más positivos, los electrones de las especies en solución tendrán mayor energía que los estados electrónicos del electrodo. Así fluyen electrones de la solución al electrodo. El flujo electrónico de la solución al electrodo se considera oxidación, mientras que el contrario será una reducción. Los potenciales a los cuales se da la transferencia de carga están relacionados con los potenciales estándar de las sustancias específicas en el sistema (Oldham, Myland y Bond, 2011).

a. Celda galvánica. En este tipo de celda las reacciones son espontáneas. Para describir los componentes de la celda se utiliza una notación especial. Una coma separa componentes diferentes en una misma fase, una barra significa separación de fases, doble barra significa que esa fase contribuye muy poco en el potencial de la celda (puente de sal). Se debe especificar en la notación las actividades o concentraciones de las especies (Oldham, Myland y Bond, 2011). La convención dicta que se empieza con el ánodo (izquierda) y se termina con el cátodo (derecha). Por ejemplo la ecuación (22) es un ejemplo de esta notación, donde la celda se ve esquematizada en la Figura 14:



Figura 15. Celda electroquímica con metal Zn, Ag cubierto con AgCl inmersos en una solución de  $\text{ZnCl}_2$



(Bard y Faulkner, 2001)

Una celda galvánica puede ser primaria (no recargable), secundaria (recargable) o de combustible, donde las primeras dos se consideran en una categoría más grande denominada baterías. Así las baterías son autónomas mientras que las celdas de combustible requieren reactivos externos a la celda para funcionar.

Las baterías primarias son estrictamente celdas galvánicas pero las secundarias pueden funcionar también como celdas electrolíticas cuando están siendo recargadas. Por lo que cuando una celda primaria consume todos los reactivos originales se le descarta porque ya no es útil. Pero una celda de combustible tiene la ventaja que el “combustible” es externo por lo que la celda puede ser utilizada indefinidamente. A pesar que las celdas secundarias pueden ser recargables, su vida útil es finita debido a varias razones. Entre las aplicaciones de las celdas galvánicas se puede mencionar los motores de combustión interna, producción de luz de emergencia, fuente de energía para carros, aeronaves, aparatos electrónicos, marcapasos, etc. Cada una de las aplicaciones mencionadas tiene diferentes requerimientos eléctricos y por esta razón se cuentan con varios tipos de celdas de combustibles y baterías (Oldham, Myland y Bond, 2011).

b. Celda electrolítica. Las reacciones en este tipo de celda no son espontáneas, por lo que requieren de una fuerza motora. En este caso un potencial eléctrico será el responsable, donde dicho potencial dependerá del analito. Procesos comerciales que se llevan cabo en este tipo de celda incluye la síntesis electrolítica como producción de cloro o aluminio, electrorefinamiento de cobre, electroplatinización de oro o plata (Oldham, Myland y Bond, 2011).

Al contrario de la celda galvánica, la celda electrolítica consta de un arreglo de tres electrodos. El electrodo de trabajo (ET) que es donde ocurre la semi reacción de interés, el electrodo auxiliar (EA) que es donde la corriente corre para completar el circuito con el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (ER). Éste último posee la característica, debe cumplirla para ser categorizado como tal, que no corre corriente significativa a través de él. Por eso se toma este como referencia a la hora de presentar la diferencia de potencial. Los materiales típicos para electrodos incluyen metales sólidos (Pt, Au), metales líquidos (Hg), carbon y semiconductores. La fase electrolítica es la encargada de movilizar la carga por parte de los iones. Los electrolitos más comunes son soluciones líquidas que contienen  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ , ya sean acuosos o no acuosos. Para que la solución electrolítica sea útil debe tener baja resistencia para que el experimento se lleve a cabo. Otros tipos de electrolitos menos convencionales son sales fundidas, polímeros conductores iónicos y hasta electrolitos sólidos (Bard y Faulkner, 2001).

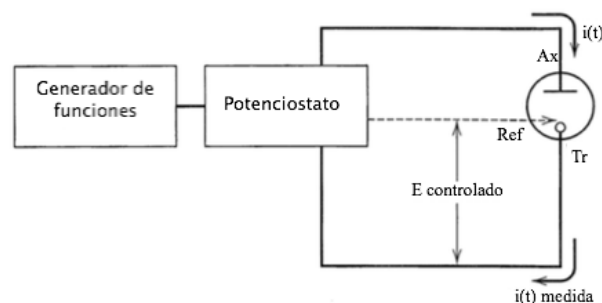
5. Voltametría cíclica. Toda análisis electroquímico consiste en mantener constantes variables de la celda y observar como cambian otras al manipular las primeras. Entre posibles variables de la celda se pueden mencionar corriente, potencial y concentración. Los parámetros de importancia en una celda electroquímicas se pueden clasificar como variables del electrodo, variables de transferencia de masa, variables eléctricas, variables de la solución y variables externas. Entre las variables del electrodo se encuentra el material, el área superficial, la geometría y la condición de la superficie; entre las variables de transferencia de masa está el modo (difusión, convección, migración), la concentración en la superficie y adsorción; entre las variables eléctricas se encuentra el potencial, la corriente y cantidad de carga; entre las variables de la solución están la solución inicial de las especies electroactivas, la concentración de las

especies no electroactivas (electrolito, pH) y solvente; y por último entre las variables externas están la temperatura, presión y tiempo. Otra forma de visualizar el sistema es ver su respuesta frente a diferentes estímulos. Así la celda electroquímica se ve como una caja negra de la cual podemos obtener información. Dependiendo de las constantes que variamos intencionalmente y aquellas que medimos, se pueden clasificar muchos métodos electroquímicos; por ejemplo voltametría cíclica (Bard and Faulkner, 2001).

En la técnica denominada voltametría cíclica se controla el potencial entre el electrodo de trabajo y el auxiliar. Esto se logra con un instrumento llamado potencióstato que obedece un programa definido por un generador de funciones. A cierto potencial la corriente será única, ya que ambos están relacionados. Desde la perspectiva química, es el paso de electrones necesarios para que ocurran los procesos electroquímicos a la velocidad deseada. Por lo que la respuesta del potencióstato es una respuesta experimental. En la interfase electrodo/solución sin agitación, existe una región de potencial donde no suceden procesos farádicos,  $E_1$ , pero también existe otra región,  $E_2$ , donde la cinética de la transferencia electrónica es tan rápida que la especie electroactiva no puede existir en la cercanía del electrodo porque es convertida al instante. Esta región será limitada únicamente por el transporte de masa al electrodo y no por la cinética de la reacción (Bard y Faulkner, 2001; Oldham, Myland y Bond, 2011).

Debido que el electrodo debe reducir u oxidar al compuesto rápidamente, se requiere de una corriente considerable. Por lo que la corriente fluirá para mantener esta condición. La conversión y ausencia de la especie electroactiva original genera un gradiente de concentración que produce a su vez flujo de la especie original hacia el electrodo. Donde el material será convertido inmediatamente debido a la incompatibilidad a dicho potencial,  $E_2$ . El flujo de material y la corriente serán proporcionales a gradiente de concentración. Debido que la solución no es agitada, el material que aún no ha sido convertido debe recorrer mayor distancia, por lo que la pendiente de la concentración en la superficie disminuye con el tiempo como también lo hará la corriente. Generalmente los observables en experimentos donde se controla el potencial son la corriente como función de tiempo o potencial. En la Figura 15 se puede apreciar un arreglo convencional para medidas electroquímicas con control de potencial (Bard y Faulkner, 2001; Oldham, Myland y Bond, 2011).

Figura 16. Arreglo convencional de un sistema electroquímico para medidas con control de potencial



(Bard y Faulkner, 2000)

En voltametría cíclica, se controla el voltaje mediante un barrido cíclico entre dos potenciales fijos. Usualmente el barrido se hace en un patrón triangular, es decir, se incrementa el potencial linealmente y al llegar a un potencial determinado ( $E_A$ ) se cambia la dirección del escaneo, o también se puede realizar con base en un tiempo determinado  $t=A$ . Así el potencial está dado por las ecuaciones (23) y (24):

$$0 < t \leq A \quad E = E_i - vt \quad (23)$$

$$t > A \quad E = E_i - 2vA + vt \quad (24)$$

Aunque la velocidad de escaneo inicial puede o no ser igual al del escaneo de reversa. Las ecuaciones (23) y (24) se pueden sustituir en la ecuación de Nernst, ecuación (21). Se debe tomar en cuenta las condiciones de frontera para esta técnica en particular e incluir un amplio rango de velocidades de reacción. Así las condiciones de frontera para este caso son:

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (25)$$

$$C_O(x,0) = C_O^* \quad C_R(x,0) = 0 \quad (26)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x,t) = C_O^* \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x,t) = 0 \quad (27)$$

Y el balance de flujo es:

$$D_O \left( \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left( \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (28)$$

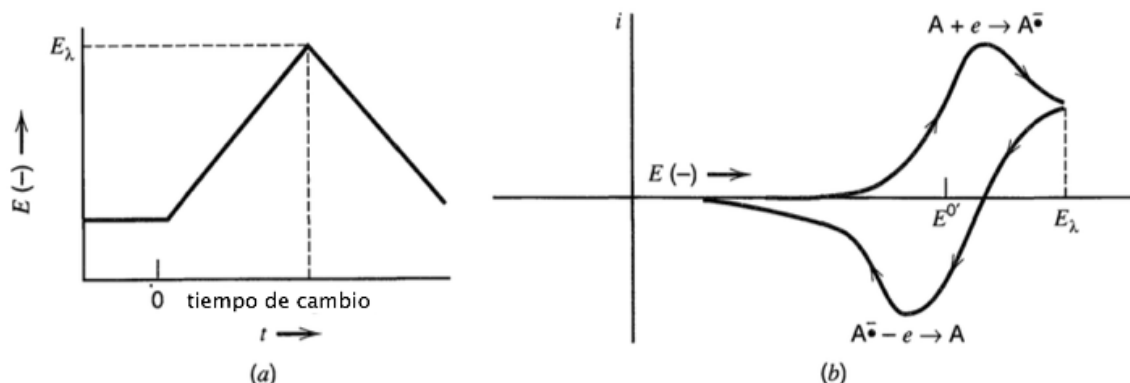
Reescribiendo la ecuación (21) se obtiene la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^{0'}) \right] \quad (29)$$

La sustitución de las ecuaciones (23) y (24) en la ecuación (29) da como resultado la ecuación (30). Así la forma de la curva reversa depende en el potencial donde ocurre el cambio,  $E_A$ . Aunque en general, la curva de reversa tendrá una forma similar a la curva inicial solamente que en dirección opuesta en el eje x.

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \theta e^{-\sigma t - 2\sigma A} = \theta S(t) \quad (30)$$

Figura 17. (a) Curva E vs t para un experimento en voltametría cíclica (b) Curva i vs E esperado de un sistema reversible



(Bard y Faulkner, 2001)

Los parámetros de interés que se pueden obtener de las curvas i-E son la proporción de las corrientes correspondientes a los picos,  $i_{pa}/i_{pc}$  y la separación entre los picos catódico y anódico,  $E_{pa}-E_{pc}$ . Para un sistema reversible  $i_{pa}/i_{pc}$  será aproximadamente uno. Un criterio utilizado para determinar si un sistema es reversible se basa en el valor de  $E_p-E_{p/2}$ , debe ser aproximadamente  $56.5/n$  mV. Donde  $E_p$  es el potencial del pico catódico y  $E_{p/2}$  es cuando se ha alcanzado la mitad del pico catódico (Bard y Faulkner, 2001; Oldham, Myland y Bond, 2011).

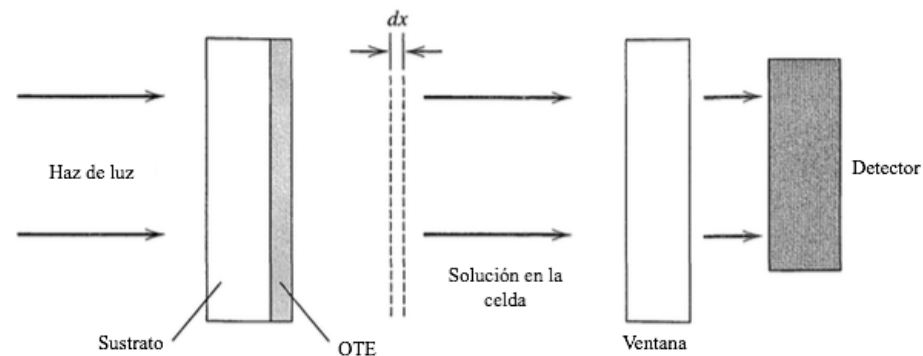
Esta técnica es extremadamente poderosa y es una de las más utilizada en electroquímica. Esta técnica se puede utilizar cualitativamente para obtener una “huella digital” de un proceso electroquímico, determinar si un sistema es reversible o irreversible o para determinar niveles de voltaje estables para realizar electrólisis. Los voltajes o potenciales fuera del rango de estabilidad pueden producir subproductos en forma gaseosa o deposición de metales. Cuantitativamente se utiliza para medir densidad de cargas asociadas con la intercalación de procesos (Bard y Faulkner, 2001; Oldham, Myland y Bond, 2011).

6. Espectroelectroquímica. La información que se puede obtener de mediciones electroquímicas proveen detalles de las reacciones redox de un sistema. A pesar que el alcance y detalle de la descripción depende de la complejidad del sistema así como de las velocidades de reacción. Ya que este tipo de técnica solamente puede dar limitada información acerca de la estructura de los intermediarios, existe la necesidad de complementar las mediciones electroquímica, y esto se logra con la espectroscopia. El resultado de la combinación de ambos métodos a producido a su vez el diseño de numerosos métodos para proveer la información necesaria de los intermediarios y productos electrogenerados. Las técnicas espectroelectroquímicas proveen estudios in-situ de especies generadas y de especies con tiempos de vida cortos. Esto permite la construcción, prueba y refinamiento de mecanismos de reacción como también estructuras de intermediarios (Best, Borg y Vincent, 2008).

La unión de espectroscopia con electroquímica requiere la pérdida de cierta libertad de operación que será dictado por los objetivos del estudio específico. Por ejemplo, para celdas de capa delgada con áreas de electrodo grandes se sufre de resistencia de solución no compensada que genera problemas, más marcados en solventes de alta resistencia. A veces se necesita utilizar electrodos de referencia no convencionales, pseudoelectrodos, que consisten de cables de plata o platino o mallas del mismo material. Este tipo de electrodos son sensibles a cambios en el potencial que se puede compensar cuando el tiempo de los experimentos es más corto comparado con el cambio de concentración cerca del electrodo de referencia (Best, Borg y Vincent, 2008).

Uno de los experimentos más conocidos de esta técnica es hacer pasar un haz de luz a través de la superficie del electrodo, tal como lo muestra la Figura 17, y medir los cambios de la absorbancia resultante de la producción o consumo de las especies electroactivas en los procesos farádicos. El primer requisito del electrodo es que debe ser ópticamente transparente (OTE por sus siglas en inglés). Muchos tipos de OTEs se han reportado, pueden ser filmes delgados de semiconductores, metales depositados en algún tipo de sustrato o pueden ser mallas finas hechas con miles de cables. Las ventajas de los filmes es que son superficies uniformes, mientras que las mallas no son totalmente planas y poseen algunas regiones con mayor densidad del metal. Pero las mallas se comportan como electrodos planos en experimentos electroquímicos (Best, Borg y Vincent, 2008; Ofori, 2007).

Figura 18. Esquema de un experimento de espectroelectroquímica



(Bard y Faulkner, 2001)

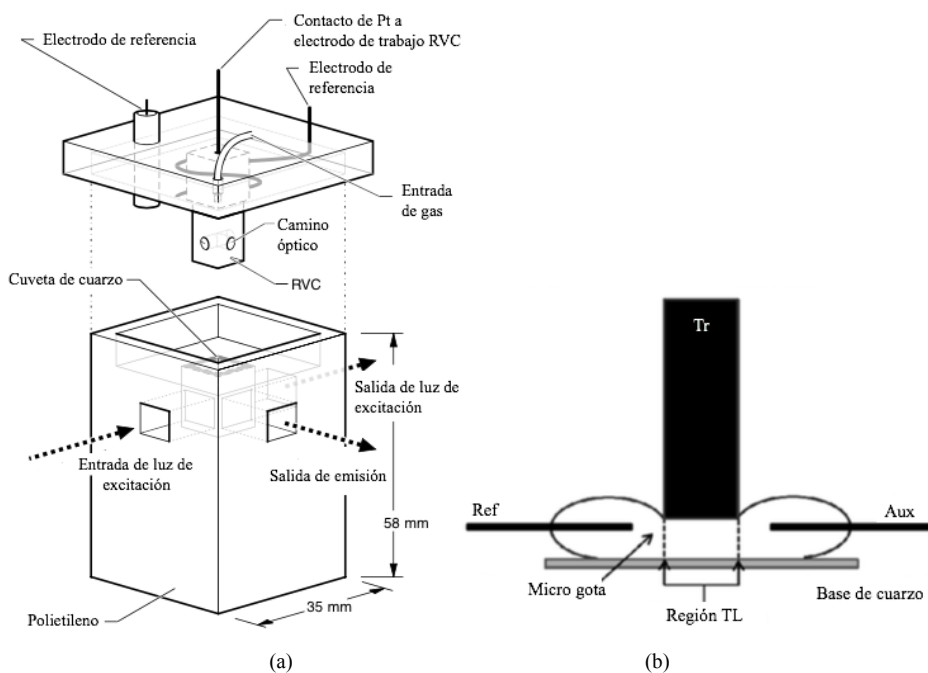
Así de todos los diferentes tipos de espectroscopia, se trabaja mayoritariamente con experimentos de transmisión que involucran el estudio de la absorbancia frente al tiempo conforme el potencial del electrodo es variado, o escaneo de diferentes longitudes de onda para obtener espectros de las especies generadas en los procesos farádicos. Cualquiera de estos objetivos se puede obtener al acoplar un espectrofotómetro a un sistema electroquímico, pero si se desea obtener una evolución del espectro respecto a escalas cortas de tiempo, se necesita un sistema rápido de escaneo (Best, Borg y Vincent, 2008).

Otra variación de este experimento consiste en la utilización de sistemas de capa delgada. En este caso el electrodo de trabajo es sellado en una cámara que contiene la solución a analizar. La cámara se llena por capilaridad, donde la solución están en contacto con un contenedor más grande que contiene la misma solución y los electrodos de referencia y auxiliar. Se pueden realizar los mismos tipos de experimentos electroquímicos que en una celda convencional pero hay una facilidad para la obtención los espectros de absorción. Así también el tiempo de electrólisis en las celdas de capa delgada es de pocos segundos, por lo que la solución alcanza el equilibrio rápidamente y se pueden obtener espectros en una solución de composición estable (Itoh y McCreery, 2002; Foo y Kirchhoff, 1993).

1) Celdas para electroquímica. Uno de los retos más grandes para el desarrollo de métodos electroquímicos es el diseño de celda electroquímica que son compatibles con las técnicas espectroscópicas. Muchos diseños de celdas con electrodos ópticamente transparentes se han realizado para amplias técnicas de espectroscopia (Figura 14 a Figura 16). Pero generalmente con una aplicación específica. Una excepción es la celda de capa delgada con electrodo ópticamente transparente (OTTLE por sus siglas en inglés). La celda OTTLE se ha implementado para numerosos estudios de UV-Vis de electroquímica en diferentes condiciones experimentales debido a la facilidad de construcción, bajos volúmenes requeridos y rápida electrólisis. Una de las desventajas que tienen las celdas presentadas en las Figura 18 a 20 es que su ensamblaje no es sencillo, por lo que la limpieza de las mismas requiere largos periodos de tiempo (Schroll, *et al.*, 2012; Itoh y McCreery, 2002; Foo y Kirchhoff, 1993; Finklea, 1983).

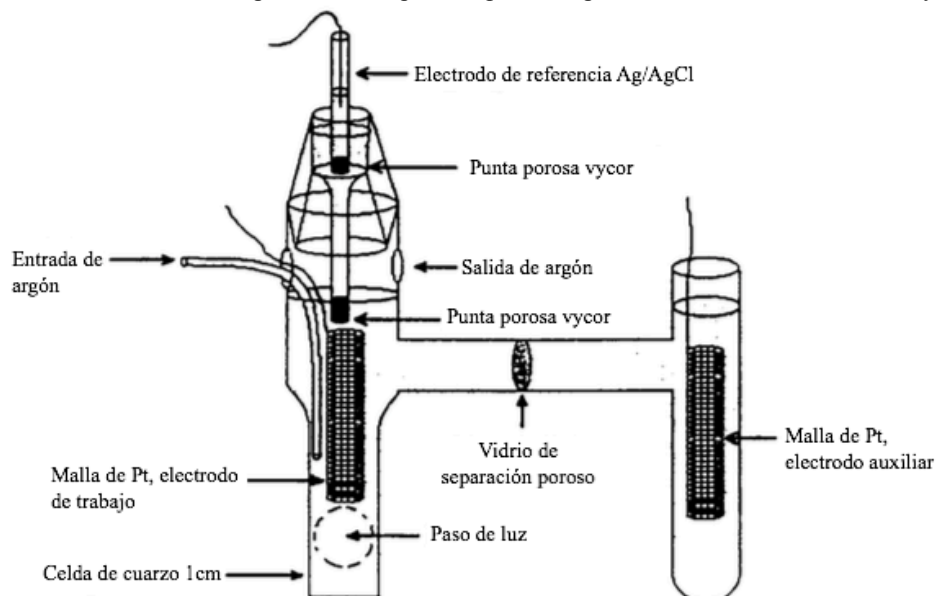
Figura 19. Diseños de celdas utilizadas en electroquímica: (a) Celda para estudio de luminiscencia

(b) Celda de capa delgada con microgota



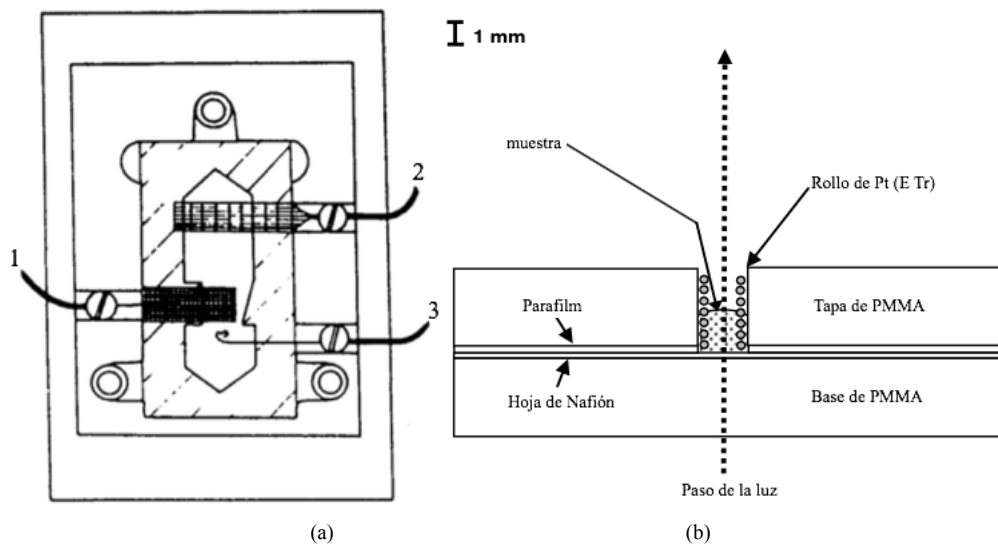
(Kirchhoff, 1997; Schroll, *et al.*, 2012)

Figura 20. Diseño de celda espectroelectroquímica para compuestos sensibles a la humedad y aire



(Duchovnay, 2011)

Figura 21. Diseños de celda electroquímica de capa delgada: (a) Celda de capa delgada 1. Electrodo de trabajo (Malla Au) 2. Electrodo auxiliar (malla Pt) 3. Pseudoelectrodo de referencia (Cable Ag). (b) Celda para microescala



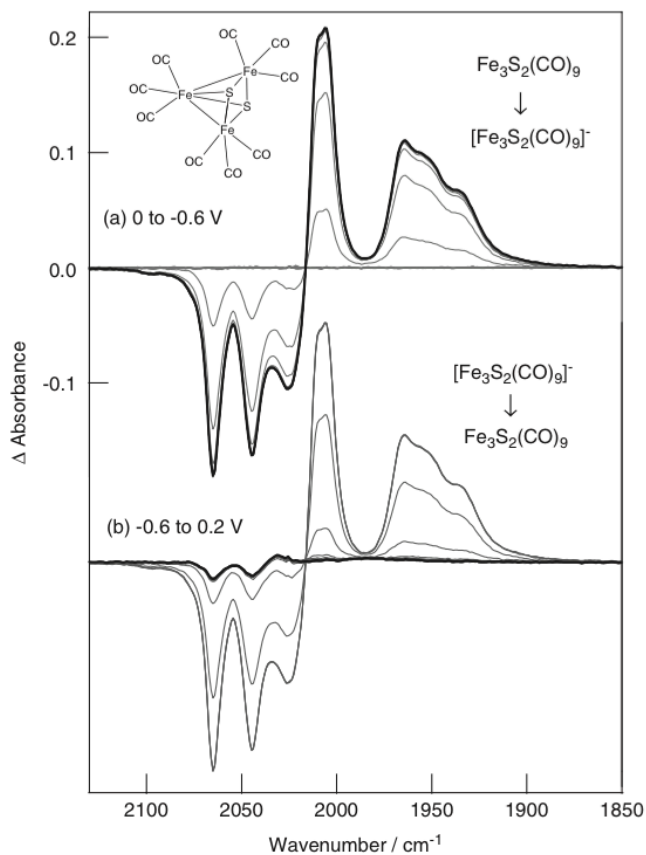
(Duchovnay, 2011; Flowers y Strickland, 2010)

Otras características deseadas en celdas de espectroelectroquímica son compatibilidad con solventes acuosos y no acuosos, ensamblaje sencillo de los electrodos, ventana de potencial disponible para realizar los experimentos, transparencia en las diferentes regiones del espectro (UV, Vis, IR), bajo volumen de la muestra y manejo de materiales sensibles al aire y humedad. En especial el ensamblaje sencillo debe ser una característica importante para poder realizar limpieza del material, cambio de electrodos según la aplicación o por deterioro del electrodo. A pesar del alcance de la espectroelectroquímica, su aplicabilidad se limita por la sofisticación y diseño de la celda en cuanto a reproducibilidad del camino de luz. Además del volumen necesario para trabajar porque se debe tomar en cuenta el volumen muerto donde reside el electrodo de referencia y auxiliar, esto limita su aplicación con materiales de alto costo o la cantidad de materiales de alto riesgo (radiactivos o tóxicos) a utilizar. Para reducir el tamaño de muestra se debe trabajar con un diseño de celda donde la solución de trabajo y la solución donde se encuentran los otros dos electrodos sean la misma solución (Finklea, 1983; Kirchhoff, 1997; Duchovnay, 2011).

2) Aplicaciones. La aplicación más simple involucra el estudio de parejas redox reversibles donde las formas oxidadas y reducidas son estables en el tiempo de electrosíntesis. Dependiendo de las especies, se debe tener especial consideración del solvente, electrolito soporte, concentración del analito, exclusión de oxígeno, exclusión de agua y preparación de electrodos. Incluso en experimentos reversibles, se pueden obtener espectros que indican presencia de una o varias especies electroactivas que no son posibles de recuperar. Si esto sucede se debe analizar el tiempo de realización del experimento, las concentraciones y ventana de potencial. Dependiendo del tipo de sistema se pueden realizar estudios con diferente propósito, a continuación se presentan estos sistemas (Best, Borg y Vincent, 2008).

a) Reacciones activadas por procesos redox. A pesar que las técnicas electroquímicas permiten cuantificar parámetros termodinámicos y cinéticos, en casos especiales donde las reacciones químicas son activas por procesos redox, la identificación de los intermediarios es problemática. Un ejemplo de un sistema así se puede observar en la Figura 21 (Best, Borg y Vincent, 2008).

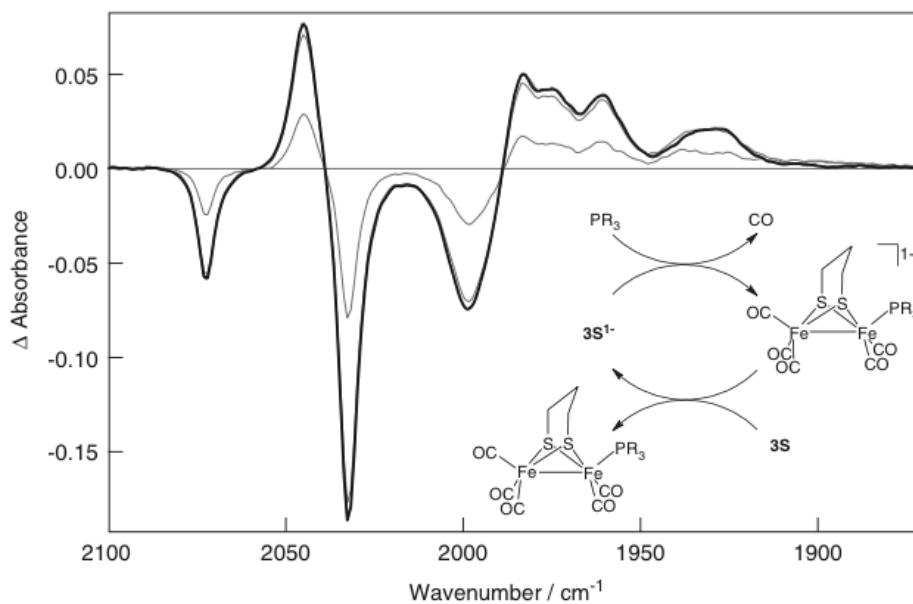
Figura 22. Espectros de reducción y oxidación de  $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$  en acetonitrilo utilizando espectroelectroquímica



(Best, Borg y Vincent, 2008)

b) Reacciones electrocatalíticas. Primero se deben identificar las dos diferentes posibles reacciones electrocatalíticas. Una es catálisis de transferencia electrónica y la más común donde la reacción electroquímica es lenta pero puede ser acelerada por una segunda pareja redox. La distinción se basa si la reacción neta implica cambios en el estado redox. Para el primer tipo de reacciones solamente se necesita una pequeña aplicación de carga en la capa delgada de la solución. La respuesta de este tipo de reacción se puede observar en la Figura 22. Donde se deben realizar las mediciones en condiciones donde el tiempo de vida de las especies puede competir con modos de desactivación (Best, Borg y Vincent, 2008).

Figura 23. Espectros de una solución de  $\text{Fe}_2(\mu\text{-pdt})(\text{CO})_6$  en 10 equivalentes de  $\text{P}(\text{OPr})_3$  seguida de reducción y cambio del potencióstato a circuito abierto.



(Best, Borg y Vincent, 2008)

c) Especies químicas reactivas. Diferentes métodos se pueden utilizar en este tipo de sistemas donde el tiempo de vida de los productos es corto relativo con la velocidad de la electrosíntesis. Una posible solución es el uso de técnicas con flujo continuo. La ventaja es que se puede controlar el potencial y al mismo tiempo estudiar la reversibilidad. En la mayoría de los casos, si se tiene una capa de solución de 10mm, el orden será de 10s. Aunque esto limita las posibles especies a estudiar, se obtiene una ventaja al poder coleccionar espectros de buena resolución, ideales para este tipo de estudio (Best, Borg y Vincent, 2008).

d) Determinación de estado de carga. Técnicas de capa delgada permiten identificación de especies estables y transitorias, pero en casos donde la especie no puede ser aislada se dificulta la asignación de carga. Para especies con tiempos de vida más largos, la señal de corriente puede ser correlacionada con resultados espectroscópicos, dando estimaciones buenas. Esta técnica se basa en la distinción entre la carga transferida relativa entre la región de capa delgada y el resto de la solución. Otro tipo de técnica incluso con mezcla de especies es la identificación de especies que participa en reacciones desproporcionadas (Best, Borg y Vincent, 2008).

e) Reacciones de complejos activados por procesos redox con sustratos gaseosos. Es de interés e importancia ambiental y económica el estudio de la activación de moléculas gaseosas como  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ . El estudio es facilitado mediante electroquímica con celdas capaces de operar a altas presiones. Esta característica se puede incorporar con diseños existentes de celdas (Best, Borg y Vincent, 2008).

f) Biomoléculas. Este tipo de sistema añade nuevos desafíos como disponibilidad del material, concentración, interferencias de matriz y necesidad de trabajar con solventes que absorben como lo es el agua. Se debe también tomar en cuenta que no todas las técnicas espectroscópicas son compatibles con agua (Nikitas, *et al.*, 2004; Best, Borg y Vincent, 2008).

Los métodos espectroelectroquímicos son especialmente útiles para revelar secuencias de transferencia de cargas. La electroquímica permite control selectivo de estados de oxidación de especies de interés, mientras que la caracterización *in situ* de dichas especies se puede realizar simultáneamente con espectroscopia. Así esta técnica ha permitido una expansión significativa en las investigaciones químicas como caracterización de estados de oxidación que no se pueden acceder mediante un ruta sintética, especies confinadas en superficies, mecanismos electroquímicos y reactividad de intermediarios. En las últimas décadas la espectroelectroquímica de capa delgada ha ganado importancia como técnica analítica tanto en el campo de la inorgánica como orgánica y biología. Además que este proceso tiene potencial como extracción líquida-líquida asistida por electroquímica. El amplio rango de aplicaciones ha resultado en muchos diseños de celdas. Aunque todas pueden ser clasificadas con base en el diseño, compatibilidad de solvente, necesidad de atmósfera inerte y transparencia óptica, la clasificación más importante se hace con base en la longitud del paso óptico del analito. Así se conocen celdas de camino corto o largo, sin implicar especificaciones para el volumen de la solución (Tian, *et al.*, 2007; Pomerantz, 2008; Nikitas, *et al.*, 2004; Atifi y Ryan, 2014).

La mayoría de estudios espectroelectroquímicos se han realizado sobre complejos de coordinación, especialmente con metales de transición. Esto es debido a su utilidad como bloques de construcción para antenas moleculares. La química de los compuestos de coordinación es variada y es posible modificarla con mayor facilidad en comparación con otras clases de moléculas orgánicas. Los múltiples estados de oxidación centrados en los metales y ligandos le dan una versatilidad considerable además de las posibles transferencia de carga entre sus diferentes componentes. Cabe mencionar que durante un proceso de transferencia de carga, el hueco y electrón no se encuentra en la misma región de la molécula, esta es una ventaja porque disminuye la probabilidad de recombinación. Además por tratarse de metales pesados, el acoplamiento spin-órbita es apreciable. Este fenómeno permite que se den entrecruzamientos no permitidos por las reglas de selección. Y los estados excitados de más baja energía se logran poblar eficientemente, generalmente siendo tripletes con vidas intermedia que no son muy cortas, como para aprovechar la energía, ni muy largas como para ser desactivadas por impurezas presentes (Wu y McCreery, 1989; Zhang, Hou y Lang, 2011; Marcaccio, *et al.*, 2002).

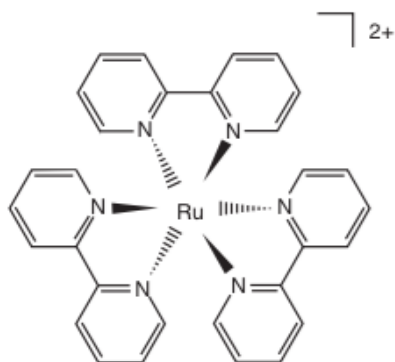
Como se mencionó anteriormente, es posible modificar las propiedades de los sistemas de complejos de coordinación ya que las características son sensibles a la naturaleza de los metales y ligandos. Y desde la perspectiva fotofísica y fotoquímica le confiere a estas moléculas una gran posibilidad de canales

accesibles donde la transferencia electrónica es eficiente. Aunque la maleabilidad de las característica posee un precio, donde el número de estados electrónicos accesibles y de menor intensidad de las señales espectroscópicas en comparación con moléculas orgánicas, hace difícil el estudio cinético (Marcaccio, *et al.*, 2002; Denti, *et al.*, 1990).

## D. Estudios de complejos de Rutenio y polipiridinas

1. Complejos estudiados previamente mediante espectroelectroquímica. Uno de los compuestos más estudiados es  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , Figura 23, debido a su estabilidad química, electroquímica y fotoquímica. Este compuesto también es uno de los colorante inorgánicos más estudiados en esmectitas, donde el intercambio iónico es extremadamente selectivo y la cantidad adsorbida excede la capacidad de intercambio catiónico de las esmectitas. El compuesto  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  demuestra una variedad de características útiles entre las cuales se puede mencionar un bajo potencial redox y alta habilidad de transferencia energética. Se ha utilizado como fotosensibilizador para la disociación de agua. Este compuesto absorbe fuertemente en la región visible con una absorbancia máxima en 452nm donde el coeficiente de absorción es  $1.4 \cdot 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Gracias a sus propiedades redox y su alta absorptividad en la región visible, es adecuado para la fotodescomposición del agua en sistema solares de producción y almacenamiento de energía (Marcaccio, *et al.*, 2002; Kämper, *et al.*, 2012; Denti, *et al.*, 1990; Calvert, 1982; Cadranel, 2013).

Figura 24. Estructura de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$



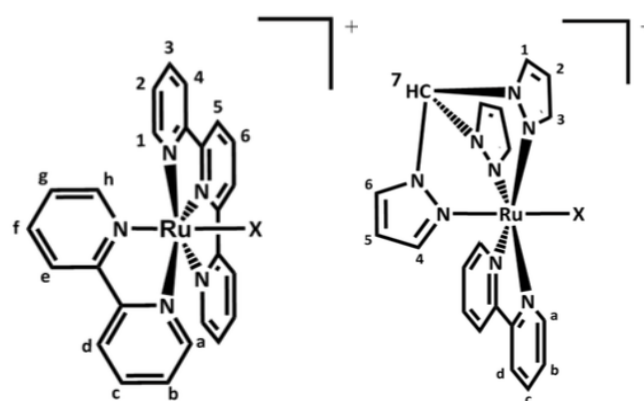
(Cadranel, 2013)

No sólo se han estudiado complejos con un solo centro metálico, monómero. Complejos con más de un centro metálico también han sido estudiados ampliamente por sus características fotoquímica. Así se ha obtenido información de las propiedades electroquímica de los diferentes ligandos y metales posibles para la construcción de moléculas. Entre los compuestos con más de un centro metálicos se puede mencionar complejos de rutenio y osmio, dímeros con valencia mezclada, o dímeros con el mismo metal  $\text{M(II)M(II)}$ . El estudio de oxidaciones centradas en el metal es importante para entender la interacción metal-metal dentro del complejo. Esto puede dar información acerca qué tipo de metal es más fácil de oxidar y por lo

tanto tiene el orbital d más alto ocupado, y para predecir la dirección y velocidad de la transferencia electrónica (Marcaccio, *et al.*, 2002; Kämper, *et al.*, 2012; Cadranel, 2013).

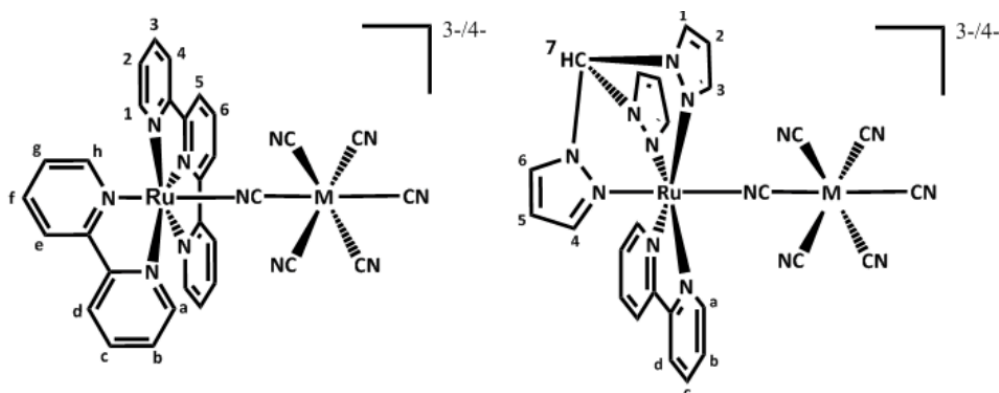
Se han sintetizado monómeros, dímeros, trímeros, etc. Aunque generalmente los trímeros ya presentan dificultad en la ruta sintética y la fotoestabilidad disminuye considerablemente. Se han variado los centros metálicos de los dímeros y trímeros, se han sintetizado con  $\text{Ru}(\text{py})_4$ ,  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , etc., ya sea utilizando puentes de cianuro o de tiocianato. Se han variado al mismo tiempo los ligandos para obtener diferentes características. Entre los ligandos utilizados se puede mencionar terpiridina (tpy), piridina (py), bipyridina (bpy), tris(1-pirazolil)metano (tpm), pirazina (pz), tiocianato (SCN), cianuro (CN), etc. Diferentes estructuras de complejos de rutenio y polipiridinas se pueden observar de la Figura 24 a la Figura 27 (Kämper, *et al.*, 2012; Denti, *et al.*, 1990; Calvert, 1982; Cadranel, 2013).

Figura 25. Monómeros de rutenio,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{L})\text{X}]^+$ , con ligandos (L): L=tpy (izquierda) y L=tpm (derecha) donde X=CN o SCN.



(Cadranel, 2013)

Figura 26. Dímeros de rutenio,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{L})(\mu\text{-NC})\text{M}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , ligandos (L): L=tpy (izquierda) y L=tpm (derecha) con M=Fe<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Cr<sup>III</sup>



(Cadranel, 2013)

Figura 27. Dímeros de rutenio,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{L})(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})]^{2+}$ , ligandos (L): L=tpy (izquierda) y L=tpm (derecha)

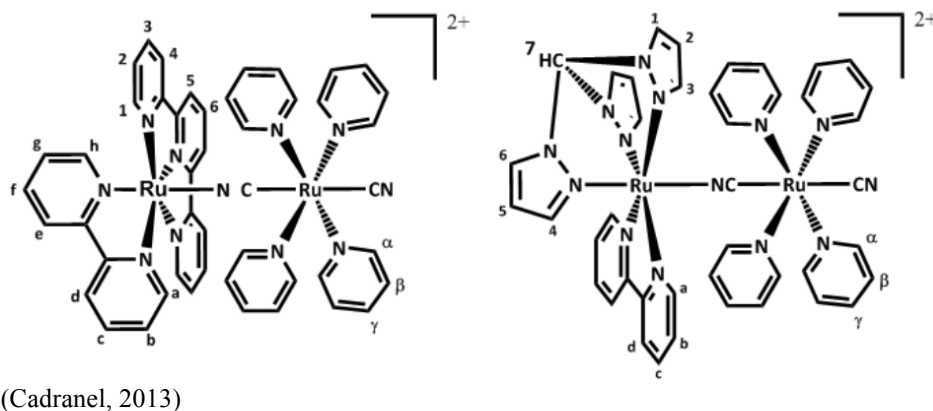
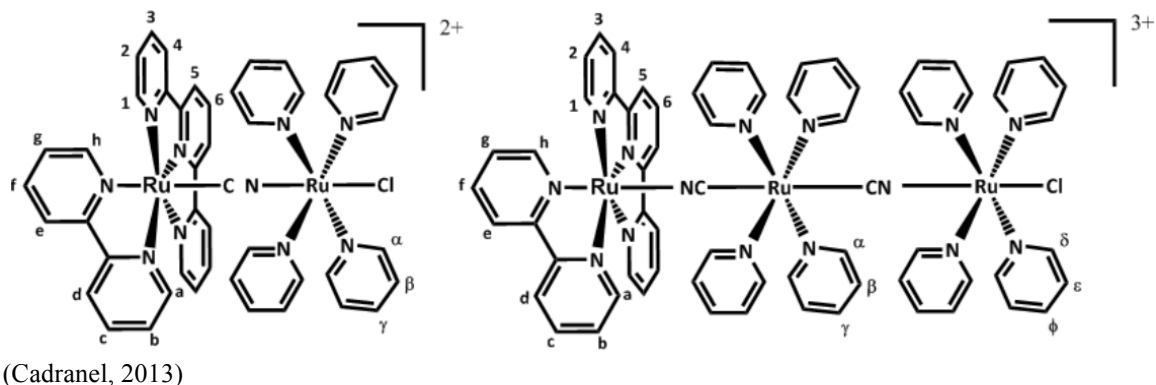
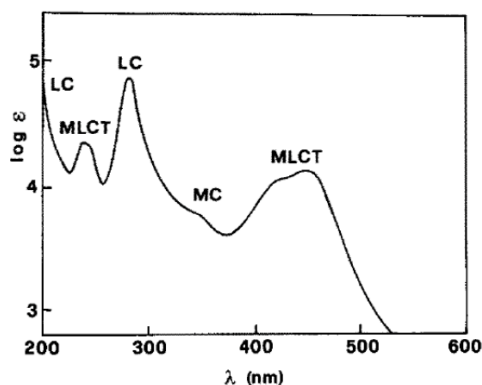


Figura 28. Dímero de rutenio,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{tpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{Cl})]^{2+}$  (izquierda). Trímero de rutenio,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{tpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{Cl})]^{3+}$

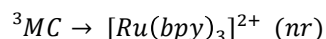
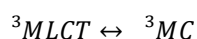
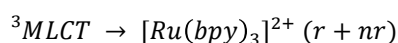
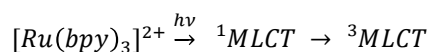


Usualmente se realizan estudios separados de los ligandos, de los centros metálicos o de los esqueletos más básicos para construcción de complejos para ayudar en el estudio de compuestos de mayor tamaño y complejidad para facilidad de interpretación. Por lo que se cuentan con espectros de los esqueletos más comunes para identificar las bandas eficientemente. El espectro de absorción del compuesto en la Figura 23 se puede observar en la Figura 28. Se han identificado previamente bandas LC, otras bandas más intensas son por MLCT y los hombros se les ha asignado transiciones MC (Denti, *et al.*, 1990; Chao y Ji, 2005; Cadranel, 2013).

Figura 29. Espectro de absorción de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  en agua

(Crosby, 1975)

Al trabajar con metales de transición con configuración electrónica  $d^6$ , generalmente el estado más bajo en energía MC tiene un carácter interconfiguracional. Así se promueve un electrón de un orbital no ligante hacia uno antiligante. Este proceso induce cambios significativos en la geometría de la molécula, donde el enlace Ru-N se alargará y la pérdida del ligando es favorecida. Estos estados son los responsables de las propiedades fotoquímicas de las polipiridinas de rutenio. Otro fenómeno que se ve favorecido es la relajación no radiativa, aspecto ventajoso para compuestos considerados como antenas moleculares, pero es desventajoso la pérdida de los ligandos (Denti, *et al.*, 1990; Chao y Ji, 2005; Calvert, 1982; Cadranet, 2013). El proceso se puede expresar como:

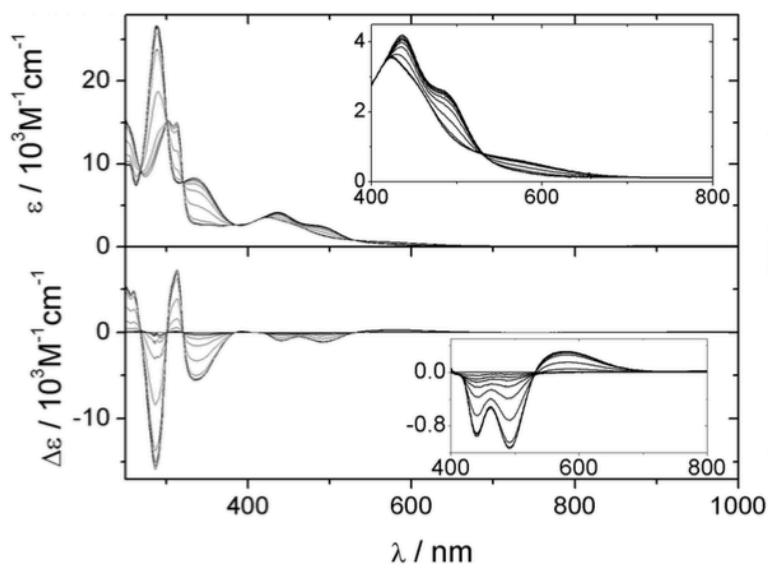


Así la oxidación está centrada en el metal,  $Ru^{II} \rightarrow Ru^{III}$ , donde la especie oxidada es químicamente inerte a sustituciones de los ligandos por lo que es un proceso reversible. Generalmente los potenciales redox para esta pareja se encuentra en 1.00V vs Ag/AgCl, si todos los ligandos son polipiridinas. Al sustituir ligandos se ven corrimientos, grupos atractores de electrones aumentarán el potencial de reducción mientras que donadores lo disminuirán. Bajo potenciales catódicos la transferencia electrónica está centrada en los

orbitales de los ligandos. Para el caso especial de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ , el electrón extra se localiza en uno de los ligandos. Pero esta especie es solamente estable en ausencia de oxígeno y agua. Posteriores reducciones localizarán el electrón en los otros ligandos. Después de las reducciones por un electrón se han realizado es posible reducir cada ligando por dos electrones pero se requieren condiciones especiales. Para sistemas con esqueletos similares, se puede correlacionar los orbitales electroquímicos con los espectroscópicos. Esto permite trabajar con una herramienta extra cuando se asignan señales espectroscópicas (Kämper, *et al.*, 2012; Chao y Ji, 2005; Cadranel, 2013).

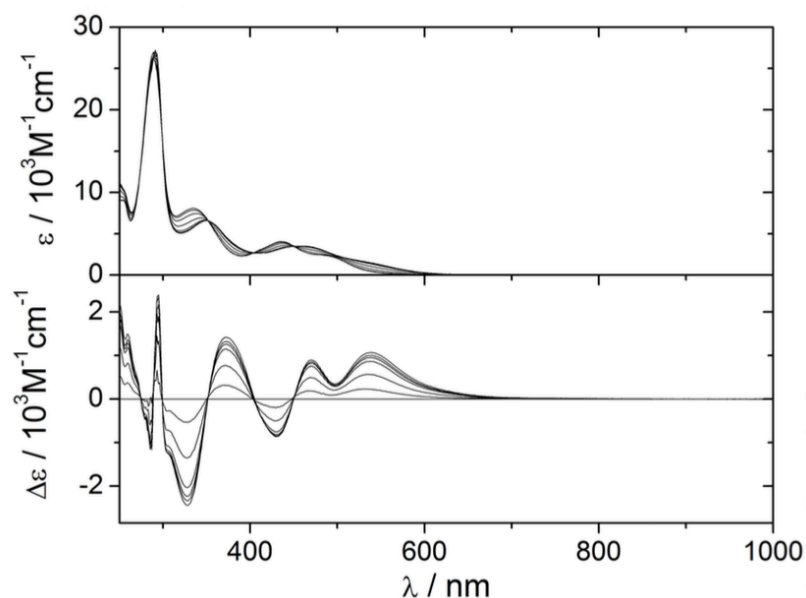
Resultados de estudios espectroelectroquímicos del compuesto representado en la Figura 24 (derecha) cuando X es CN se presentan en la Figura 29 y Figura 30. Del proceso de oxidación (Figura 29) se puede observar que bandas MLCT se pierden en las longitudes 436nm y 489nm, mientras que otras LMCT se generan a 422nm y 580nm. Del espectro se puede apreciar que la especie oxidada no absorbe principalmente entre 400nm y 600nm, así se le asigna esta transición del orbital  $\pi$  del ligando tpm hacia el orbital d semilleno de Ru. Del proceso de reducción (Figura 30) se aprecian transiciones que se han asignado como  $\pi$  a  $\pi^*$  semilleno y  $\pi^*$  semilleno a  $\pi$ . Se observan también bandas LLCT en la misma región que las transiciones (Chao y Ji, 2005; Calvert, 1982; Cadranel, 2013).

Figura 30. Proceso de oxidación del centro metálico Ru(II)/Ru(III) en el compuesto  $[Ru(bpy)(tpm)CN]^+$  en acetonitrilo



(Cadranel, 2013)

Figura 31. Proceso de reducción del ligando bpy/bpy<sup>-</sup> en el compuesto  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpm})\text{CN}]^{\dagger}$  en acetonitrilo



(Cadranel, 2013)

Las propiedades fotoquímicas de dímeros también han sido estudiadas, donde el cianuro ha sido el puente que promueve la transferencia de energía eficientemente entre los estados MLCT de  $\text{Ru}(\text{pp})(\text{CN})_2$  hacia los estados MLCT de  $\text{Ru}(\text{pp})(\text{CN})(\text{NC})$ . Mientras que los trímeros la transferencia se da desde las unidades distales hacia la unidad central. Esta característica fue aprovechada para el posterior diseño de compuestos antena utilizados para sensibilizar superficies de semiconductores. También en compuestos trímeros es posible eliminar la relajación mediante emisión al oxidar el centro metálico por un electrón. Los trímeros estudiados poseían cianuros libre por lo que se puede extender el sistema y obtener mayor centros de absorción. Pero esto ha sido limitado por dificultades sintéticas, los sistemas más grandes reportados son del tipo  $[(\text{phen})(\text{CO})_3 \text{Re}(\text{CN})[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]_n \text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]^{(n+1)+}$  (Chao y Ji, 2005; Bignozzi, Carlos, *et al.* 1992; Cadranel, 2013).

Por esta razón se han abierto más caminos en busca de compuestos que presenten las mismas características fotoquímica y fotoestabilidad pero sin la dificultad de la ruta sintética. Así muchos proyectos se han centrado en diseñar polímeros de coordinación con varios cromóforos para maximizar la cantidad de energía captada. Al mismo tiempo que se desarrollan estos compuestos, se deben tener disponibles modelos y técnicas simples para estudiar los fragmentos y el compuesto como un todo para poder entender las propiedades del complejo y la interacción de sus partes.

2. Complejos sintetizados por alumnos de doctorado en la Universidad de Buenos Aires. La investigación en busca de nuevas moléculas para desarrollo de antenas moleculares en DSSC continúa. Así diferentes científicos desarrollan teóricamente moléculas de acuerdo a lo atributos deseados;

una vez se establece el diseño, se procede a su síntesis, purificación y caracterización. Su eficiencia y desempeño en futuras DSSC se definen con base en diferentes técnicas como absorción del transiente, espectroscopia, electroquímica y espectroelectroquímica.

En la Universidad de Buenos Aires se han sintetizado diferentes complejos de metales de transición, entre ellos rutenio. Los compuestos sintetizados son dímeros con centro metálico de Ru(II) y Ru(II) donde se varía el ligando L para sintonizar la región del espectro electromagnético donde el compuesto absorberá (Figura 31). También se ha sintetizado un trímero (Figura 35), donde los centros metálicos son de rutenio solamente. Estos compuestos fueron sintetizados por Cadranel junto con otros estudiantes de doctorado de la Universidad de Buenos Aires.

Figura 32. Dímero con ambos centros metálicos de rutenio,  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{3+}$ , donde el ligando L es ACN

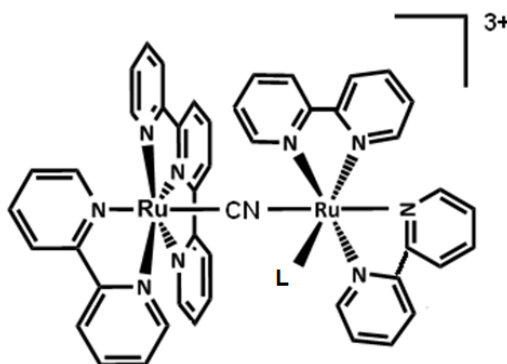


Figura 33. Dímero con ambos centros metálicos de rutenio,  $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})]^{2+}$

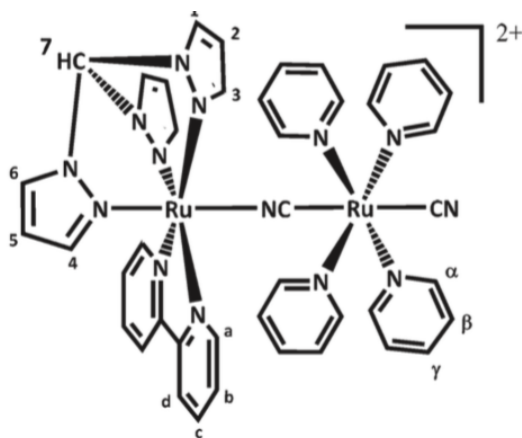


Figura 34. Dímero con ambos centros metálicos de rutenio,  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})]^{2+}$  donde  $\text{R}=\text{H}$

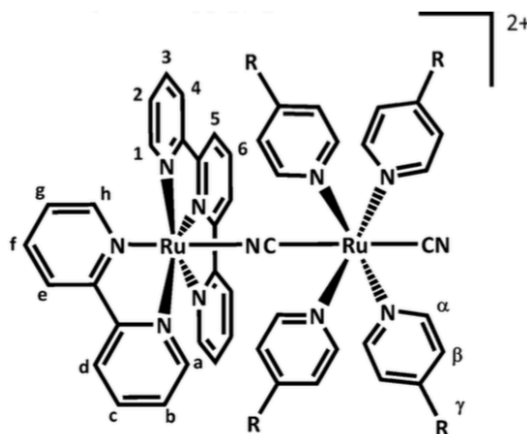


Figura 35. Dímero con ambos centros metálicos de rutenio,  $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{MeOpy})_4(\text{CN})]^{2+}$  donde  $\text{R}=\text{CH}_3\text{O}$

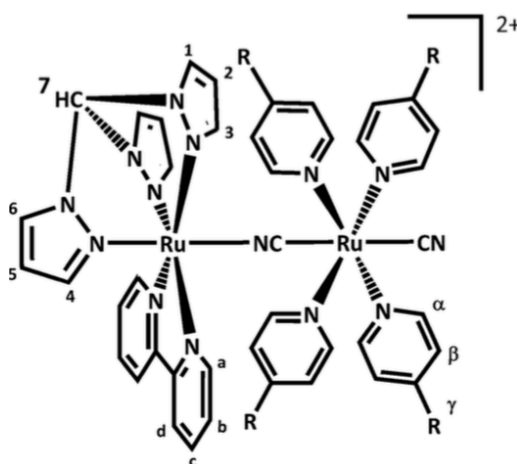
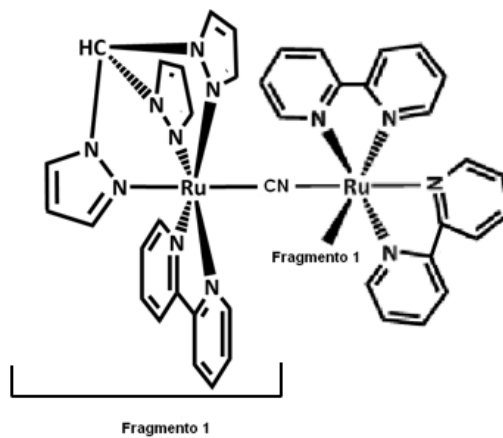


Figura 36. Trímero con los tres centros metálicos de rutenio,  $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})]^{4+}$



## V. METODOLOGÍA

### A. Enfoque de investigación

Esta investigación es cualitativa.

### B. Tipo de investigación

La investigación a realizarse es de tipo descriptivo.

### C. Diseño de investigación

El diseño de la investigación es experimental, específicamente cuasi experimental puesto que solamente cuenta con manipulación de variables y grupo control pero no con aleatorización.

### D. Contexto de la investigación, tiempo y lugar

La presente investigación está enfocada en el área científica, específicamente de espectroscopia. Ya que fue financiada por la Universidad de Florida, se llevó a cabo en el edificio de laboratorios de química en el campus de la Universidad de Florida ubicada en Gainesville, Estados Unidos. Se inició en el año 2015 y su duración fue de cinco meses.

### E. Población, muestra y tipo de muestreo

Debido que se trata de la implementación de un método no existente en la Universidad de Florida, no aplica la definición de muestreo y por consiguiente de población. Así todos los sujetos a analizar serán los compuestos sintetizados por la Universidad de Buenos Aires con las características deseadas. De aquí se deriva que no existe aleatorización. A pesar que no se cuenta con un proceso de aleatorización sí se realizarán réplicas de los diferentes análisis para análisis de reproducibilidad.

### F. Criterios de inclusión y exclusión de sujetos al estudio

El sujeto de estudio son complejos de coordinación para futura comparación, se trabajó con compuestos de coordinación de rutenio y polipiridinas sintetizadas por la Universidad de Buenos Aires. No aplican los criterios de inclusión ni de exclusión.

## G. Clasificación de las variables

Cuadro 1. Clasificación de las variables

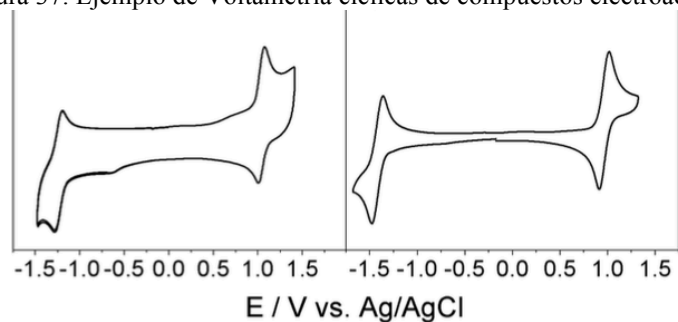
Variable	Definición conceptual	Definición operacional	Naturaleza	Relación	Indicador	Nivel de medición	Escala
Absortividad	Cantidad de absorbancia por unidad de concentración por unidad de longitud del paso óptico	$\varepsilon = \frac{Abs}{c * b}$ ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	Cuantitativa	Dependiente	Espectrofotómetro Avantes AvaSpec-2048L	Razón	$[0, 40]10^3 M^{-1} \cdot cm^{-1}$
Longitud de onda	Longitud entre dos máximos o dos mínimos consecutivos en una onda.	$\lambda$ (nm)	Cuantitativa	Independiente	Espectrofotómetro Avantes AvaSpec-2048L	Razón	[250, 1000]nm
Velocidad de escaneo	Velocidad con la cual se cambia el potencial respecto al tiempo.	$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} = mV/s$	Cuantitativa	Independiente	Potenciostato AUTOLAB 101	Razón	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2mV/s</li> <li>• 20mV/s</li> </ul>
Punto medio de potencial máximo	Potencial cuando se ha alcanzado la mitad del potencial máximo en un voltamograma.	(V)	Cuantitativa	Dependiente	Potenciostato AUTOLAB 101	Razón	[-2.0, 2.0]V
Diferencia entre pico catódico y anódico	Diferencia entre el máximo potencial del pico catódico y el máximo del pico anódico en un voltamograma	(mV)	Cuantitativa	Dependiente	Potenciostato AUTOLAB 101	Razón	[40, 200]mV

## H. Hipótesis

Este estudio no tiene hipótesis.

## I. Descripción de la presentación y análisis de resultados

Figura 37. Ejemplo de Voltametría cíclicas de compuestos electroactivos



(Cadranel, 2013)

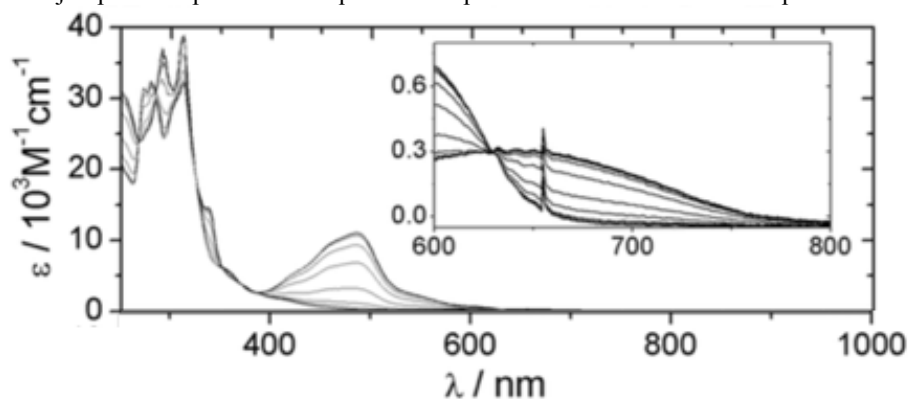
Cuadro 2. Formato de recolección de datos de las propiedades electroquímicas de los compuestos

Compuesto	Ru(II)/Ru(III)	pp/pp-
	$E_{1/2} (\Delta E_p)/V(mV)$	$E_{1/2} (\Delta E_p)/V(mV)$

Cuadro 3. Formato de electroquímica de los compuestos. Bandas de absorción de los compuestos

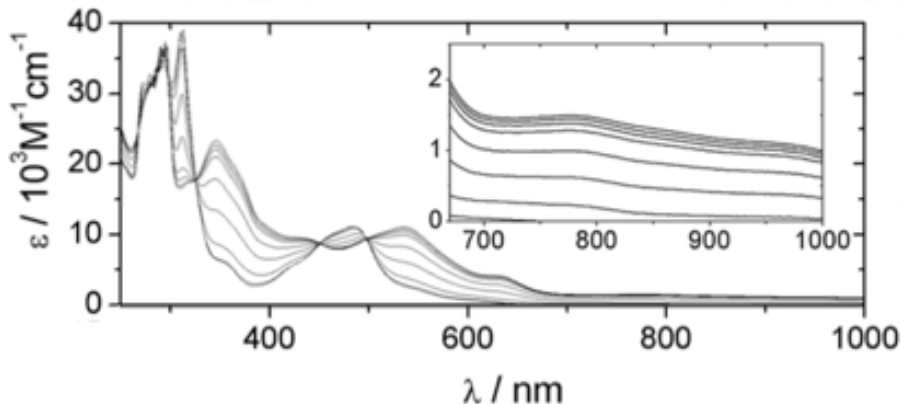
Compuesto	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^3 M^{-1} cm^{-1}$ )	Asignación

Figura 38. Ejemplo de espectroelectroquímica del proceso de oxidación del compuesto electroactivo



(Cadranel, 2013)

Figura 39. Ejemplo de espectroelectroquímica del proceso de reducción del compuesto electroactivo



(Cadranel, 2013)

## J. Procedimiento

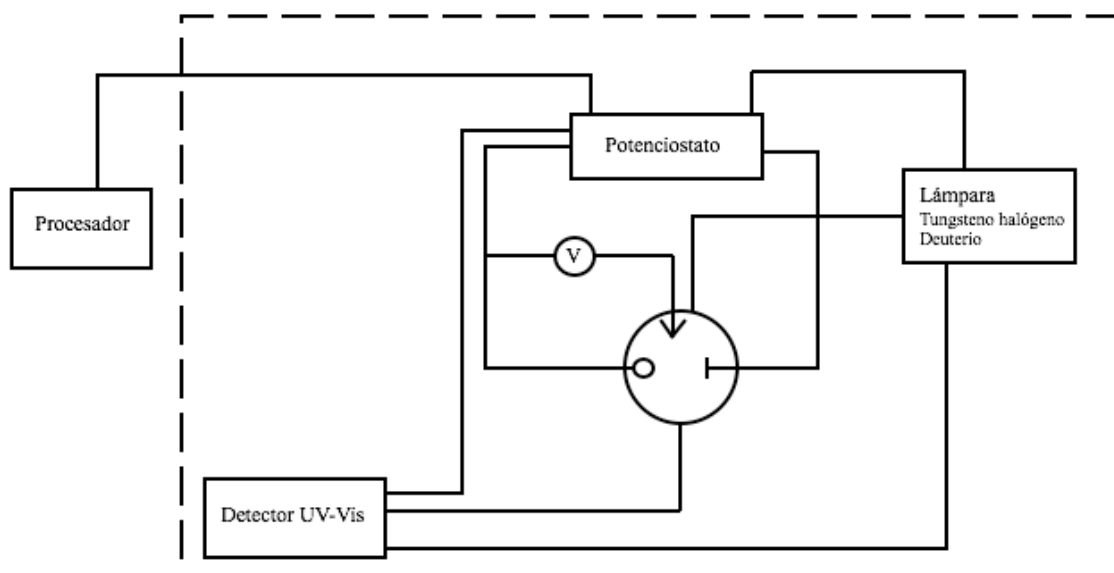
### 1. Preparación y acondicionamiento del sistema

a. Reactivos. Todos los reactivos empleados eran anhidros y los solventes desgasificados comercialmente.

b. Métodos. Las especies generadas mediante electroquímica de los complejos de rutenio son reactivos con agua y oxígeno, por lo que se requiere trabajar en un ambiente anhidro y sin oxígeno. Para cumplir con estos requerimientos se trabajó en una caja de guantes. El orden y posición de los equipos y celda espectroelectroquímica durante cada experimento se muestra en la Figura 39. Para introducir nuevos reactivos, equipo y cristalería dentro de la caja se realizaba un proceso especial. La cristalería debía ser secada a 110°C por una hora. Los reactivos y equipos se dejaban una noche antes en una cámara previa a la cámara principal donde se eliminaba cualquier contaminante mediante vacío. Después se introducía un

flujo de nitrógeno para poder introducir los nuevos reactivos y equipos dentro de la caja de guantes. La presión dentro de la caja de guantes era mayor a la presión atmosférica; la diferencia entre 1.87 mmHg a 3.74mmHg. La concentración de oxígeno se controlaba con un detector acoplado a la caja de guantes, el límite superior para trabajar era 1.5 ppm. Para realizar los experimentos con atmósfera inerte se purgaba la caja durante 15 minutos.

Figura 40. Diagrama de los equipos y celda en el experimento espectroelectroquímico. La línea discontinua representa los límites de la caja de guantes.



La limpieza de la celda se realizaba fuera de la caja de guantes. Se removía cualquier solución y contaminantes con acetona, este proceso se realizaba dos veces. Si se observaba precipitado en el fondo de la celda se utilizaba alrededor de 1mL de agua regia. Por fuera la celda era limpiada con pañuelos Kimwipes. El electrodo de trabajo se limpiaba con acetona cinco veces, al igual que el electrodo auxiliar. El electrodo de referencia debía ser limpiado primero con acetona y después con agua destilada sin dañar la punta del electrodo. El tapón de la celda también era limpiado con acetona dos veces, removiendo cualquier precipitado con un Kimwipe remojado con acetona. La celda de cuarzo se secaba a 110°C por una hora; una vez limpios y secos, todos los componentes se dejaban en la cámara previa a la cámara principal la noche anterior.

## 2. Voltametría cíclica

a. Preparación de solución stock de electrolito. Se prepararon 30mL de una solución 0.1M de TBAPF<sub>6</sub> en acetonitrilo desgasificado y anhidro. Para esto se pesó aproximadamente 1.938g de TBAPF<sub>6</sub> y se aforó en un balón volumétrico de 50mL.

b. Preparación de solución de ferroceno. Se preparó 2mL de una solución milimolar de ferroceno

para referencia externa de potencial. Para esto se pesó aproximadamente 0.00075g de ferroceno y el solvente a utilizado fue la solución de electrolito 0.1M preparada anteriormente.

c.Preparación de muestras. Se prepararon 2mL de una solución milimolar de cada muestra. Dependiendo de la absortividad molar del compuesto, se pesó entre 1mg y 6mg de la muestra. Se utilizó como solvente la solución de electrolito 0.1M preparada anteriormente.

d. Celda y electrodos. El electrodo de trabajo era una malla de platino, Figura 40, de 7 mm x 6 mm. El electrodo auxiliar era un alambre de plata unido a una cabeza galvanizada con oro. El electrodo de referencia era un electrodo Ag/AgCl 3M KCl. La celda era un celda de cuarzo de 10mm por 10mm. El electrodo de trabajo iba posicionado en una rendija de 0.5mm de ancho por 6.5mm de alto y 10mm de largo, Figura 41. El tapón de la celda poseía tres aperturas, la más ancha para el electrodo de referencia. La apertura intermedia para el electrodo auxiliar y la más pequeña para el electrodo de trabajo. Para evitar que los electrodos se doblasen debido al peso de las conexiones con el potenciostato, se utilizó un soporte universal y tres pinzas. Cada pinza fijaba la posición de la conexión del electrodo con el potenciostato, por lo que también le daba estabilidad al sistema durante las mediciones.

e.Métodos. Las voltametrías cíclicas se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una caja de guantes, utilizando soluciones milimolares de los compuestos. Se utilizó un potenciostato AUTOLAB 101 y un arreglo estándar de tres electrodos. La velocidad de escaneo fue 100mV/s y la ventana de potencial de trabajo establecida fue [-2.0, 2.0]V. El electrolito soporte fue TBAPF<sub>6</sub>. Todos los potenciales reportados fueron referenciados al estándar Ag/AgCl 3M KCl (0.21 V vs. ENH). Por cada muestra se realizaron diez voltametrías cíclicas. Una vez terminada una corrida, se permitía que el software regresara al modo de nuevo experimento y se continuaba con la siguiente medición.

Figura 41. Componentes de la celda espectroelectroquímica utilizada

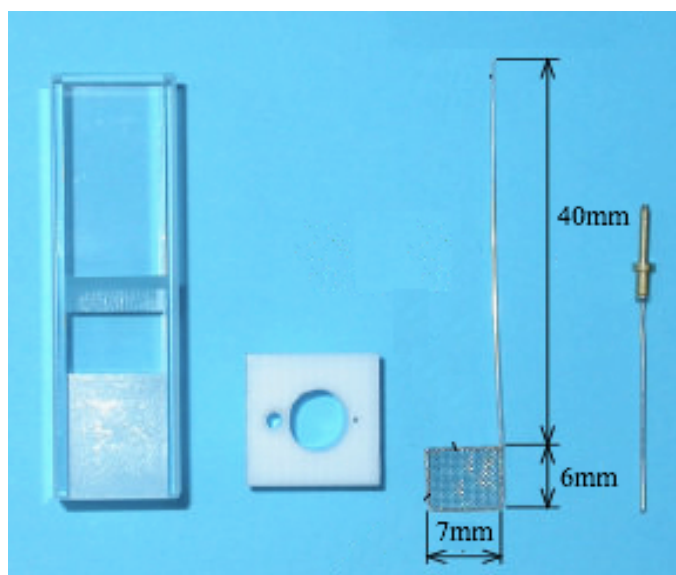
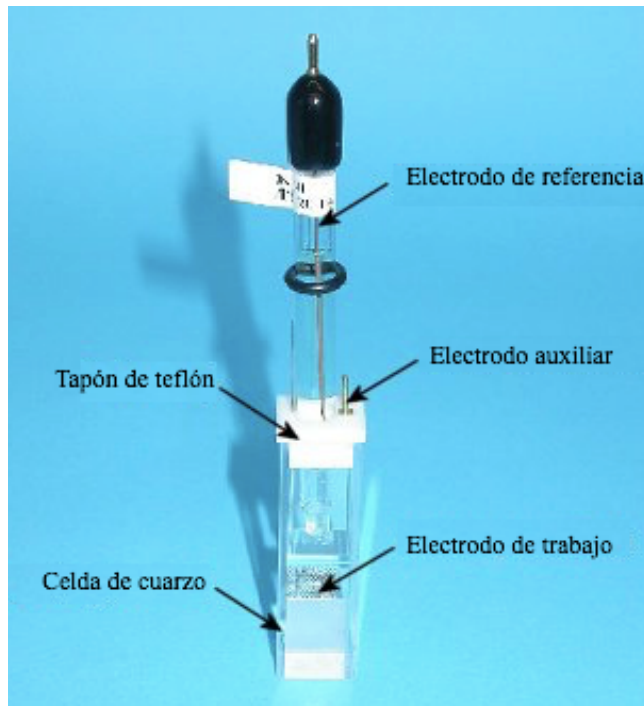


Figura 42. Celda espectroelectroquímica armada



### 3. Espectroelectroquímica

a. Solución de muestras. Se trabajó con la misma solución preparada para realizar la voltametría cíclica. Una vez terminada la voltametría cíclica, se realizaban las mediciones espectroelectroquímicas. Se realizaron tres mediciones espectroelectroquímicas para cada muestra.

b. Celda y electrodos. En la Figura 41 se puede observar el arreglo de los electrodos en la celda de cuarzo. La rendija donde se ubicaba el electrodo de trabajo era donde se hacía pasar el haz de luz, la parte debajo era esmerilada para evitar paso de luz. Se utilizó el mismo soporte y pinzas para fijar el sistema durante las mediciones.

c. Métodos. Las espectroelectroquímicas se realizaron en una celda de cuarzo dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno. Utilizando un espectrómetro Avantes AvaSpec-2048L, un potenciostato AUTOLAB 101 y un arreglo estándar de tres electrodos. La velocidad de escaneo fue 2mV/s y la ventana de potencial de trabajo establecida fue [-2.0, 2.0]V. El electrolito soporte fue TBAPF<sub>6</sub>. Todos los potenciales reportados fueron referenciados al estándar Ag/AgCl 3M KCl (0.21 V vs. ENH).

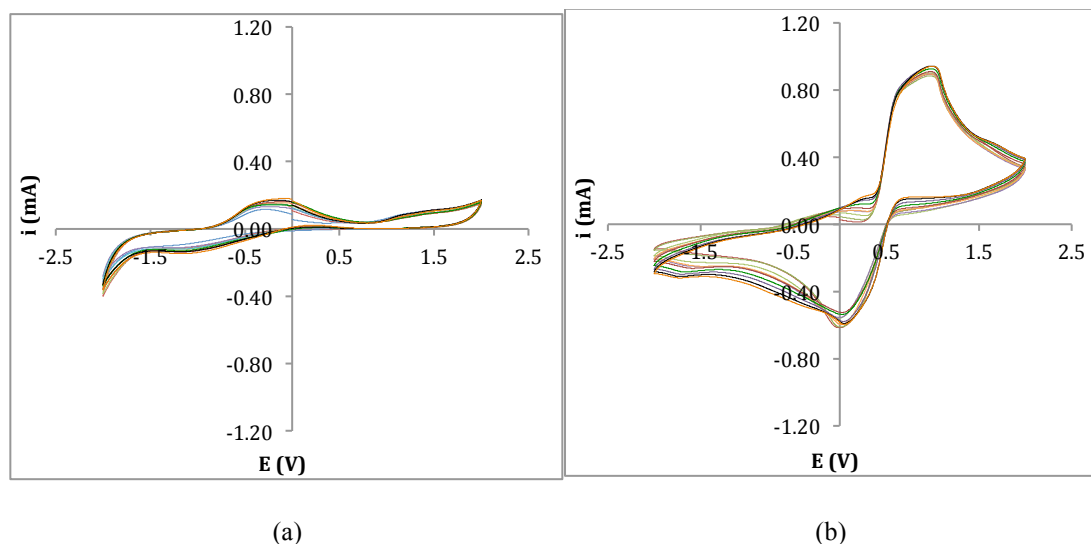
## VI. Resultados

### A. Electroquímica de la celda utilizada

Cuadro 4. Identificación de los compuestos presentados en este estudio

Índice	Compuesto
1	$[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{CN}]^{2+}$
2	$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}]^{2+}$
3	$[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{MeOpy})_4(\text{CN})]^{2+}$
4	$[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})]^{2+}$
5	$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})]^{2+}$
6	$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ACN})]^{3+}$
7	$[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{py})_2(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})]^{4+}$

Figura 43. Voltametrías cíclicas de solvente (a) y del compuesto de referencia, Ferroceno (Fc), (b) sin corrección de potenciales.



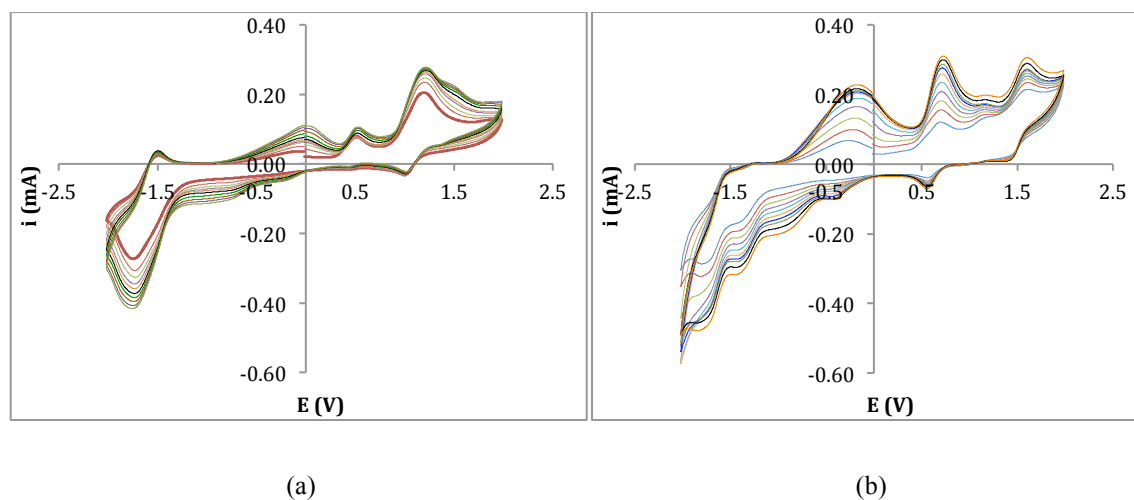
En la Figura 42 se puede observar la voltametría cíclica del solvente (a), solución 0.1M de TBAPF<sub>6</sub> en acetonitrilo. Se puede observar una señal de mucho menor intensidad en comparación con la voltametría cíclica de ferroceno (Fc) (b). Aún así no hay ningún proceso de óxido-reducción en el solvente utilizado que interfiera con las señales de los compuestos de interés. El estándar interno, Fc/Fc<sup>+</sup>, presentó un potencial de onda medio,  $E_{1/2}$ , de  $0.497 \pm 0.020\text{V}$ . Y la separación entre el pico catódico y anódico fue mayor al esperado, 59.2mV, para un compuesto que presenta transferencia electrónica reversible.

En este estudio a pesar que el electrodo de referencia utilizado fue Ag/AgCl 3M KCl no se pueden reportar los valores de potencial de onda medio respecto a un electrodo convencional Ag/AgCl 3M KCl, debido que este electrodo está calibrado en solventes acuosos. Por esto se utiliza el compuesto de referencia Fc para corregir los valores. De acuerdo con (Scott and Lukehart, 2007) el potencial de onda media de  $Fc/Fc^+$  en acetonitrilo vs. ENH es 0.69V. Por lo que referenciado respecto a Ag/AgCl será la diferencia entre este valor y 0.21V (Ag/AgCl vs ENH), que es 0.48V. Por lo que la corrección que se ha de aplicar a todos los valores medidos será la diferencia entre el potencial de onda medio medido en este estudio y el verdadero potencial de onda medio respecto a Ag/AgCl medido en un medio acuoso, el respectivo factor de corrección es 0.017V. Todos los potenciales reportados en el Cuadro 5, Cuadro 8 y Cuadro 12 fueron corregidos de acuerdo a al factor determinado previamente. Por lo que todos lo potenciales reportados en este estudio son respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl.

## B. Electroquímica y espectroelectroquímica del compuesto 1 y 2

En la Figura 43 se observan las voltametrías cíclicas de los dos compuestos estudiados previamente por Cadranel que servirán como referencia para la comparación del método utilizado en este estudio. Se puede observar en la Figura 43 que los procesos redox de los compuestos 1 y 2 son totalmente reversibles, desde la perspectiva de la estabilidad química.

Figura 44. Voltametrías cíclicas de los compuestos 1 (a) y compuesto 2 (b) con los potenciales corregidos



1. Electroquímica del compuesto 1. Para el compuesto 1 se logró identificar claramente el pico catódico y anódico de cada proceso de transferencia electrónica, una oxidación  $Ru(II) \rightarrow Ru(III)$  y una reducción  $pp \rightarrow pp^-$ . En comparación con los valores reportados en la literatura, el pico de onda media ( $E_{p/2}$ ) de la oxidación  $Ru(II)$  a  $Ru(III)$  del compuesto 1 presenta un 2% de error. Mientras que el pico de onda media de la reducción de la bipyridina presentó un error de 16%. La diferencia entre el pico catódico y

anódico,  $\Delta E_p$ , para todos los procesos redox del compuesto 1 fue mayor a 59.2mV; por lo que se tratan de transferencias electrónicas cuasi-reversibles. Se puede observar que las réplicas de las voltametrías no inician en el mismo valor de corriente; el valor inicial incrementa conforme el número de réplica.

2. Electroquímica del compuesto 2. Se pueden observar claramente los picos anódicos y catódicos de ambos procesos de oxidación. Para los procesos de reducción se pueden identificar fácilmente los picos catódicos pero no los anódicos. El  $E_{p/2}$  de la primera oxidación Ru(II)  $\rightarrow$  Ru(III) presentó un 12.7% de error, la segunda oxidación Ru(II)  $\rightarrow$  Ru(III) presentó un 4.6% de error y la primera reducción  $pp \rightarrow pp^-$  presentó un error 12.6% de error respecto a los valores reportados por Cadranel; la segunda reducción no fue reportada. En este caso la diferencia entre el pico catódico y anódico,  $\Delta E_p$ , de todos los procesos también fue mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles. Se puede observar que las réplicas de las voltametrías no inician en el mismo valor de corriente; el valor inicial incrementa conforme el número de réplica.

Cuadro 5. Propiedades electroquímicas del compuesto 1 y 2

Compuesto	Ru(II)/Ru(III) prox	Ru(II)/Ru(III) pp	pp/pp <sup>-</sup>	pp/pp <sup>-</sup>
	$E_{p/2} (\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2} (\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2} (\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2} (\Delta E_p)/$ V (mV)
1	1.109±0.009 (204±4)		-1.617±0.005 (245±9)	
2	0.637±0.005 (151±8)	1.527±0.004 (157±11)	-1.34±0.011 (160±40)	-1.642±0.004 (330±10)

### 3. Espectroelectroquímica del compuesto 1

Cuadro 6. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 1

Banda	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^3 M^{-1} cm^{-1}$ )	Asignación
1	243	15.4	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
2	291	21.4	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
3	331	8.90	$\pi_{tpm}^* \leftarrow d\pi_{Ru}$
4	430 482	5.05 3.30	$\pi_{bpy}^* \leftarrow d\pi_{Ru}$

El espectro UV-Vis del compuesto inicial (espectro negro) presenta cuatro bandas (Figura 44); la banda 4 conformada por dos bandas se comporta como una sola. Al remover un electrón, la banda a 291nm disminuye al mismo tiempo que experimenta un desplazamiento batocrómico. La banda localizada a 430nm/482nm disminuye levemente, mientras una banda a menor energía crece alrededor de 600nm. Las

bandas de alta energía, entre 225nm y 250nm, sufren un desplazamiento batocrómico. Las tres bandas localizadas en esta región parecen incorporarse en una sola banda. La banda a 331nm desaparece completamente al pasar del estado 2+ a 3+. La evolución de los espectros de absorción durante el proceso de reducción se puede apreciar en la Figura 45. Se puede observar un desplazamiento batocrómico de las bandas 3 y 4. Las bandas de alta energía disminuyen en intensidad mientras la banda de mayor intensidad aumenta. Las posiciones de las bandas en conjunto con el coeficiente de absorptividad molar y su asignación concuerdan con el trabajo de Cadranel, 2013.

Figura 45. Oxidación de Ru(II) a Ru(III) del compuesto 1

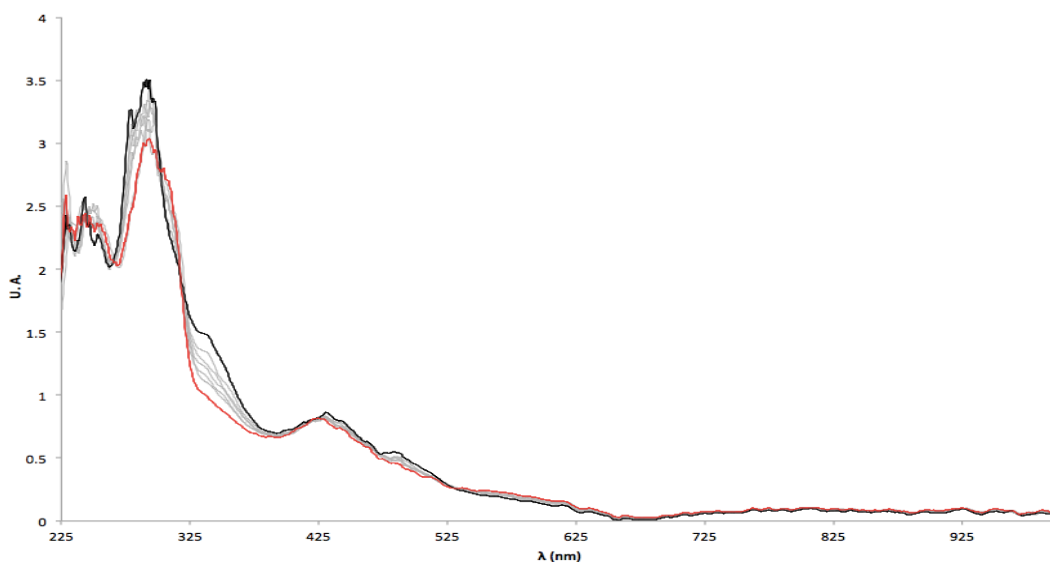
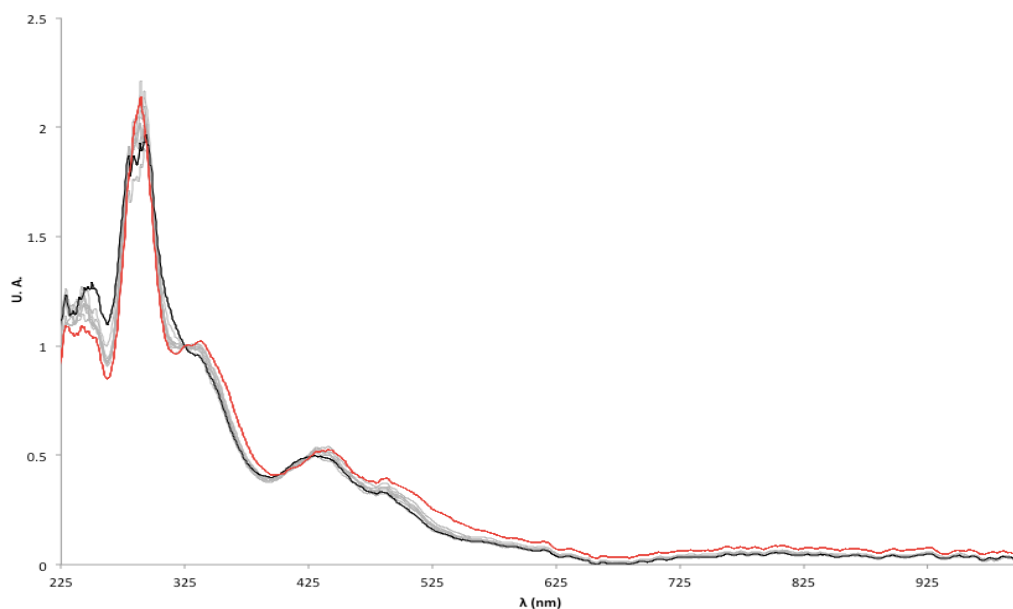


Figura 46. Reducción de bpy a bpy<sup>-</sup> del compuesto 1



## 4. Espectroelectroquímica del compuesto 2

Cuadro 7. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 2

Banda	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Asignación
1	242	32.7	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
2	282	38.0	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
3	324	18.8	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
4	371	14.7	$\pi_{py}^* \leftarrow d_{Ru_{prox}}$
5	425	9.16	$\pi_{pp}^* \leftarrow d_{Ru_{pp}}$
6	950	4.50	--

Para el estado inicial del complejo 2 (espectro negro) se identifican seis bandas, donde tres de ellas se encuentran comprimidas en la región más energética, 240nm a 350nm. La banda a 324nm se puede observar como un pequeño hombro de la banda a 282nm. Mientras que la banda 4 es fácil de identificar y la banda a 425nm está comprimida con la banda a 371nm (Figura 46). La banda a 950nm es una banda ancha que ocupa la región de 650nm a 1000nm aproximadamente. Durante el proceso de la primera oxidación se observa que las bandas 1 y 2 aumentan mientras que la banda 4 desaparece. La banda 1 también se desplaza levemente hacia el rojo; una banda a una posición más energética se empieza a visualizar. La evolución de la banda 3 se ve oscurecida por el crecimiento de la banda 2. La banda 5 se puede observar en el espectro resultante de la primera oxidación (espectro rojo), cuya forma no se podía apreciar en el espectro original debido a la presencia de la banda 4. Esta banda permanece constante durante la primera oxidación pero se puede observar que durante la segunda oxidación (Figura 47) disminuye. La banda ancha en la posición menos energética aumentan al remover el primer electrón. En el proceso de la segunda oxidación se puede observar el desplazamiento de la banda 1 hacia el rojo incrementando en intensidad mientras la banda 2 decrece; la banda 3 de nuevo se puede apreciar. Se localiza un punto isobéptico entre estas dos bandas. La banda 5 disminuye con la remoción del segundo electrón, mientras que la banda 6 disminuye levemente en la región menos energética.

De la Figura 48 se puede observar que las bandas en la región más energética, entre 240nm a 350nm, disminuyen levemente durante la primera reducción. Se aprecia el crecimiento y ensanchamiento de la banda 4, este tipo de banda parece esconder una banda adicional a las identificadas previamente. Por lo tanto esta banda puede contener tres banda: banda 4, 5 y una nueva banda creada por la reducción. El ensanchamiento de la banda también parece esconder un pequeño desplazamiento hacia el rojo. La banda 6 permanece constante. La bandas 2 y 3 continúan disminuyendo durante el segundo proceso de reducción (Figura 49). La banda alrededor de 375nm continúa aumentando y ensanchándose. La banda 6 permanece constante. Las posiciones de las bandas en conjunto con el coeficiente de absortividad molar y su asignación concuerdan con el trabajo de Cadranel, 2013; excepto la banda 3 que posee un  $\epsilon$  menor al

reportado por este autor.

Figura 47. Primera oxidación: Ru<sub>prox</sub>(II) a Ru<sub>prox</sub>(III) del compuesto 2

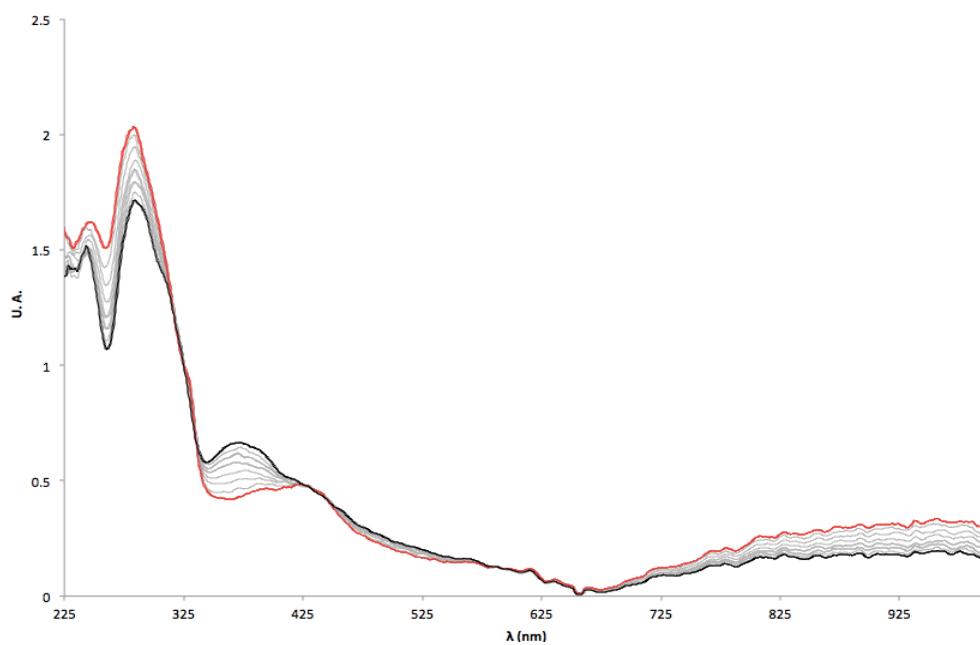


Figura 48. Segunda oxidación: Ru<sub>pp</sub>(II) a Ru<sub>pp</sub>(III) del compuesto 2

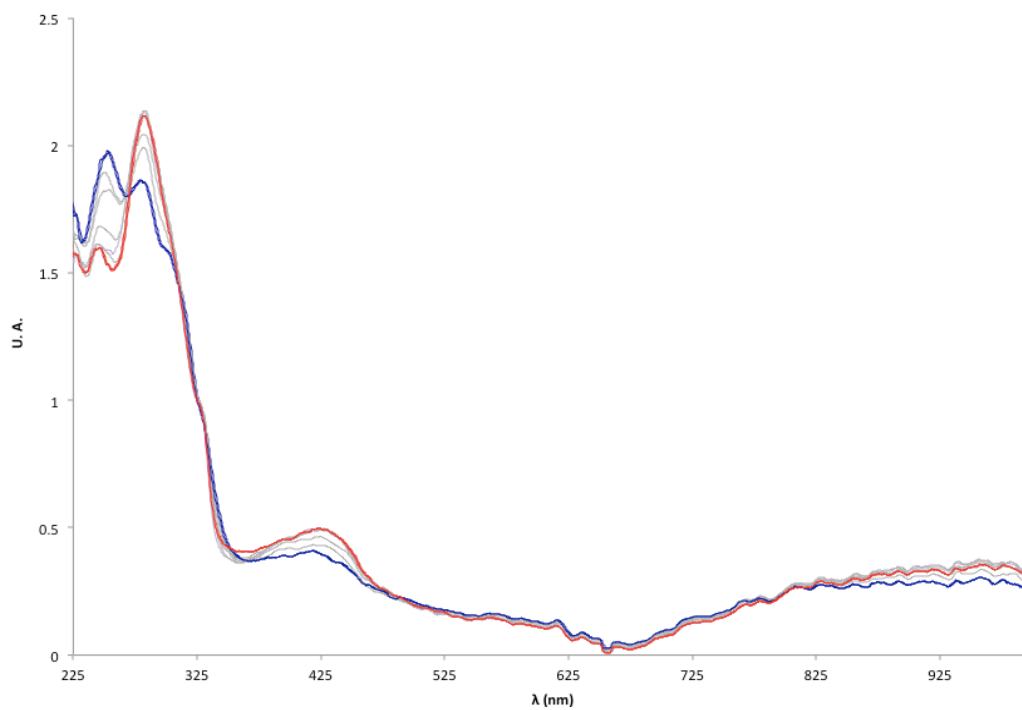
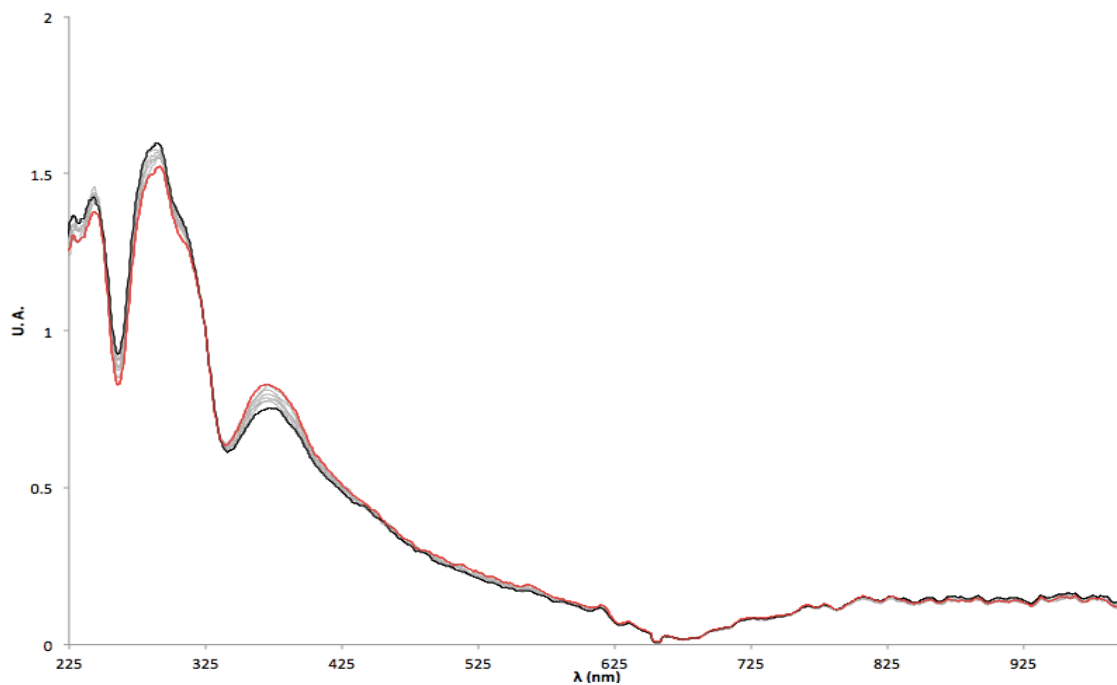
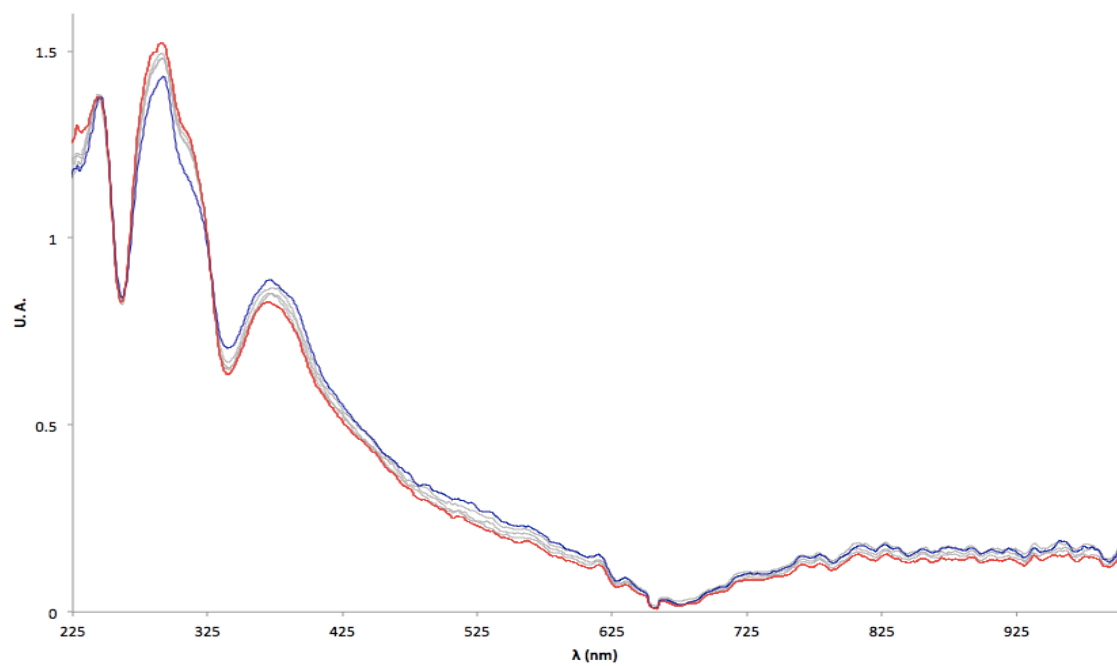


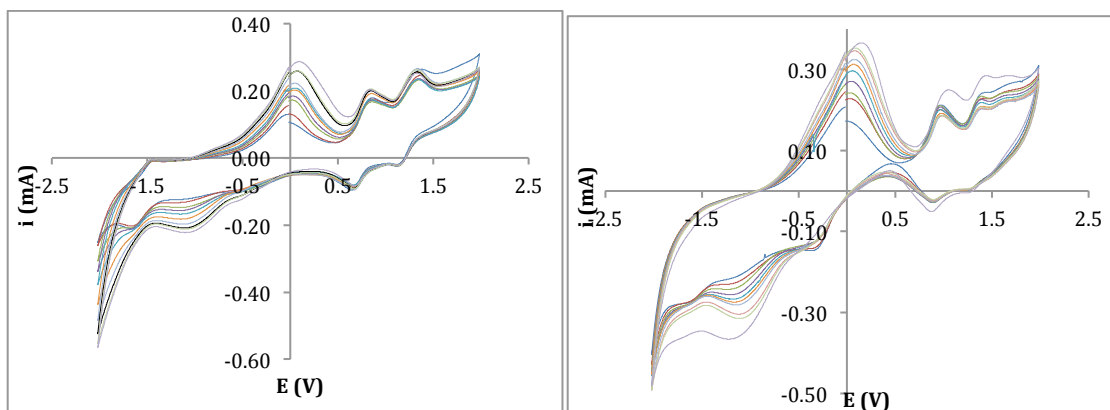
Figura 49. Primera reducción: tpy a tpy<sup>-</sup> del compuesto 2Figura 50. Segunda reducción: bpy a bpy<sup>-</sup> del compuesto 2

## C. Electroquímica y espectroelectroquímica del compuesto 3, 4 y 5

Cuadro 8. Propiedades electroquímicas del compuesto 3, 4 y 5

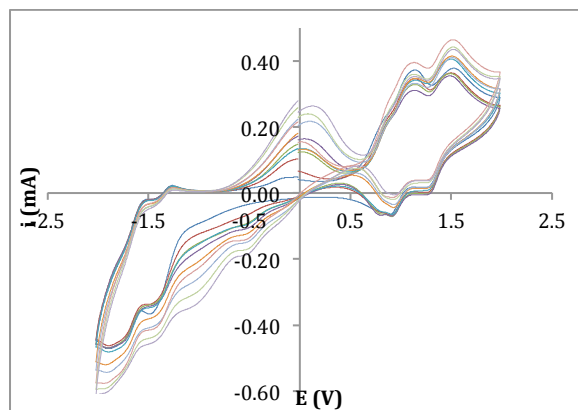
Compuesto	Ru(II)/Ru(III) prox	Ru(II)/Ru(III) pp	pp/pp <sup>-</sup>	pp/pp <sup>-</sup>	pp/pp <sup>-</sup>
	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)
3	0.758±0.003 (191±20)	1.4±0.4 (225±20)	-0.951±0.020 (348±27)	-1.551±0.003 (228±8)	
4	0.935±0.011 (90±30)	1.327±0.010 (154±21)	-0.97±0.02 (390±40)	-1.544±0.009 (87±20)	
5	1.030±0.006 (218±13)	1.384±0.012 (244±20)	-0.979±0.010 (102±12)	-1.368±0.005 (221±6)	-1.709±0.024 (350±50)

Figura 51. Voltametrías cíclicas del compuesto 3 (a), compuesto 4 (b) y compuesto 5 (c) con los potenciales corregidos



(a)

(b)



(c)

1. Electroquímica del compuesto 3. La voltametría cíclica del compuesto se observa en la Figura 50 (a). Se identifican dos procesos en potenciales anódicos con valores de  $E_{p/2}$  en 0.758V y 1.4V. En la región de potenciales catódicos se pueden identificar los picos catódicos pero con dificultad se identifican los potenciales de los picos anódicos. La misma señal identificada en la voltametría cíclica del solvente se puede identificar y descartar como posible proceso redox del compuesto de interés. La diferencia entre el pico catódico y anódico, para los cuatro procesos identificados, es mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles. Se puede observar que las réplicas de las voltametrías no inician en el mismo valor de corriente; el valor inicial incrementa conforme el número de réplica.

2. Electroquímica del compuesto 4. Se pueden identificar dos procesos en la regiones de potencial anódico, aunque se observa una pequeña señal acoplada a la segunda oxidación. Al igual que con el compuesto 3, las señales en potenciales catódicos son más difíciles de identificar. Los potenciales de los picos anódicos de las reducciones son difícil de determinar. Se observa la señal correspondiente al solvente en la misma posición. La diferencia entre el pico catódico y anódico, para los cuatro procesos identificados, es mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles. Se puede observar que las réplicas de las voltametrías no inician en el mismo valor de corriente; el valor inicial incrementa conforme el número de réplica.

3. Electroquímica del compuesto 5. La voltametría del compuesto, Figura 50 (c), muestra dos señales de oxidación y tres procesos de reducción. Únicamente para el primer proceso de reducción se dificulta la identificación del pico anódico. La diferencia entre el pico catódico y anódico, para los cinco procesos identificados, es mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles. Se puede observar que las réplicas de las voltametrías no inician en el mismo valor de corriente; el valor inicial incrementa conforme el número de réplica.

4. Espectroelectroquímica del compuesto 3. Para este compuesto se pueden observar cuatro bandas principales, la primer y segunda banda, 243nm y 284nm respectivamente, crecen durante el primer proceso de oxidación; la banda 2 sufre un desplazamiento hacia el rojo (Figura 51). La banda localizada en 347nm disminuye durante el primer proceso de oxidación, mientras que la banda localizada en 476nm parece no sufrir ningún cambio aparente, pero puede ser que su evolución se vea oscurecida por la creación de una nueva banda cerca de 458nm.

Durante el segundo proceso de oxidación se observa que la banda 1 continua creciendo, este comportamiento se puede deber a un desplazamiento de una banda en regiones mucho más energéticas. La banda 2 sufre un desplazamiento hacia el rojo. La banda creada durante el primero proceso de oxidación parece sufrir un desplazamiento hacia el rojo (Figura 52). En la evolución del primer proceso de reducción (Figura 53) se puede observar que la única banda que cambian es la ubicada en 243nm. La banda decrece mientras en la banda 2 se crea un hombro alrededor de 284nm. Las bandas en 243nm y 284nm aumentan.

También se puede observar que el hombro creado cerca de 284nm continúa creciendo. La banda 3 experimenta un desplazamiento batocrómico durante la segunda reducción.

Cuadro 9. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 3

Banda	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Asignación
1	243	36.2	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
2	284	30.5	$\pi_{MeOpy}^* \leftarrow \pi_{MeOpy}$
3	347	26.3	$\pi_{MeOpy}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{prox}}$
4	476	6.82	$\pi_{pp}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{pp}}$

Figura 52. Primera oxidación: Ru(II)<sub>prox</sub> a Ru(III)<sub>prox</sub> del compuesto 3

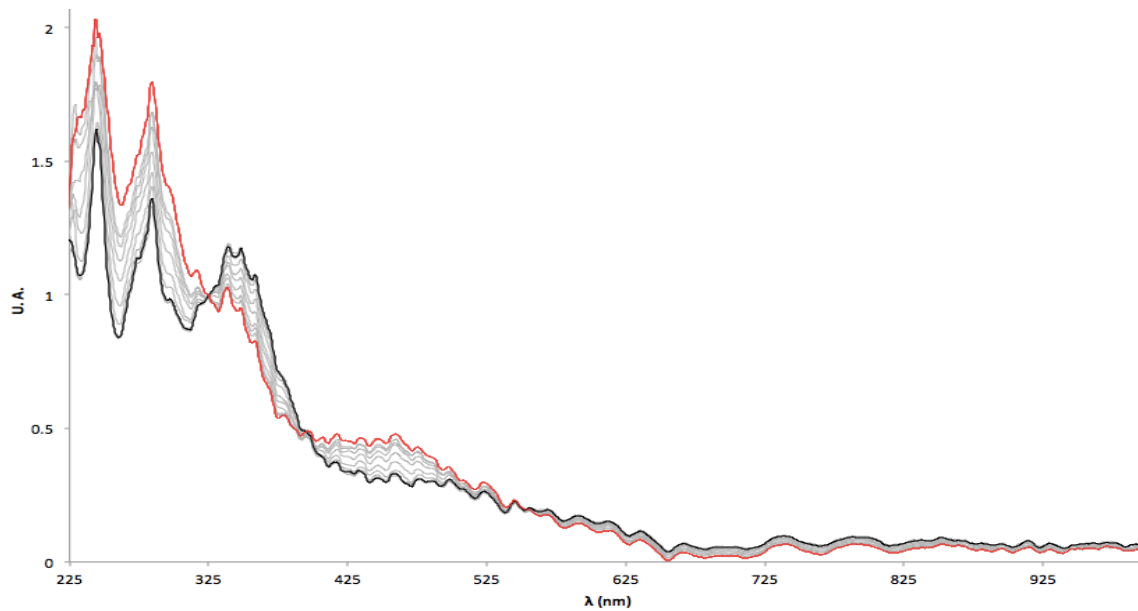


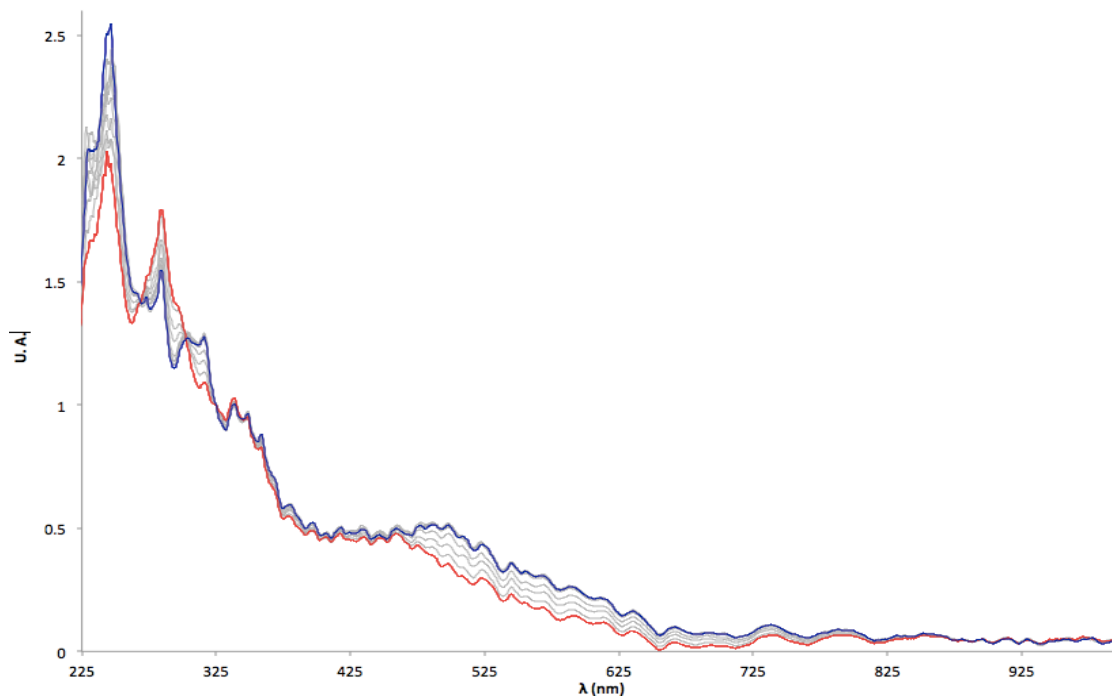
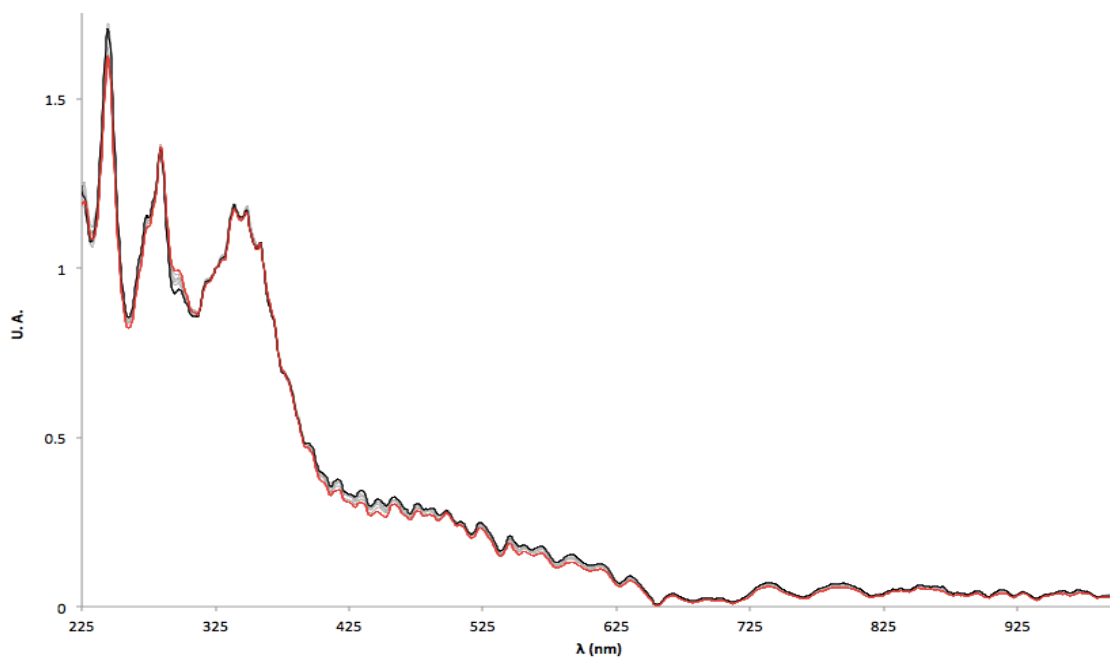
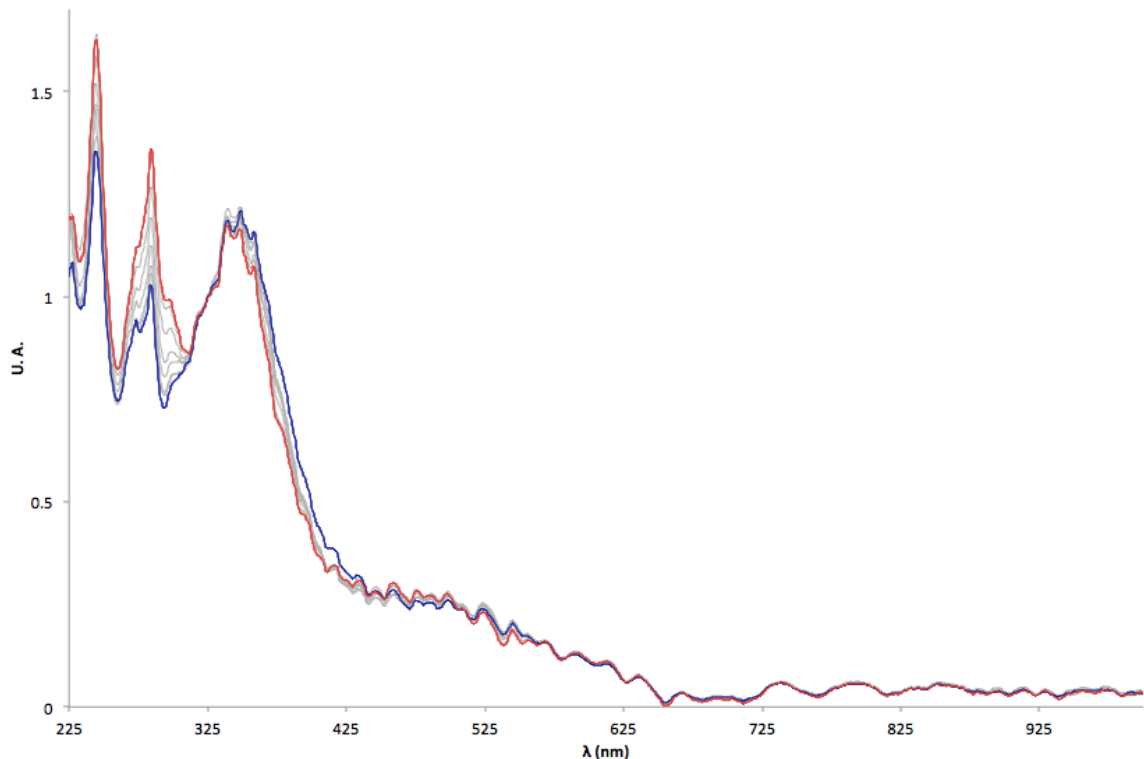
Figura 53. Segunda oxidación: Ru(II)<sub>pp</sub> a Ru(III)<sub>pp</sub> del compuesto 3Figura 54. Primera reducción: bpy a bpy<sup>-</sup> del compuesto 3

Figura 55. Segunda reducción: MeOpy a MeOpy<sup>-</sup> del compuesto 3

5. Espectroelectroquímica del compuesto 4. Durante la primera oxidación se pueden identificar cinco bandas. Las bandas localizadas en la región UV crecen poco durante el proceso, mientras la banda 3 desaparece. Una de las bandas de mayor energía, 291nm, sufre un desplazamiento batocrómico. En el espectro de la especie oxidada por un electrón (espectro rojo) se observa el desplazamiento de una banda en la región UV alrededor de 225nm. La banda en 464nm es una banda ancha; disminuye también durante el primer proceso de oxidación. La banda alrededor de 858nm no se ha identificado previamente en otros estudios, en comparación con el compuesto 3, esta banda no existe.

Durante la segunda oxidación la banda cerca de 225nm se desplaza hacia el rojo al igual que la banda en 246nm. Las tres bandas en la región UV disminuyen. Una nueva banda se observan en la región menos energética. Se espera que las bandas 3 y 4 disminuyan conforme se oxidan los centros metálicos. Al remover un electrón se observa también una disminución de la banda en 354nm. A regiones de menor energía se observa la creación de una banda ancha que puede ser muchas bandas pero no se puede distinguir. Durante el primer proceso de reducción la banda 1 permanece constante mientras la banda 2 disminuye. Se observa un aumento de la banda 3 y un desplazamiento de la banda 2 hacia el rojo. La banda 4 aumenta pero no se logra apreciar un desplazamiento. La banda 3 y 4 se desplazan hacia el rojo pero no se observa ningún cambio en las bandas LC en la región UV. Los coeficientes de absorción molar de este compuesto son similares al compuesto 3, excepto la banda 4 que es el alrededor del doble que el

compuesto 3.

Cuadro 10. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 4

Banda	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Asignación
1	246	36.3	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
2	291	32.8	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
3	354	27.7	$\pi_{py}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{py}}$
4	464	14.5	$\pi_{pp}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{pp}}$
5	858	5.68	---

Figura 56. Primera oxidación: Ru(II)<sub>prox</sub> a Ru(III)<sub>prox</sub> del compuesto 4

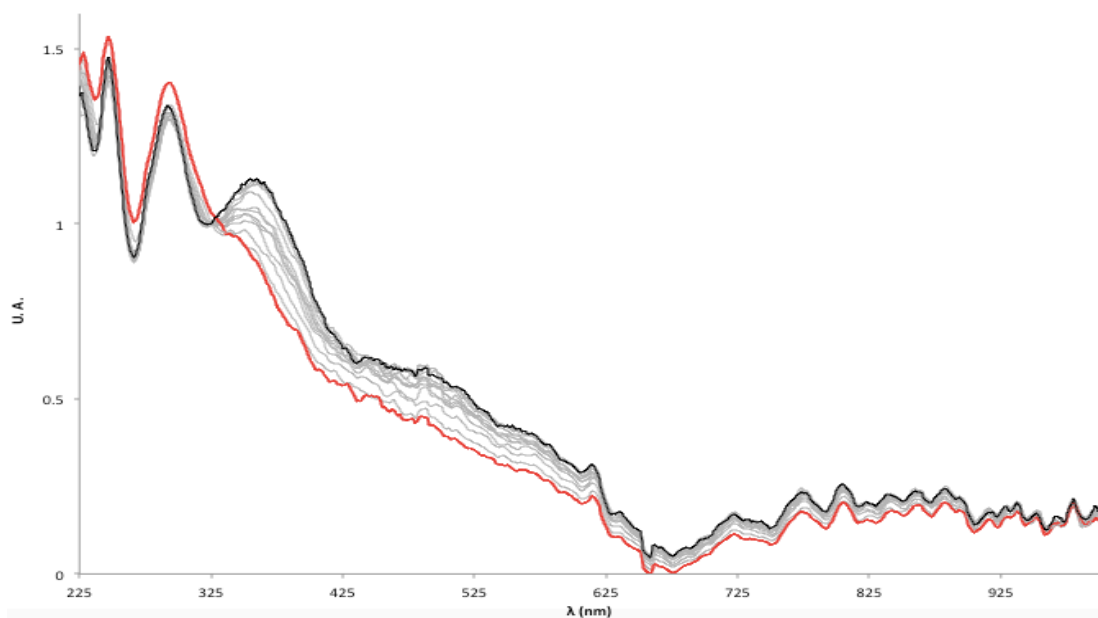


Figura 57. Segunda oxidación: Ru(II)<sub>pp</sub> a Ru(III)<sub>pp</sub> del compuesto 4

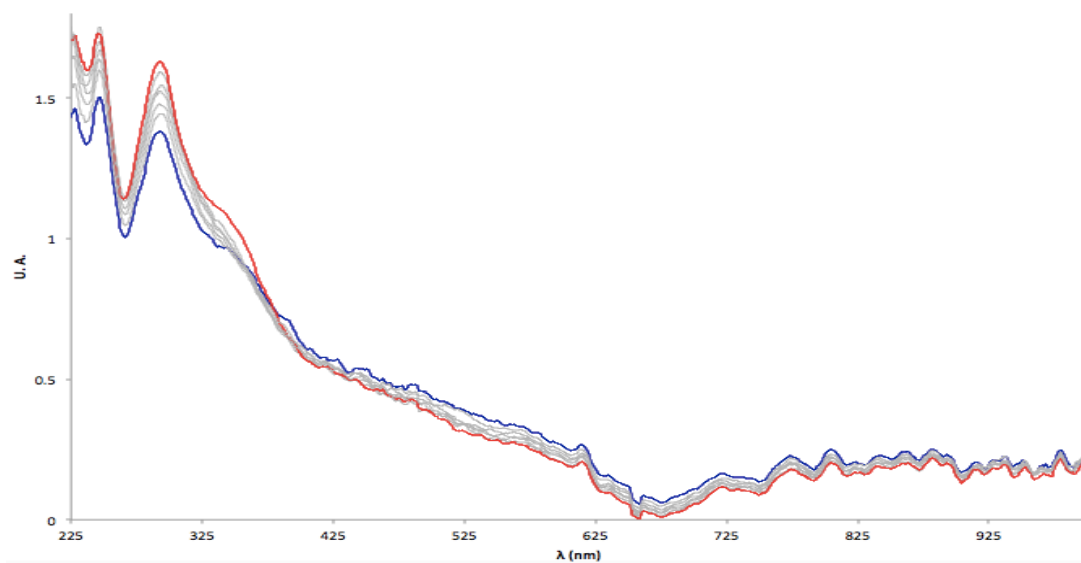
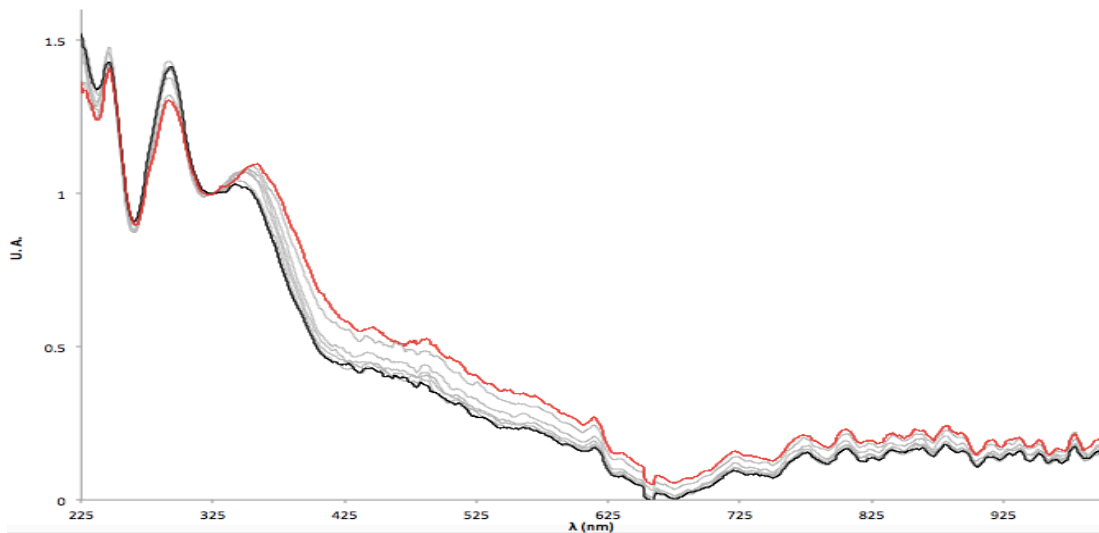
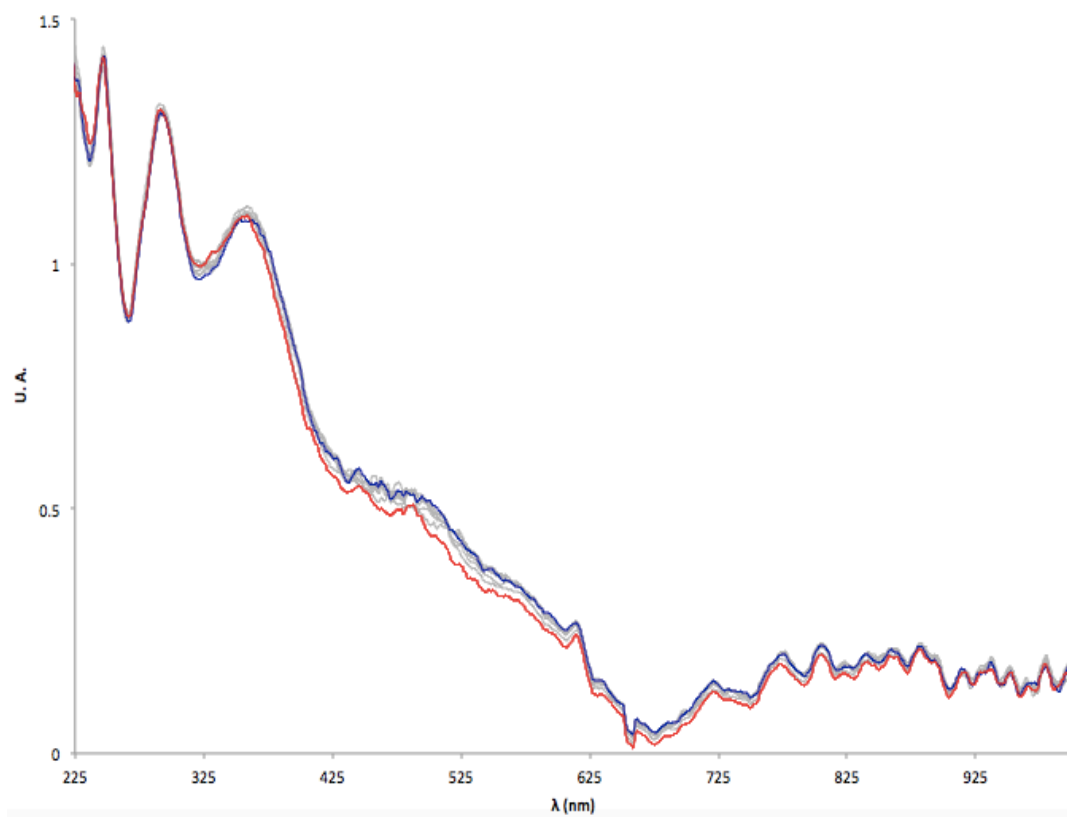


Figura 58. Primera reducción: bpy a bpy<sup>-</sup> del compuesto 4Figura 59. Segunda reducción: py a py<sup>-</sup> del compuesto 4

6. Espectroelectroquímica del compuesto 5. En el primer proceso de oxidación la banda en 243nm disminuye mientras las bandas en 288nm y 315nm aumentan. La banda 1 por lo tanto no desaparece, simplemente se desplaza hacia el rojo. La banda en 358nm disminuye al remover un electrón del orbital del metal, la banda en 462nm también disminuye. La remoción de otro electrón del segundo centro metálico muestra que la banda 1 y 2 aumentan, mientras una banda en la región más energética se desplaza hacia el rojo, justificando el incremento de la banda 1. La banda 2 y 3 se desplazan hacia el azul. La banda 4 continúa disminuyendo, el mismo comportamiento se ve con la banda 5.

Al añadir un electrón se ve un incremento de la banda en 243nm. Las bandas 2 y 3 experimentan un pequeño desplazamiento hacia el rojo. Las bandas 4 y 5 sufren un desplazamiento hacia el rojo. La evolución del espectro (Figura 61) muestra que las cinco bandas sufren un desplazamiento hacia el rojo. Se continúan aumentando el potencial catódico y se añade un tercer electrón. La evolución de los espectros para esta reducción (Figura 62) es similar al proceso anterior (Figura 61), las bandas se desplazan hacia el rojo. Los coeficientes de absorptividad molar de este compuesto son similares excepto la banda 1 que tiene un valor un poco menor y la banda 3 que tiene un valor mayor. Según Cadranel, 2013; los compuestos con tpy tienen valores de  $\epsilon$  mayores en comparación con los compuestos con tpm. Pero en este caso esto se cumple solamente con las bandas MLCT.

Cuadro 11. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 5

Banda	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Asignación
1	243	32.7	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
2	288	32.2	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
3	315	30.8	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
4	358	21.9	$\pi_{pp}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{prox}}$
5	462	8.62	$\pi_{pp}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{prox}}$

Figura 60. Primera oxidación:  $\text{Ru(II)}_{prox}$  a  $\text{Ru(III)}_{prox}$  del compuesto 5

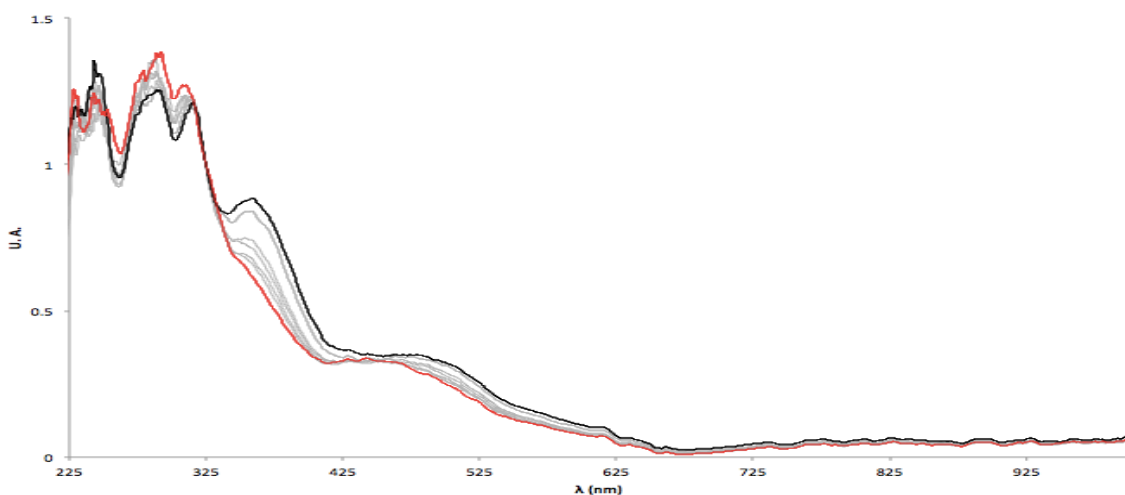


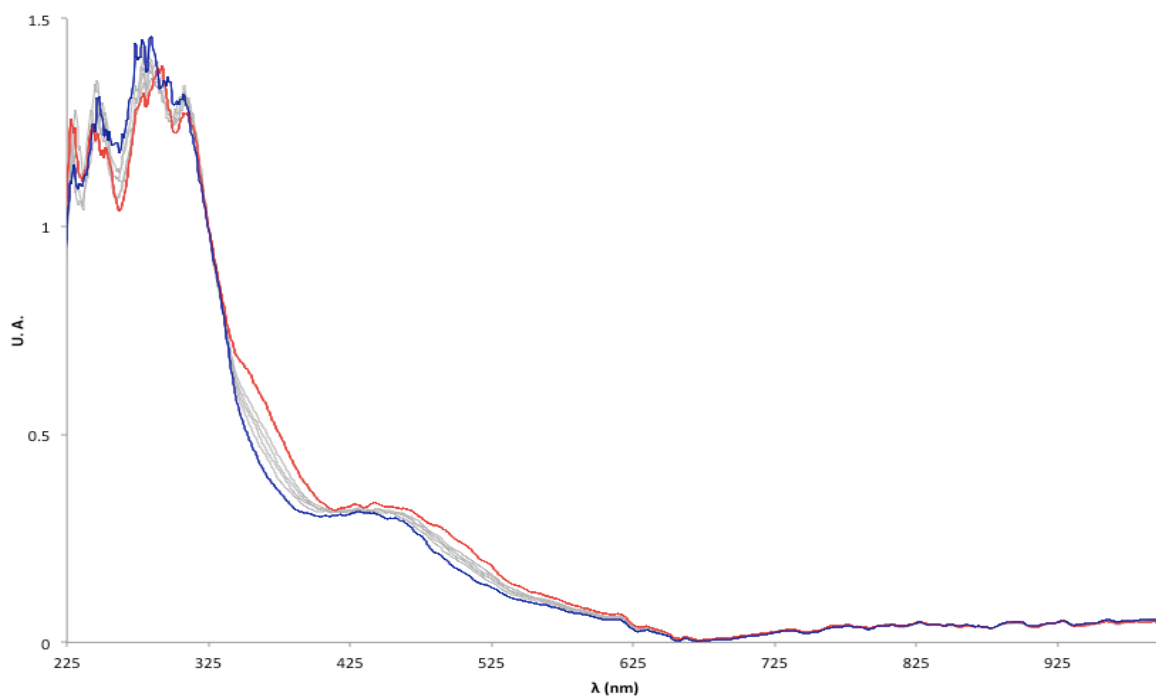
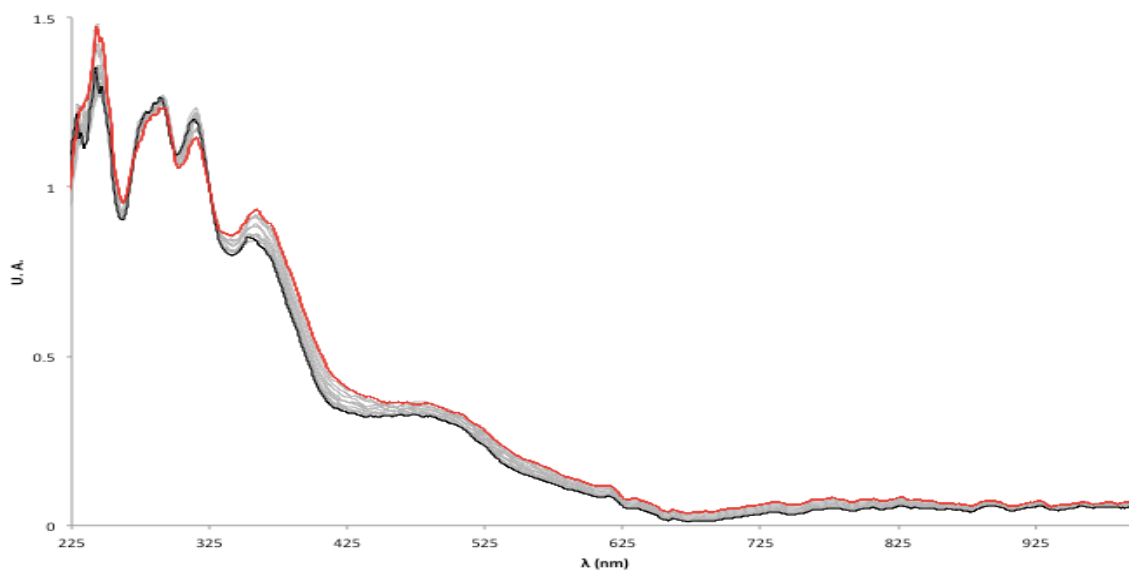
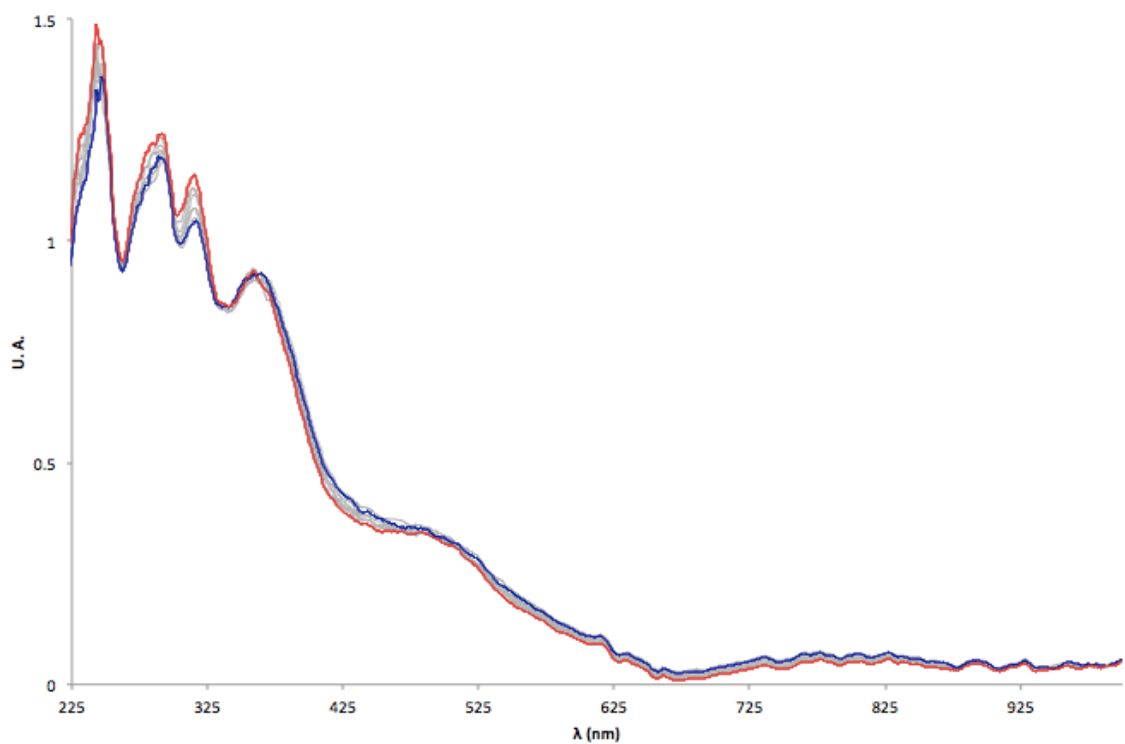
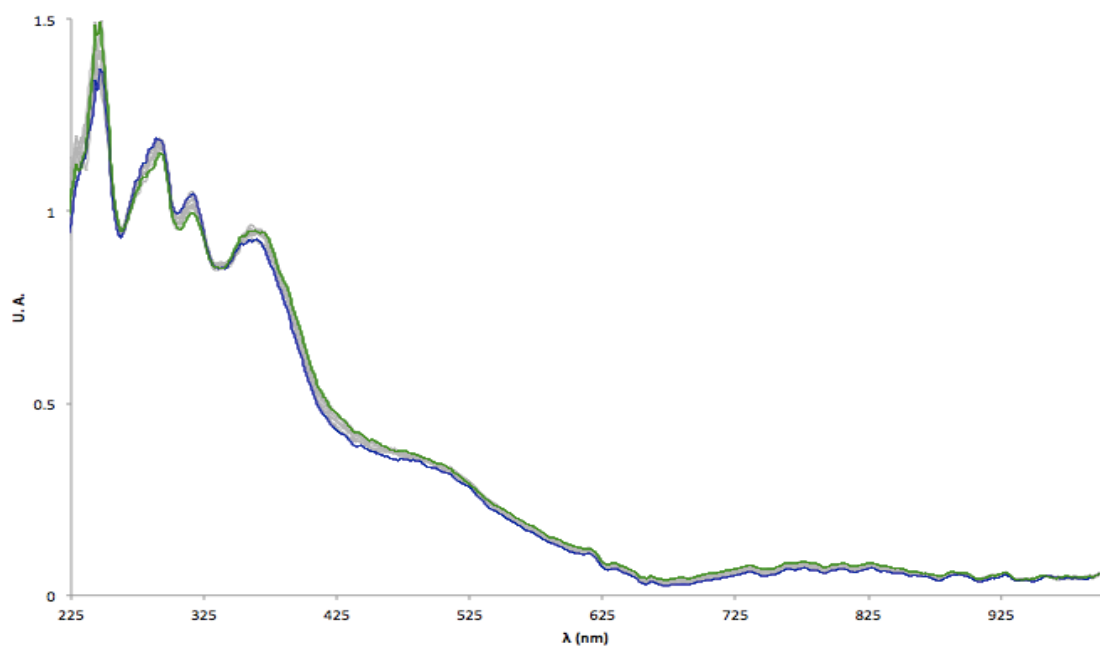
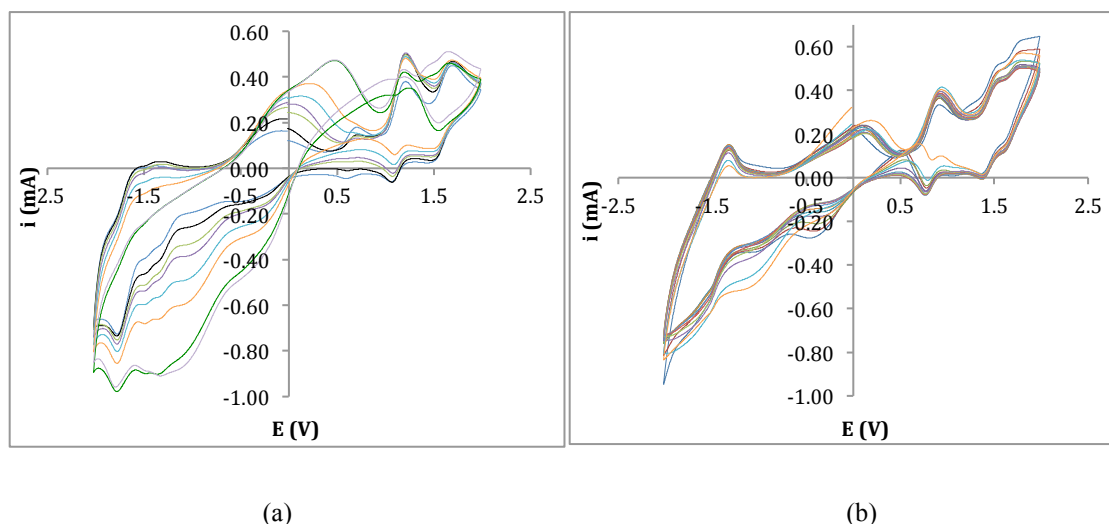
Figura 61. Segunda oxidación: Ru(II)<sub>pp</sub> a Ru(III)<sub>pp</sub> del compuesto 5Figura 62. Primera reducción: tpy a tpy<sup>-</sup> del compuesto 5

Figura 63. Segunda reducción: bpy a bpy<sup>•-</sup> del compuesto 5Figura 64. Tercera reducción: py a py<sup>•-</sup> del compuesto 5

## D. Electroquímica y espectroelectroquímica del compuesto 6 y 7

Figura 65. Voltametrías cíclicas del compuesto 6 (a) y compuesto 7 (b)



Cuadro 12. Propiedades electroquímicas del compuesto 6 y 7

Compuesto	Ru(II)/Ru(III) prox	Ru(II)/Ru(III) pp	Ru(II)/Ru(III)	pp/pp <sup>-</sup>	pp/pp <sup>-</sup>
	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)	$E_{p/2}(\Delta E_p)/$ V (mV)
6	1.143±0.08 (120±23)	1.59±0.01 (180±50)		-1.44±0.01 (80±30)	-1.680±0.012 (203±20)
7	0.847±0.007 (150±12)	1.4447±0.0020 (190±5)	1.655±0.003 (142±8)	-0.813±0.001 (599±3)	-1.4115±0.0025 (175±6)

1. Electroquímica del compuesto 6. En la Figura 63 (a) se puede observar la voltametría cíclica del compuesto 6. A medida que se realizan más corridas se puede apreciar que este compuesto no muestra estabilidad química, por lo que no es reversible desde esta perspectiva. A pesar de la irreversibilidad se pueden identificar dos procesos a potenciales anódicos y dos procesos a potenciales catódicos. Se puede identificar la señal correspondiente al solvente, esta señal se desplaza a potenciales anódicos conforme se realizan más mediciones. El pico anódico del primer proceso de reducción resultó difícil de identificar. La diferencia entre el pico catódico y anódico, para los cuatro procesos identificados, es mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles. Se puede observar que las réplicas de las voltametrías no inician en el mismo valor de corriente; el valor inicial incrementa conforme el número de réplica.

2. Electroquímica del compuesto 7. Este compuesto es el único trímero en este estudio. Dentro de la ventana de potencial escogido se espera observar los tres procesos de oxidación centrado en cada metal, y se espera observar dos señales en potenciales catódicos. En la Figura 63 (b) se observan tres señales a potenciales anódicos, así como dos señales a potenciales catódicos. Se aprecia que las voltametrías cíclicas de las diferentes corridas son comparables, por lo que los procesos redox son reversibles desde la perspectiva de la reactividad química. Con base en valores reportados en la literatura, según Hammerich y Lund, 2000; el potencial del fragmento central está cerca de 0.87V (vs Ag/AgCl). Y los fragmentos en los extremos presentan potenciales cerca de 1.00V (vs Ag/AgCl), que es el compuesto 1 en este estudio. La voltametría cíclica del compuesto 7 (Figura 63 (b)) está de acuerdo con lo esperado, donde los fragmentos equivalentes poseen potenciales cercanos y a mayores potenciales anódicos. La diferencia entre el pico catódico y anódico, para los cuatro procesos identificados, es mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles. Se puede observar que las réplicas de las voltametrías no inician en el mismo valor de corriente; el valor inicial incrementa conforme el número de réplica.

3. Espectroelectroquímica del compuesto 6. En el espectro del compuesto 6 se pueden identificar cinco bandas principales (Cuadro 13). La banda en 244nm disminuye al remover un electrón del centro metálico coordinado a las bpy y ACN, mientras que la banda en 283 aumentan (Figura 64). La banda en 348nm disminuye durante el primer proceso de oxidación para luego permanecer constante al remover el segundo electrón del otro centro metálico. La banda en 569nm también disminuye al remover el primer electrón. Se observa la creación de una banda alrededor de 445nm; decrece durante la segunda oxidación.

Durante el segundo proceso de oxidación se observa una banda que antes se encontraba a posiciones muy energéticas y ahora es visible, por lo que sufre un desplazamiento batocrómico. Tanto la banda 1 y 2 disminuyen, mientras una banda alrededor de 300nm crece. La banda en 300nm no es más que el desplazamiento de bandas en posiciones más energéticas. Se puede observar que la banda a 283nm está en una posición menos energética que la banda desplazada durante el primer proceso de oxidación. La banda creada alrededor de 445nm disminuye aún debajo del límite del espectro original (Figura 65).

Al añadir el primer electrón las bandas 1 y 2 se desplazan hacia el rojo, esto se observa como una disminución de las bandas pero un crecimiento de la banda 3. A su vez se identifica una banda en una posición menos energética (Figura 66). Al añadir el segundo electrón la banda desaparece. Con la segunda adición del electrón también se observa que una banda en la posición más energética se desplaza hacia el rojo (espectro azul) lo que causa el aumento de la banda 1. Con este compuesto se obtuvieron los valores más altos de  $\epsilon$  con las bandas en la región UV, 244nm y 283nm; comparando solamente los dímeros.

Cuadro 13. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 6

Banda	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Asignación
1	244	60.1	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
2	283	43.4	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
3	348	28.6	$\pi_{ppy}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{prox}}$
4	446	9.24	$\pi_{tpp}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{pp}}$
5	569	5.54	$\pi_{pp}^* \leftarrow d\pi_{Ru}$

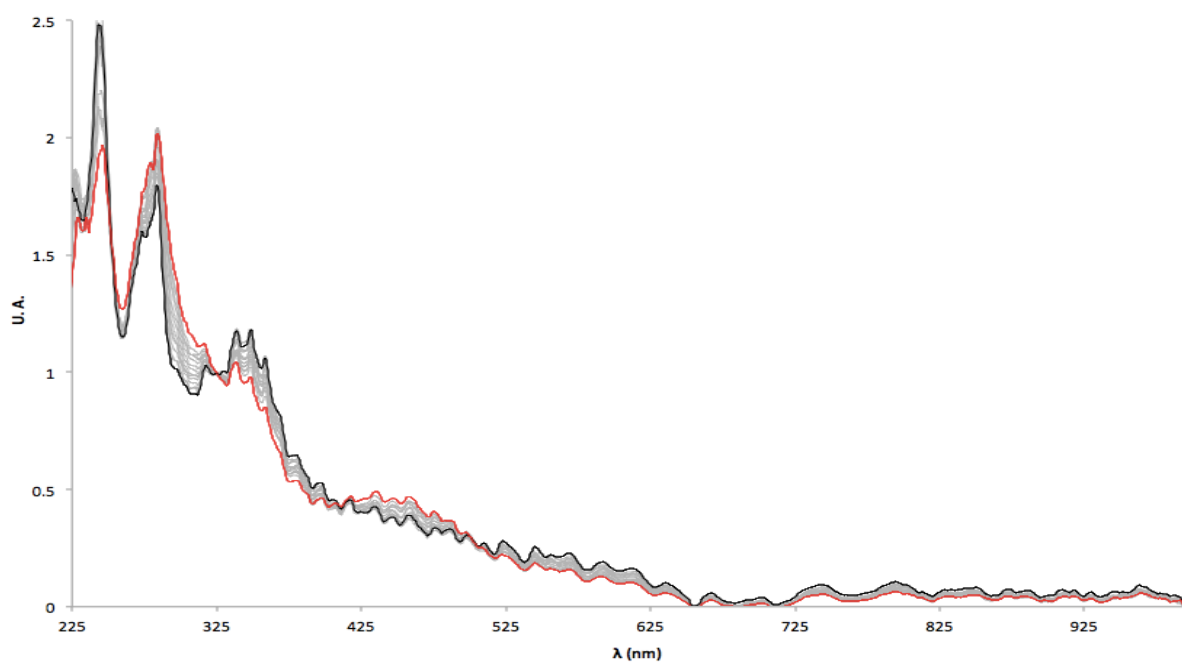
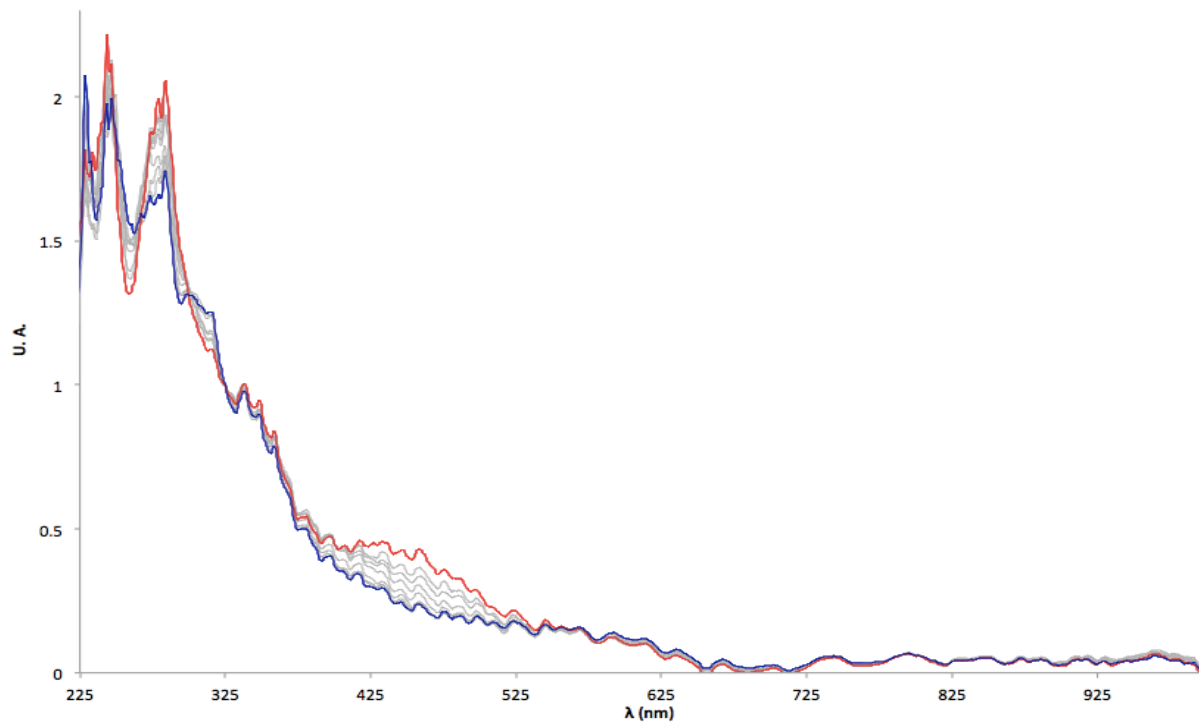
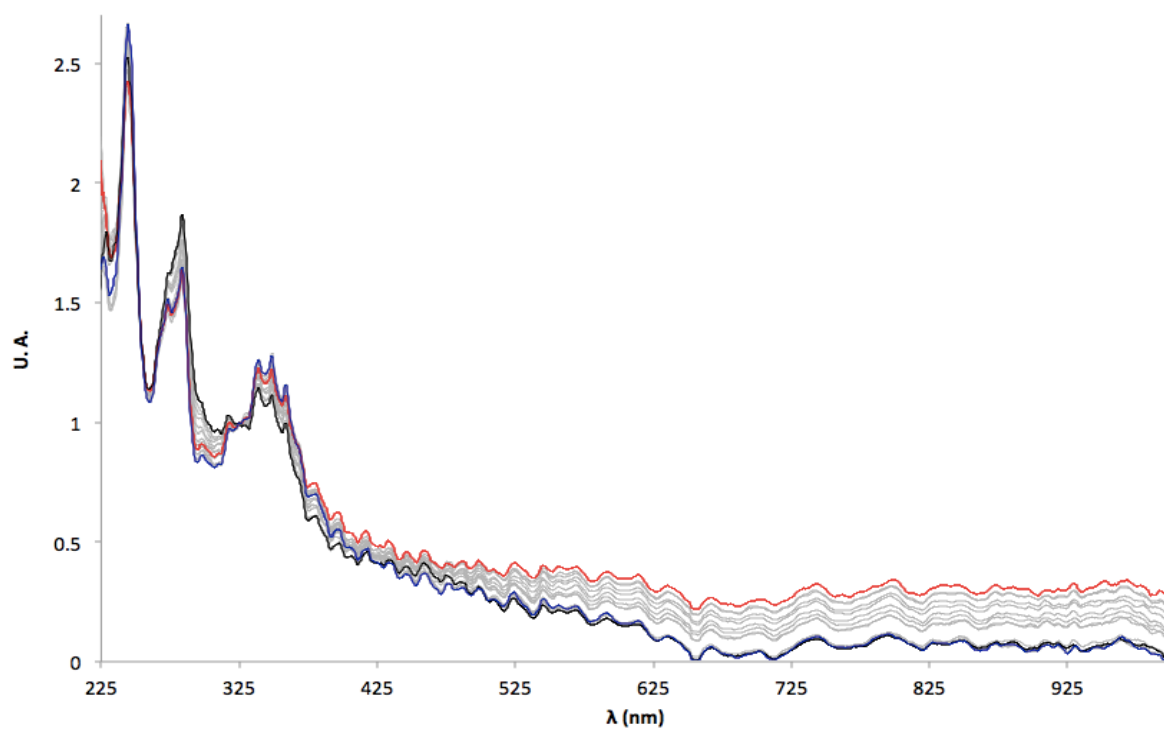
Figura 66. Primera oxidación: Ru(II)<sub>prox</sub> a Ru(III)<sub>prox</sub> del compuesto 6

Figura 67. Segunda oxidación: Ru(II)<sub>pp</sub> a Ru(III)<sub>pp</sub> del compuesto 6Figura 68. Primera y segunda reducción pp a pp<sup>-</sup> del compuesto 6

4. Espectroelectroquímica del compuesto 7. Durante el primer proceso de oxidación las bandas en 245nm y 283nm aumentan. Este incremento se puede deber al desplazamiento hacia el rojo de bandas en posiciones más energéticas que no se pueden observar en la Figura 67. La banda en 348nm disminuye al remover un electrón; este tipo de banda es análoga en posición y forma observadas en los otros compuestos. La banda a 497nm aumenta durante la primera oxidación, pero esta misma banda disminuye al remover el segundo electrón. El espectro de la especie oxidada por dos electrones, espectro azul (Figura 68), muestra que la banda en 245nm aumenta probablemente debido a un desplazamiento de bandas a posiciones más energéticas. Un hombro en la banda en 283nm se desplaza hacia el rojo causando el aumento en la banda a 348nm. La evolución de los espectros al remover el tercer electrón, Figura 69, no es marcada. No se pueden identificar desplazamientos ni bandas siendo creadas o desapareciendo.

La adición de un electrón también desplaza la banda a 245nm disminuye mientras la banda a 283nm aumenta. Se observa el crecimiento de un hombro en la banda a 283nm. El incremento de la banda 2 se debe al desplazamiento de la banda 1. Una nueva banda es visible en el rango 225nm-1000nm, por lo que sufrió un desplazamiento batocrómico. La banda a 348nm disminuye y se observa el crecimiento de una banda alrededor de 500nm con una disminución de una banda adyacente en región menos energética. Al añadir el segundo electrón no se observa mayor cambio en los espectros UV-Vis (Figura 71). Solamente un desplazamiento batocrómico de la banda a 283nm. Este compuesto posee valores de  $\epsilon$  elevados, pero debe recordarse que este es un trímero que posee tres centros metálicos y sus respectivos ligandos.

Cuadro 14. Bandas en los espectros UV-Vis del compuesto 7

Banda	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^3 M^{-1} cm^{-1}$ )	Asignación
1	245	72.6	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
2	283	63.0	$\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$
3	348	43.0	$\pi_{bpy}^* \leftarrow d\pi_{Ru}$
4	497	14.2	$\pi_{bpy}^* \leftarrow d\pi_{Ru}$

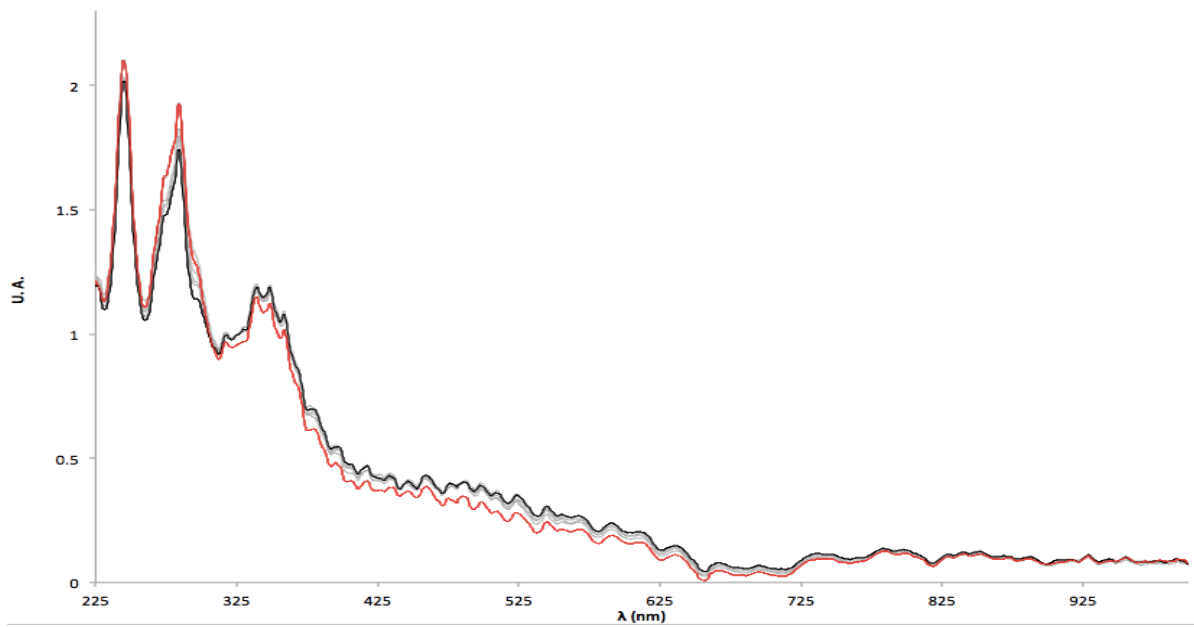
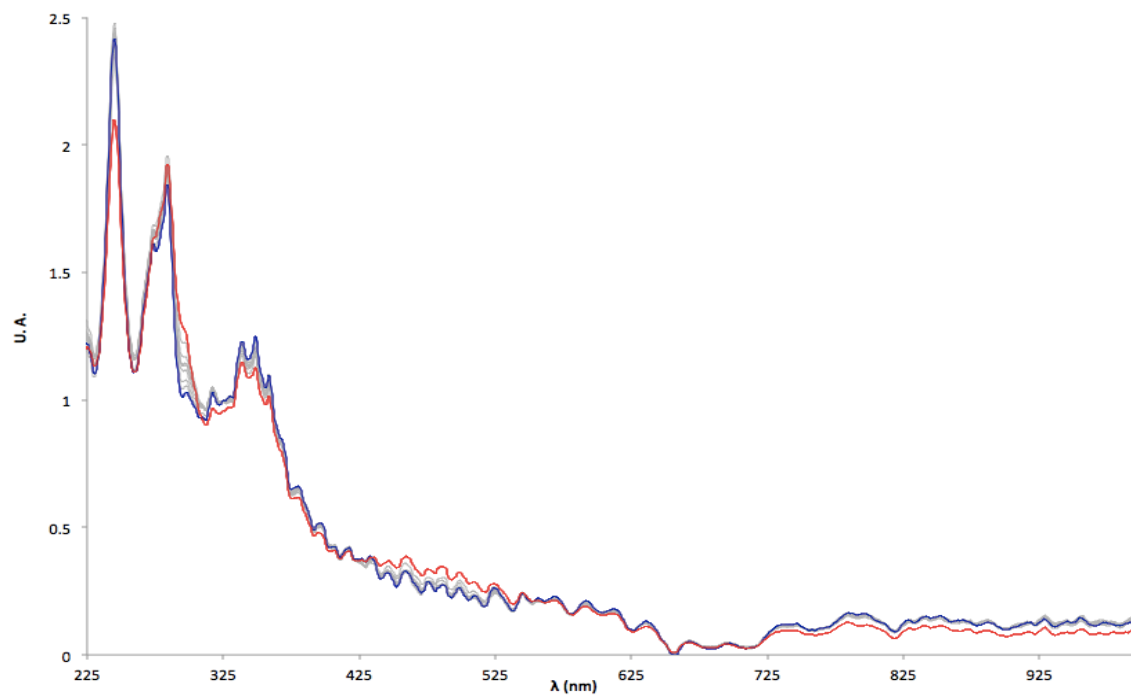
Figura 69. Primera oxidación: Ru(II)<sub>prox</sub> a Ru(III)<sub>prox</sub> del compuesto 7Figura 70. Segunda oxidación: Ru(II)<sub>pp</sub> a Ru(III)<sub>pp</sub> del compuesto 7

Figura 71. Tercera oxidación: Ru(II) a Ru(III) del compuesto 7

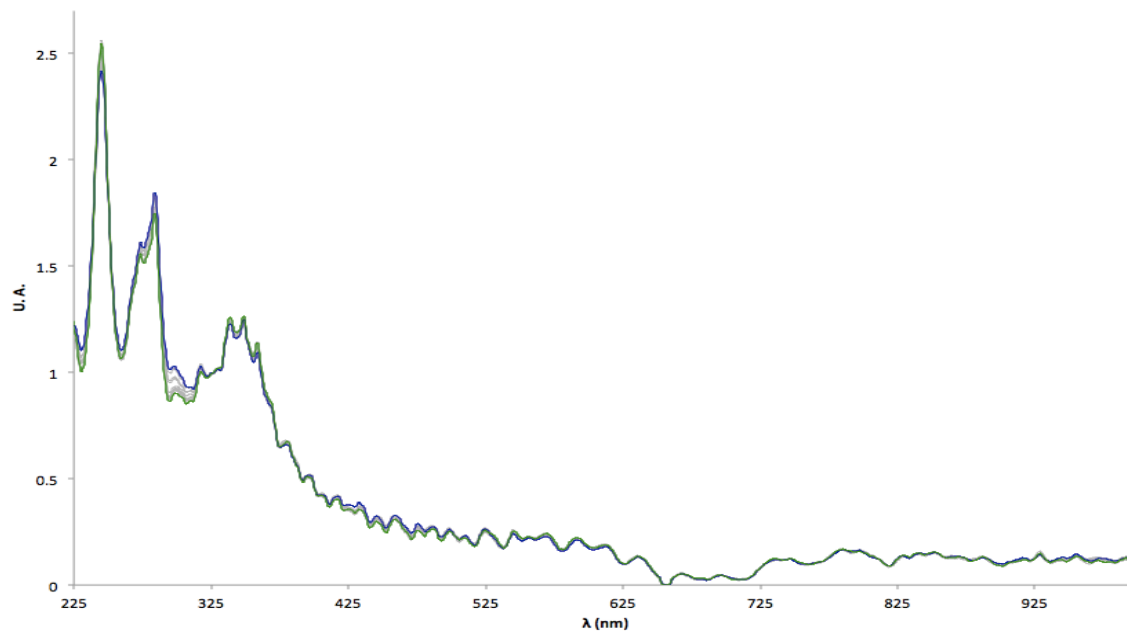
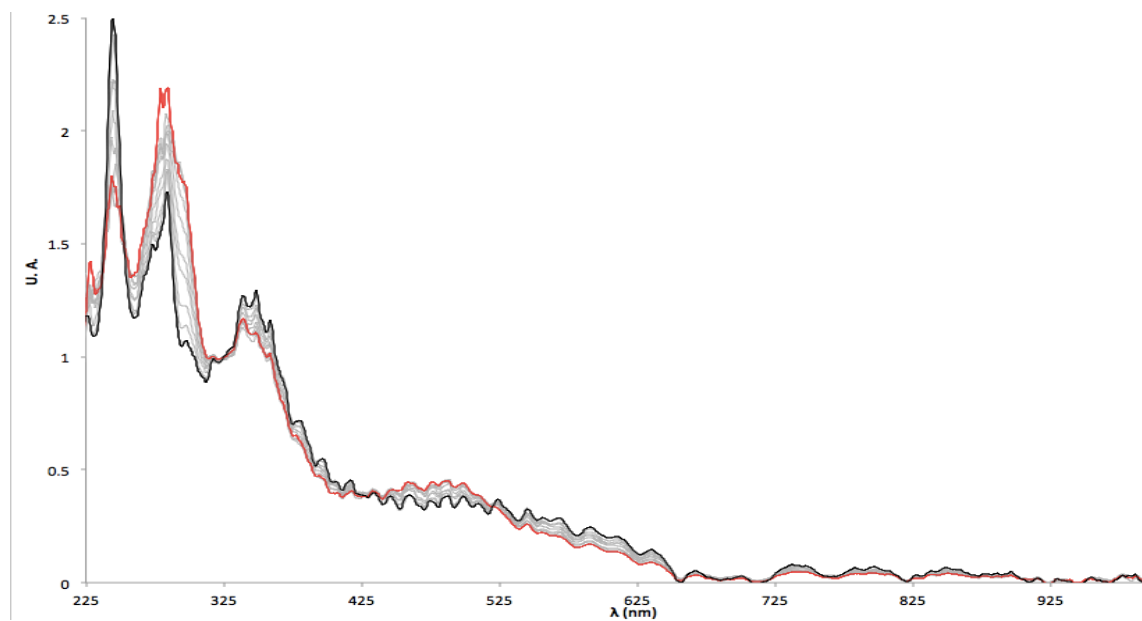
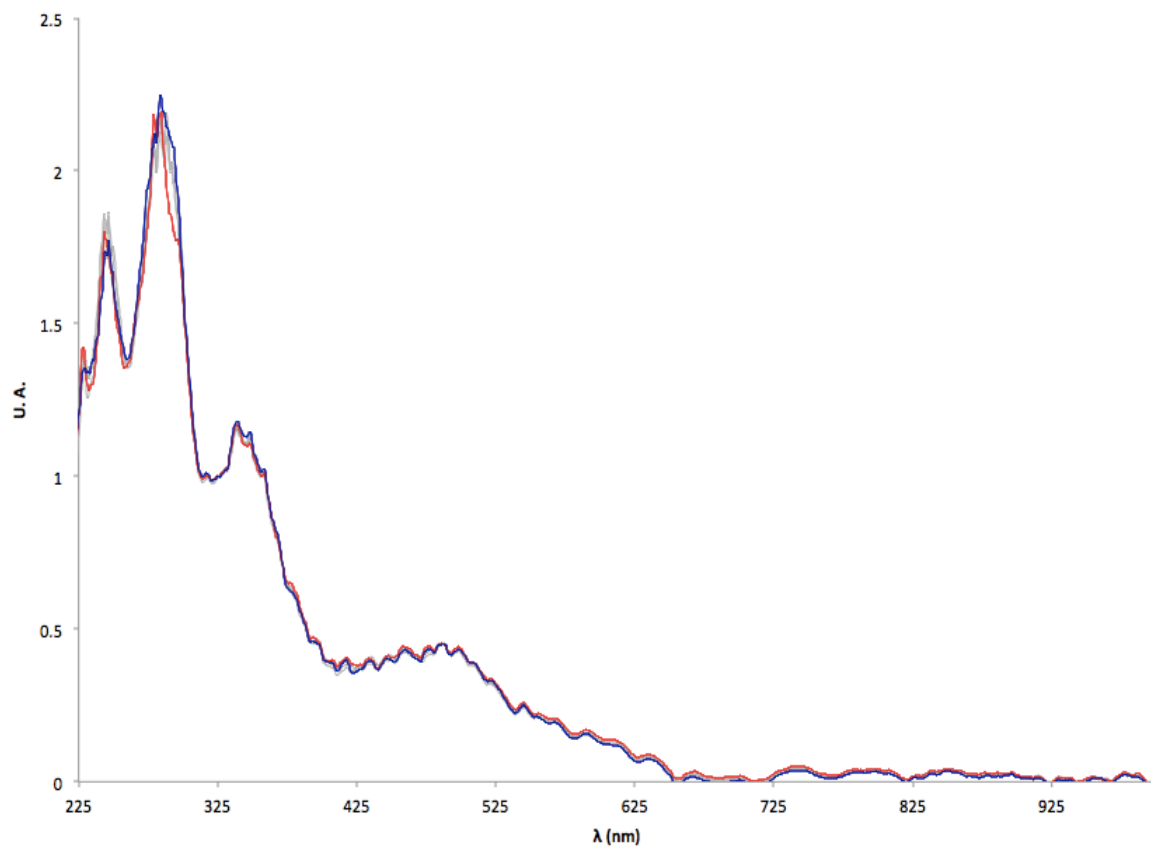
Figura 72. Primera reducción: bpy a bpy<sup>-</sup> del compuesto 7b

Figura 73. Segunda reducción: py a py<sup>-</sup> del compuesto 7

## VII. DISCUSIÓN

### A. Trabajo con la celda

1. Electroquímica de la celda. La pareja Fc/Fc<sup>+</sup> es recomendado como estándar en la calibración de pseudo-electrodos ya que ambas formas, la oxidada y reducida, son solubles y estables en muchos solventes, acuosos y no acuosos; además que en la mayoría de los casos se comporta de acuerdo a la ecuación de Nernst. La voltametría cíclica de la oxidación del ferroceno debe ser medido para establecer el potencial redox; para poder reportar los potenciales de las reacciones de interés. Es inaceptable reportar potenciales con respecto a pseudo-electrodos sin calibrar. Las mediciones realizadas con un pseudo-electrodo deben ser realizadas manteniendo los parámetros externos constantes como utilizar el mismo solvente, la misma concentración del electrolito de soporte, el mismo electrodo de trabajo, etc. Variaciones en estas constantes variará la respuesta electroquímica de la celda debido que introducen cambios en la conductividad, viscosidad del medio como cambios en la cinética de la reacción (Bard y Faulkner, 2001).

El valor de  $\Delta E_p$  para el estándar, Fc, fue mayor al esperado, 59.2mV, para un compuesto que presenta transferencia electrónica reversible. Esto se debe a que el área superficial del electrodo de trabajo era mucho mayor al electrodo auxiliar. Por lo que la semi-reacción encargada de completar el circuito en la celda electroquímica, que se lleva acabo en el electrodo auxiliar, no es tan rápida como en el electrodo de trabajo. Por lo que la cinética de la reacción se ve descompensada y se comporta como una reacción cuasi-reversible. Al intercambiar los electrodos se observó una curva de una transferencia electrónica reversible. Pero debido que el electrodo de trabajo requiere mayor área superficial para electrolizar el compuesto de interés, se utilizó el arreglo inicial debido que el propósito de este estudio no era enfocado en la reversibilidad del sistema mas bien en la transferencia electrónica intramolecular.

2. Mediciones espectroelectroquímicas. Las mediciones espectroelectroquímicas tomaban alrededor de 1 hora en completarse por cada corrida y muestra. La temperatura dentro de la caja de guantes era controlada y constante, 25°C. A esta temperatura el solvente utilizado, ACN, se evaporaba rápidamente por lo que al finalizar las mediciones, la concentración era mayor a la inicial. Por esta razón se normalizaron los espectros para poder estudiar adecuadamente su evolución durante los diferentes procesos redox. Los valores de absorptividad molar reportados en este trabajo fueron recolectados al inicio de todas las mediciones, espectro original. Por lo que estos valores no están afectados por la evaporación del solvente.

Debido al tamaño de la celda y electrodos se utilizó un soporte universal con pinzas para poder estabilizar las celda y evitar que los electrodos se doblaran debido al peso de las conexiones con el potenciostato. Todos los equipos utilizados para realizar las mediciones se encontraban dentro de la caja de guantes, porque la caja no poseía las aberturas correctas para introducir únicamente las conexiones a la

celda y la fibra óptica de espectrofotómetro. Por esta razón la caja se encontraba llena de cables, aún así se logró evitar que los cables del potenciómetro hicieran contacto con otros cables y equipos electrónicos. Lo que evita interferencia en las mediciones electroquímicas. Pero este arreglo del experimento dificultaba la identificación de problemas de conexión cuando se recolectaban los datos correctamente.

3. Limpieza de la celda. La limpieza de la celda era relativamente fácil pero para poder limpiar adecuadamente se debía limpiar fuera de la caja de guantes. Una vez fuera se removía la solución de trabajo y se limpiaba dos veces con acetona. Si se observaba precipitado en el fondo de la celda se utilizaba alrededor de 1mL de agua regia para eliminar cualquier contaminante en las próximas mediciones. El electrodo de trabajo se limpiaba con acetona cinco veces, al igual que el electrodo auxiliar. El electrodo de referencia debía ser limpiado primero con acetona y después con agua destilada sin dañar la punta del electrodo.

## B. Electroquímica y espectroelectroquímica del compuesto 1 y 2

1. Electroquímica del compuesto 1. Se puede observar en la Figura 43 que los procesos redox de los compuestos 1 y 2 son totalmente reversibles, desde la perspectiva de la estabilidad química puesto que las especies iniciales pueden ser recuperadas mediante el manejo del potencial aplicado. Para el compuesto 1 se esperaba observar un proceso en el área anódica y un pico en el área catódica, que corresponden a la oxidación de  $\text{Ru}^{2+}$  a  $\text{Ru}^{3+}$  y la reducción de bpy a  $\text{bpy}^-$  respectivamente. Las reducciones de los otros ligandos se encuentran a potenciales más negativos, donde la ventana del solvente impide su identificación. Es de esperarse que la primera reducción involucre un solo electrón y corresponda al ligando con menor potencial redox. En el caso del complejo 1, el ligando con menor potencial redox es la bpy ya que posee un sistema  $\pi$  de mayor extensión que el ligando tpm. La oxidación del complejo 1 también se trata de una transferencia de un solo electrón y está centrado en el metal. La diferencia entre el pico catódico y anódico,  $\Delta E_p$ , para todos los procesos redox del compuesto 1 fue mayor a 59.2mV; por lo que se tratan de transferencias electrónicas cuasi-reversibles. Los valores de potencial de onda media son congruentes con el trabajo de Cadranet.

2. Electroquímica del compuesto 2. El compuesto 2, debido que es un dímero posee dos centros metálicos que se pueden oxidar, así como diferentes ligandos que son posibles de reducir dentro del intervalo de potencial estudiado. El primer centro metálico a ser oxidado es el Ru que posee los ligandos con mayor carácter donador. Así los ligandos tpm, bpy y py son aceptores por vía  $\pi$ , el carbono del puente cianuro posee mayor carácter aceptor que el nitrógeno y el cloro es un ligando donador de electrones  $\pi$ . Por lo que se espera que el primer rutenio a ser oxidado sea el que está unido al cloro; al Ru de este fragmento se le denominará proximal de ahora en adelante,  $\text{Ru}_{\text{prox}}$ . La asignación de las reducciones de los ligandos se puede realizar con base en la extensión del sistema  $\pi$ . Así el  $E_{p/2}$  del ligando py se encontrará en regiones más catódicas que el  $E_{p/2}$  del ligando bpy, y este a su vez estará en una posición más catódica en

comparación con el  $E_{p/2}$  del ligando tpy. En este caso la diferencia entre el pico catódico y anódico,  $\Delta E_p$ , de todos los procesos también fue mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles. Los valores de potencial de onda media son congruentes con el trabajo de Cadranel.

3. Espectroelectroquímica del compuesto 1. Las cuatro bandas principales en los espectros de absorción del compuesto 1 se pueden asignar con base en el conocimiento de la evolución del estado de oxidación. De acuerdo con Thompson, *et al.*, las bandas de mayor energía corresponden a transiciones centradas en los ligandos (LC). Debido que la separación energética HOMO-LUMO cae en la región UV del espectro. Este se puede comprobar con base en el comportamiento de las bandas localizadas a 243nm y 291nm. Durante el primer proceso de oxidación las tres bandas localizadas entre 225nm y 250nm se desplazan hacia el rojo formando una sola banda mientras que la banda a 291nm se desplaza hacia el rojo y decrece. El desplazamiento batocrómico de las bandas se debe al rearrreglo de la densidad electrónica para estabilizar el centro metálico  $Ru^{3+}$ , este efecto de estabilización disminuye la separación entre HOMO y LUMO centrados en los ligandos. Por lo que las transiciones LC  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$  decrecen en energía. Así a la banda 1 y 2 se les asigna transición LC  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$ . Este tipo de estabilización se ha visto previamente en estudios realizados por Cadranel. La banda localizada a 331nm debido que decrece y no se observa la creación de una banda o que la disminución esté asociada a un desplazamiento se le puede asignar una transición MLCT. Al oxidarse el centro metálico de Ru(II) a Ru(III), el metal deja de ser un buen donador y se vuelve una especie aceptora; por lo que la transición MLCT desaparece y debería poder observarse una nueva banda LMCT. La otra banda que disminuye es la banda 4, tampoco se observa un desplazamiento por lo que también se le asigna como una MLCT. La banda MLCT en posición más energética debe corresponder a una transición del metal al ligando tpm puesto que los orbitales LUMO están en niveles de energía más altos respecto a la bpy por la extensión del sistema  $\pi$ . Una banda que crece levemente no mencionada en el Cuadro 9 está localizada cerca de 600nm. Debido que es una banda que crece durante el proceso de oxidación, se puede asignar como una LMCT. Lo más probable es que el ligando bpy es el donador porque posee mayor capacidad de estabilizar el hueco creado durante la transferencia por resonancia.

La evolución de los espectros de absorción durante el proceso de reducción se puede apreciar en la Figura 45. El desplazamiento hacia el rojo está de acuerdo con la teoría, puesto que un orbital vacío se encuentra en niveles más energéticos que un nivel semi-lleño. Así las transiciones MLCT  $\pi_{pp}^* \leftarrow d\pi_{Ru}$  requieren menor energía. La disminución de la banda 1 y aumento de la banda 2 se puede explicar analizando el efecto de la adición de un electrón en el orbital localizado en el ligando bpy. Durante el proceso de reducción aumenta la población en los orbitales del ligando bpy, por lo que las transiciones LC deben ser afectadas. El aumento de la banda 2 se debe a que las transición LC del tipo  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$  en posiciones más energéticas se desplazan hacia el rojo por disminución de los niveles energéticos de los orbitales ahora semi-lleños. Al mismo tiempo nuevas transiciones LC del tipo  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}^*$  se crean porque

los orbitales  $\pi_{pp}^*$  están poblados. Las posiciones de las bandas, sus valores de coeficientes de absorptividad molar y las asignaciones son congruentes con el trabajo de Cadranel; se identifican nuevas bandas debido que la ventana de potencial es más amplio.

4. Espectroelectroquímica del compuesto 2. Las bandas a 242nm, 282nm y 324nm se pueden asignar como LC ya que este tipo de transiciones se encuentran generalmente en la región UV (Thompson, et al., 2013). También se puede confirmar su asignación con base a su comportamiento durante los procesos redox. Durante el proceso de la primera oxidación (Figura 46) se observa que las bandas 1 y 2 aumentan mientras que la banda 3 desaparece. El incremento de la banda 2 se debe a un desplazamiento de las transiciones LC que involucran a los ligandos del metal siendo oxidado. La presencia del  $\text{Ru}^{3+}$  genera un rearrreglo en la densidad electrónica que disminuye la diferencia en energía de los orbitales HOMO y LUMO centrados en los ligandos. Es probable que lo mismo suceda con el incremento de la banda 1; bandas LC no visibles en la región 220nm-1000nm pueden verse desplazadas resultando en el incremento de la banda 1. Por el contrario la banda 4 decrece conforme ocurre la oxidación del primer centro metálico de rutenio. Por lo que se le asigna a la banda en 371nm una transición MLCT donde el ligando involucrado es py. La banda 5 permanece constante durante la primera oxidación pero se puede observar que durante la segunda oxidación (Figura 47) disminuye. Así esta banda se le asigna una transición MLCT que involucra el segundo centro metálico y el ligando con menor potencial del  $\text{Ru}_{pp}$ , tpy.

Del proceso de segunda oxidación se observa una relación entre los cambios de la banda 1 y 2. La presencia de un centro metálico  $\text{Ru}^{3+}$ , primera oxidación, genera una disminución en energía de los HOMO de los ligandos coordinados al otro centro metálico a ser oxidado; al remover un segundo electrón los orbitales HOMO decrecen en energía por estabilización inducida y como consecuencia las bandas LC de los ligandos coordinados al  $\text{Ru}_{pp}$  experimentan un desplazamiento hipsocrómico. La banda alrededor de 950nm que aumenta durante la primera oxidación se puede asignar como una LMCT o MMCT, la posición en energía puede corresponder a ambos tipos. Se observa que al remover el segundo electrón esta banda disminuye levemente en la región menos energética. Puede ser que esta banda ancha esté compuesta de una banda LMCT que aumenta y permanece constante al remover el segundo electrón y una banda MMCT que crece durante la primera oxidación y desaparece con la segunda oxidación. Donde el  $\text{Ru}^{2+}$  dona electrones al  $\text{Ru}^{3+}$  recientemente oxidado pero al final de la segunda oxidación ambos centros metálicos tiene carácter aceptor. Es común que este tipo de transiciones se encuentre en posiciones menos energéticas debido a la cercanía entre los niveles energéticos de los orbitales de ambos centros metálicos.

De la Figura 48 se puede observar que las bandas LC, que involucra al ligando tpy, disminuyen durante la primera reducción. El ligando tpy es el primero de reducirse puesto que es el ligando que posee un sistema  $\pi$  de mayor extensión. Al reducir el ligando tpy se añade un electrón al orbital  $\pi_{tpy}^*$  por lo que las bandas de las transiciones LC del tipo  $\pi_{tpy}^* \leftarrow \pi_{tpy}$  centradas en el ligando tpy deben decrecer a medida que una nueva banda de transiciones LC del tipo  $\pi_{tpy}^* \leftarrow \pi_{tpy}^*$  se crea. La banda creada alrededor de 375nm

se espera que se encuentre a posiciones menos energéticas puesto que la diferencia energética entre los orbitales LUMO y LUMO+1 es menor a la diferencia entre el HOMO y LUMO. Aún así las transiciones LC  $\pi_{tpy}^* \leftarrow \pi_{tpy}$  no dejan de existir, solo disminuir en intensidad y sufren un desplazamiento batocrómico ya que el orbital  $\pi_{tpy}^*$ , ahora semi-lleño, disminuye en energía. Las bandas 4 y 5, transiciones MLCT, se espera que se desplacen hacia el rojo por la misma razón que las bandas LC. La nueva banda creada alrededor de 375nm encubre la banda 4 y 5 pero se observa un pequeño desplazamiento hacia el rojo. La bandas 2 y 3 continúan disminuyendo durante el segundo proceso de reducción (Figura 47), involucrando al ligando bpy puesto que es el segundo ligando con menor potencial redox después del tpy. Aquí se aumenta la población en el LUMO por lo que las bandas de las transiciones LC del tipo  $\pi_{bpy}^* \leftarrow \pi_{bpy}$  disminuyen mientras una nueva banda de transiciones LC del tipo  $\pi_{tpy}^* \leftarrow \pi_{tpy}$  se crea. El incremento de la banda alrededor de 375nm, se debe a esta nueva transición LC.

Las posiciones de las bandas y las asignaciones son congruentes con el trabajo de Cadranel; se identifican nuevas bandas debido que la ventana de potencial es más amplio. La única banda, en el espectro original (espectro negro), que no se identifica en el trabajo realizado por Cadranel es la banda alrededor de 950nm. Se espera que esta exista únicamente cuando el compuesto de coordinación es de valencia mixta [II,III]. Se desconoce la razón de la presencia de esta banda. Los valores de los coeficientes de absortividad molar son mayores en comparación con el compuesto 1 debido que se compara un dímero con un monómero. Ya que el dímero posee un centro adicional con sus respectivos ligandos, se espera que el valor de  $\epsilon$  sea mayor en el dímero que en el monómero.

## C. Electroquímica y espectroelectroquímica del compuesto 3, 4 y 5

1. Electroquímica del compuesto 3. El compuesto es un dímero por lo que se espera observar dos procesos de oxidación centrados en los metales, en la ventana de potencial elegida. En cuanto a las reducciones se esperan observar dos procesos de reducción centrados en los ligandos. El primer proceso de oxidación involucra al centro metálico con los ligandos de menor carácter aceptor o mayor carácter donador. El carácter aceptor de los ligandos aumenta conforme la extensión del sistema  $\pi$  aumenta, por lo que el orden de los ligandos respecto a su carácter aceptor en este compuesto es  $\text{tpm} < \text{MeOpy} < \text{bpy}$ , este efecto se debe a la estabilización del Ru(III) a generar. Así mientras mayor carácter aceptor, es más difícil estabilizar el centro metálico. Pero si un ligando posee menor carácter aceptor de electrones, la estabilización es mayor porque la densidad electrónica no está localizada únicamente sobre el ligando sino también sobre  $\text{Ru}^{3+}$ . En este caso el centro metálico  $\text{Ru}_{\text{prox}}$  será el unido a los cuatro ligandos MeOpy. Por lo que la segunda señal a potenciales anódicos es la oxidación del centro metálico unido a tpm y bpy. En cuanto a los procesos localizados a potenciales catódicos, el ligando con mayor extensión del sistema  $\pi$  es bpy, seguido por MeOpy. La diferencia entre el pico catódico y anódico, para los cuatro procesos identificados, es mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles.

Comparando el  $E_{p/2}$  del compuesto 1, con el  $E_{p/2}$  del fragmento análogo del compuesto 3 se puede observar que en el dímero el potencial de onda medio se desplaza a valores anódicos. Esto se puede deber a la coordinación con el otro fragmento mediante el puente cianuro, este comportamiento está de acuerdo con otros compuestos de rutenio preparados anteriormente (Denti, *et al.* 1990).

2. Electroquímica del compuesto 4. El compuesto es un dímero por lo que se espera observar dos procesos de oxidación centrados en los metales, en la ventana de potencial elegida. En cuanto a las reducciones se esperan observar dos procesos de reducción centrados en los ligandos. El primer proceso de oxidación involucra al centro metálico con los ligandos de menor carácter aceptor o mayor carácter donador. El carácter aceptor de los ligandos aumenta conforme la extensión del sistema  $\pi$  aumenta, por lo que el orden de los ligandos respecto a su carácter aceptor en este compuesto es  $tpm < py < bpy$ , este efecto se debe a la estabilización del Ru(III) a generar. Así mientras mayor carácter aceptor, es más difícil estabilizar el centro metálico. Pero si un ligando posee menor carácter aceptor de electrones, la estabilización es mayor porque la densidad electrónica no está localizada únicamente sobre el ligando sino también sobre  $Ru^{3+}$ . En este caso el centro metálico  $Ru_{prox}$  será el unido a los cuatro ligandos py. Por lo que la segunda señal a potenciales anódicos es la oxidación del centro metálico unido a tpm y bpy. En cuanto a los procesos localizados a potenciales catódicos, el ligando con mayor extensión del sistema  $\pi$  es bpy, seguido por py. La diferencia entre el pico catódico y anódico, para los cuatro procesos identificados, es mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles.

Comparando el  $E_{p/2}$  del compuesto 1, con el  $E_{p/2}$  del fragmento análogo del compuesto 4 se puede observar que en el dímero el potencial de onda medio se desplaza a valores anódicos. Esto se puede deber a la coordinación con el otro fragmento mediante el puente cianuro, este comportamiento está de acuerdo con otros compuestos de rutenio preparados anteriormente (Denti, *et al.* 1990). El potencial de onda medio,  $E_{p/2}$ , del proceso de oxidación del  $Ru_{py}$  comparado con el  $Ru_{py}$  del compuesto 3 se desplaza a potenciales anódicos. Este comportamiento está de acuerdo con la teoría, ya que el grupo metoxi en el ligando py disminuye el carácter aceptor del ligando MeOpy respecto a py.

3. Electroquímica del compuesto 5. El compuesto es un dímero por lo que se espera observar dos procesos de oxidación centrados en los metales, en la ventana de potencial elegida. En cuanto a las reducciones se esperan observar tres procesos de reducción centrados en los ligandos. Ya que los tres ligandos en este compuesto: tpy, bpy y py presentan procesos redox dentro de la ventana del potencial escogido. El primer proceso de oxidación involucra al centro metálico con los ligandos de menor carácter aceptor o mayor carácter donador. El carácter aceptor de los ligandos aumenta conforme la extensión del sistema  $\pi$  aumenta, por lo que el orden de los ligandos respecto a su carácter aceptor en este compuesto es  $py < bpy < tpy$ , este efecto se debe a la estabilización del Ru(III) a generar. Así mientras mayor carácter aceptor, es más difícil estabilizar el centro metálico. Pero si un ligando posee menor carácter aceptor de electrones, la estabilización es mayor porque la densidad electrónica no está localizada únicamente sobre el

ligando sino también sobre  $\text{Ru}^{3+}$ . En este caso el centro metálico  $\text{Ru}_{\text{prox}}$  será el unido a los cuatro ligandos py. Por lo que la segunda señal a potenciales anódicos es la oxidación del centro metálico unido a tpy y bpy. En cuanto a los procesos localizados a potenciales catódicos, el ligando con mayor extensión del sistema  $\pi$  es tpy, seguido por bpy y py. La diferencia entre el pico catódico y anódico, para los cinco procesos identificados, es mayor a 59.2mV por lo que se tratan de procesos redox cuasi-reversibles.

Comparando el  $E_{p/2}$  del compuesto estudiado por Cadranel, monómero  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{CN}]^+$ , con el  $E_{p/2}$  del fragmento análogo del compuesto 5 se puede observar que en el dímero el potencial de onda medio se desplaza a valores anódicos. Esto se puede deber a la coordinación con el otro fragmento mediante el puente cianuro, este comportamiento está de acuerdo con otros compuestos de rutenio preparados anteriormente (Denti, *et al.* 1990). El potencial de onda medio,  $E_{p/2}$ , del proceso de oxidación del  $\text{Ru}_{\text{py}}$  comparado con el  $\text{Ru}_{\text{py}}$  del compuesto 3 se desplaza a potenciales anódicos. Este comportamiento está de acuerdo con la teoría, ya que el grupo metoxi en el ligando py disminuye el carácter aceptor del ligando MeOpy respecto a py.

4. Espectroelectroquímica del compuesto 3. Las banda 1 y 2, 243nm y 284nm respectivamente, crecen durante el primer proceso de oxidación se pueden asignar inicialmente como transiciones LC del tipo  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$  por encontrarse en la región UV (Thompson, 2013). El primer centro metálico a ser oxidado es el coordinado con los cuatro ligandos MeOpy, así la transición que sufre cambios debe ser la transición  $\pi_{\text{MeOpy}}^* \leftarrow \pi_{\text{MeOpy}}$ . Al oxidar el centro metálico la densidad electrónica se reorganiza para estabilizar el centro  $\text{Ru}^{3+}$  generado, por lo que se espera observar un desplazamiento de la banda hacia el rojo. La banda 2 sufre un desplazamiento hacia el rojo (Figura 51) por lo que a esta banda se le asigna la transición LC del tipo  $\pi_{\text{MeOpy}}^* \leftarrow \pi_{\text{MeOpy}}$ . El comportamiento de la banda en 347nm está de acuerdo con lo esperado de una transición MLCT y concuerda con la posición energética de centro metálico siendo oxidado y el ligando disponible, MeOpy. Se espera que esta transición MLCT esté a mayor energía que la transición del otro centro metálico hacia la polipiridina, bpy.

Durante el segundo proceso de oxidación involucrando al Ru unido a tpm y bpy se observa que la banda 1 continua creciendo, este comportamiento se puede deber a un desplazamiento de una banda en regiones mucho más energéticas que corresponde a la transición LC del tipo  $\pi_{\text{tpm}}^* \leftarrow \pi_{\text{tpm}}$ . La banda 2 sufre un desplazamiento hacia el rojo debido a la estabilización por parte de los ligandos hacia el centro metálico  $\text{Ru}^{3+}$  generado. Esta transición se puede asignar como LC del tipo  $\pi_{\text{bpy}}^* \leftarrow \pi_{\text{bpy}}$ . Este comportamiento está de acuerdo con la teoría, puesto que se espera observar las bandas LC del ligando tpm a mayor energía que la banda del ligando bpy y MeOpy. La banda creada durante el primero proceso de oxidación parece sufrir un desplazamiento hacia el rojo por lo que se le asigna una transición del tipo LMCT por parte de los ligandos hacia los centro metálicos (Figura 52). El desplazamiento de la banda hacia el rojo se debe a un efecto de estabilización del orbital  $d\pi_{\text{Ru}}$  por parte del otro centro metálico Ru(III) coordinado mediante el puente cianuro.

Durante el primer proceso de reducción (Figura 53) se puede observar que las única banda que cambian es la ubicada en 243nm. La banda decrece mientras en la banda 2 se crea un hombro cerca de 284nm. Este comportamiento está de acuerdo a su asignación como transición LC. Puesto que los orbitales LUMO del ligando bpy se están poblando, las transiciones  $\pi_{bpy}^* \leftarrow \pi_{bpy}$  se desplazan hacia el rojo porque el orbital LUMO ahora es semi-lleño. Al mismo tiempo que se pueden dar nuevas transiciones LC del tipo  $\pi_{bpy}^* \leftarrow \pi_{bpy}$ . Al añadir un electrón a los ligandos MeOpy, segunda reducción, se puede observar mayor cambio (Figura 54). Las bandas en 243nm y 284nm aumentan, este crecimiento se debe a las nuevas transiciones LC del tipo  $\pi_{MeOpy}^* \leftarrow \pi_{MeOpy}$ . También se puede observar que el hombro creado cerca de 284nm continúa creciendo debido al desplazamiento de la banda LC  $\pi_{MeOpy}^* \leftarrow \pi_{MeOpy}$  que baja en energía debido que el LUMO es un orbital semi-lleño. La banda 3 experimenta un desplazamiento batocrómico durante la segunda reducción, este comportamiento está de acuerdo con la asignación previa MLCT, ya que el LUMO del ligando MeOpy es semi-lleño y la transición del Ru al nuevo orbital requiere menor energía.

5. Espectroelectroquímica del compuesto 4. En este compuesto el centro metálico de Ru que primero es oxidado es el unido a los cuatro ligandos py. Las bandas localizadas en la región UV crecen poco durante el proceso de oxidación de Ru(II) a R(III), la banda a 291nm se le asigna una transición LC del tipo  $\pi_{py}^* \leftarrow \pi_{py}$ . Debido que la oxidación del centro metálico ocasiona un rearrreglo de la densidad electrónica, bajando en energía los niveles de los orbitales localizados en los ligandos. La banda 3, 354nm, se puede asignar como una transición MLCT  $\pi_{py}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{prox}}$ , porque al oxidar el metal la transición ya no ocurre debido que el carácter donador del metal se pierde. La banda en 464nm se le asignó una transición MLCT debido a la posición y por el tipo de banda ancha. Generalmente las bandas MLCT se encuentran en la región visible y son anchas (Cadranel, 2013). La banda alrededor de 858nm no se le puede asignar directamente un tipo de transición debido que su comportamiento no muestra ningún patrón. En comparación con el compuesto 3, esta banda no existe.

El desplazamiento de las bandas de transición LC, durante el segundo proceso de oxidación, se debe al rearrreglo de densidad electrónica para estabilizar el centro metálico oxidado. Se espera que la banda 4 disminuya pero no se observa este comportamiento, puede ser que el crecimiento de la banda a la derecha encubra la evolución de esta banda. Mientras que la banda 2 se espera que se muevan en posición debido que las oxidaciones de Ru modifican la energía de los orbitales en los ligandos, tanto py como bpy. El crecimiento de la banda 1 se puede deber al desplazamiento de la banda 2 hacia el azul. Este corrimiento se debe a lo discutido previamente, donde el catión  $Ru^{3+}$  estabilizada los HOMO localizados en los ligandos coordinados al segundo centro metálico siendo oxidado. Las nuevas bandas presentes en la región menos energética pueden ser asignadas como LMCT puesto que se crean durante el segundo proceso de oxidación donde los centros metálicos poseen un carácter aceptor.

Al remover un electrón del centro metálico  $Ru_{pp}$  se observa también una disminución de la banda en

354nm, que corresponde a una MLCT. Ahora ambos centros metálicos se encuentran en el estado de oxidación 3+, por lo que ya no ocurre ningún tipo de transición  $\pi_{pp}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{pp}}$ . A regiones de menor energía se observa la creación de una banda ancha que puede ser muchas bandas pero no se puede distinguir. En esta región se esperan observar transiciones LMCT. Las bandas LMCT se encuentran a menor energía que las MLCT que está de acuerdo con la diferencia entre los potenciales redox de las parejas Ru(II)/Ru(III) y pp/pp-. Al añadir un electrón al ligando bpy la transición LC se debe desplazar hacia el rojo debido que el LUMO ahora es un orbital semi-lleño. Así el aumento de la banda 3 se debe al desplazamiento de la banda 2 hacia el rojo y el desplazamiento de la misma banda MLCT hacia el rojo por la misma razón. Para el segundo proceso de reducción, se añade un electrón en el ligando py. Se espera observar también un desplazamiento de las bandas LC y MLCT. La banda 3 y 4 se desplazan hacia el rojo pero no se observa ningún cambio en las bandas LC en la región UV.

Los valores de  $\epsilon$  de este compuesto fueron similares en comparación con el compuesto 4. La única variación fue el ligando py o MeOpy. El efecto es más marcado el potencial redox del ligando y en la posición de energía de la banda pero no en el valor de  $\epsilon$ . El compuesto con los ligandos py presentó la banda MLCT a una posición menos energética que la banda MLCT del compuesto con ligando MeOpy. Aún así la diferencia entre ambas bandas no fue considerable, 7nm. Por lo que en futuros compuestos se podría usar indistintamente ligandos py o MeOpy.

6. Espectroelectroquímica del compuesto 5. En este complejo el primer centro metálico a ser oxidado es el que está unido a los cuatro ligando py que es el que posee menor carácter aceptor. Las bandas que se encuentran en la región UV se pueden asignar como transiciones LC. La banda 1 no desaparece, simplemente se desplaza hacia el rojo debido a la presencia del centro metálico Ru(III). Las transiciones  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$  disminuyen en energía por el rearrreglo de la densidad electrónica para estabilizar el centro  $Ru^{3+}$  generado. La banda en 358nm disminuye al remover un electrón del orbital del metal. La posición de esta banda y el comportamiento está de acuerdo con una transición MLCT. A su vez la banda en 462nm disminuye al remover el electrón, Ru(II) pasa a Ru(III). Por su forma y posición se le puede asignar una transición MLCT.

La remoción de otro electrón del segundo centro metálico muestra que la banda 1 y 2 aumentan, mientras una banda en la región más energética se desplaza hacia el rojo, justificando el incremento de la banda 1. La banda 2 y 3 se desplazan hacia el azul. Este desplazamiento se puede deber a una estabilización de los HOMO de los ligandos, por lo que las transiciones LC  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$  ocurrirán a mayor energía. La banda 4, asignada como MLCT continúa disminuyendo. Este comportamiento está de acuerdo con la asignación. Dado que se remueve el electrón, la transferencia del metal al ligando ya no ocurre. El mismo comportamiento se ve con la banda 5. La banda alrededor de 450nm que se observa en el espectro de la especie oxidada por dos electrones (espectro azul) se puede deber a una transición LMCT.

El primero proceso de reducción involucra al ligando tpy. Al añadir un electrón en el LUMO del ligando las transiciones LC  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$  disminuyen en energía debido a que el LUMO es ahora un orbital semi-lleño. Al mismo tiempo nuevas transiciones LC  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}^*$  ocurren debido que se ocupa el LUMO. Debido a estas transiciones se ve el incremento de la banda en 243nm. Las bandas 2 y 3 experimentan un pequeños desplazamiento hacia el rojo que está de acuerdo con el comportamiento de las LC al añadir un electrón en el LUMO del ligando. Las bandas asignadas como MLCT, banda 4 y 5, sufren un desplazamiento hacia el rojo que se debe al mismo fenómeno del orbital LUMO semi-lleño. Al aumentar el potencial catódico, el electrón se localiza en el LUMO del ligando bpy. La evolución del espectro (Figura 61) muestra que las cinco bandas sufren un desplazamiento hacia el rojo que corresponde al efecto del LUMO semi-lleño del ligando bpy. Se continúan aumentan el potencial catódico y se añade un tercer electrón en el LUMO del ligando py. La evolución de los espectros para esta reducción (Figura 60) es similar al proceso anterior (Figura 61), las bandas se desplazan hacia el rojo.

Como se mencionó anteriormente, se espera que los compuestos con ligandos tpy muestren valores más altos de  $\epsilon$  en comparación con los compuestos con ligandos tpm. En este estudio se demostró que esto es cierto para las bandas MLCT pero no para las bandas LC. Por lo tanto futuros compuestos debería utilizar ligandos tpy en lugar de ligandos tpm para cosechar el mayor porcentaje de energía posible.

## D. Electroquímica y espectroelectroquímica del compuesto 6 y 7

1. Electroquímica del compuesto 6. En la Figura 63 (a) se puede observar la voltametría cíclica del compuesto 6. A medida que se realizan más corridas se puede apreciar que este compuesto no muestra estabilidad química, por lo que es no es reversible desde esta perspectiva. Se ha identificado que las especies con mayor reactividad son los aniones de los ligandos producidos. Estos pueden reaccionar fácilmente con moléculas de agua y oxígeno. Durante las mediciones se monitoreaba constantemente la concentración de oxígeno y se encontraba siempre debajo de 2ppm. Puede ser que este tipo de aniones sean más reactivos que en cualquier otro compuesto; los aniones producidos para este compuesto son  $\text{tpy}^-$  y  $\text{bpy}^-$ . A pesar de la irreversibilidad, por parte de la reactividad, se pueden identificar dos procesos a potenciales anódicos y dos procesos a potenciales catódicos. Este dímero experimenta la primera remoción del electrón en el centro metálico coordinado a los ligandos bpy, puesto que son los de menor carácter aceptor, este centro metálico será identificado como  $\text{Ru}_{\text{prox}}$ . El primer ligando a ser reducido será el ligando con mayor extensión del sistema  $\pi$ , en este compuesto es el ligando tpy, seguido por el ligando bpy.

2. Electroquímica del compuesto 7. Este compuesto es el único trímero en este estudio. Dentro de la ventana de potencial escogido se espera observar los tres procesos de oxidación centrado en cada metal, y se espera observar dos señales en potenciales catódicos debido a la reducción de los ligandos bpy coordinados en diferentes centros metálicos. El potencial redox del ligando tpm se encuentra a potenciales fuera de la ventana del solvente. En la Figura 63 (b) se observan las tres señales a potenciales anódicos, así

como las dos señales a potenciales catódicos. Se aprecia que las voltametrías cíclicas de las diferentes corridas son comparables, por lo que los procesos redox son reversibles desde la perspectiva de la reactividad química. Para este compuesto se poseen dos centros metálicos de Ru equivalentes (Figura 35), así el centro metálico en oxidarse primero debería ser el que posea ligandos con menor carácter aceptor y mayor carácter donador. El carácter aceptor de los ligandos aquí estudiados aumenta conforme la extensión del sistema  $\pi$  aumenta, por lo que el ligando con menor carácter aceptor es el tpm. Sin embargo el centro metálico central está unido a dos puentes cianuro por N, que es de menor carácter aceptor que C. Con base en valores reportados en la literatura, según Hammerich y Lund, 2000; el potencial del fragmento central está cerca de 0.87V (vs Ag/AgCl). Y los fragmentos en los extremos presentan potenciales cerca de 1.00V (vs Ag/AgCl), que es el compuesto 1 en este estudio. Por lo que el centro metálico a ser oxidado primero será el Ru central, denominado Ru<sub>prox</sub> en el Cuadro 15. Así la voltametría cíclica del compuesto 7 (Figura 63 (b)) está de acuerdo con lo esperado, donde los fragmentos equivalentes poseen potenciales cercanos y a mayores potenciales anódicos. El trabajo reportado por Hammerich y Lund, 2000 presenta el comportamiento de los potenciales de los centros metálicos de Ru en los extremos conforme se aumenta la nuclealidad del sistema. Los potenciales se desplazan hacia valores anódicos, por lo que está de acuerdo con lo observado en la voltametrías cíclica del compuesto (Figura 63 (b)).

Una ventaja del aumento de la nuclealidad del sistema se ve reflejado en los desplazamientos de potenciales redox a menor valores; esto hace posible que su uso en celdas solares sea más diversa. Esto porque la energía necesaria para deslocalizar el electrón es menor y la probabilidad de recombinación es menor que resulta a su vez en un incremento en la eficiencia de la celda solar. Además al tener mayor energía disponible al no requerir tanto para que se dé la transferencia electrónica, se pueden considerar otro tipo de semiconductores que pueden poseer una diferencia entre banda de conducción y banda de valencia un poco mayor, diferente a TiO<sub>2</sub>, pero es de menor costo.

3. Espectroelectroquímica del compuesto 6. La banda en 244nm disminuye al remover un electrón del centro metálico coordinado a las bpy y ACN, mientras que la banda en 283 aumentan (Figura 64). Al remover un electrón del centro metálico se obtiene Ru<sup>3+</sup> que debe ser estabilizado por la densidad electrónica, en este caso por parte de los ligandos bpy y ACN. Esta estabilización afecta los niveles energéticos de los orbitales localizados en los ligandos, resultando en un desplazamiento batocrómico de las transiciones LC  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$ . Por lo que el aumento de la banda 2 no es más que el desplazamiento de la banda 1 hacia el rojo. La banda en 348nm disminuye durante el primer proceso de oxidación para luego permanecer constante al remover el segundo electrón del otro centro metálico. Esta banda se asigna como una transición MLCT del orbital d del metal Ru<sub>prox</sub> hacia el LUMO del ligando con menor energía, bpy. La banda en 569nm puede deberse a una transición MLCT; debido que disminuye al oxidar un centro metálico que pasa de carácter donador a aceptor. Al remover un electrón del metal Ru<sub>prox</sub> se observa la creación de una banda alrededor de 445nm, esta banda que luego decrece durante la segunda oxidación se puede

asignar como una transición MMCT  $d\pi_{Ru_{pprox}} \leftarrow d\pi_{Ru_{pp}}$ . Debido que existe un hueco en el orbital d del centro recién oxidado esta nueva transición puede ocurrir. Pero al remover el electrón del segundo metal se espera que esta transición ya no ocurra, concuerda con lo visto experimentalmente.

Durante el segundo proceso de oxidación, que involucra al centro metálico  $Ru_{pp}$ , se observa que una nueva banda que antes se encontraba a posiciones energéticas ahora es visible, por lo que sufre un desplazamiento batocrómico. Tanto la banda 1 y 2 disminuyen, mientras una banda alrededor de 300nm crece. Estas bandas asignadas como LC  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$ , se ven afectadas por la oxidación del metal. La banda en 300nm no es más que el desplazamiento de bandas LC debido a la estabilización del  $Ru^{3+}$  por parte de los ligandos. Se puede observar que esta banda LC está en una posición menos energética en comparación con la banda desplazada durante el primer proceso de oxidación. Esto está de acuerdo con la teoría, el primer proceso de oxidación involucran las bandas LC del ligando bpy, mientras que el segundo proceso involucra las bandas del ligando tpy. Por lo que se espera que las transiciones HOMO-LUMO sean menos energéticas para el segundo ligando. La banda creada alrededor de 445nm, asignada como MMCT disminuye aún debajo del límite del espectro original (Figura 65), por lo que esta disminución se debe a dos diferentes transiciones: MMCT y MLCT. La transición MLCT alrededor de 446nm se debe a la transferencia  $\pi_{tpy}^* \leftarrow d\pi_{Ru_{pp}}$ . Esta banda está en una posición menos energética que la otra banda MLCT, concuerda con la teoría. Puesto que la energía del LUMO del ligando tpy es menor en comparación con el ligando bpy.

Al añadir el primer electrón, este se localiza en el LUMO del ligando tpy. La adición de un electrón al LUMO decrece la energía de este orbital por tratarse de un orbital semi-lleño, por lo que se espera que las transiciones LC  $\pi_{tpy}^* \leftarrow \pi_{tpy}$  se desplacen hacia el rojo. Las bandas 1 y 2 se desplazan hacia el rojo, esto se parecía como una disminución de las bandas pero un crecimiento de la banda 3. A su vez las bandas MLCT se espera que se desplacen hacia el rojo por el mismo fenómeno. En el espectro que corresponde a la primera oxidación, espectro rojo (Figura 66), se observa una banda ancha en la posición menos energética, Esta banda se debe al desplazamiento de las bandas MLCT. Se espera que esta banda permanezca constante al añadir el segundo electrón pero la banda desaparece por lo que no se puede asignar apropiadamente esta banda. Con la segunda adición del electrón se observa que una banda en la posición más energética se desplaza hacia el rojo (espectro azul) lo que causa el aumento de la banda 1.

Este compuesto mostró altos valores de  $\epsilon$  a pesar de ser un dímero. Los valores elevados fueron las bandas asignadas como LC y no MLCT. Por lo que la absorción ocurre en la región UV del espectro electromagnético; se pierde mucho interés en compuestos que no absorben en la región visible por su baja eficiencia en celdas solares. Aún así puede poseer aplicaciones fuera de este campo.

4. Espectroelectroquímica del compuesto 7. Las bandas que se encuentran en la región UV se asignan como transición LC por comparación con los otros compuestos. El incremento de estas bandas se

puede deber al desplazamiento hacia el rojo de bandas LC en posiciones más energéticas que no se pueden observar en la Figura 65. El desplazamiento batocrómico de las bandas LC se debe a la estabilización del centro  $\text{Ru}^{3+}$  generado por parte de los ligandos. Esto disminuye los niveles energéticos de los orbitales localizados en los ligandos. La banda en 348nm disminuye al remover un electrón del centro metálico  $\text{Ru}_{\text{prox}}$ . Este tipo de banda es análoga en posición y forma observadas en los otros compuestos, su comportamiento está de acuerdo a la asignación previa. Así a esta banda se le asigna una transición MLCT  $\pi_{pp}^* \leftarrow d\pi_{\text{Ru}_{\text{prox}}}$ . La banda a 497nm aumenta al remover un electrón de  $\text{Ru}_{\text{prox}}$ , pero esta misma banda disminuye al remover el electrón del segundo centro  $\text{Ru}_{\text{pp}}$ . Este comportamiento concuerda con una transición MMCT por parte de los centros metálicos  $\text{Ru}^{2+}$  en el compuesto hacia el centro  $\text{Ru}^{3+}$  generado durante la primera oxidación.

La remoción del segundo electrón se da en uno de los dos centros metálicos equivalentes, pero al remover este electrón los fragmentos en los extremos ya no son equivalentes. El espectro de la especie oxidada por dos electrones, espectro azul (Figura 68), muestra que la banda en 245nm aumenta probablemente debido a un desplazamiento de bandas LC a posiciones más energéticas. Un hombro en la banda en 283nm se desplaza hacia el rojo causando el aumento en la banda a 348nm. Al generar más especies  $\text{Ru}^{3+}$ , la estabilización por parte de los orbitales de los ligandos continúa, razón del desplazamiento batocrómico. La banda que disminuye a 497nm se asignó previamente como una MMCT, su comportamiento concuerda con la asignación. El tercer proceso de oxidación involucra el centro metálico  $\text{Ru}^{2+}$  en uno de los extremos, la evolución de los espectros (Figura 69) no es marcada. No se pueden identificar desplazamientos ni bandas siendo creadas o desapareciendo.

La primera reducción coloca el electrón en el orbital bpy de uno de los fragmentos, para poder distinguir entre ambos procesos se podrían realizar sustituciones en los ligandos conociendo su efecto en el potencial redox. Al colocar el electrón en el LUMO de uno de los ligandos bpy la transición LC  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}$  se espera que se desplace hacia el rojo ya que ahora el LUMO es un orbital semi-lleño. La adición de un electrón también desplazará las transiciones MLCT hacia el rojo por la misma razón. Este efecto se puede observar en la evolución de los espectro UV-Vis durante la primera reducción (Figura 70). El incremento de la banda 2 se debe al desplazamiento de la banda 1. A su vez nuevas bandas por la transición LC  $\pi_{pp}^* \leftarrow \pi_{pp}^*$  se crean en la región UV. La creación de una banda alrededor de 500nm puede deberse al desplazamiento de las bandas MLCT. Al añadir el segundo electrón en el ligando bpy no se observa mayor cambio en los espectros UV-Vis (Figura 71). Solamente un desplazamiento batocrómico de la banda a 283nm. Se justifica por la misma razón especificada anteriormente.

Este compuesto por ser un trímero se espera observar valores altos de  $\epsilon$ . En este caso el compuesto poseía en los extremos centros metálicos de rutenio coordinados a ligandos tpm. Por lo visto anteriormente, se podría sintetizar un compuesto análogo donde el ligando tpm es sustituido por el compuesto tpy. Un factor importante en el aumento de la nuclealidad de un sistema es el alto valor de  $\epsilon$  de las transiciones,

incrementando la eficiencia su uso en celdas solares.

## VIII. CONCLUSIONES

1. La técnica espectroelectroquímica utilizada resultó útil para el estudio de los compuestos de coordinación de rutenio y polipiridinas. La limpieza de la celda fue relativamente fácil en comparación con otro tipo de celdas reportadas anteriormente en la literatura.
2. Se lograron replicar los resultados reportados en el trabajo de Cadranet, 2013; identificando las bandas, sus valores de coeficiente de absorptividad molar y su asignación.
3. Para los compuestos sin estudios previos, compuesto 3 a compuesto 7, se lograron identificar las bandas y realizar una asignación de las transiciones observadas. Del estudio de estos compuestos se comprobó que los compuestos con ligandos tpy presentan bandas MLCT con valores mayores de  $\epsilon$  en comparación con compuestos con ligandos tpm.
4. El aumento de la nuclealidad del sistema provee valores de  $\epsilon$  más altos al mismo tiempo que el desplazamiento de los potenciales redox presenta un oportunidad para explorar nuevos materiales semiconductores.
5. Con base en lo visto de los cinco complejos novedosos de rutenio y polipiridinas, el compuesto más prometedor en aplicaciones de celda DSSC es el compuesto siete. Ya que posee la fotoestabilidad necesaria y mayor absorbancia en la región visible en comparación con los otros compuestos.

## IX. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda trabajar a temperaturas debajo de 25°C ya que durante la realización de las mediciones electroquímicas el solvente utilizado se evaporaba, por lo que la concentración de la solución de trabajo variaba con el tiempo. También es recomendable trabajar con otro tipo de solvente con un punto de ebullición más alto. Si no se puede encontrar un solvente diferente o trabajar a temperaturas más bajas se recomienda realizar una normalización de los espectros.
2. El trabajo en una caja de guantes requiere mayor agilidad para manejar las soluciones, celda y electrodos. Si es posible trabajar fuera manteniendo una atmósfera inerte mediante flujo de gas es preferible porque también reduce el tiempo de cada corrida.
3. Solamente los cables necesarios deben encontrarse dentro de la caja de guantes para evitar interferencia con las señales del potenciómetro y para mayor eficiencia al identificar problemas de conexión entre los diferentes equipos.
4. De lo observado en las mediciones electroquímicas, se recomienda sintetizar compuestos con tres centros metálicos y ligandos tpy en lugar de tpm.
5. A pesar que los compuestos con rutenio y polipiridinas han mostrado altos valores de  $\epsilon$ , absorción en el espectro visible y fotoestabilidad; la disponibilidad de rutenio es limitada. Se recomienda sintetizar complejos con centros metálicos con mayor disponibilidad como el Vanadio.

## X. BIBLIOGRAFÍA

- Atifi, Abderrahman y M. Ryan. 2014. «Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of 1,4-Dinitrobenzene in Acetonitrile and Room-Temperature Ionic Liquids: Ion-Pairing Effects in Mixed Solvents». *Anal. Chem.*, 86 (13): 6617–6625
- Bard, Allen y L. Faulkner. 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2ª ed. New York: John Wiley and Sons, Inc. 814 págs.
- Best, Stephen; S. Borg y K. Vincent. 2008. *Spectroelectrochemistry*. Reino Unido: Royal Society of Chemistry. 30 págs.
- Bignozzi, Carlos, *et al.* 1992. «Long-range energy transfer in oligomeric metal complex assemblies». *J.I of Am. Chem. Soc.*, 114 (22): 8727-8729
- Cadranel, Alejandro. 2013. *Antenas moleculares de polipiridinas de rutenio puenteadas por cianuro*. Universidad de Buenos Aires. Argentina, Buenos Aires. 249 págs.
- Calvert, Jeffrey. 1982. «Metallopolymer photochemistry. Photophysical, photochemical and photoelectrochemical properties of (bpy)<sub>2</sub>Ru(II) sites bound to poly(4-vinylpyridine)». *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (24): 6620–6627.
- Chao, Hui y L. Ji. 2005. «DNA Interactions with Ruthenium(II) Polypyridine Complexes Containing Asymmetric Ligands». *Bioinorg Chem Appl*, 3(1):15-28.
- Crosby, Glenn. 1975. «Spectroscopic investigations of excited states of transition-metal complexes». *Accounts of Chemical Research*, 8 (4): 231-238
- Crouch, Stanley; Skoog, Douglas A. 2007. *Principles of instrumental analysis*. Australia: Thomson Brooks/Cole. 1039 págs.
- Denti, Gianfranco, *et al.* 1990. «Luminescent and Redox-Reactive Building Blocks for the Design of Photochemical Molecular Devices: Mono-, Di-, Tri-, and Tetranuclear Ruthenium(II) Polypyridine Complexes». *Inorganic Chemistry*, 29 (23): 4750-4758.
- Duchovnay, Alan. 2011. *Comparative electrochemistry, electronic absorption spectroscopy and*

*spectroelectrochemistry of the monometallic ruthenium polypyridyl complexes [Ru(bpy)(dpb)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dpb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dpq)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru(bpy)(dpq)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.*  
Virginia Tech university. Estados Unidos, Blacksburg, Virginia. 127 págs.

Figueiredo, José, M. Pereira y J. Faria. 2008. *Catalysis from Theory to Application*. Coimbra. Sociedade portuguesa de química. 587 págs.

Finklea, Harry. 1983. «Thin-Layer Spectroelectrochemistry Cell with Demountable Gold or Mercury-Gold Minigrad Electrodes». *Anal. Chem*, 55 (7): 1177-1179.

Flowers, Paul. Y J. Strickland. 2010. «Easily Constructed Microscale Spectroelectrochemical Cell». *Spectroscopy Letters*, 43(7/8): 528-533.

Foo, Yoke y J. Kirchoff. 1993. «Design and Characterization of a Spectroelectrochemistry Cell for Absorption and Luminescence Measurements». *Anal. Chem*, 65 (23): 3430-3434

Gerischer, H, et. al. 1968. «Sensitization of Charge-Injection into Semiconductors with Large Band Gap». *Electrochimica Acta*, 13 (13): 1509-1515

Grätzel, Michael, B. O'Regan. 1991. «A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films». *Nature*, 353 (6346): 737-740

Hammerich, Ole y H. Lund. 2000. *Organic Electrochemistry*. 4th Ed. Inglaterra. CRC Press. 1416 págs.

Herrmann, J. 2005. «Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications». *Topics in catalysis*. 34(1-4): 46-65

Ibadon, Alex, P. Fitzpatrick. 2013. «Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications». *Catalysts*. 3 (1): 189-218.

Itoh, Takashi y R. McCreery. 2002. «In Situ Raman Spectroelectrochemistry of Electron Transfer between Glassy Carbon and a Chemisorbed Nitroazobenzene Monolayer». *J. AM. CHEM. SOC.*, 124 (36): 10894-10902

Jiang, Guohua, T. Chen y Q. Yang. 2012. «Photocatalytic Materials ». *Advances in Materials Science and Engineering*. 2012 (ID 186948): 1-2.

- Kämper, Sara, *et al.* 2012. «Solar Cell Sensitizer Models [Ru(bpy-R)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] Probed by Spectroelectrochemistry». *Inorg. Chem.* 51 (4): 2097–2104.
- Kirchhoff, Jon. 1997. «Luminescence Spectroelectrochemistry». *Current Separations*, 16(1): 11-14.
- Kirchhoff, Jon, *et al.* 1985. «Photochemistry and photophysics of bis(terpyridyl) complexes of ruthenium(II) in fluid solution. Evidence for the formation of an .eta.2-diphenylterpyridine complex». *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (5): 1138–1141
- Kondarides, Dimitris. Catalysis: Photocatalysis. *Encyclopedia of Life Support Systems*. <http://www.eolss.net/sample-chapters/c06/e6-190-16-00.pdf>. [16 de febrero 2014].
- Lacombe, Sylvie y N. Keller. 2012. «Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011». *Environmental Science and Pollution research*. 19 (9): 3651-3654.
- Marcaccio, Massimo, *et al.* 2002. «Electrochemistry and spectroelectrochemistry of ruthenium(II)-bipyridine building blocks. Different behaviour of the 2,3- and 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine bridging ligands». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 532 (1/2) 99-112.
- Matsumura, M. *et al.* 1980. «Dye Sensitization and Surface Structures of Semiconductor Electrodes». *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19 (3): 415-421
- Nikitas Bistolas, *et al.* 2004. Spectroelectrochemistry of cytochrome P450cam. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 314 (3): 810–816
- Ofori, Augustine. 2007. *EvanescentWave Spectroelectrochemical Studies on Clay Film: Structure, Topology and utilization*. Chicago: Loyola University Chicago. 284 págs.
- Oldham, Keith, J. Myland y A. Bond. 2011. *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*. Ed. Ilustrada. New York: John Wiley and Sons, Inc. 424 págs.
- Olshansky, Jacob y A. Vargo. 2009. Biography of an Experiment: The Invention of the Dye-sensitized Solar Cell. Harverford College. Consultado el 3 de Marzo 2015: <http://www.haverford.edu/kinsc/boe/dssc/>
- Pomerantz, Z. 2008. «UV-Vis-NIR spectroelectrochemical and in-situ conductance studies of unusual

stability of n and p-doped poly(dimethyldioctylquaterthiophene – alt-oxadiazole) under high cathodic and anodic polarizations». *Phys Chem Chem Phys*, 10 (7): 1032-1042.

Ruiz, Rafael, *et al.* 2013. Chemical photocatalysis. Alemania. De Gruyter. 386 págs.

Schroll, Cynthia, *et al.* 2012. «Thin-Layer Spectroelectrochemistry on an Aqueous Microdrop». *Electroanalysis*, 24 (5): 1065-1070.

Skoog, Douglas, J. Holler y T. Nieman. 2001. *Principios de análisis instrumental*. Madrid. 5a Ed. McGraw Hill. 1070 págs.

Thompson, David. A. Ito y T. Meyer. 2013. « $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$  and other remarkable metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states». *Pure Appl. Chem.*, 85 (7): 1257–1305

Tian, Hong, *et al.* 2007. «Ultraviolet–Visible Spectroelectrochemistry of Chemisorbed Molecular Layers on Optically Transparent Carbon Electrodes». *APPLIED SPECTROSCOPY*, 61 (11): 1246-1253

Tributsch, H y M. Calvin. 1971. «Electrochemistry of Excited Molecule: Photoelectrochemical Reactions of Chlorophylls». *Photochem. Photobiol.*, 14 (14): 95-112

Tributsch, H y M. Calvin. 1972. «Reaction of Excited Chlorophyll Molecules at Electrodes and in Photosynthesis». *Photochem. Photobiol.*, 16 (16): 261-269

Wardle, Brian. 2009. *Principles and Applications of photochemistry*. Manchester. John Wiley & Sons, Ltd. 250 págs.

Wu, Huan-Ping y R. McCreery. 1989. «Spatially Resolved Absorption Spectroelectrochemistry. Spectra and Concentration Profiles of Species Generated and Consumed at Single and Twin Electrodes». *J. Electrochem. Soc.*, 136 (5): 1375-1379

Zhang, Lei; B. Hou y Q. Lang. 2011. «In Situ UV–Vis Spectroelectrochemical Studies on the Copolymerization of Diphenylamine and o-Phenylenediamine». *American Journal of Analytical Chemistry*, 2 (2): 182-193