



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio teórico-experimental de los componentes de una celda fotovoltaica de unión líquida con pigmentos adsorbidos

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. PAULINO GUILLERMO ZERÓN ESPINOSA

Tutor:

DR. VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Junio 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el apoyo durante todo el proceso.

A CONACyT por la beca otorgada con el número de becario 245502.

A los servicios de supercómputo proporcionados por la DGTIC-UNAM (UNAM) bajo el proyecto del Dr. Carlos Amador (LANCAD-022)

A los sinodales por su valiosa aportación al trabajo.

- Dra. Laura María Gasque Silva (presidente)
- Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe (vocal)
- Dr. Felipe de Jesús González Bravo (vocal)
- Dra. Hailin Zhao Hu (vocal)
- Dr. Rodolfo Gómez Balderas (secretario)

Al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar por ser mi tutor, un amigo siempre al tanto de los avances y obstáculos enfrentados durante el proceso, que ha tenido siempre la disposición para apoyarme a completar mis objetivos.

A Ignacio González por ser un amigo y gran asesor desde el primer "churrusflais". Por toda la pasión que le caracteriza y comparte con todos aquellos que gustan de la ciencia.

Al Dr. Carlos Amador Bedolla por brindarme su amistad y ser esa persona que contribuyó a la obtención de resultados.

Al Dr. José Luis Gázquez por estar siempre al pendiente del trabajo, aportando sus conocimientos y siempre en la búsqueda del conocimiento. Por ser un amigo tanto en el Ajusco, como en el trabajo académico.

A los miembros de mi comité tutor.

- Dr. Ignacio González Martínez
- Dr. Bernardo A. Frontana Uribe
- Dr. Víctor Ugalde

Al excelente grupo de trabajo formado para el estudio de los espectros electrónicos a diferentes niveles.

- Dr. José Luis Gázquez Mateos
- Dr. Carlos Amador Bedolla
- Dr. Ignacio González Martínez
- Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar

- Dra. Martha M. Flores Leonar
- Dr. Javier Carmona Espíndola
- Dr. Raciél Jaimes López

A la M. en C. Rosa Isela del Villar Rosales y a la USAII (UNAM), por el apoyo en la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón.

Al Dr. Alejandro Solano Peralta por su apoyo durante los experimentos de resonancia paramagnética de electrón, a través de la USAII-UNAM.

A las Dras. Hailin Zhao, Margarita Miranda y Marina Rincón por el apoyo en el IER para la elaboración de celdas, así como a los alumnos Julio, Nazareth y Hugo Cortina que me recibieron y me ayudaron en Temixco.

A Martha Flores por todas las discusiones y apoyo en el trabajo computacional. Mucho de lo logrado en este trabajo ha sido gracias a ella.

A Miguel Ángel León por la colaboración en los inicios del estudio del estado oxidado del pigmento y su caracterización espectroelectroquímica.

Al departamento de Química Inorgánica y Nuclear por todo el apoyo con reactivos, en especial a Alberto Huerta por facilitar todo el proceso.

A Próspero Acevedo Peña, por la colaboración intelectual durante su estancia en la UNAM, pero principalmente por su amistad y su forma tan peculiar de decir las cosas.

A mi amigo Zurisadai Padilla Gómez por todas las aportaciones electroquímicas y personales.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 215: Abraham Torres, Samara Arenas, Juan González y Julia Muñoz.

A Edgar Carrera, Raciél Jaimes y a todos los alumnos de la UAM-I que me recibieron y apoyaron durante este proceso.

A Adrián Espinoza por todo el apoyo en cuanto a bomberazos, reactivos, clases y por ser un excelente amigo

A Servando García Rea y Erick Daniel Cruz Añorve por estar ahí siempre.

A mis amigos frontennistas: Mauricio Castro, Plinio Sosa, Javier González, Carlos, Víctor Ugalde y Víctor Ugalde R.

A Gumaro Viacobo Flores por recibir siempre el apoyo desde su trinchera.

A todo el equipo del Almería, a mis amigos dentro y fuera de la cancha; Rafael López S., Manuel Moreno y Alan López R.

A todos mis familiares, en especial a mis padres y mis dos hermanos (Arturo y Ricardo) que, sin el apoyo recibido, esto no hubiera sido posible.

A Narda Castro Nolasco, por ser todo.

El trabajo fue realizado bajo la tutoría del Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar en el laboratorio 215 de la unidad de Posgrado, Edificio B de la Facultad de Química. Ciudad Universitaria, UNAM.



Firma del Tutor
Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar

Como producto de la investigación realizada, se logró publicar un manuscrito que fue sometido a revisión en una revista indexada. El artículo lleva como título:

"A Synergetic Experimental and Computational Approach Towards a Better Comprehension of Redox Reactions of N3 Dye [cis-bis(Isothiocyanato)-Ruthenium(II)]-bis(2,2'-Bipyridine-4,4'Dicarboxylic) Acid] in Solution."

Autores: Paulino Zerón*, Javier Carmona Espíndola, Martha M. Flores-Leonar, José L. Gázquez, Ignacio González, Carlos Amador Bedolla y Víctor M. Ugalde-Saldívar.

DOI: 10.1002/slct.201800716

Fecha de publicación: 9 de Julio del 2018

Revista: Chemistry Select. Full Papers. (Índice de impacto: 1.505)
ChemPubSoc Europe

Durante la elaboración del proyecto doctoral, el trabajo desarrollado fue enriquecido con la asistencia a diferentes congresos, así como la presentación de resultados y la discusión de estos. A continuación, se mencionan los congresos en los que se participó:

1. Energy Storage Discussions 2014. Asistente. Puebla, Pue., 20-21 de noviembre del 2014.
2. XXX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 8th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. Presentación oral: "Estudio teórico-experimental del pigmento N719 adsorbido en una superficie de TiO₂. Propuesta de un diagrama de energías absolutas en busca de mejorar la eficiencia de celdas solares con pigmentos adsorbidos (DSSC)". Boca del Río, Ver., 7 de junio del 2015
3. 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Presentación cartel: "Combined Computational and Experimental Studies of the Isolated Components of a Model Dye-Sensitized Solar Cell". The Hague, Netherlands., 21-26 de Agosto del 2016
4. XV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica. Presentación cartel: "Comportamiento sistemático de funcionales de la densidad en la predicción del espectro electrónico del pigmento Ru535 utilizando TDDFT". Mérida, Yucatán, 17-19 de noviembre del 2016.
5. The 13th Femtochemistry Conference. Presentación cartel: "Simulated TDDFT spectra as a guide for intermediate identification in the N3 dye oxidation". Cancún, Quintana Roo, 12-17 de agosto del 2017.
5. XVI Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica. Presentación oral: "Descripción Teórico-Experimental del pigmento N3 con aplicación en celdas tipo Grätzel (DSSC)". Puebla, Pue., 15-17 de noviembre del 2017.

A Narda, a mis familiares y a todos los amigos que contribuyeron, de una u otra manera, al conocimiento adquirido en la realización de este trabajo

Resumen

En química, la caracterización de especies en disolución es un reto importante, ya que el conocimiento de la estructura de moléculas involucradas en reacciones homogéneas es de relevancia para la comprensión de los fenómenos que suceden *in situ*; sin embargo, las técnicas utilizadas para conocer las especies que se encuentran en disolución son limitadas, caras, requieren muchos cuidados y no se elucida una estructura de manera clara. El presente trabajo centra su atención en el desarrollo de una estrategia sinérgica para identificar especies en disolución mediante la comparación de espectros electrónicos obtenidos en disolución y construidos computacionalmente. La estrategia es utilizada para el estudio de la controversial oxidación del pigmento **N3**, un compuesto ampliamente conocido [ácido cis-ditiocianato-rutenio(II)-bis(2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico)].

La estrategia desarrollada, permite identificar la estructura de los intermediarios que aparecen durante la oxidación del pigmento **N3**, siendo ésta de utilidad para la comprensión de los fenómenos de transferencia de carga del pigmento. Además, la construcción de los espectros electrónicos por cálculos computacionales robustece los ejemplos donde estos son utilizados como socios confiables en la identificación de especies en disolución.

Summary

In chemistry, the characterization of species in solution is an important task, since the information contained there is relevant to know what really happens in homogeneous reactions. Although, the techniques used to achieve this goal are limited, too expensive, laborious and its difficult to be certain of the structure proposed in solution. This work centers its attention in the development of a synergic strategy to identify the structure of different intermediates in solution, by the comparison of computational and obtained electronic spectra. The study is applied over the controversial oxidation of the widely known **N3** dye [cis-bis(Isothiocyanato)-Ruthenium(II)]-bis(2,2'-Bipyridine-4,4'Dicarboxylic) Acid].

The combined computational and experimental strategy, used to identify the intermediates during the oxidation of the **N3**, are useful to better understand the behaviour of the dye during the charge transfer, add new information to the performance of the computational methodology and develop a trustworthy characterization of species in solution, via the synergetic comparison of calculated and *in situ* obtained electronic spectra.

Índice

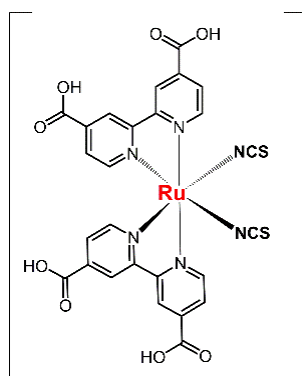
Introducción	1
1. Antecedentes	3
1.1. Construcción computacional de espectros electrónicos (CCEE)	6
2. Objetivos e Hipótesis	11
3. Descripción TDDFT	13
4. Electroquímica	21
5. Oxidación del pigmento N3	25
6. Estrategia teórico-experimental para la identificación de intermediarios de reacción	31
6.1. Electroquímica y cálculos computacionales (TDDFT) como estrategia sinérgica para la identificación de intermediarios durante la primera oxidación del N3	31
6.2. Validación de la estrategia por resonancia magnética nuclear de protón	39
6.3. Evaluación de la estrategia desarrollada en reacciones de oxidación a potenciales mayores	45
6.4. Estudio teórico-experimental de la oxidación del pigmento N3 utilizando THF como disolvente	54
7. Conclusión	65
8. Bibliografía	69

ANEXOS

A1. Parte experimental y computacional	i
A2. Teoría del funcional dependiente del tiempo (DFT)	v
A3. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT)	xiii
A4. Perspectivas	
A4.1. Predicción de potenciales redox de manera computacional	xvii
A4.2. Potencial redox del pigmento N3. Estudio teórico-experimental de un sistema irreversible con reacciones acopladas	xxii
A5. Artículo publicado	xxvii
A Synergetic Experimental and Computational Approach Towards a Better Comprehension of Redox Reactions of N3 Dye [cis-bis(Isothiocyanato)-Ruthenium(II)-bis(2,2'-Bipyridine-4,4'Dicarboxylic) Acid] in Solution	

Introducción

Las celdas solares con pigmentos adsorbidos (conocidas como DSSC por sus siglas en inglés: *Dye-sensitized solar cells*) han surgido como una alternativa para la conversión de energía luminosa a energía eléctrica, presentando ventajas frente a otros tipos de celdas, principalmente por su fácil ensamblaje y bajo costo, alcanzando eficiencias de hasta 11.9% [1-3]. Desde la aparición de las primeras celdas con pigmentos adsorbidos en 1991 [4], el sistema propuesto por Grätzel {pigmento: compuesto de Ru(II) (**N3**), semiconductor: TiO₂ y mediador: I⁻/I₃⁻ [5]} ha sido de los mejores para llevar a cabo la conversión energética y se ha usado como sistema modelo para evaluar el funcionamiento de otros sistemas con componentes distintos. La naturaleza de los componentes tiene un papel muy importante para la eficiencia y estabilidad de las DSSC; donde el pigmento utilizado juega un papel central para su funcionamiento, ya que se encuentra involucrado en el proceso de absorción luminosa y de transferencia de carga dentro de la celda [6]. De esta manera, la caracterización electroquímica del pigmento **N3** [ácido cis-ditiocianato-rutenio(II)-bis(2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico)] ha sido utilizada para estudiar los procesos de transferencia de carga.



Esquema de la estructura del pigmento **N3**

Estudios de voltamperometría cíclica del pigmento **N3** muestran tres señales de oxidación con poca reversibilidad, asociadas a procesos oxidativos con reacciones acopladas, que podrían involucrar ya sea cambios en el estado de oxidación del ion metálico o bien, cambios en la esfera de coordinación [7, 8]. Existe controversia en establecer que especies químicas se forman durante los procesos de oxidación, ya que las técnicas utilizadas para la caracterización (voltamperometría cíclica y espectroscopía electrónica) son inadecuadas para conocer la estructura química de los compuestos. Por otro lado, la reactividad de éstas dificulta su separación del medio de reacción, por lo que estudios *in situ* son necesarios para comprender lo que sucede al oxidar al **N3**.

En el presente trabajo se desarrolla una estrategia sinérgica, entre experimentos y cálculos computacionales, capaz de proponer estructuras químicas a través del seguimiento de espectros electrónicos *in situ* durante el proceso de transformación electroquímica del pigmento. La comparación de éstos con los espectros electrónicos construidos computacionalmente es la piedra angular de la estrategia que se desarrolla en este trabajo; de esta manera es posible conocer los intermediarios que aparecen en cada una de las etapas de oxidación detectadas en los voltamperogramas informados en la literatura [7].

La predicción del espectro electrónico de diferentes compuestos por métodos computacionales (TDDFT, por sus siglas en inglés: *Time Dependent Density Functional Theory*) ha sido ampliamente utilizada en la literatura para simular sistemas conocidos [9-16]; sin embargo, su uso como elemento predictivo de intermediarios de reacción y de productos en disolución se encuentra limitado solamente a algunos ejemplos [17]; por lo que el desarrollo de la estrategia propuesta en este trabajo tiene como aportación adicional, incrementar los ejemplos existentes, donde TDDFT es utilizado como una herramienta confiable para la caracterización y predicción de especies en disolución.

Capítulo 1. Antecedentes

Las celdas solares con pigmentos adsorbidos de unión líquida (DSSC) son una alternativa para la conversión de energía solar a energía eléctrica. Éstas han tenido auge por ser de fácil ensamblaje y de bajo costo [18]. Las DSSC tienen 5 componentes principales (colector de corriente transparente, semiconductor, pigmento, mediador redox y colector de corriente [figura 1.1]) que llevan a cabo 3 procesos para la conversión energética; absorción luminosa, transferencia electrónica (separación de carga) y regeneración de las especies iniciales.

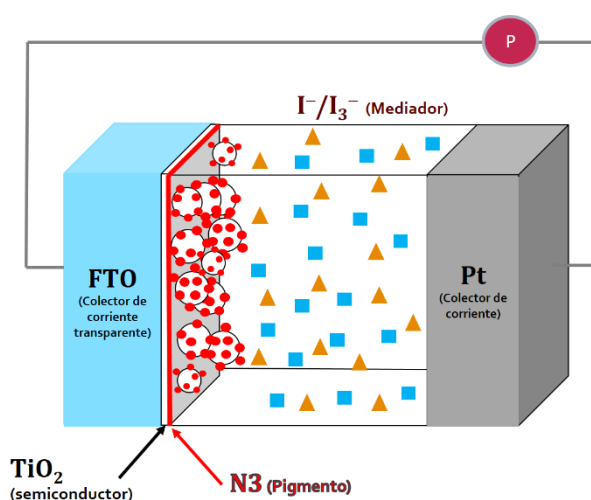
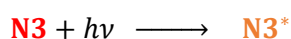


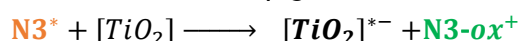
Figura 1.1. Esquema representativo de los componentes de una DSSC modelo. Entre paréntesis se especifica el componente correspondiente a cada sustancia dentro de la celda. La abreviatura FTO corresponde a óxido de estaño dopado con flúor. El semiconductor se encuentra en forma nanoparticulada y en contacto directo con el FTO. El pigmento está adsorbido al semiconductor y el mediador disuelto en algún medio que mantiene en contacto a los dos electrodos (unión líquida).

En este tipo de celdas la conversión de energía luminosa a eléctrica involucra 5 pasos fundamentales [6, 19]:

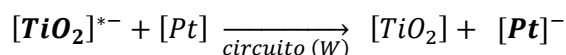
Paso 1 - El pigmento N3 , que se encuentra adsorbido al TiO_2 , utiliza energía de la región del visible para pasar un electrón a un estado excitado.



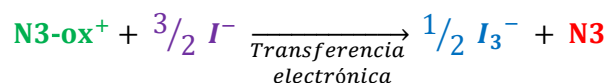
Paso 2 - El pigmento excitado transfiere un electrón a la banda de conducción del TiO_2 ocasionando la oxidación del pigmento.



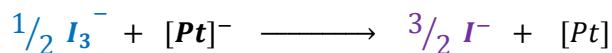
Paso 3 - El TiO_2 transporta los electrones por la banda de conducción al circuito, donde se aprovecharán para realizar algún trabajo vía los colectores de corriente.



Paso 4 - El mediador en disolución (I^-) reacciona inmediatamente con el pigmento oxidado para regenerarlo. De esta manera se obtiene la especie inicial del pigmento y el mediador oxidado.



Paso 5 - El mediador oxidado (I_3^-), producto de la regeneración del pigmento, viaja hacia el colector de corriente de platino y es reducido a yoduro (I^-), para así, reestablecer las especies iniciales y comenzar un nuevo ciclo.



Los procesos mencionados se centran en la interacción de los componentes con el pigmento, ocasionando que la mayoría de los trabajos en la literatura se enfoquen en la búsqueda de compuestos que puedan ser utilizados como pigmentos y de esta manera mejorar el funcionamiento de las celdas [20-29].

De los resultados de la búsqueda han surgido una gran cantidad de compuestos para su uso como pigmentos en DSSC. Entre ellos, los compuestos de coordinación de Ru(II) con ligantes derivados de la bipyridina han sido los sistemas que mejor han funcionado, gracias a su gran capacidad para absorber luz en la región visible y para transferir electrones al semiconductor. En la figura 1.2 y 1.3 se muestra la estructura del pigmento **N3** y de su derivado 2 veces desprotonado (**N719**), los cuales han presentado las mejores eficiencias en DSSC (junto con los componentes mencionados en la figura 1.1) y han sido utilizados como sistemas modelo para evaluar el funcionamiento de nuevos compuestos en estas celdas.

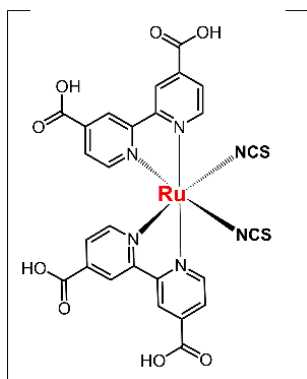


Figura 1.2. Esquema de la estructura del pigmento **N3**

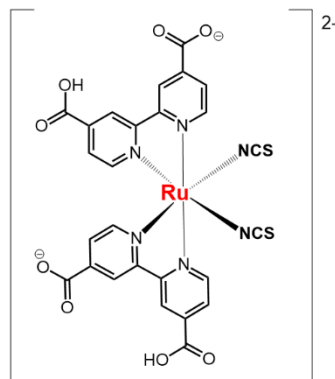


Figura 1.3. Esquema de la estructura del pigmento **N719**

La descripción de los fenómenos relacionados al pigmento **N3** es muy amplia e incluye estudios de su capacidad para absorber luz en la región del visible, asociada a la transferencia electrónica de los ligantes involucrados y el metal [30], así como la determinación de la velocidad de transferencia de carga entre el mediador y el pigmento oxidado [31]. Los estudios encontrados explican porque los sistemas con este pigmento presentan un mejor desempeño comparado con sistemas conocidos; sin embargo, los trabajos encontrados en la literatura carecen de una caracterización complementaria de las especies que aparecen producto de la oxidación del **N3**.

Estudios electroquímicos muestran, mediante voltamperogramas cíclicos, que la oxidación del pigmento **N3** en disolución tiene un comportamiento lento e irreversible [8]. En la figura 1.4 y 1.5 se muestran los voltamperogramas obtenidos por Cecchet *et al.*[8], en dos diferentes disolventes (acetonitrilo y etanol, respectivamente). El estudio demuestra que la oxidación es dependiente de la velocidad de barrido, así como del disolvente utilizado, siendo evidencia de la inestabilidad que presentan las especies oxidadas.

Los voltamperogramas de las figuras 1.4 y 1.5 presentan incrementos en la corriente que se asocian a procesos de oxidación y dependiendo de la ventana electroactiva se pueden observar tres procesos en acetonitrilo y dos en etanol. Cada proceso está asociado a la oxidación del pigmento acompañada de una reacción acoplada, que explica la aparición de señales consecutivas y la baja reversibilidad de éstas.

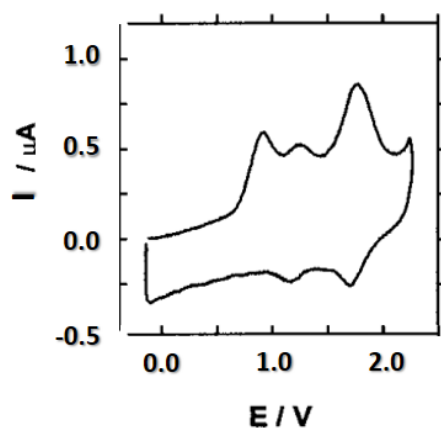


Figura 1.4. Voltamperograma cíclico ($v = 10 \text{ V s}^{-1}$) obtenido de una disolución saturada del pigmento **N3** en acetonitrilo. Se utilizó un ultramicroelectrodo de disco de Pt ($125 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro) como electrodo de trabajo [8].

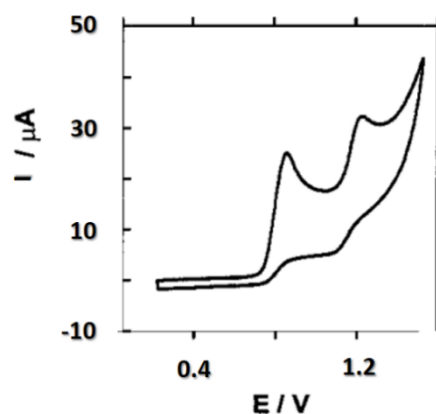


Figura 1.5. Voltamperograma cíclico ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) obtenido de una disolución 0.5 mmol L^{-1} del pigmento **N3** en etanol. Se utilizó un alambre de Pt como electrodo de trabajo [8].

Para identificar los intermediarios que aparecen de la oxidación del pigmento **N3** se necesita una caracterización adicional al estudio electroquímico. Cecchet *et al.* [8], caracterizaron la especie final de la primera electrólisis mediante el monitoreo de los espectros electrónicos al llevar a cabo la oxidación del pigmento (1 V); sin embargo, el espectro obtenido es insuficiente para conocer la especie que aparece producto de las reacciones acopladas a ese potencial. Por lo que fue necesario caracterizar el producto de la electrólisis por espectrometría de masas, donde la especie predominante correspondía a una especie de Ru(II) con dos moléculas de acetonitrilo coordinadas al metal.

La especie disustituida de Ru(II) propuesta como producto de la oxidación del **N3**, por Cecchet *et al.* causa controversia, ya que sugiere un mecanismo en el que dos ligantes isotiocianato salen de la esfera de coordinación del metal durante la primera reacción de electrólisis, impactando en dos procesos importantes:

1. La transferencia electrónica del pigmento. Los voltamperogramas obtenidos indican que hay tres procesos involucrados en acetonitrilo, dos asociados a la salida de tiocianatos oxidados y el último a la oxidación de la especie disustituida. La aparición prematura de especies disustituidas tiene como consecuencia, que el proceso de oxidación en acetonitrilo sea dependiente de una transferencia compleja dependiente de la cinética de las reacciones, por lo que el estudio del proceso en diferentes condiciones es necesario para tener claro lo que sucede con el pigmento al ser oxidado electroquímicamente.

2. La absorción luminosa. El funcionamiento del pigmento en DSSC depende de su capacidad para absorber luz en la región del visible y esta propiedad se pierde si los tiocianatos salen de la esfera de coordinación [32]. La identificación de las especies que surgen como producto de la primera oxidación es fundamental para evaluar el funcionamiento del N3 como pigmento.

Los resultados observados en la literatura motivan la búsqueda de nuevas estrategias de caracterización que sean más rápidas y menos costosas. El uso de metodologías computacionales para la identificación de especies en disolución es una alternativa novedosa para cumplir estos objetivos, agregando así nuevas herramientas para la caracterización en disolución.

Existen ejemplos donde estudios computacionales han mejorado la caracterización obtenida experimentalmente mediante la propuesta de regiones reactivas, identificación de intermediarios con mayor estabilidad o de optimización de la geometría, entre otros [13, 21, 25, 33, 34]. Adicionalmente, hay ejemplos donde los cálculos computacionales son de utilidad para proponer especies producto de reacciones electroquímicas mediante la comparación de espectros electrónicos obtenidos experimentalmente con espectros electrónicos construidos computacionalmente (EECC) [17]. El desarrollo de una estrategia similar puede ser útil para la identificación de intermediarios en la oxidación del pigmento N3.

El desarrollo de una estrategia teórico-computacional aplicada en la oxidación del pigmento presentará dos ventajas; la primera, caracterizar adecuadamente las especies que aparecen producto de la oxidación electroquímica del pigmento N3, y la segunda, aumentar los ejemplos que utilizan cálculos computacionales como herramienta sinérgica de caracterización *in situ*.

1.1. Espectros electrónicos construidos computacionalmente (EECC)

Actualmente, es posible describir la energética de un compuesto por métodos computacionales, con errores que se acercan a la precisión química (~ 3.1 Kcal/mol o ~ 0.13 eV) [35, 36]. Su uso se ha extendido a la predicción de la energía total de compuestos y ha permitido definir mecanismos de reacción mediante la diferenciación de intermediarios dependiendo de su estabilidad [37-40].

Existen diferentes formas en las que, de manera computacional, se puede conocer la energía de un sistema químico. La resolución de la ecuación de Schrödinger por medio del uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés; Density functional theory) es una alternativa adecuada para la estimación de la energía total de un sistema, ya que presenta errores pequeños que se acercan a la precisión química. Adicionalmente al modelo de DFT, se ha desarrollado una extensión de éste de tal manera que es posible tener una predicción de los cambios que puede presentar un compuesto frente a una perturbación, por ejemplo, la interacción de éste con la luz, conocida como la teoría del funcional dependiente del tiempo (TDDFT por sus siglas en inglés; time dependent density functional theory). Para mayores detalles, ver anexo A2 y A3.

TDDFT es una metodología utilizada para conocer la diferencia energética entre dos estados ligados entre sí por una perturbación cinética o dependiente del tiempo, como lo es una excitación electrónica ocasionada por la absorción luminosa de una molécula. TDDFT permite encontrar la diferencia energética entre el estado basal y el excitado considerando la excitación electrónica como un sistema de osciladores acoplados que llevan a cabo oscilaciones pequeñas. La resolución de la ecuación de Casida [41], permite obtener dos parámetros (la *frecuencia* y el *modo*) por cada sistema de osciladores propuesto, es decir, por cada excitación calculada. Los osciladores que aparecen en la ecuación están relacionados a las transiciones entre orbitales ocupados y desocupados que se obtienen del cálculo de la molécula en su estado basal (DFT), por lo que cada excitación está constituida por un porcentaje de diferentes transiciones desde orbitales moleculares ocupados (OMO) a orbitales moleculares desocupados (UMO) “OMO→UMO”.

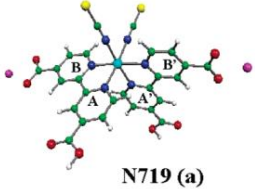
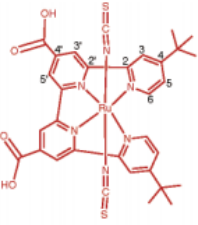
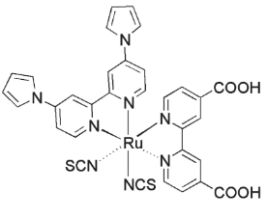
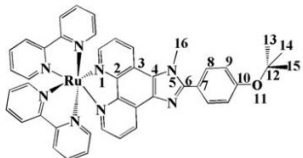
La *frecuencia* obtenida está asociada a la diferencia de energía entre el estado basal y el excitado, y el *modo* se encuentra relacionado con la probabilidad de que ocurra la excitación encontrada. A partir de estos parámetros es posible obtener los espectros electrónicos construidos computacionalmente (EECC) y compararlos con espectros electrónicos experimentales.

Los estudios con TDDFT, elaborados en la literatura, han centrado sus esfuerzos en la variación de las condiciones básicas del cálculo; el funcional, la base y el modelo de disolvente utilizado. El funcional utilizado tiene el mayor peso en el resultado obtenido por TDDFT; Jacquemin *et al.* [42] realizaron un estudio con 29 funcionales para la descripción de las excitaciones singulete (TDDFT) de un grupo de 500-700 moléculas orgánicas, encontrando que los mejores funcionales son aquellos conocidos como híbridos globales que presentan una contribución del 22-25% de Hartree-Fock (HF). Al ser comparados con el experimento, estos funcionales presentaron errores de 0.25 eV aproximadamente.

Debido a la cantidad de electrones en los metales de transición y al costo computacional que esto conlleva, no hay estudios extensivos para la variación de los funcionales utilizados en compuestos de coordinación. Los espectros electrónicos construidos de manera computacional (EECC), para los trabajos encontrados, presentan errores menores a los 0.25 eV y la mayoría utiliza B3LYP como funcional (perteneciente al grupo de los híbridos, con un 20 % de HF).

En la tabla 1.1 se muestra la comparación teórico-experimental de los máximos de absorción obtenidos de los espectros electrónicos de diferentes compuestos de Ru(II) informados por diferentes grupos.

Tabla 1.1. Absorciones obtenidas de cálculos computacionales correspondientes a diferentes moléculas, elaboradas por diferentes grupos. Se comparan los resultados obtenidos con los experimentales, donde se especifican las condiciones y la estructura de la molécula estudiada.

Compuesto (disolvente)	Absorciones observadas (experimentales)	Predicción computacional (TDDFT)	Error (eV)	Funcional [Referencia]
N719 (etanol)  N719 (a)	2.35 eV (528 nm) 3.22 eV (385 nm) 3.97 eV (312 nm)	N719(a) 2.24 eV (553 nm) 3.37 eV (368 nm) 3.92 eV (316 nm)	-0.11 +0.15 -0.05	B3LYP/ 631-G [16]
N886 (etanol) 	1.95 eV (637 nm) 2.41 eV (515 nm) 2.67 eV (465 nm)	1.77 eV (699 nm) 2.39 eV (519 nm) 2.74 eV (452 nm)	-0.18 +0.02 +0.07	B3LYP / LANL2DZ [15]
S1 (acetonitrilo) 	2.30 eV (540 nm) 3.35 eV (370 nm)	2.58 eV (480 nm) 3.14 eV (395 nm)	+0.28 -0.21	CAM-B3LYP /LANL2DZ [43]
3 [Ru(bpy)₂(p-mopip)]²⁺ (agua) 	2.70 eV (460 nm) 2.92 eV (425 nm) 4.34 eV (286 nm)	2.78 eV (446 nm) - 4.46 eV (278 nm)	-0.08 - -0.12	RB3LYP / LANL2DZ [14]

El uso de TDDFT para la obtención de EECC es de utilidad para describir el espectro electrónico obtenido experimentalmente en la región del UV-visible para compuestos de coordinación con Ru(II) en su estructura (errores menores a 0.25 eV), ha demostrado ser una herramienta rápida y confiable que puede ser utilizada como complemento para la caracterización de especies en disolución.

Por otro lado, las diferencias entre los EECC comparados con los experimentales en la región del visible son mayores a 50 nm en algunos casos. Si se desea tener una mejor descripción del espectro electrónico, es necesario evaluar diferentes funcionales para seleccionar el que mejor describe al sistema de interés.

Para identificar los intermediarios que surgen del proceso de oxidación del pigmento **N3**, será de utilidad encontrar un funcional que presente menos error que el B3LYP. Como se observa en la tabla 1.1, el complejo **N719** (similar al **N3**), presenta errores de 25 nm en la región del visible, lo que representa una incertidumbre grande para comparar dos especies en disolución. La obtención de EECC con un funcional con menos error permitirá distinguir de mejor manera los espectros obtenidos electrolizados de la materia prima.

Capítulo 2. Objetivos e hipótesis

2.1. Hipótesis

El estudio de 14 funcionales para la obtención de EECC permitirá describir el espectro electrónico del pigmento **N3** con un error menor a los 25 nm en la región del visible. Las condiciones encontradas serán de utilidad para la obtención de los EECC de los intermediarios en disolución.

Al imponer un potencial adecuado será posible oxidar al pigmento **N3** y caracterizar los productos de la electrólisis, monitoreando el espectro electrónico de la disolución durante el proceso y comparándolo con los obtenidos computacionalmente para identificar los intermediarios que aparecen en la disolución.

La estrategia de caracterización desarrollada podrá proponer una estructura para el intermediario que aparece de la oxidación electroquímica del pigmento **N3** y de esta manera proponer mecanismos de reacción que involucren cambios en la esfera de coordinación del metal.

2.2. Objetivo

Caracterizar las etapas de la transformación del pigmento **N3** durante su oxidación electroquímica.

Obtener *in situ* los espectros electrónicos de los intermediarios que surgen de la electrólisis en dos disolventes (dimetilsulfóxido: DMSO y tetrahidrofurano: THF)

Establecer una estrategia sinérgica, entre los resultados obtenidos experimentalmente y cálculos computacionales, para identificar las especies involucradas en cada paso de oxidación.

Verificar por resonancia magnética nuclear (¹H-RMN) las especies químicas que se forman en las etapas intermedias en disolución (DMSO).

Establecer el efecto del número donador del disolvente sobre la estabilidad de los intermediarios al comparar los resultados obtenidos en DMSO y THF.

Capítulo 3. Descripción TDDFT

La descripción del espectro electrónico del pigmento **N3** es de relevancia para el desarrollo de la estrategia teórico-experimental, ya que es el punto de partida para analizar lo que le sucede durante el proceso de oxidación. El presente capítulo aborda los resultados obtenidos al utilizar la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) para la predicción del espectro electrónico del pigmento **N3**, así como un estudio minucioso de los resultados obtenidos al variar el funcional utilizado. Los resultados obtenidos en este capítulo serán de utilidad para la obtención de los espectros electrónicos calculados computacionalmente (EECC) de las especies intermediarias que aparecen producto de la oxidación electroquímica del pigmento.

La construcción del espectro electrónico del **N3** se realizó manteniendo, durante cada cálculo, las condiciones que se detallan en el esquema 3.1.

Esquema 3.1. Condiciones utilizadas para el cálculo DFT de optimización y de TDDFT para los sistemas utilizados durante el trabajo.

Funcionales	SVWN5, PBE, BLYP, TPSS, M06L, PBE0, B3LYP, M06, TPSSh, M06-2X, ω B97, LC- ω PBE, CAM-B3LYP, ω B97-XD
Base	Def2TZVP Esta base incluye una aproximación para el cálculo de átomos pesados como el Ru
Disolvente	Modelo de polarización continua (PCM): Acetonitrilo (MeCN), dimetilsulfóxido (DMSO), Tetrahidrofurano (THF)
Programa	Gaussian 09 [44]

Los pasos que se enlistan a continuación fueron los que se siguieron para la obtención de los espectros electrónicos simulados:

1. Se optimiza la geometría del compuesto utilizando la teoría del funcional dependiente del tiempo (DFT por siglas en inglés: Density functional theory). En este punto se consiguen las condiciones iniciales para llevar a cabo el estudio de las excitaciones por TDDFT.
2. Se realiza un cálculo de frecuencias.
3. Se lleva a cabo un cálculo de excitaciones por TDDFT manteniendo las mismas condiciones utilizadas durante la optimización de la geometría, donde se le pide al programa que calcule las 100 excitaciones de menor energía correspondientes a transiciones singulete (sin cambio en la multiplicidad).

Cada excitación tiene asociado un valor de *frecuencia* " λ_i " y *modo* (*fuerza del oscilador* " f_i "), relacionadas con la energía de la excitación y la probabilidad a la que ocurre, respectivamente.

4. Para cada excitación se elabora una curva gaussiana utilizando la ecuación 3.1, donde se grafica la absorptividad molar relativa “ ϵ_i ” obtenida a partir de los valores de *frecuencia* del cálculo “ λ_i ” y de la *fuerza del oscilador* “ f_i ” contra energía “ λ ”.

La ecuación 3.1 que se muestra a continuación y la metodología para construir los espectros electrónicos, está descrita en las notas técnicas del programa Gaussian.[45]

Ecuación 3.1.

$$\epsilon_i(\lambda) = 1.3062974 \times 10^8 \cdot \frac{f_i}{\sigma} e^{\left[-\left(\frac{\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_i}}{\sigma} \right)^2 \right]}$$

El parámetro “ σ ” que aparece en la ecuación, es un valor asignado arbitrariamente y modifica la forma de las gaussianas para que tengan una forma más angosta o ancha. Este parámetro se relaciona a la contribución de temperatura y transiciones vibracionales de la excitación y puede ser expresado de igual manera con el ancho de banda a la mitad del máximo (FWHM por sus siglas en inglés; Full Width at Half Maximum).

5. Se construye el espectro simulado sumando las gaussianas obtenidas de las excitaciones del estudio con TDDFT.

La figura 3.1, muestra la forma en la que se construye el espectro electrónico simulado para el **N3**, partiendo de las frecuencias del oscilador, las gaussianas y la suma de éstas (utilizando el funcional BLYP en acetonitrilo como ejemplo). Se utiliza el software QMForge para la elaboración de los espectros electrónicos a partir del resultado obtenido del cálculo TDDFT. Se fijó un valor de 3000 cm^{-1} para FWHM, correspondiente a una “ σ ” de 5500. El uso del programa facilita la obtención y comparación de los resultados obtenidos computacionalmente.

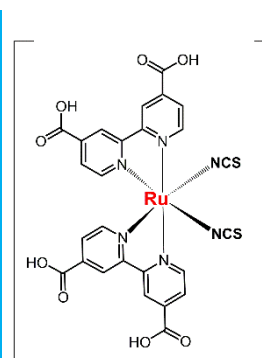
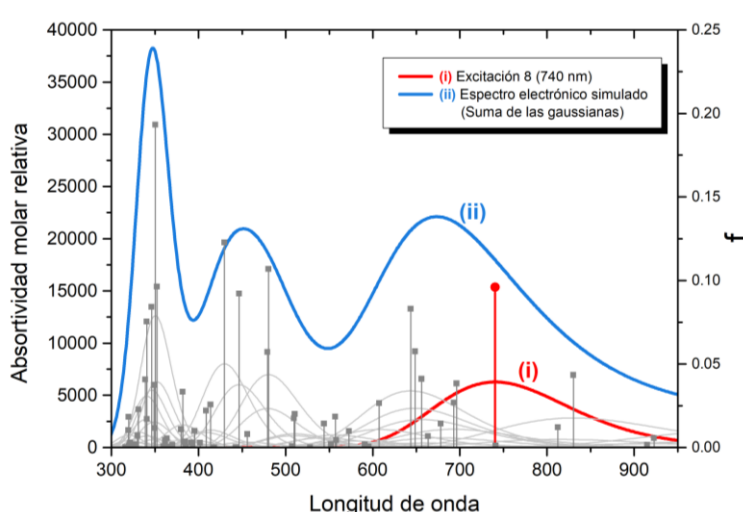


Figura 3.2. Esquema de la estructura del pigmento **N3**

Figura 3.1. Ejemplo del EECC del pigmento **N3** en acetonitrilo utilizando BLYP como funcional. (i) Comportamiento de la excitación 8 (740 nm), la gaussiana se obtiene al aplicar la ecuación 3.1 con los valores de “ f_i ” y de energía con una FWHM = 3000 cm^{-1} . La línea vertical corresponde a la frecuencia del oscilador para la excitación 8. (ii) Suma de las gaussianas obtenidas al aplicar la ecuación 3.1 sobre las excitaciones calculadas con TDDFT, que dan lugar al espectro electrónico simulado.

El funcional utilizado para la predicción del espectro electrónico es una de las variables que presenta un mayor peso en los resultados obtenidos, el cambio de funcional puede llevar a una descripción errónea del espectro experimental. Un ejemplo de ello es el espectro simulado de la figura 3.3, donde se puede observar que el espectro calculado con BLYP presenta un máximo de absorción en 670 nm que difiere del experimental (543 nm) por 127 nm. Esta diferencia es más grande que la aceptada para utilizar esta metodología como herramienta de caracterización y es necesario encontrar mejores condiciones para simular el espectro electrónico con el menor error posible.

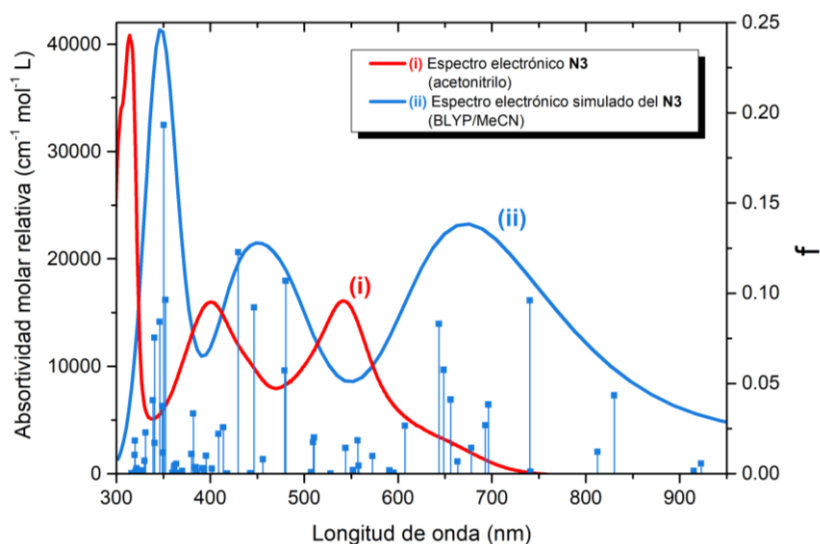


Figura 3.3. Comparación del espectro electrónico obtenido experimentalmente con el EECC. (i) Espectro electrónico de una disolución saturada del pigmento **N3** en acetonitrilo. (ii) Espectro electrónico simulado del pigmento **N3**, utilizando BLYP como funcional.

Actualmente, el error asociado a la comparación de los espectros calculados y los experimentales se encuentra alrededor de 0.25 eV (~40 nm) para compuestos orgánicos [42] y para compuestos de coordinación (ver tabla 1.1). Este error podría dificultar la diferenciación de los espectros electrónicos cuando hay cambios en la esfera de coordinación de compuestos con el mismo metal, por lo que se busca un funcional con errores menores a 20 nm, ya que experimentalmente se han observado desplazamientos de ~20 nm cuando un ligante es intercambiado [46-48]. Por lo tanto, el espectro construido de manera computacional debe presentar errores menores a los 20 nm, para así, ser de utilidad en la identificación de especies intermediarias que aparecen producto de la oxidación del **N3**.

Se realizó un estudio amplio con diferentes funcionales para encontrar el más adecuado para la simulación del espectro electrónico del pigmento **N3**. Se eligieron 14 funcionales que abarcan la mayoría de los tipos existentes en la literatura y se clasificaron en 3 grupos (A, B y C) para facilitar su estudio. La clasificación está basada en un acomodo jerárquico conocido coloquialmente como “escalera de Jacob”, donde los resultados obtenidos con diferentes funcionales tienden a acercarse a la precisión química conforme suben en la escalera (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Clasificación de los funcionales estudiados en los tres grupos, la flecha en la parte superior hace referencia a la posición de cada tipo de funcional en la escalera de Jacob.[49]

Grupo	Jerarquía del funcional		
	Grupo A	Grupo B	Grupo C
Becke, Lee, Yang, Parr	BLYP [50, 51]	B3LYP [52]	CAM-B3LYP [53]
Perdew, Becke, Enzerhof	PBE [54]	PBE0 [55]	LC-wPBE [56]
Slater + Vosko, Wilkins, Nusair	SVWN5 [57]		
Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria	TPSS [58]	TPSSh [59]	
Minnesota (Truhlar)	M06L [60]	M06 [61]	M06-2X [61]
Chai, Head-Gordon			wB97, wB97-XD [62]

El grupo A contiene 5 funcionales “no híbridos”, SVWN5 [35], que utiliza la aproximación de densidad localizada (LDA), PBE y BLYP, que utilizan el gradiente generalizado (GGA), TPSS, un funcional meta-GGA y M06L, un funcional desarrollado por el grupo de Minnesota (Truhlar) que utiliza densidades localizadas. En la figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos de los EECC del N3 en acetonitrilo comparados con el espectro electrónico del pigmento.

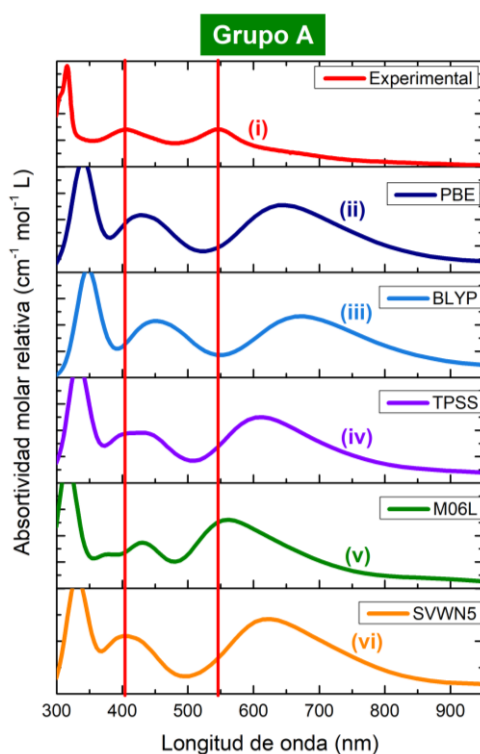


Figura 3.4. EECC, correspondientes a los funcionales del **grupo A**. Las líneas verticales corresponden a los dos máximos de absorción en la región del visible que presenta el pigmento N3 en acetonitrilo.

El grupo B, está compuesto por funcionales conocidos como híbridos globales, que incorporan un porcentaje de intercambio exacto (Hartree-Fock “HF”) a la resolución que se obtiene por funcionales de la densidad. El grupo es representado por 5 funcionales que tienen diferente proporción HF utilizada para la obtención de la energía de intercambio y correlación, (dicho porcentaje se detalla entre paréntesis); PBE0 (25%), B3LYP (20%), TPSSh (10%), M06 (28%) y M06-2X (56%).

El grupo C, contiene funcionales híbridos, que no presentan una contribución HF constante, por lo que se les conoce como híbridos locales. Se estudiaron 4 funcionales de este tipo; CAM-B3LYP, LC- ω PBE, ω B97 y ω B97X-D, donde la diferencia entre los últimos 2 radica en que el funcional XD presenta correcciones de corto alcance y de dispersión. Las figuras 3.5 y 3.6 muestran los EECC del N3 en acetonitrilo para el grupo B y C, respectivamente.

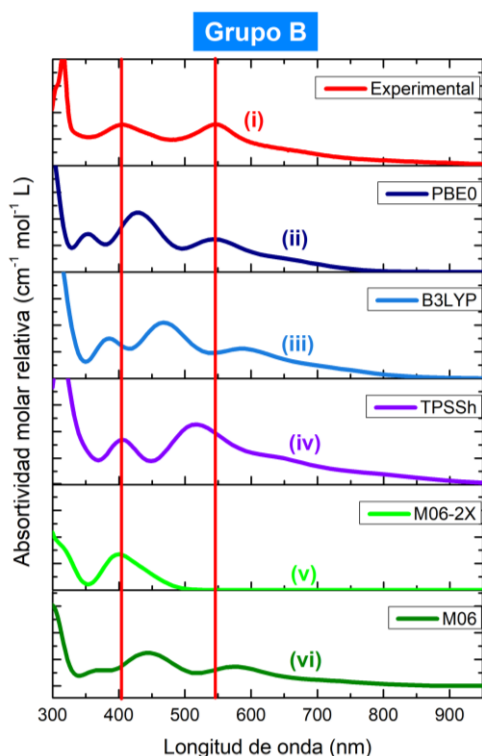


Figura 3.5. EECC, correspondientes a los funcionales del **grupo B**. Las líneas verticales corresponden a los dos máximos de absorción en la región del visible que presenta el pigmento N3 en acetonitrilo.

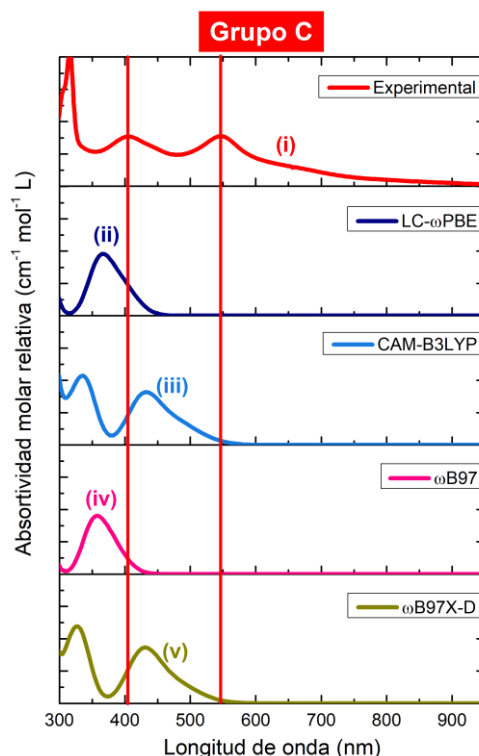


Figura 3.6. EECC, correspondientes a los funcionales del **grupo C**. Las líneas verticales corresponden a los dos máximos de absorción en la región del visible que presenta el pigmento N3 en acetonitrilo.

La descripción del espectro electrónico es diferente dependiendo del grupo en el que se encuentre el funcional, donde los que mejor describen al espectro experimental pertenecen al grupo de los híbridos globales (grupo B: PBE0, B3LYP y M06). Este efecto también es observado en la literatura, donde los funcionales híbridos presentan una mayor similitud al espectro electrónico experimental. [36]

Los funcionales del tipo híbridos locales (grupo C: LC- ω PBE, CAM-B3LYP, ω B97 y ω B97XD) tienden a sobreestimar la energía, por lo que los espectros simulados aparecen desplazados a energías mayores (a la izquierda).

El uso de correcciones de corto alcance y de dispersión, hacen que el espectro simulado mueva las excitaciones a energías menores; el espectro simulado de ω B97X-D tiene absorciones a menor energía que el funcional ω B97 (figura 3.6).

Los funcionales “no híbridos” (grupo A: SVWN, PBE, BLYP, TPSS y M06L) subestiman la energía, mostrando espectros simulados desplazados a la derecha, es decir, con excitaciones que aparecen a menor energía si son comparadas con el espectro experimental.

La amplitud del estudio permite identificar algunos detalles importantes cuando se tiene el resultado con diferentes funcionales:

1. Las excitaciones observadas en el espectro electrónico experimental se pueden asociar de mejor manera a ciertas transiciones electrónicas que se repiten en todos los funcionales, pero que aparecen a diferentes energías. Todos los espectros electrónicos simulados presentan una excitación importante para la transición “HOMO → LUMO”, asociada al hombro observado en 663 nm (v_1) y otra representada por las transiciones “HOMO-1 → LUMO+1” y “HOMO-2 → LUMO” (asociadas a la excitación v_2 en 546 nm). En la tabla 3.2 se colocan los valores del máximo de absorción de **N3** comparado con las excitaciones obtenidas en el cálculo considerando estas asignaciones.

Tabla 3.2. Listado de los máximos de absorción que presenta el pigmento **N3** en acetonitrilo (EXP), comparado con las excitaciones obtenidas del cálculo computacional asociadas a cada uno de los máximos. Los valores son expresados en “nm” y entre paréntesis se expresa la diferencia entre el valor experimental y el obtenido de la simulación de los espectros.

	EXP	Grupo A				
		PBE	BLYP	TPSS	M06L	SVWN5
v_1 (hombro)	663	1034 (371)	1063 (400)	947 (248)	882 (219)	1033 (370)
v_2	546	800 (254)	830 (284)	751 (205)	697 (151)	789 (235)
v_3	405	429 (24)	453 (48)	432 (27)	429 (24)	407 (2)

	EXP	Grupo B				
		PBE0	B3LYP	TPSSh	M06-2X	M06
v_1 (hombro)	663	653 (-10)	708 (45)	788 (125)	441 (-222)	706 (43)
v_2	546	546 (0)	591 (45)	641 (95)	399 (-147)	578 (32)
v_3	405	427 (22)	467 (62)	517 (112)	316 (-89)	443 (38)

	EXP	Grupo C			
		LC- ω PBE	CAM-BLYP	ω B97	ω B97X-D
v_1 (hombro)	663	401 (-262)	490 (-173)	385 (-278)	488 (-215)
v_2	546	365 (-181)	431 (-115)	357 (-189)	430 (-116)
v_3	405	260 (-145)	335 (-70)	262 (-143)	327 (-78)

Gracias al estudio de las transiciones electrónicas, fue posible identificar que el espectro simulado de TPSSh, a pesar de ser similar al experimental (figura 3.5), sus transiciones electrónicas “HOMO→LUMO” y “HOMO-1 → LUMO+1” tienden a subestimar la energía (tabla 3.2), dando un resultado falso-positivo para este funcional.

2. El estudio de diversos funcionales presenta otra ventaja, ya que se encontró una relación entre el porcentaje de contribución HF con la mejor descripción del espectro electrónico.

Para el caso del **N3**, funcionales con un porcentaje HF de 20-28 % presentan resultados satisfactorios, donde el de 25% (PBE0) presentó el menor error. Esta tendencia se mantiene, ya que el funcional con menor porcentaje HF (TPSSh - 10%), subestimó la energía al igual que los funcionales “no híbridos” que carecen de una contribución HF; y el funcional con mayor porcentaje HF (M06-2X - 58%), sobrestimó la energía, al igual que los funcionales híbridos locales, que aumentan el intercambio exacto al incrementar la distancia internuclear. Este efecto también fue observado por Jacquemin *et al.* en compuestos orgánicos. [42]

3. Conforme aumenta la energía, los máximos de absorción observados en el espectro simulado corresponden a la suma de muchas excitaciones, que a su vez están asociadas a una gran cantidad de transiciones, por lo que una asignación de las posibles transiciones para la absorción ν_3 del espectro experimental es muy difícil y la tabla 3.2 se limita a comparar los máximos de absorción encontrados en el cálculo con el experimento.

4. La absorptividad molar observada en los espectros simulados (para el pigmento **N3**) es variable y en la mayoría de los espectros es similar a la absorptividad experimental; sin embargo, hay algunos funcionales que sobreestiman la “ ϵ ” casi por el doble de su valor experimental, por este motivo, el estudio se centrará únicamente en la energía en la que aparecen las excitaciones de los espectros simulados.

El funcional que mejor describe el espectro electrónico del **N3** en la región del visible es PBE0. Este funcional presenta errores menores a los 25 nm que presenta B3LYP en la literatura para el complejo **N719** [16]. Debido a que el error expresado en “nm” tiene un efecto mayor en longitudes de onda largas que en las cortas, se compara el espectro simulado con PBE0 en “eV” (figura 3.7). [Un error de 0.2 eV en longitudes de onda alrededor de 700 nm representa una variación de 80 nm, mientras que el mismo error en longitudes de onda cortas, alrededor de 300 nm, representa una variación de 20 nm].

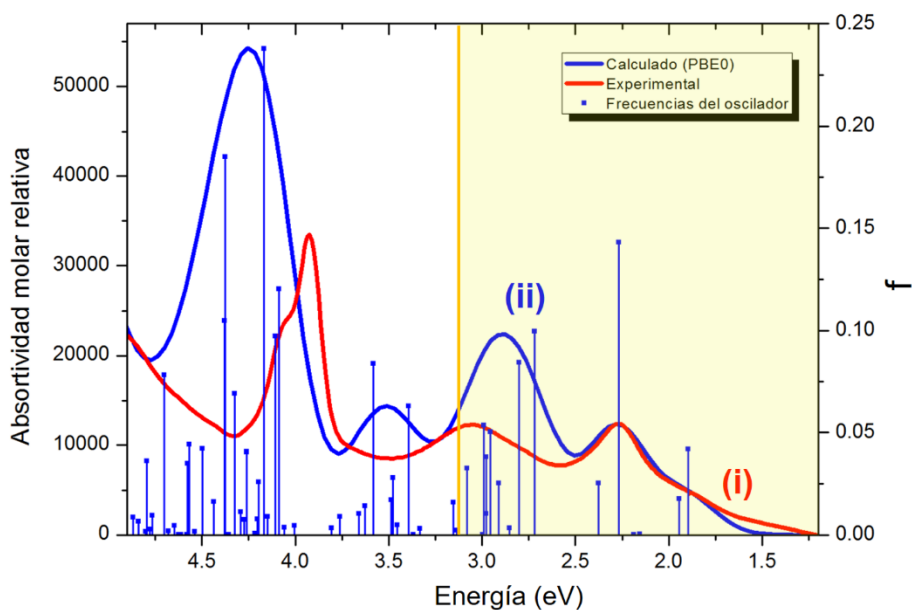


Figura 3.7. Espectro de absorción obtenido experimentalmente (i) vs espectro simulado con el funcional PBE0 (ii). Las líneas verticales corresponden a la frecuencia del oscilador encontrada computacionalmente que da lugar a las bandas en el espectro simulado. La región del visible está sombreada para identificar la zona de interés.

En la figura 3.7 se compara la energía en “eV” de las excitaciones del pigmento **N3** experimental con el calculado con PBE0; el espectro electrónico del pigmento tiene absorciones en $\nu_1 = 1.87$ eV, $\nu_2 = 2.27$ eV y $\nu_3 = 2.27$ eV correspondientes a la región en el visible, mientras que el espectro simulado presenta absorciones en 1.90, 2.27 y 2.90 eV, respectivamente. El error asociado es de 0.03, 0.00 y 0.16 eV para cada una de las excitaciones, siendo estos menores al error encontrado en la literatura de 0.25 eV. [36, 42]

La descripción adecuada en la región del visible (errores menores a 0.03 eV) demuestra que la metodología TDDFT es útil para la descripción del espectro electrónico de un compuesto de coordinación de Ru(II) con las características del **N3**. El estudio con diferentes funcionales, para la obtención del EECC del compuesto inicial, es parte esencial de la estrategia para la identificación de intermediarios con el menor error posible.

La obtención de EECC de sistemas similares al **N3**, que surgen de la oxidación del pigmento en disolución, se llevará a cabo con el funcional PBE0, siendo éste el primer resultado obtenido de la estrategia desarrollada, manteniendo la hipótesis que las condiciones empleadas serán las adecuadas para describir a las especies derivadas de la oxidación.

Capítulo 4. Espectroelectroquímica

La estrategia propuesta para la identificación de especies se encuentra ligada con la capacidad que se tiene para obtener los espectros electrónicos de estas antes y después de una oxidación. La técnica conocida como espectroelectroquímica permite conocer el espectro electrónico de una sustancia mientras se impone un potencial suficiente para oxidar o reducir a la especie de interés. En compuestos de coordinación, la energía en la que aparecen los máximos de absorción se relaciona con transiciones electrónicas dependientes del entorno del metal y es de utilidad para la caracterización de las especies en disolución.

Para validar la estrategia propuesta, se lleva a cabo el estudio espectroelectroquímico de la oxidación de ferroceno (Fc) a ferrocinio (Fc⁺), como un ejemplo del funcionamiento de la técnica, ya que es un sistema rápido que presenta un cambio significativo en el espectro electrónico al llevar a cabo la oxidación del Fc.

Debido a que se miden dos fenómenos simultáneamente, uno electroquímico y otro óptico, el montaje del experimento es especial. Se utiliza una celda acondicionada para llevar el experimento de manera que se pueda electrolyzarse por completo la disolución de interés. La imposición del potencial se consigue con un arreglo de 3 electrodos conectados a un potenciostato, utilizando una malla de platino como electrodo de trabajo, así como electrodos de referencia y auxiliar que se encuentran separados de la disolución por una membrana para evitar que el producto de la reacción en estos intervenga en la reacción de interés. En la figura 4.1 se muestra el arreglo utilizado para llevar a cabo el experimento de espectroelectroquímica.

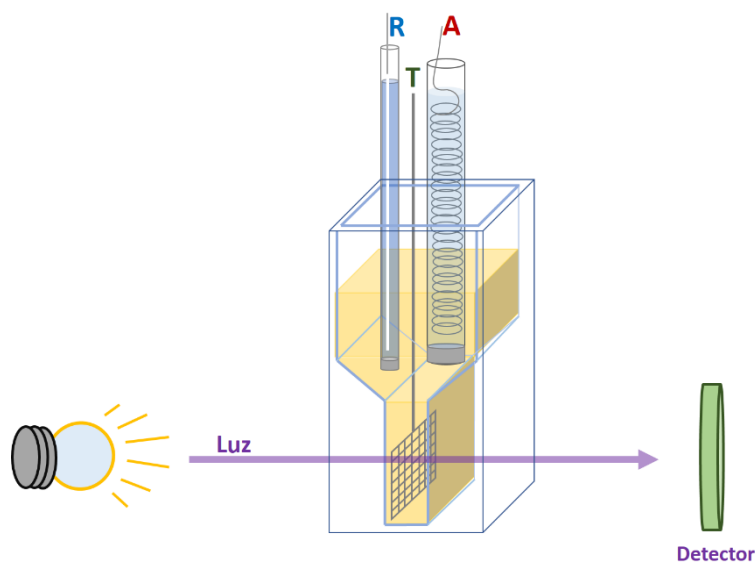


Figura 4.1. Esquema del arreglo de los electrodos y la celda utilizada durante el experimento de espectroelectroquímica. La longitud de paso óptico fue de 0.1 cm. Los símbolos sobre los electrodos corresponden a: T, electrodo de trabajo (malla de platino), R, electrodo de referencia (Ag/AgCl sumergido en 0.1 mol L⁻¹ de NBu₄Cl), A, electrodo auxiliar (alambre de platino sumergido en una disolución 0.1 mol L⁻¹ de NBu₄PF₆). Los electrodos fueron separados de la disolución con una membrana Vycor.

El arreglo descrito permite obtener un gráfico del espectro electrónico cada 2s. Por lo que se puede tener un seguimiento del espectro electrónico al imponer un potencial lo suficientemente positivo como para oxidar el ferroceno. En esta técnica, la transformación es completa (macroelectrólisis) y los espectros electrónicos adquiridos serán un reflejo directo de las especies presentes en disolución.

El potencial impuesto se elige según el comportamiento de la especie en un voltamperograma cíclico (barrido de potencial aplicado vs intensidad de corriente registrado). Esta técnica lleva a cabo una microelectrólisis que no altera de manera significativa la composición de la disolución, donde los cambios observados son reflejo de lo que ocurre en el electrodo. El gráfico de intensidad de corriente (i) vs potencial impuesto (E) presenta variaciones en la i que son indicativos de un intercambio de electrones entre las especies en disolución y el electrodo, que da lugar a procesos de oxidación y de reducción (cuando i crece o decrece).

Para llevar a cabo la oxidación de la especie de interés, el potencial elegido debe de ser más positivo que el potencial en donde la corriente es máxima y menos positivo que cualquier otro proceso de oxidación que se observe en disolución. En la figura 4.2 se muestra el voltamperograma cíclico del ferroceno, la línea vertical corresponde al potencial elegido para llevar a cabo el estudio de espectroelectroquímica.

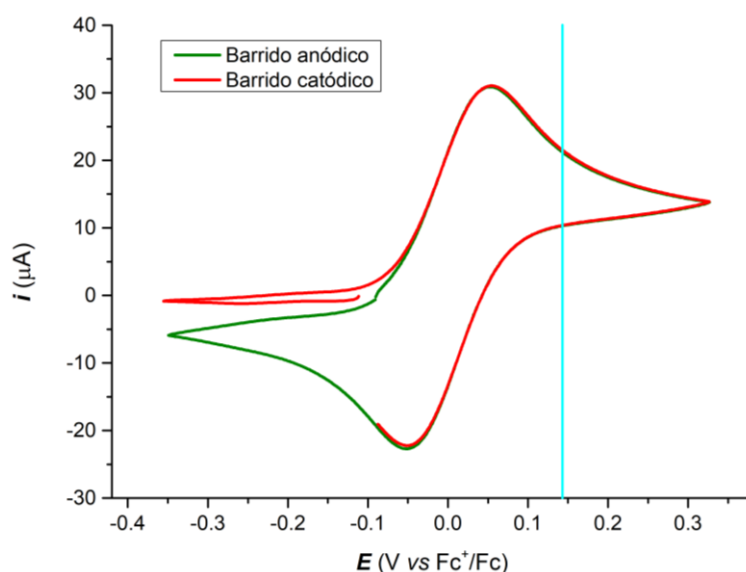


Figura 4.2. Voltamperograma cíclico ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) obtenido en una malla de platino en una disolución 0.01 mol L^{-1} de ferroceno en $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ en DMSO colocada en la celda de espectroelectroquímica. La línea vertical corresponde al potencial elegido para llevar a cabo la electrólisis y corresponde a $0.14 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$.

Adicionalmente, la obtención del voltamperograma cíclico es de utilidad en el estudio de los sistemas al llevar a cabo la electrólisis, ya que da información de la reversibilidad de las reacciones electroquímicas, la rapidez de las transferencias de carga y la aparición de reacciones acopladas. Las señales de oxidación y de reducción observadas en el voltamperograma del ferroceno son indicativas de una reacción reversible, por lo que el estudio de espectroelectroquímica se puede llevar a cabo a potenciales más positivos que $0 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ y obtener únicamente especies producto de la oxidación observada.

La figura 4.3 muestra la serie de espectros electrónicos obtenidos al imponer un potencial de 0.14 V vs Fc^+/Fc . La evolución de los espectros con el tiempo muestra un incremento en la absorbancia en 618 nm, característica del ferrocenio en disolución [63].

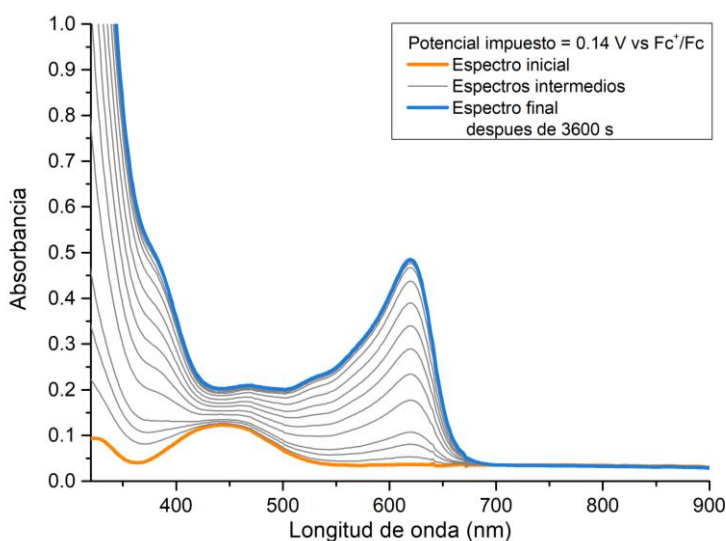


Figura 4.3. Colección de espectros electrónicos obtenidos durante el experimento de espectroelectroquímica imponiendo un potencial de 0.14 V vs Fc^+/Fc . Condiciones: Disolución 0.01 mol L^{-1} de ferroceno en DMSO. Electrolito soporte: NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} ; T: malla de platino; R: electrodo de Ag/AgCl sumergido en una disolución de NBu_4Cl 0.1 mol L^{-1} ; A: alambre de platino sumergido en una disolución de electrolito soporte.

La relación de la absorbancia contra el tiempo y la intensidad de corriente contra el tiempo también proporcionan información de la reacción de electrólisis que se llevó a cabo en la disolución. La integral debajo de la curva de intensidad de corriente se relaciona con la cantidad de carga electrolizada por unidad de tiempo, que a su vez se asocia con la cantidad molar de especies electrolizadas. En la figura 4.4 se grafica la corriente registrada y la absorbancia (618 nm) contra el tiempo. Los cambios en la curva son indicativos de cambios en la composición de la disolución.

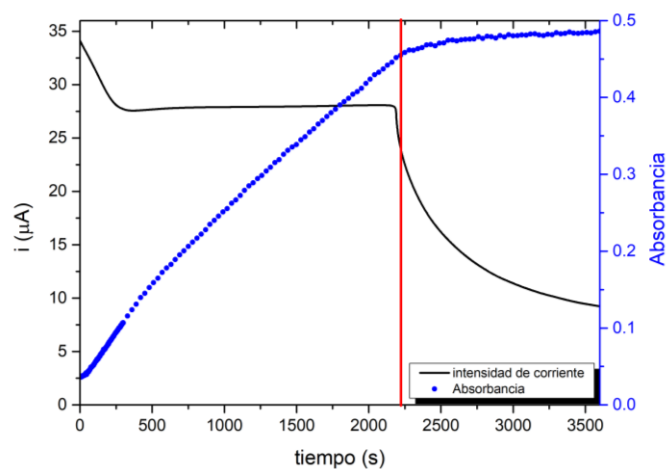


Figura 4.4. Electrólisis de una disolución de 0.01 mol L^{-1} de ferroceno en DMSO. Seguimiento de la absorbancia a 618 nm y de intensidad de corriente contra tiempo. La línea vertical corresponde al tiempo en el que se electroliza 1 equivalente de carga en la celda en el volumen cercano a la malla, es decir 0.0627 C en un volumen de 0.065 mL (volumen inferior de la celda "||").

Según el diseño de la celda utilizada, hay dos volúmenes importantes en ella; un volumen inferior (nombrado “| |”) que corresponde al espacio donde se encuentra el electrodo de trabajo (ver figura 4.1) y el volumen total que se coloca en la celda (0.5 mL). Durante la electrólisis del ferroceno fue posible electrolizar la sustancia en el volumen “| |”, ya que se observa un cambio importante en el crecimiento de la absorbancia al llegar a los 2225 s, ya que a tiempos mayores la absorbancia prácticamente se mantiene constante con el tiempo de electrólisis, asociado a un comportamiento de estado estacionario. Adicionalmente, al integrar la curva de intensidad de corriente, se obtiene una carga de 0.0627 C, equivalente a la cantidad de sustancia de ferroceno contenida en el volumen “| |” (correspondiente a la línea vertical en la figura 4.4). Se puede decir, entonces, que se logró electrolizar por completo el volumen inferior de la celda y que el espectro final presenta una contribución mayoritaria de ferrocinio.

La principal ventaja que presenta la espectroelectroquímica se encuentra en la capacidad de la técnica para conocer el espectro electrónico *in situ* de la especie oxidada, sin necesidad de aislar el compuesto y utilizando pequeñas cantidades de sustancia.

En el caso del ferroceno, fue posible identificar la aparición del ferrocinio en disolución; sin embargo, es de interés químico caracterizar las especies que aparecen producto de la electrólisis en disolución, donde se desconoce el producto obtenido. El análisis del espectro electrónico obtenido al final de la reacción no es suficiente para proponer las estructuras de dichos compuestos, es por este motivo que se necesitan diseñar estrategias donde se complemente la información obtenida por espectroelectroquímica.

A continuación, se muestra una estrategia sinérgica utilizada para proponer la estructura de los intermediarios que aparecen producto de la oxidación del pigmento **N3**, el cual presenta diferentes reacciones acopladas al ser electrolizado a diferentes potenciales. La estrategia se basa en el uso de cálculos computacionales de TDDFT que sirven como complemento de los espectros electrónicos y de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) obtenidos al electrolizar el pigmento en disolución.

Capítulo 5. Oxidación del pigmento N3

El pigmento **N3**, conocido también como Ruthenizer o **Ru535** es un compuesto de rutenio (II) coordinado con 2 bipyridinas funcionalizadas con un grupo carboxilo en posición -para- a los nitrógenos de cada anillo y dos ligantes isotiocianato, formando un compuesto neutro cuando los grupos carboxilo se encuentran protonados (figura 5.1). El complejo es utilizado ampliamente como pigmento en celdas solares con pigmentos adsorbidos o DSSC (por sus siglas en inglés: Dye Sensitized Solar Cell). [64-66]

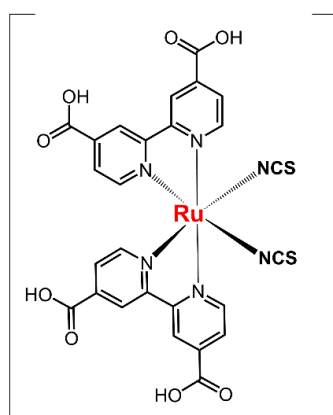
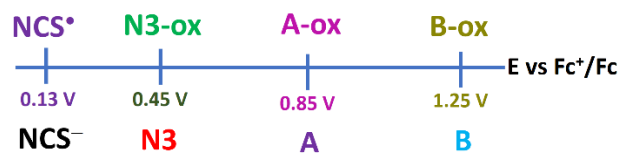
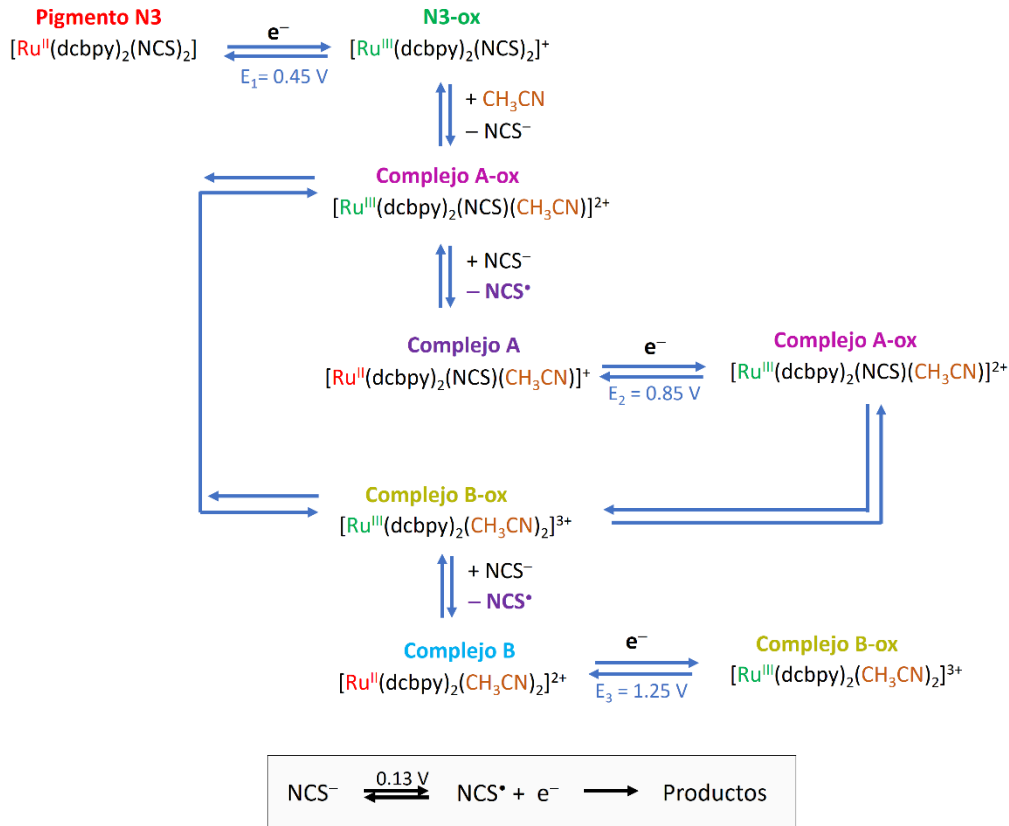


Figura 5.1. Representación esquemática de la estructura del pigmento **N3**

El voltamperograma del **N3**, encontrado en la literatura, muestra la aparición de tres señales de oxidación que, dependiendo del disolvente utilizado, son poco reversibles o irreversibles. La aparición de tres señales de oxidación es indicativa de procesos consecutivos donde existen tres especies que se oxidan a diferentes potenciales. Estudios del fenómeno, elaborados por *Cecchet et al.*, [8] en acetonitrilo, muestran que el complejo presenta un comportamiento irreversible cuando se oxida electroquímicamente; y presenta tres señales de oxidación para el compuesto **N3** en los potenciales; 0.45 V, 0.85 V y 1.25 V vs Fc^+/Fc . En ese trabajo los tres procesos observados se asocian a la oxidación de especies de Ru(II) que presentan procesos de sustitución del ligante tiocianato por disolvente acompañadas de la re-reducción del ion metálico, ocasionada por la reacción con el ligante tiocianato que se libera (oxidándose a NCS^*). En el esquema 6.1 se detallan las reacciones propuestas para la aparición de especies de Ru(II) sustituidas.

Cecchet et al. demuestran que las reacciones en acetonitrilo son dependientes de la cinética del sistema, ya que identifica a la especie disustituida (Complejo B en el esquema 5.1) como producto mayoritario en la electrólisis exhaustiva del pigmento **N3**. Por lo que la especie de Ru(III) que aparece producto de la oxidación al primer potencial es susceptible de intercambiar dos ligantes tiocianato por moléculas de acetonitrilo.

Esquema 5.1. Mecanismo propuesto para la oxidación del pigmento **N3** y sus posibles sustituciones (adaptado de Cecchet *et al.*). Después de la oxidación de cada especie, se propusieron 2 reacciones acopladas; primero, la sustitución de uno de los ligandos tiocianato por una molécula de disolvente y segundo, la reducción de la especie oxidada por el tiocianato libre. El “NCS⁻” tiene el potencial adecuado para reducir a la especie de Ru(III) y de esta manera, encontrar como productos finales especies sustituidas de Ru(II) en disolución. En la parte inferior se colocan los potenciales obtenidos en una escala de potencial que explica como se podrían regenerar las especies de Ru(II).



El compuesto **N3** ha sido ampliamente utilizado como componente de celdas solares con pigmentos adsorbidos (DSSC), por lo que hay muchos estudios relacionados con el mismo; sin embargo, son pocos los trabajos que incluyen los voltamperogramas obtenidos del proceso de oxidación. Se intentó reproducir el experimento de voltamperometría cíclica en acetonitrilo, ya que este disolvente es el más utilizado en DSSC. En la figura 5.2 se muestran los voltamperogramas obtenidos del pigmento en las diferentes ocasiones que se realizó el experimento.

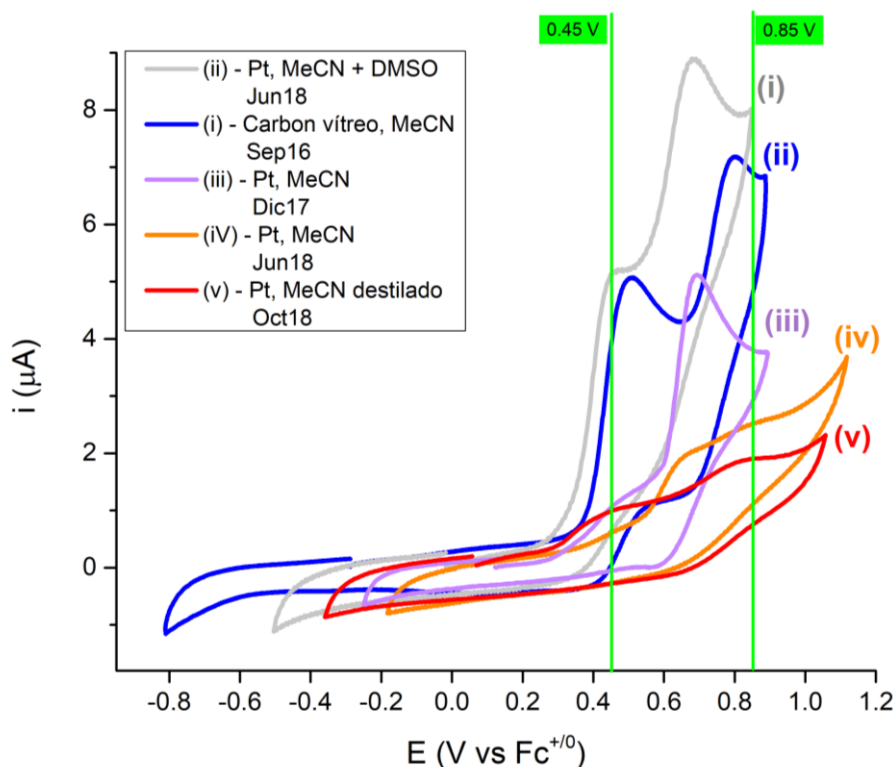


Figura 5.2. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) del pigmento **N3** en $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ en acetonitrilo. Las líneas verticales corresponden a los valores informados en la literatura para las dos oxidaciones que presenta el pigmento. [7] Todos los voltamperogramas corresponden a disoluciones saturadas de **N3** en acetonitrilo a excepción del voltamperograma (i) que corresponde a una disolución de acetonitrilo con unas gotas de DMSO para facilitar la disolución del **N3**. La disolución del voltamperograma (v). Las curvas (i), (iii), (iv) y (v) fueron obtenidas sobre un electrodo de disco de Pt (3 mm), mientras la curva (ii) fue realizada sobre un electrodo de trabajo de carbón vítreo (4 mm de diámetro).

En los voltamperogramas obtenidos en la figura 5.2, se muestra que el comportamiento del pigmento **N3** es irreversible, es decir, no se observa una señal de reducción asociada a las de oxidación. Al igual que lo observado por Cecchet *et al.*, se presentan reacciones acopladas a la oxidación del pigmento, que puede incluir la doble sustitución de los ligantes tiocianato. Adicionalmente, la intensidad de las señales e incluso el potencial en que aparecen cambia dependiendo del día en el que se elaboraron, haciendo muy difícil su reproducibilidad.

Según el mecanismo propuesto, la entrada de disolvente afectará la cinética de sustitución en cada una de las oxidaciones. Por lo tanto, si se utiliza un disolvente más coordinante será posible cambiar la cinética de sustitución en las reacciones acopladas.

Existe una forma para medir la capacidad de un disolvente para coordinarse a un metal o, dicho de otra manera, medir su capacidad donadora de carga. El valor es conocido como número donador (ND) y fue propuesto por Gutmann [67]. El ND se obtiene de una relación de las entalpías de formación de aductos [disolvente-SbCl₅] con las del compuesto de referencia [1,2-dicloroetano-SbCl₅], la linealidad de este valor se ha corroborado relacionando los desplazamientos químicos observados en ¹⁹F en los aductos [disolvente-I-CF₃], entre otros estudios [68]. En la tabla 5.1 se enlistan los valores de ND de diferentes disolventes.

Tabla 5.1. Valores de número donador de diferentes disolventes [68]

Disolvente	ND
Benceno	0.1
Acetonitrilo	14.1
Tetrahidrofurano	20.0
DMSO	29.8
Agua	33.0
Trietilamina	61.0

Para observar un voltamperograma reproducible, se propone el uso de DMSO como disolvente ya que presenta un número donador mayor al que tiene el acetonitrilo. Por lo tanto, el complejo de Ru(II) monosustituido, que se obtendrá de las reacciones acopladas, tendrá mayor estabilidad que el producto obtenido en acetonitrilo. En la figura 5.3 se muestra el voltamperograma utilizando DMSO como disolvente comparado con el obtenido en acetonitrilo (debido a la baja solubilidad del pigmento en acetonitrilo, los voltamperogramas fueron normalizados a la intensidad registrada en DMSO para su comparación). En el gráfico se muestra el cambio de la relación de intensidades entre los voltamperogramas obtenidos en los dos disolventes; así como el hecho de que los picos de oxidación aparecen a potenciales similares.

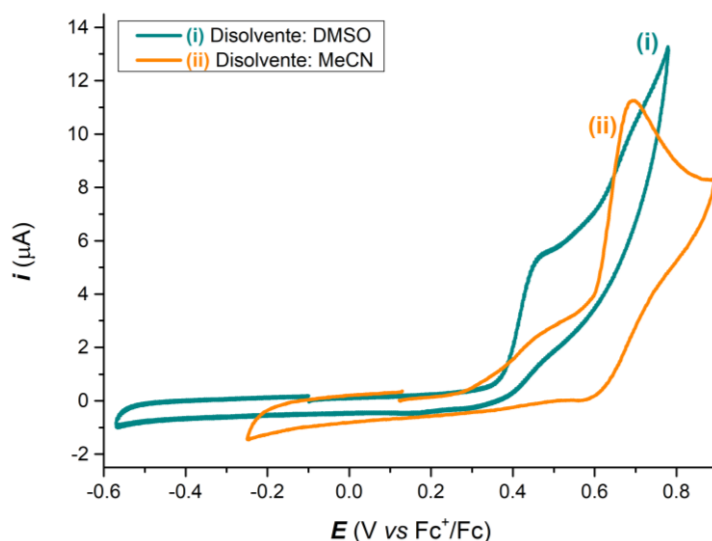


Figura 5.3. Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) del pigmento **N3** en 2 disolventes diferentes utilizando un electrodo de trabajo de disco de platino de 3 mm de diámetro y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte. (i) Disolución en DMSO [0.95 mmol L^{-1} de **N3** en medio ácido (0.182 mol L^{-1} de H_2SO_4)]. (ii) Disolución saturada de **N3** en acetonitrilo (los valores de esta curva fueron normalizados para que los voltamperogramas fueran comparados fácilmente).

A diferencia de los voltamperogramas observados en acetonitrilo, los obtenidos en DMSO resultaron ser reproducibles. El voltamperograma realizado en DMSO presenta baja reversibilidad en las oxidaciones, indicativo de reacciones acopladas y una disminución en la ventana electroactiva (comparada con los experimentos en MeCN). El estudio de potenciales de inversión anódica (figura 5.4) revela que la oxidación de la primera señal va acompañada de reacciones acopladas propias de ese potencial impuesto y que no se modifican al llevar a cabo la segunda oxidación.

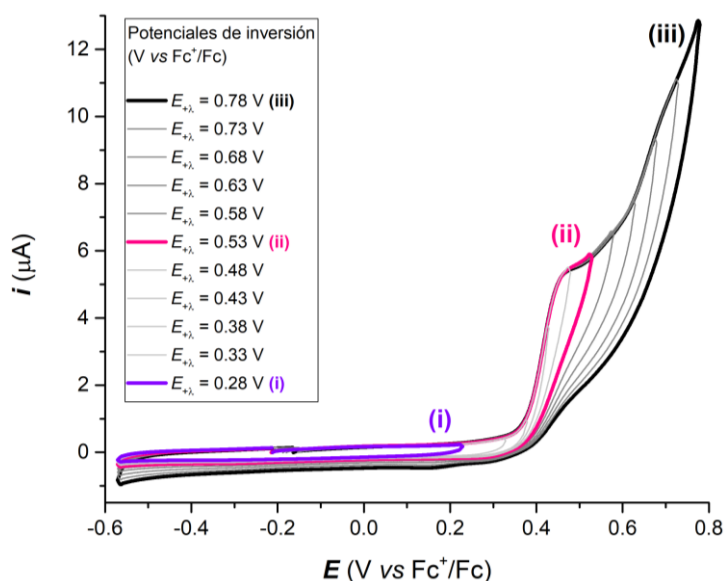


Figura 5.4. Voltamperogramas obtenidos del estudio de potenciales de inversión del pigmento N3 en DMSO ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Todos los voltamperogramas fueron obtenidos según las condiciones especificadas en el voltamperograma en DMSO y se realizaron en sentido anódico. En el gráfico se resaltan 3 curvas correspondientes a los siguientes casos; (i) barrido donde no se observa señal de oxidación, (ii) barrido donde el potencial de inversión delimita lo que se observa durante la primera oxidación, y (iii) barrido amplio que incluye las dos señales de oxidación que se ven en DMSO.

Dado que la primera señal observada es independiente de la segunda, el estudio de la oxidación del pigmento se puede realizar de manera independiente. En este sentido, el DMSO presenta ventajas adicionales para el estudio de los procesos de oxidación:

1. El pigmento se disuelve fácilmente en DMSO, permitiendo que se puedan caracterizar los intermediarios por resonancia magnética nuclear de protón, donde es deseable tener una gran cantidad de muestra.
2. La poca volatilidad del disolvente permite que la electrólisis se pueda llevar por mucho mayor tiempo, incrementando la cantidad de especies químicas en disolución.

La caracterización de los intermediarios involucrados en los dos procesos electroquímicos se lleva a cabo mediante estudios de espectroelectroquímica y de resonancia magnética de protón ($^1\text{H-RMN}$) que se detallan a continuación. La estrategia utilizada se completa al incluir los resultados de TDDFT para discernir que especie es la responsable del espectro electrónico obtenido y así, proponer la estructura de los derivados de la oxidación.

Capítulo 6. Estrategia teórico-experimental para la identificación de intermediarios de reacción

El presente capítulo aborda la estrategia diseñada para caracterizar los intermediarios de reacción que aparecen como producto de la oxidación del pigmento **N3**. La estrategia se basa en el estudio sinérgico de los espectros electrónicos obtenidos *in situ* por espectroelectroquímica, con espectros electrónicos obtenidos computacionalmente.

Se decide llevar a cabo el estudio utilizando DMSO como disolvente, ya que presenta una mejor reproducibilidad en los voltamperogramas obtenidos y una mayor solubilidad, lo que facilita la caracterización por diferentes técnicas. Se estudia el primer proceso de oxidación utilizando la estrategia mencionada y se validan los intermediarios propuestos por resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN}$). Posteriormente, se prueba la estrategia en la segunda oxidación del **N3**, utilizando de manera sinérgica los estudios espectroscópicos y computacionales; y finalmente, se extiende la estrategia empleada para estudiar el efecto del disolvente en los procesos de oxidación del **N3**.

6.1. Espectroelectroquímica y cálculos computacionales (TDDFT) como estrategia sinérgica para la identificación de intermediarios durante la primera oxidación del **N3**

El experimento de espectroelectroquímica se llevó a cabo electrolizando una disolución de **N3** a 0.48 V vs Fc^+/Fc en DMSO en medio ácido (el medio ácido es necesario para evitar la aparición de especies desprotonadas del complejo durante el proceso de oxidación [ver anexo A1]). Como se observa en el voltamperograma de la figura 5.4, el potencial impuesto es suficiente para llevar a cabo la primera oxidación al menos.

El resultado del seguimiento de los espectros durante la imposición del potencial se muestra en la figura 6.1.1. Durante la electrólisis es posible distinguir un ligero desplazamiento del espectro inicial hacia valores de longitud de onda menores (mayor energía), siendo evidencia de que hubo un cambio en la composición de la disolución, donde el desplazamiento a energías mayores es indicativo de una modificación del estado de oxidación del Ru(II) y/o de la esfera de coordinación del ion rutenio.

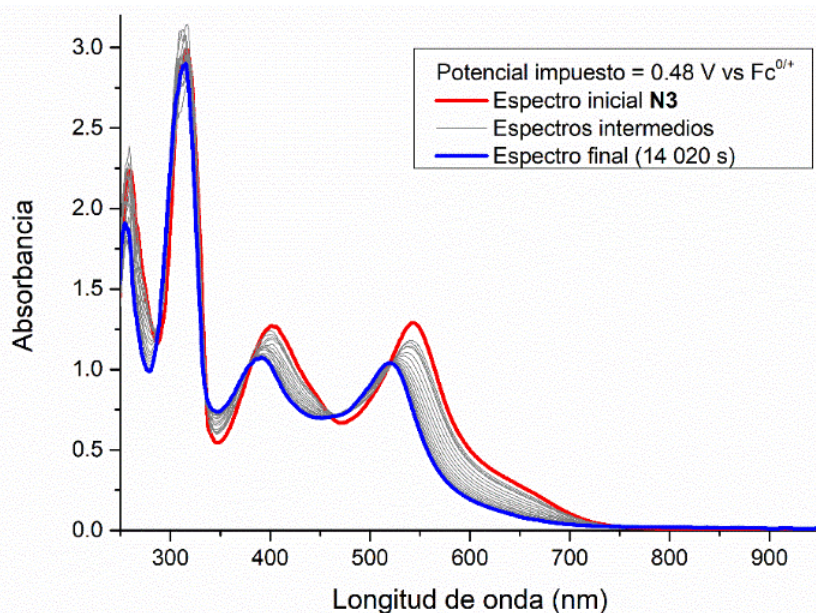


Figura 6.1.1. Colección de espectros electrónicos obtenidos durante el experimento de espectroelectroquímica imponiendo un potencial de 0.48 V vs $Fc^{0/+}$. Condiciones: Disolución 0.95 mmol L⁻¹ de N3 en medio ácido (0.182 mol L⁻¹ H₂SO₄) utilizando DMSO como disolvente. Electrolito soporte: 0.1 mol L⁻¹ NBu₄PF₆. La electrólisis se llevó a cabo por 3.9 horas.

La evolución de los espectros muestra, además del corrimiento hacia mayores energías, la desaparición del hombro característico en 645 nm del espectro inicial (observado anteriormente en acetonitrilo fig. 3.7). Como evidencia de la ausencia del hombro en el espectro del producto final, se grafica la relación de absorbancias entre el hombro y el pico “ A_{645}/A_{542} ” contra el tiempo de electrólisis; encontrando que este disminuye conforme se electrolyza la muestra y varía en el mismo orden en el que lo hace la corriente registrada (figura 6.1.2). Es mejor graficar la relación de absorbancias entre pico y hombro que únicamente la disminución de la absorbancia en 645 nm, ya que el hombro puede desplazarse a energías mayores al igual que los máximos observados en el espectro. La relación de absorbancias “ A_{645}/A_{542} ” contempla también el movimiento del máximo en 542 nm.

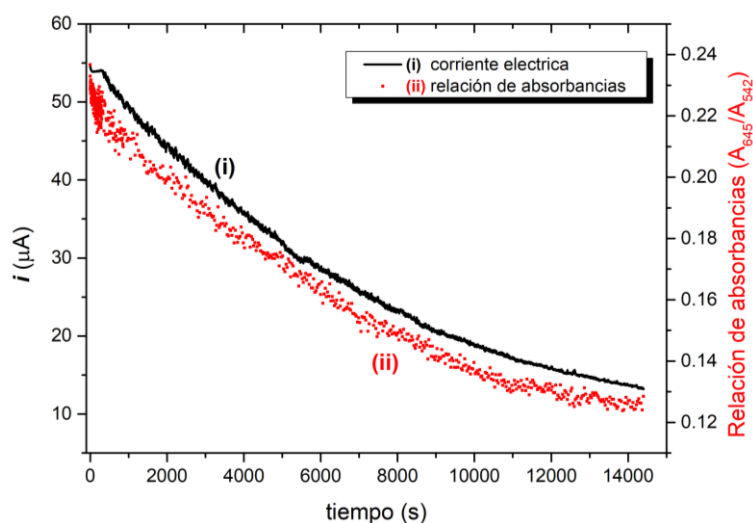


Figura 6.1.2. Relación de parámetros experimentales con respecto al tiempo durante la oxidación del N3 en DMSO según las condiciones de la figura 6.1.1. (i) variación de la intensidad de corriente registrada contra tiempo. (ii) relación de absorbancias (Abs en 645 nm / Abs en 542 nm) contra tiempo.

La relación “ A_{645}/A_{542} ” con el tiempo muestra cómo el hombro en 625 nm tiende a desaparecer. Si la relación “ A_{625}/A_{542} ” disminuye con el tiempo de electrólisis, el pico en 542 nm es cada vez mayor al de 645 nm indicando una disminución de este último (aunque el espectro se vea desplazado); sin embargo, cuando la relación es constante, las dos absorbancias tendrán la misma relación, aunque su valor se vea afectado por el desplazamiento del espectro.

La evolución de los espectros hacia longitudes de onda menores se observó de manera gradual durante las 3.9 horas que duró el experimento y hasta los espectros finales (3.6 horas o 12 900 s) se alcanzó a observar que el espectro se mantenía constante. La integración de la corriente durante todo el experimento corresponde a la electrólisis de 8.8 equivalentes de **N3** agregado (considerando el volumen total agregado, 0.5 mL). Por lo que se puede decir que, durante la primera electrólisis, no solo se oxidó al compuesto de interés sino también se comenzó a electrolizar el disolvente; la presencia de agua ocasiona que se observe un incremento de la corriente a potenciales menos positivos a los esperados para la barrera anódica del DMSO, como se observa en la figura 5.3 (voltamperograma del **N3** en DMSO).

La desaparición del hombro en 645 nm, junto con el desplazamiento del espectro a energías mayores son evidencias obtenidas del espectro electrónico para la caracterización de los intermediarios que aparecen durante la oxidación de **N3**. Se propone inicialmente que el producto obtenido corresponde a una especie de Ru(II) sustituida, ya que el espectro electrónico de especies de Ru(III) presentan absorciones cercanas a 740 nm según estudios realizados por radiólisis de pulsos en agua.[69]

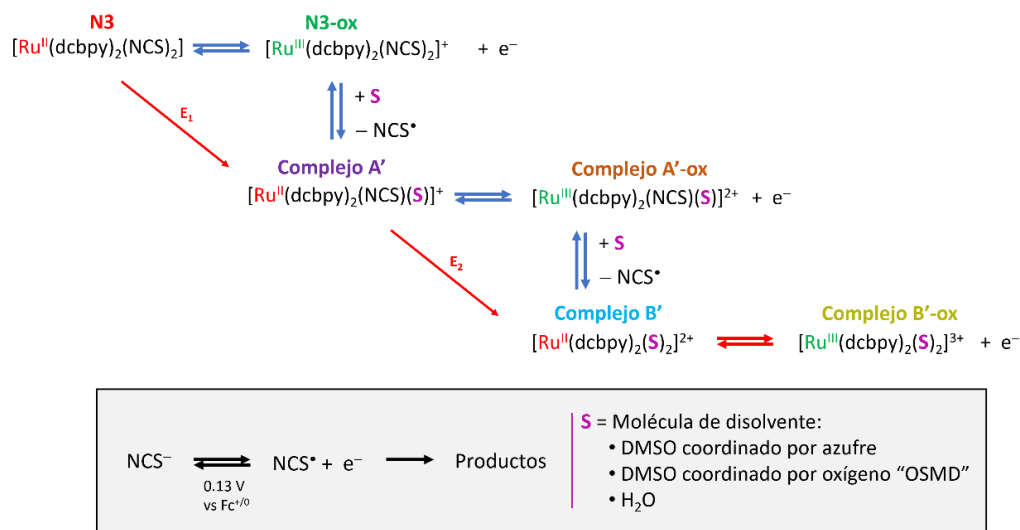
La estrategia utilizada para asignar la estructura del producto propuesto consiste en comparar el espectro final, obtenido de la electrólisis, con una serie de espectros construidos computacionalmente, que corresponden a los posibles derivados que aparecen producto de la oxidación del **N3**.

Debido al uso de un disolvente más coordinante, se espera un mecanismo secuencial para la oxidación del pigmento en DMSO, donde se propone la aparición de una especie monosustituida de Ru(II) producto de la primera oxidación. Las reacciones acopladas que aparecen después de la oxidación del pigmento pueden tener un mecanismo por pasos o simultáneo, donde se identifican los siguientes procesos:

- 1) La sustitución del ligante tiocianato por una molécula de disolvente
- 2) La aparición de una nueva especie de Ru(II) y la salida de la especie NCS^{\bullet} correspondiente a la oxidación del tiocianato.

El esquema 6.1.1 detalla el mecanismo propuesto para la oxidación del **N3** en DMSO. En el mecanismo aparecen especies monosustituidas de Ru(II) como producto final de la primera oxidación. Según este mecanismo, moléculas de disolvente “S” entran a la esfera de coordinación del rutenio, donde la molécula que entra puede ser DMSO o agua (el disolvente se encontraba hidratado por la adición de ácido). Adicionalmente, el DMSO puede coordinarse por azufre o por oxígeno, dando lugar a tres posibles intermediarios en disolución.

Esquema 6.1.1. Mecanismo propuesto para la oxidación del pigmento **N3**, utilizando como disolvente DMSO. El disolvente "S" puede corresponder a DMSO coordinado por azufre, coordinado por oxígeno o a una molécula de agua (que también se encuentra en disolución).



En el capítulo 3, se demuestra que se pueden obtener espectros simulados de manera confiable, mediante el estudio de diferentes condiciones para encontrar el funcional, la base y el modelo de disolvente adecuados para la descripción del sistema. En el caso del pigmento **N3**, el funcional PBE0, la base Def2TZVP y el modelo continuo de disolvente implícito (PCM) fueron los más adecuados para la simulación del espectro electrónico experimental en la región del visible. A partir de este momento estos espectros calculados son utilizados para discernir entre diferentes productos que aparecen de la oxidación del pigmento y complementan la información obtenida experimentalmente para identificar los intermediarios que aparecen durante la oxidación del pigmento **N3**.

Para corroborar el mecanismo propuesto, se comienza comparando el espectro inicial con el calculado del pigmento **N3** (figura 6.1.3).

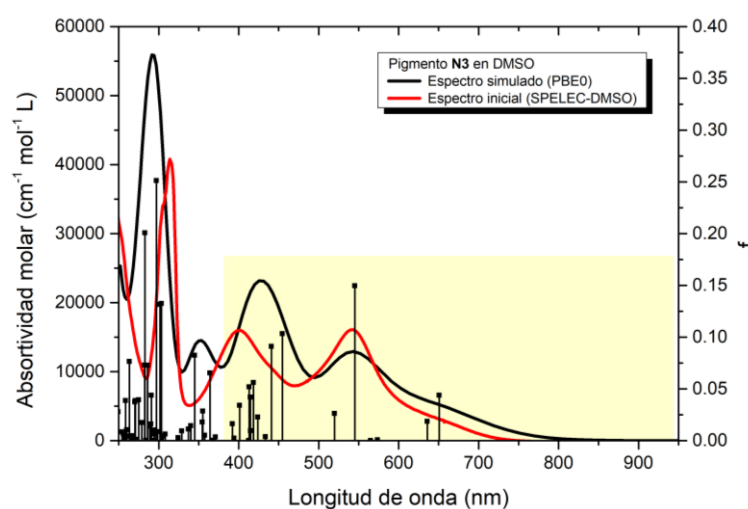


Figura 6.1.3. Espectro electrónico obtenido antes de electrolizar la disolución de **N3** comparado con el espectro construido computacionalmente. Las líneas verticales corresponden a las fuerzas de oscilador obtenidas del cálculo. La región de interés (visible) se encuentra sombreada.

Señal	Exp.	Calc.
v ₁	645 nm	650 nm
		(+5)
v ₂	542 nm	545 nm
		(+3)
v ₃	400 nm	427 nm
		(+27)

Tabla 6.1.1. Comparación de los máximos de absorción del **N3** observados en el espectro experimental y el calculado. Los valores entre paréntesis corresponden a la diferencia entre el valor calculado y el experimental.

Los espectros simulado y experimental de la figura 6.1.3 presentan muchas similitudes entre sí, principalmente en la región del visible. Es posible identificar las excitaciones que dan lugar al hombro en 645 nm y al máximo en 542 nm (fuerza del oscilador - líneas verticales), por lo que se propone que el uso de las condiciones obtenidas también es de utilidad para la descripción de espectros en DMSO e incluso utilizar la información de los cálculos para explicar las transiciones electrónicas asociadas a la absorción luminosa del pigmento. A continuación se muestra la comparación entre los espectros obtenidos por electroquímica, inicial y final, con el espectro calculado de la especie de Ru(III) que se obtendría si la reacción no tuviera reacciones acopladas (**N3-ox**).

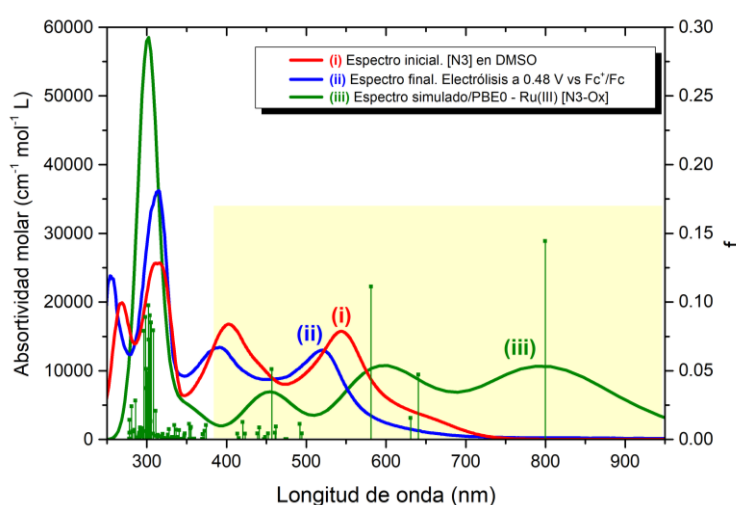


Figura 6.1.4. Espectros electrónicos obtenidos antes (i) y después (ii) de electrolizar la disolución de **N3** en DMSO a 0.48 V vs Fc⁺/Fc por 3.8 horas, comparados con el espectro construido computacionalmente para el complejo **N3-ox** (iii). Las líneas verticales corresponden a las fuerzas de oscilador obtenidas del cálculo. La región de interés (visible) se encuentra sombreada.

Señal	E. final	Calc.
v ₁	521 nm	800 nm
		(+279)
v ₂	388 nm	596 nm
		(+208)
v ₃	-	451 nm

Tabla 6.1.2. Comparación de los máximos de absorción observados en el espectro final de la electrolisis y el calculado para la especie **N3-ox**.

Como se observa en la comparación de espectros electrónicos de la figura 6.1.4, el espectro final (ii) producto de la electrolisis no corresponde a una especie de Ru(III), ya que carece de una señal de absorción en la región de 700-800 nm, característica de las especies de Ru(III). El espectro obtenido con TDDFT para el **N3-ox** es similar al obtenido por Das *et al.* [69] utilizando radiólisis de pulsos en agua ($v_1 = 740$ nm). Por lo tanto, el espectro obtenido después de electrolizar debe corresponder a una especie de Ru(II) monosustituida.

En el esquema 6.1.1 se propone que después de la oxidación, aparecen inmediatamente reacciones acopladas, donde una molécula "S" entra en la esfera de coordinación y sustituye al tiocianato; dicha molécula puede tratarse de DMSO (coordinado por azufre "DMSO" o por oxígeno "OSMD") o de una molécula de H₂O, que seguida de su re-reducción se convierte en la especie de Ru(II) que se espera obtener.

Después de la electrolisis a 0.47 V vs Fc⁺/Fc, la especie predominante en disolución debe ser una especie de Ru (II) monosustituida, que correspondería a alguna de las siguientes especies:

- Complejo con DMSO coordinado por azufre
A'-DMSO $[\text{Ru(II)(dcbpy)}_2(\text{NCS})(\text{DMSO})]$
- Complejo con DMSO coordinado por oxígeno
A'-OSMD $[\text{Ru(II)(dcbpy)}_2(\text{NCS})(\text{OSMD})]$
- Complejo con agua
A'-H₂O $[\text{Ru(II)(dcbpy)}_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]$

Se utiliza la estrategia propuesta, comparando el espectro obtenido al final de la electrólisis y los espectros obtenidos de las tres especies propuestas. El estudio tiene dos objetivos principales; primero, extrapolar la metodología de predicción a compuestos de Ru(II) que presentan variaciones en su esfera de coordinación; segundo, utilizar la predicción como una herramienta complementaria para discernir y proponer una estructura del compuesto predominante al final de la electrólisis.

Se calcularon los espectros electrónicos de los complejos **A'-DMSO**, **A'-OSMD** y **A'-H₂O**, correspondientes a los complejos de Ru(II) monosustituidos por una molécula de disolvente "S". En las figuras 6.1.5, 6.1.7 y 6.1.9 se muestran los espectros obtenidos computacionalmente comparados con el espectro final de la electrólisis a 0.48 V vs Fc⁺/Fc. Las estructuras obtenidas computacionalmente y los esquemas de estos se encuentran en las figuras 6.1.6, 6.1.8 y 6.1.10. Finalmente, se comparan los máximos de absorción observados del espectro final con los diferentes espectros simulados en la tabla 6.1.3.

Complejo **A'-DMSO** $[\text{Ru(dcbpy)}_2(\text{NCS})(\text{DMSO})]^+$

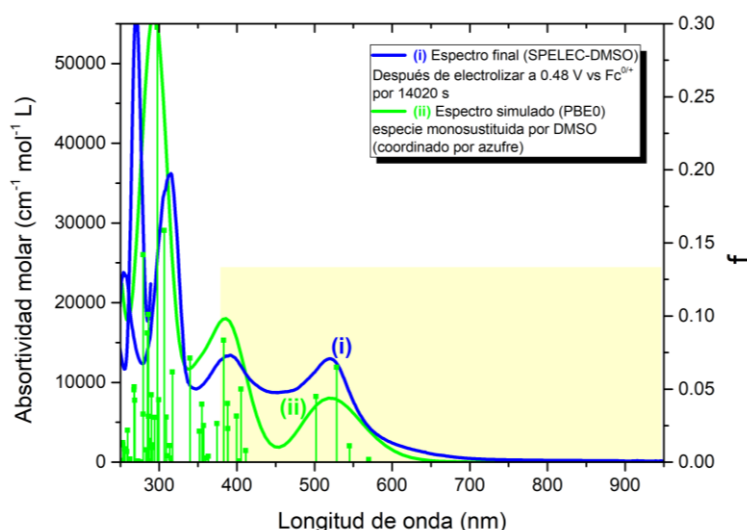


Figura 6.1.6. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado. (i) Espectro final de la electrólisis a 0.48 V vs Fc⁺/Fc. (ii) Espectro simulado para el complejo **A'-DMSO**, correspondiente a la especie monosustituida por DMSO coordinada por azufre. Las líneas verticales corresponden a la fuerza del oscilador obtenida del cálculo.

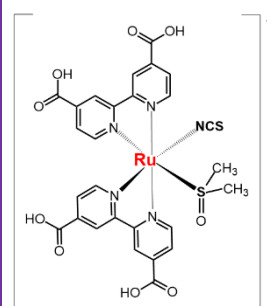
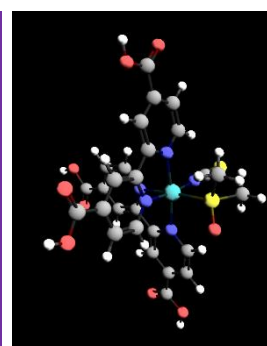


Figura 6.1.7. Esquema y estructura obtenida de la especie optimizada de **A'-DMSO**.

Complejo A'-OSMD
 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})(\text{OSMD})^+$

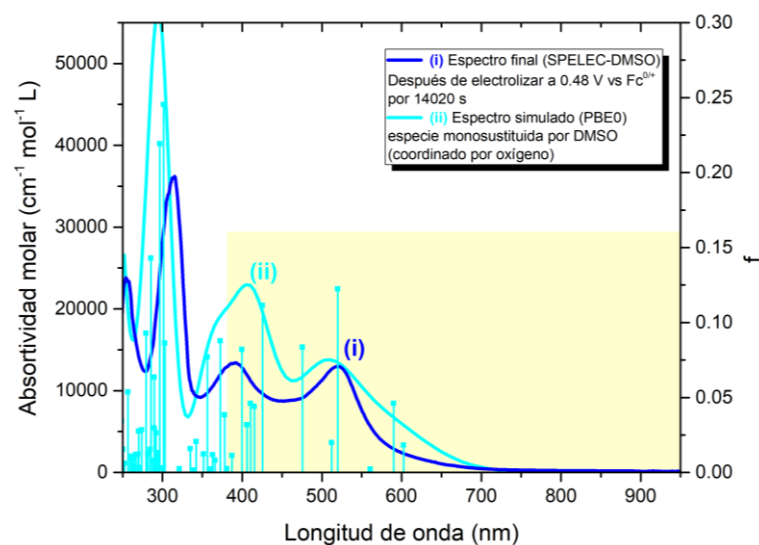


Figura 6.1.7. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado. (i) Espectro final de la electrólisis a 0.48 V vs Fc^+/Fc . (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo A'-OSMD, correspondiente a la especie monosustituida por DMSO coordinada por oxígeno.

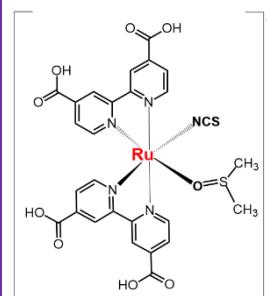
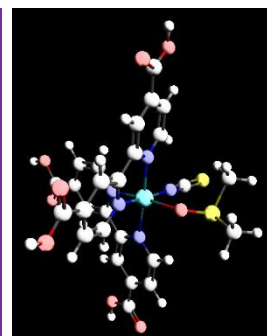


Figura 6.1.8. Esquema y estructura obtenida de la especie optimizada de A'-OSMD.

Complejo A'-H₂O
 $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]^+$

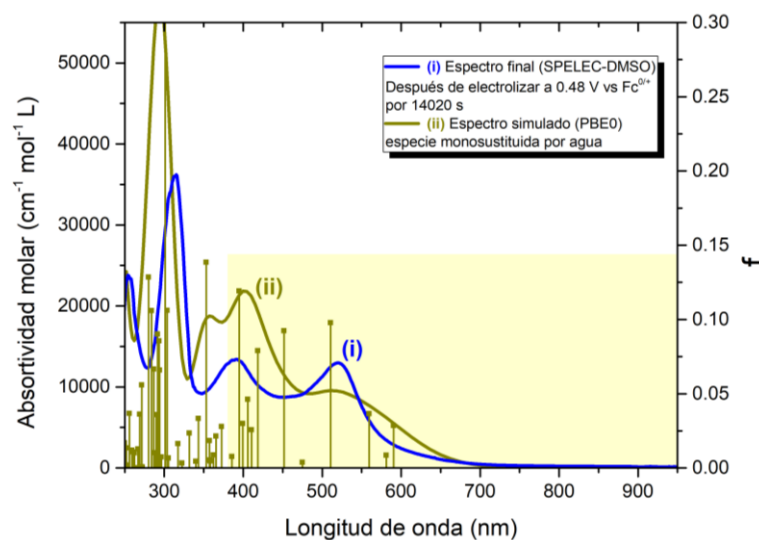


Figura 6.1.9. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado. (i) Espectro final de la electrólisis a 0.48 V vs Fc^+/Fc . (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo A'-H₂O, correspondiente a la especie monosustituida por agua.

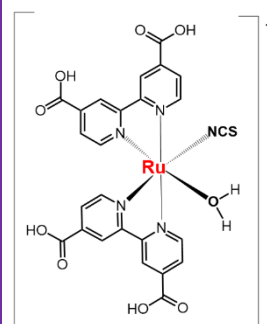
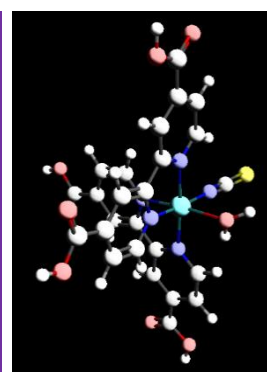


Figura 6.1.10. Esquema y estructura obtenida de la especie optimizada de A'-H₂O.

	λ_{\max} (nm) región del visible			
	EXP	Calc. A-DMSO	Calc. A-OSMD	Calc. A-H ₂ O
1ª señal	520 nm	521nm (+1)	507 nm (-13 nm)	519 nm (-1 nm)
hombro 1ª señal	NO	NO	~600 nm	~590 nm
2ª señal	390 nm	384 nm (-6)	407 nm (+17)	403 nm (+13)

Tabla 6.1.3. Comparación de los máximos de absorción obtenidos del espectro electrónico obtenido experimentalmente y los obtenidos mediante cálculos computacionales.

La sustitución de uno de los ligantes tiocianato por una molécula de disolvente conlleva al desplazamiento del máximo de absorción a energías mayores, teniendo como efecto que los tres espectros electrónicos calculados sean similares al compuesto obtenido experimentalmente. El EECC del complejo A'-DMSO es el de mayor similitud con el espectro experimental, ya que presenta errores de 1 nm y -6 nm en comparación con los máximos de absorción observados al finalizar la electrólisis. Aunque los tres espectros presentan máximos de absorción con errores menores a 20 nm, el espectro del complejo A'-DMSO carece de excitaciones cercanas al máximo de absorción en 520 nm (tabla 6.1.3), indicativas de la desaparición del hombro en el espectro computacional. Se concluye que la especie predominante al electrolizar el pigmento N3 es un complejo de Ru(II) monosustituido con DMSO coordinado por azufre (Complejo A'-DMSO) sin descartar la presencia de las otras dos especies.

Hasta el momento, la metodología sinérgica para la determinación de las especies producto de una oxidación ha sido satisfactoria, tanto para discernir entre diferentes productos como para asignar una estructura para el compuesto predominante después de la electrólisis. TDDFT se coloca como una herramienta importante, confiable y rápida para la predicción de espectros de absorción, al menos para los sistemas estudiados de Ru(II); sin embargo, solamente se tiene un sistema estudiado como evidencia de su funcionamiento versátil y es necesario validar la metodología con una técnica adicional, por lo que se lleva a cabo la electrólisis exhaustiva del N3, utilizando DMSO deuterado (DMSO-d₆) como disolvente, para corroborar por resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) la aparición de la especie monosustituida propuesta por el estudio TDDFT.

6.2. Validación de la estrategia teórico-experimental por resonancia magnética nuclear de protón

Los complejos estudiados durante la oxidación del pigmento **N3** involucran especies de Ru(II) con ligantes que pueden ser estudiados por resonancia magnética electrónica de protón (^1H -RMN), ya que son compuestos diamagnéticos con hidrógenos que pueden ser identificados por esta técnica.

La caracterización de las especies químicas por ^1H -RMN inicia con la identificación de los hidrógenos presentes en el complejo. En el pigmento **N3** los hidrógenos de las dos bipyridinas de la estructura son distinguibles, por lo que se pueden seguir las señales que presentan estos hidrógenos, ocasionadas por los cambios en su entorno al oxidar el compuesto.

Se comienza por describir al ligante “dicarboxilato-N-4-bipiridina” (*dcbpy*) contenido en el compuesto **N3**. El ligante libre tiene 6 hidrógenos en su estructura, de los cuales 3 de ellos son diferenciables por resonancia, ya que presentarán diferente desplazamiento y multiplicidad en un espectro de resonancia. En la figura 6.2.1 se muestra el espectro simulado del ligante *dcbpy* utilizando el programa *MestreNova 9.0.1*. [70]

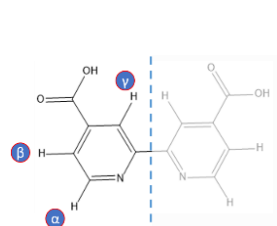


Figura 6.2.1. Esquema de la estructura del ligante *dcbpy*, donde se muestra la asignación de los hidrógenos (alfa, beta y gamma) que aparecen en el espectro de ^1H -RMN.

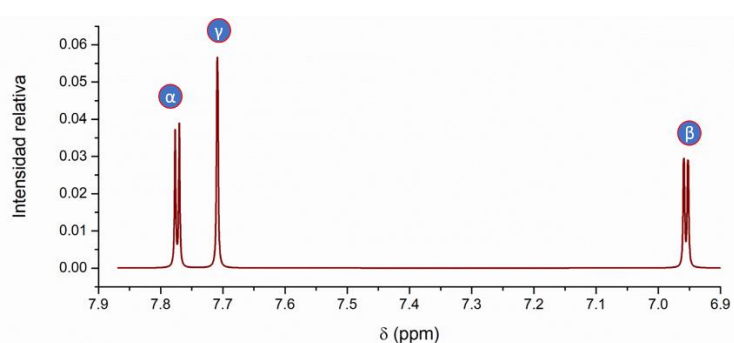


Figura 6.2.2. Espectro simulado de ^1H -RMN del ligante *dcbpy*. Las señales se encuentran asignadas según la posición de los hidrógenos en la estructura. El desplazamiento de cada señal es de 7.62 ppm, 6.95 ppm y 7.15 ppm para los hidrógenos asignados como “α”, “β” y “γ” respectivamente.

El espectro de resonancia del ligante “*dcbpy*” presenta únicamente 3 señales correspondientes a los tres hidrógenos diferentes en el anillo. Los hidrógenos de las posiciones 2, 3 y 4 del anillo simétrico son denominados de manera arbitraria como “α”, “β” y “γ” respectivamente (Figura 6.2.1). Cada señal que aparece en el espectro corresponde a un hidrógeno en la estructura y presenta el mismo valor de integración. La multiplicidad de cada uno de los hidrógenos es diferente y es útil para su identificación:

1. La señal del hidrógeno “ α ” presenta un doblete que corresponde a la interacción del hidrógeno “ α ” con el hidrógeno “ β ” a un carbono de distancia ($J = 5.8 \text{ Hz}$)
2. La señal del hidrógeno “ β ” presenta un doble de dobles que corresponde a dos interacciones; la primera con el hidrógeno “ α ” a un carbono de distancia (5.8 Hz) y la segunda con el hidrógeno “ γ ” a dos carbonos de distancia ($J = 1.7 \text{ Hz}$).
3. La señal del hidrógeno “ γ ” presenta un doblete que corresponde a una interacción con el hidrógeno “ β ” a dos carbonos de distancia ($J = 1.7 \text{ Hz}$).

El espectro de ^1H -RMN permite identificar, para especies que contengan al ligante dcbpy, si se trata de un hidrógeno “ α ”, “ β ” o “ γ ” con la multiplicidad y la separación de picos. A continuación, se estudian los espectros de ^1H -RMN obtenidos experimentalmente para el complejo **N3** y sus derivados producto de la oxidación electroquímica.

Los hidrógenos presentes en el complejo **N3**, pertenecientes a los dos ligantes dcbpy coordinados al rutenio, presentan entornos diferentes que son distinguibles por ^1H -RMN. En el caso del pigmento **N3**, que presenta dos isotiocianatos coordinados en posición “cis”, las dos bipyridinas coordinadas son simétricas y los hidrógenos (“ α ”, “ β ” y “ γ ”) presentan un entorno electrónico diferente dependiendo si se encuentran cerca de la otra bipyridina o del ligante isotiocianato coordinado.

En la figura 6.2.3 se muestra la estructura del complejo **N3** desde dos diferentes perspectivas y en la figura 6.2.4 el esquema de la estructura de una de las bipyridinas en el complejo, donde se señalan los 6 hidrógenos distinguibles por ^1H -RMN. Los hidrógenos 1, 2 y 3 tienen un entorno diferente a los hidrógenos 6, 5 y 4 ocasionado por la cercanía del ligante NCS o dcbpy que están coordinados al Ru.

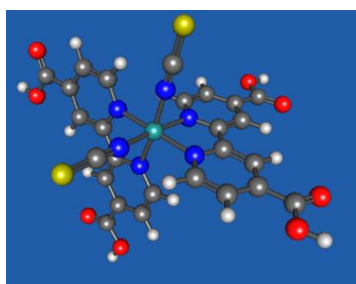


Figura 6.2.3. Estructura optimizada con cálculos computacionales del pigmento **N3** (PBE0/Def2TZVP)

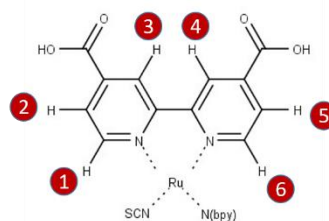
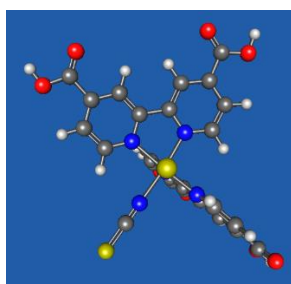


Figura 6.2.4. Esquema de la estructura de los ligandos dcbpy presentes en el complejo **N3**.

El espectro de resonancia de una disolución 10 mmol L^{-1} del pigmento **N3** en $\text{DMSO-}d_6$ se detalla en la figura 6.2.5. El espectro obtenido presenta 6 señales que corresponden a los 6 hidrógenos distinguibles en la molécula (figura 6.2.4). [La asignación de las señales que se proponen se determinaron a partir de los desplazamientos observados y se corroboran mediante el experimento COSY].

Señal	δ	M	I
1- α	9.42	doblete	1.00
2-B	8.36	doble de dobles	1.12
3- γ	9.16	doblete	1.16
4- γ	9.00	doblete	1.21
5-B	7.58	doble de dobles	1.13
6- α	7.78	doblete	0.99
Z	7.08	-	0.06

Tabla 6.2.1. Parámetros de las 6 señales del espectro ^1H -RMN del complejo **N3**. “ δ ”, corresponde al desplazamiento químico en ppm; “M”, a la multiplicidad; e “I” a la integración de la señal.

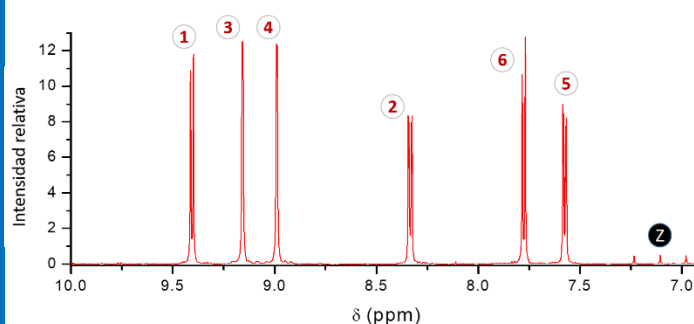


Figura 6.2.5. Espectro de resonancia magnética de protón para el complejo **N3** en DMSO-d_6 con una concentración 10 mmol L^{-1} en presencia de electrolito soporte (NBu_4PF_6 0.1 M). El espectro corresponde a un acercamiento a la zona de los hidrógenos aromáticos (de 6.9 a 10 ppm).

En el espectro de resonancia se observan dos grupos de señales “ α ”, “ β ” y “ γ ”, donde las dos señales “ α ” (designadas como 1 y 6) tienen entornos muy diferentes; la señal ① aparece a mayor desplazamiento químico que la señal ⑥, por lo que se espera que el entorno de la señal ① sea más electroattractor y se le asigna al hidrógeno cercano al tiocianato (NCS), mientras que la señal ⑥ se encuentre cercana al anillo de bipyridina que funciona como grupo funcional protector.

Nota: El espectro de resonancia (figura 6.2.5) muestra una señal con 3 picos simétricos definidos como “Z” en el espectro. La señal resulta similar a la interacción de un hidrógeno con un núcleo de espín “ $I = 1$ ”, al no tener una explicación para su existencia y ser una constante en todos los espectros registrados, se hará caso omiso de ellas.

La relación que presentan los diferentes hidrógenos entre sí se corrobora experimentalmente utilizando la técnica conocida como “COSY” (resonancia magnética nuclear de protón en dos dimensiones con correlación espectroscópica), en la cual se puede observar gráficamente la interacción que presentan los protones de una muestra con los hidrógenos a uno o dos carbonos de distancia.

Para el complejo **N3** se asignan de manera contundente los dos grupos de hidrógenos “ α ”, “ β ” y “ γ ” que presenta el compuesto. La figura 6.2.6 muestra los resultados obtenidos al llevar a cabo el experimento de COSY para la muestra del complejo **N3** previa a la electrólisis. En la imagen se observa sobre la diagonal, la posición de los hidrógenos ya conocida y fuera de la diagonal la interacción de los diferentes hidrógenos en el complejo; los rectángulos dibujados sobre el espectro permiten identificar los hidrógenos que se encuentran cercanos, colocando las interacciones de interés en las esquinas de los rectángulos fuera de la diagonal.

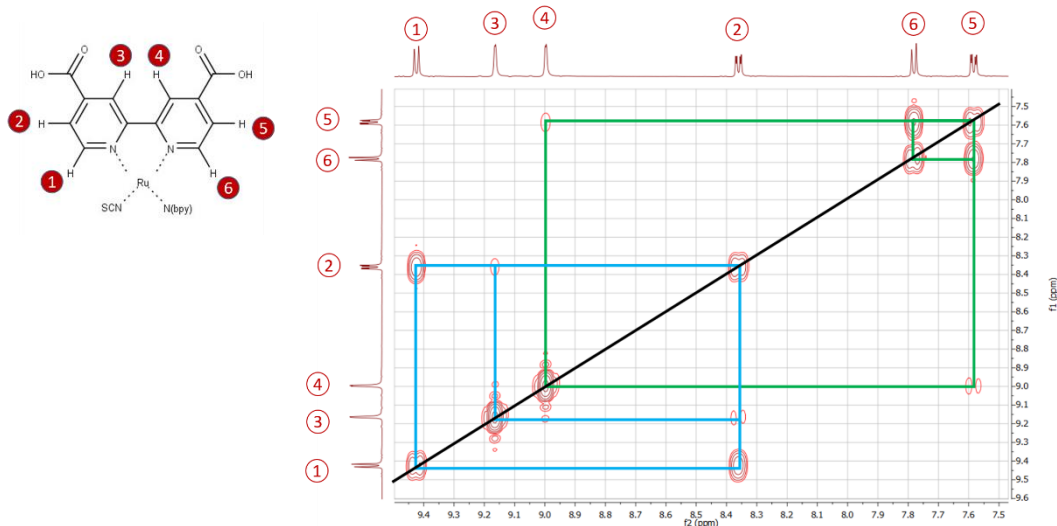


Figura 6.2.6. Espectro de resonancia de COSY del pigmento **N3** 10 mmol L⁻¹ en DMSO-d₆ como disolvente en condiciones previas a la electrólisis (0.1 mol L⁻¹ NBu₄PF₆). Los números sobre cada señal corresponden a la asignación por resonancia de los 6 hidrógenos distinguibles en la molécula, indicados en la figura 7.5.

La descripción de la especie previa a la electrólisis es de utilidad para conocer el comportamiento de los hidrógenos de la bipyridina durante su oxidación. Según el mecanismo propuesto, las bipyridinas se mantienen coordinadas durante la oxidación y las reacciones acopladas que presenta el complejo, por lo que se pueden monitorear los cambios mediante el estudio de estos hidrógenos. A continuación, se presenta el estudio de ¹H-RMN correspondiente a la primera electrólisis del pigmento.

La obtención del espectro de ¹H-RMN de la disolución oxidada se llevó a cabo en dos pasos; primero se electrólizó la disolución de **N3** 10 mmol L⁻¹ en DMSO deuterado (DMSO-d₆) imponiendo un potencial de 0.48 V vs Fc⁺/Fc; y segundo, se tomó una alícuota para la obtención del espectro de resonancia.

La electrólisis se llevó a cabo durante 16.6 horas imponiendo 0.48 V vs Fc⁺/Fc y registrando la corriente durante el experimento. La cantidad de carga utilizada en el experimento corresponde a pasar 4.16 equivalentes de electrones, es decir, que con la carga suministrada se podrían electrólizar 4.16 equivalentes del **N3** en disolución [se obtiene la cantidad de carga utilizada integrando la curva de intensidad de corriente contra tiempo]. Debido a que el DMSO es poco volátil fue posible electrólizar por tanto tiempo, mantener la disolución electrólizada y medir el espectro de resonancia; sin embargo, la duración del experimento y la cercanía con la barrera electroquímica ocasionan que la electrólisis genere más de un producto en disolución.

El espectro de resonancia obtenido después de la electrólisis (RxA) presenta más de 25 señales, de las cuáles se lograron identificar 12 que corresponden, por multiplicidad y por integración, a un compuesto monosustituido. Las señales correspondientes a la nueva especie en disolución aparecen sombreadas en la figura 6.2.7, donde se compara el espectro obtenido para RxA con el del pigmento **N3**. Se puede observar en esta figura que la especie inicial fue electrólizada por completo, ya que las 6 señales originales están ausentes en el espectro final RxA.

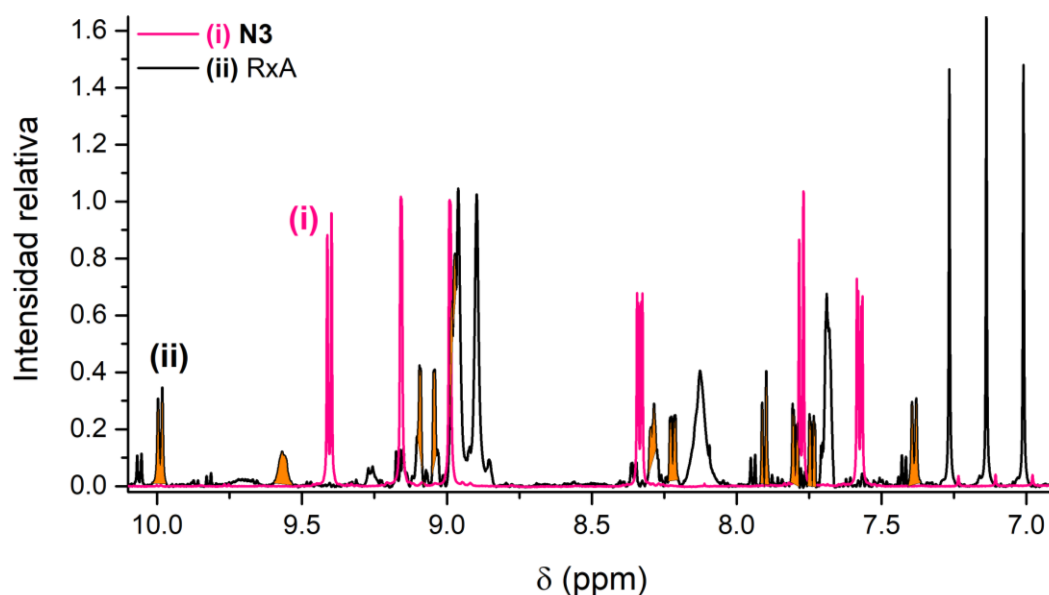


Figura 6.2.7. Comparación de los espectros de ^1H -RMN. (i) inicial (**N3**) y (ii) final (**RxA**). El espectro corresponde a un acercamiento a la zona de los hidrógenos aromáticos (de 6.9 a 10.2 ppm).

Las señales observadas en el espectro de resonancia corresponden a especies nuevas derivadas de la oxidación del **N3**, dentro de las cuales se logró identificar una especie, compuesta de 12 señales. El conjunto de estas señales, que correlacionan entre sí, corresponde a una especie monosustituida que presenta una asimetría en el entorno de las bipyridinas, ocasionando que todos los hidrógenos presentes en el complejo sean diferentes. En la figura 6.2.8 se muestra un esquema del complejo donde se muestra la asignación de los 12 hidrógenos distinguibles en el espectro de resonancia. La tabla 6.2.2 muestra los parámetros encontrados para las señales asignadas e incluye el desplazamiento químico, multiplicidad e integración de cada una.

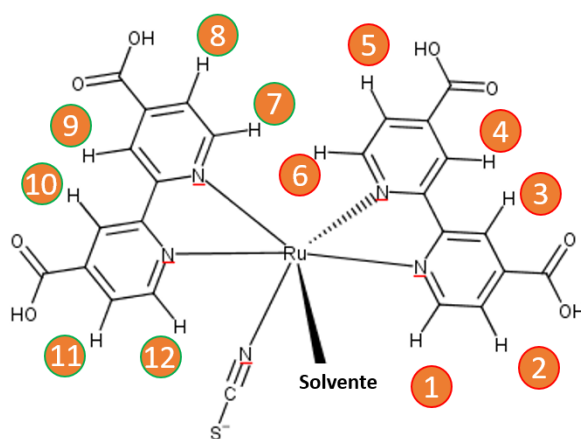


Figura 6.2.8. Esquema de la estructura del producto de la reacción A. Los números corresponden a la propuesta de asignación de los hidrógenos.

Señal	δ	M	I
1- α	9.99	doblete	1.00
2-B	8.22	-	1.47
3- γ	9.04	doblete	1.57
4- γ	8.97	doblete	0.91
5-B	7.80	doble de dobles	2.59
6- α	7.91	doblete	1.89
7- α	7.39	doblete	1.89
8-B	7.74	doble de dobles	2.61
9- γ	8.99	doblete	1.01
10- γ	9.09	doblete	1.12
11-B	8.30	doble de dobles	0.98
12- α	9.56	doblete	1.31

Tabla 6.2.2. Parámetros de las 12 señales del espectro ^1H -RMN de **RxA**. “ δ ”, corresponde al desplazamiento químico en ppm; “M”, a la multiplicidad; e “I” a la integración de la señal.

El espectro de resonancia del producto de la electrólisis se muestra en la figura 6.2.9 con las señales asignadas con la multiplicidad, la integración y el desplazamiento químico que presentan las señales, aunado con los resultados obtenidos del experimento COSY (figura 6.2.10).

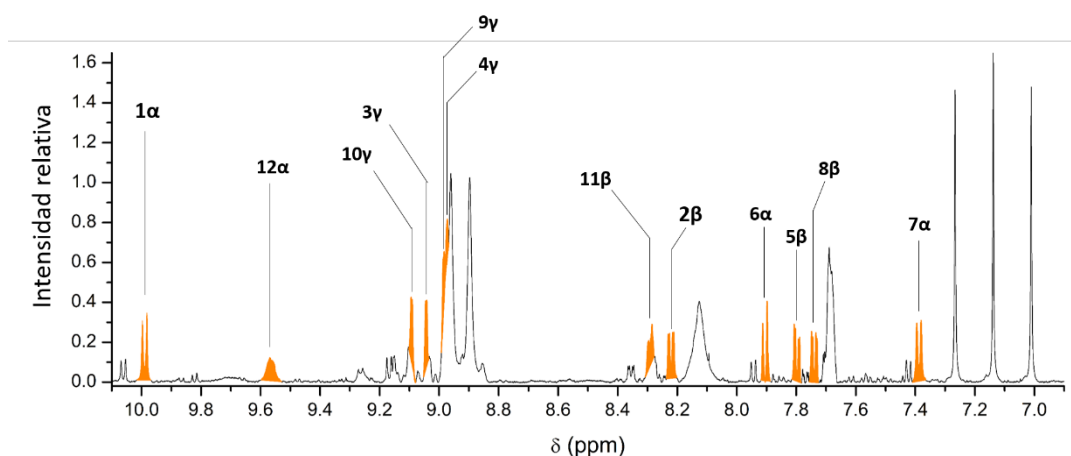


Figura 6.2.9. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón correspondiente a la disolución producto mayoritario de la electrólisis en DMSO (RxA). Las líneas corresponden a las asignaciones de las señales con los hidrógenos de la Figura 6.2.7. El espectro corresponde a un acercamiento a la zona de los hidrógenos aromáticos (de 6.9 a 10.2 ppm).

El experimento de COSY de la RxA, correspondiente al producto de la electrólisis se muestra a continuación en la figura 6.2.10. En el gráfico se detalla la correlación de los 4 grupos de señales en las esquinas de los rectángulos dibujados sobre el espectro.

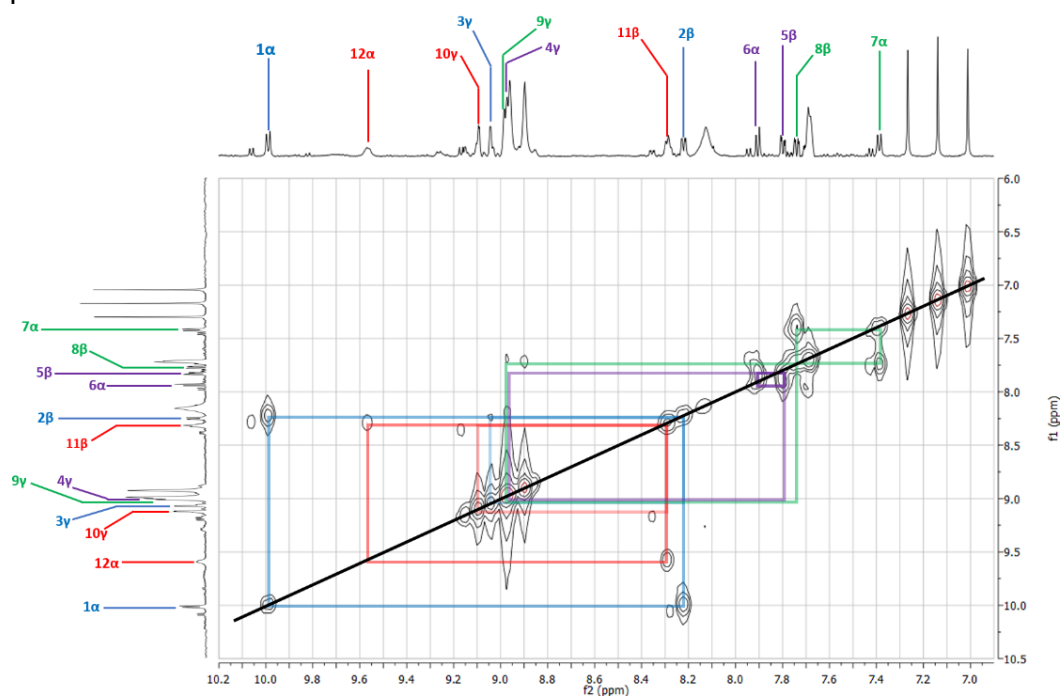


Figura 6.2.10. Espectro de resonancia de protón COSY de la reacción A en DMSO-d₆ como disolvente. Los números sobre cada señal corresponden a la asignación de los 12 hidrógenos distinguibles en la molécula. El espectro corresponde a un acercamiento a la zona de los hidrógenos aromáticos (de 6.9 a 10.2 ppm).

El producto principal de la electrólisis presenta 4 grupos de señales compuestos de tres hidrógenos que correlacionan entre sí y que corresponden a los hidrógenos ya asignados como “ α ”, “ β ” y “ γ ” de los anillos en las bipyridinas del complejo. Cada grupo se muestra independiente de los demás, por lo que se pueden identificar dos de ellos con una desprotección importante ([12- α , 11- β , 10- γ] y [1- α , 2- β , 3 γ]) que se encuentran cercanos al tiocianato y a la molécula sustituyente (DMSO, OSMD o H₂O), respectivamente; y 2 grupos que se encuentran cercanos a los anillos de bipyridina ([6- α , 5- β , 4- γ] y [7- α , 8- β , 9 γ]) mostrándose protegidos por los grupos aromáticos.

Resultado del estudio por resonancia fue posible corroborar la transformación cuantitativa del pigmento **N3** e identificar un complejo monosustituido de Ru(II) como producto mayoritario de la electrólisis. Los resultados de ¹H-RMN pueden ser utilizados como una técnica confirmatoria de la propuesta elaborada a partir de la estrategia teórico-experimental. De esta manera, el mecanismo propuesto en DMSO es corroborado por resonancia (esquema 6.1.1).

Durante la oxidación del pigmento, se obtiene mayoritariamente una especie monosustituida, lo que permite sustentar el mecanismo de reacción secuencial donde una molécula de DMSO sustituye al ligante tiocianato que sale del complejo en su forma oxidada. El funcionamiento de la estrategia, desarrollada para el proceso de oxidación del pigmento **N3**, ha logrado definir al complejo **A'-DMSO** como la especie predominante producto de la oxidación al imponer 0.48 V vs Fc⁺/Fc, utilizando DMSO como disolvente.

Para extender y determinar los alcances de la estrategia, se estudia la segunda oxidación del pigmento **N3** en DMSO como disolvente, así como los procesos de oxidación al utilizar un disolvente menos coordinante.

6.3. Evaluación de la estrategia desarrollada en reacciones de oxidación a potenciales mayores

La estrategia utilizada para identificar especies mediante el estudio teórico-experimental de los espectros electrónicos obtenidos en disolución ha sido exitosa mientras se oxida el **N3** a 0.48 V vs Fc⁺/Fc en DMSO (primer proceso de oxidación) y se ha validado la propuesta por ¹H-RMN. En este subcapítulo se demuestra como esta estrategia se puede utilizar para identificar los intermediarios que aparecen cuando se impone un potencial más positivo, suficiente para observar lo que sucede al imponer 0.68 V vs Fc⁺/Fc, correspondiente al segundo proceso de oxidación. El estudio en DMSO tiene como ventaja que se puede electrolizar la disolución por mucho tiempo y caracterizar las disoluciones por ¹H-RMN, así como la desventaja de presentar una ventana electroactiva en sentido anódico reducida, que incrementa las reacciones al electrodo producto de la oxidación del disolvente.

En la figura 6.3.1 se muestra el voltamperograma del pigmento **N3** en DMSO donde se observa que tanto la primera, como la segunda señal de oxidación son irreversibles. Se ha demostrado, durante la primera oxidación, que el producto principal al final de la electrólisis corresponde a una especie monosustituida de Ru(II) producto de reacciones acopladas que ocurren después de la oxidación, lo que explica la irreversibilidad de la primera señal. Se espera que las reacciones acopladas que se observan en la primera señal sean similares a las que ocurren en la segunda, por lo que se propone la imposición de un potencial de 0.68 V vs Fc^+/Fc para estudiar los procesos que ocurren durante el segundo proceso de oxidación y evaluar la estrategia ya planteada en estas condiciones.

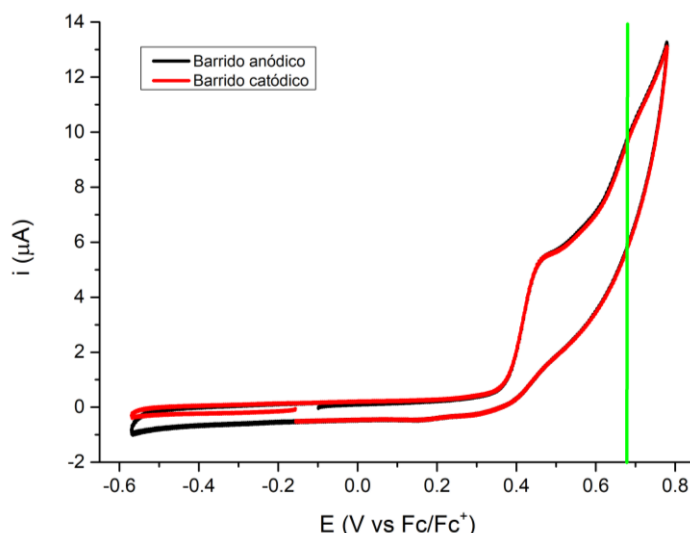


Figura 6.3.1. Voltamperogramas cíclicos en sentido anódico y catódico ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) de una disolución 0.95 mol L^{-1} de **N3** en medio ácido (0.182 mol L^{-1} de H_2SO_4) y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte. Se utilizó un electrodo de trabajo de disco de platino (3 mm de diámetro). La línea vertical corresponde al potencial impuesto durante la segunda electrólisis ($0.68 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$).

El seguimiento de los espectros de UV-Visible del pigmento al imponer un segundo potencial a $0.68 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ se muestra en la figura 6.3.2.

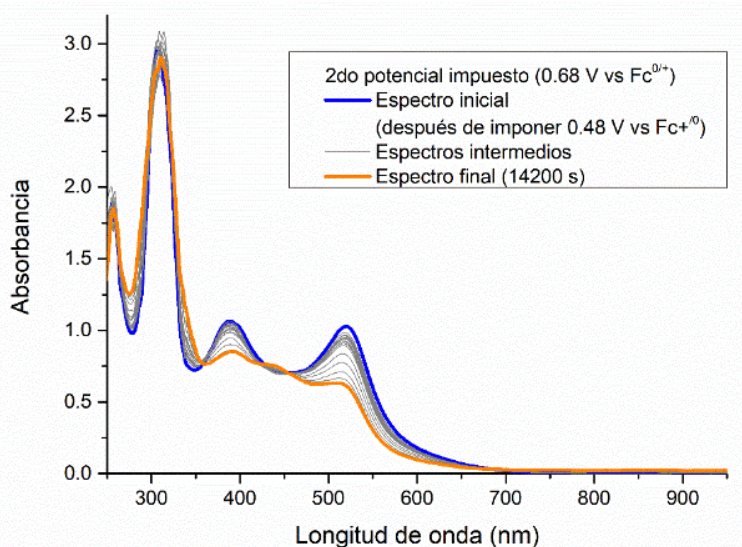


Figura 6.3.2. Colección de espectros electrónicos obtenidos durante el experimento de electroquímica imponiendo un potencial de $0.68 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. Condiciones: Disolución 0.95 mol L^{-1} de **N3** en medio ácido (0.182 mol L^{-1} de H_2SO_4) utilizando DMSO como disolvente y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte. Se utilizó una malla de platino como electrodo de trabajo. La electrólisis se llevó a cabo por 3.94 horas.

El espectro electrónico inicial (correspondiente al obtenido después de la primera electrólisis) presenta 2 máximos de absorción a 520 nm y 398 nm, durante la imposición del segundo potencial (0.68 V vs Fc^+/Fc) se observa una disminución en estos máximos de absorción y simultáneamente aparecen dos nuevas bandas en 438 nm y 338 nm. Estos resultados sugieren la aparición de nuevas especies de Ru(II), ya que las nuevas bandas se encuentran a menores longitudes de onda y según el mecanismo propuesto en DMSO (esquema 6.1.1), debe de tratarse de especies disustituidas, donde el último tiocianato coordinado sale de la esfera en su forma oxidada con la entrada de otra molécula de disolvente.

La oxidación de las especies iniciales tiene un comportamiento distinto al obtenido en la primera electrólisis, ya que no hay una desaparición completa de las señales iniciales (520 nm y 398 nm). Durante el segundo proceso se le hicieron pasar 9.35 equivalentes de electrones, es decir, una cantidad de carga suficiente como para electrolizar 9.34 veces el compuesto de interés. Esta cantidad no fue suficiente para llevar a cabo la electrólisis por completo y aún hay especies monosustituidas en la disolución después de la segunda electrólisis.

El dominio de electroactividad del DMSO es pequeño, la barrera anódica aparece a potenciales menos positivos que la barrera observada en acetonitrilo, ocasionando que la electrólisis a 0.68 V vs Fc^+/Fc vaya acompañada de la oxidación de la barrera (Figura 6.3.1). En los espectros electrónicos obtenidos durante el experimento de electroquímica se observa una transformación de alrededor de la mitad del compuesto inicial (**A'-DMSO**) en un tiempo de ~4 horas, esto ocasionado por la competencia entre la oxidación de la barrera y del pigmento a ese potencial. Independientemente de los obstáculos enfrentados, es posible observar la aparición de nuevas señales en el espectro electrónico que podrían ser indicativas de especies disustituidas en disolución, según el mecanismo propuesto (esquema 6.1.1).

La segunda electrólisis da como resultado una mezcla de distintas especies en disolución; materia prima sin reaccionar, productos de la oxidación de la barrera y una especie que es responsable de la aparición de las dos bandas nuevas en el espectro de absorción luminosa al final de la electrólisis (438 nm y 338 nm). Esta especie puede corresponder a diferentes complejos de Ru(II) disustituidos, según el mecanismo propuesto y puede ser identificada por resonancia magnética nuclear de protón (1H -RMN), ya que los productos de la electrólisis son diamagnéticos.

Las características del experimento y del disolvente permiten llevar a cabo el estudio por 1H -RMN de las especies generadas durante la segunda oxidación, logrando caracterizar a las especies con hidrógenos aromáticos cuando se electroliza la disolución del pigmento por 16 horas a 0.68 V vs $Fc^{+/0}$. El espectro de resonancia obtenido se compone de 40 señales en la región de los aromáticos (Figura 6.3.3), de las cuales fue posible identificar 18 que correlacionan entre sí para dar lugar a 2 grupos de señales correspondientes a dos especies predominantes en disolución al final de la electrólisis.

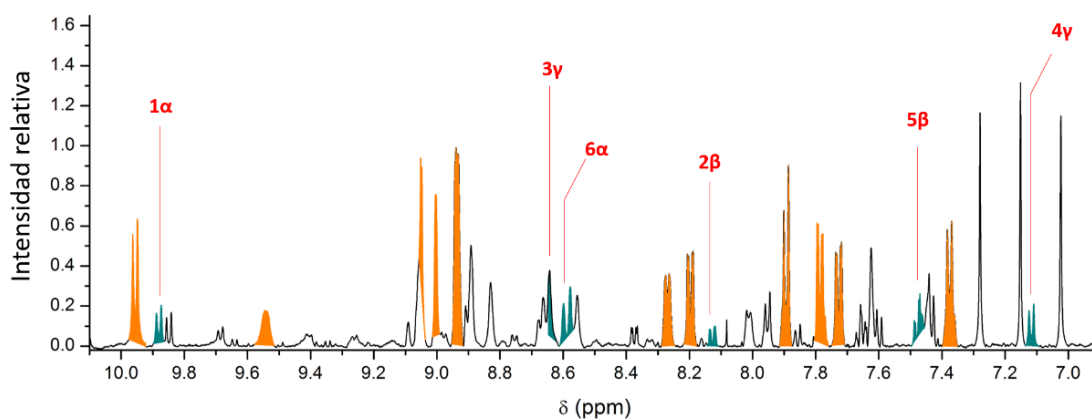


Figura 6.3.3. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón correspondiente a la disolución producto de la segunda electrólisis (RxB o reacción B). Las líneas corresponden a las asignaciones de las señales con los hidrógenos de la especie disustituida de la figura 6.3.4. El espectro corresponde a un acercamiento a la zona de los hidrógenos aromáticos (de 6.9 a 10.2 ppm).

Los dos grupos de señales corresponden a dos especies en disolución:

El primer grupo, compuesto por 12 señales en la figura 6.3.3, corresponde a una especie con dos bipyridinas y dos sustituyentes diferentes coordinados al átomo de Ru(II). Se propone que esta especie sea un complejo monosustituido (**A'-DMSO**) remanente de la primera electrólisis, ya que el experimento de espectroelectroquímica muestra que no se electrolyza completamente a la especie inicial.

El segundo grupo, comprende 6 señales (sombreados y asignados en el espectro de la Figura 6.3.3), las cuales tienen una multiplicidad y una integración que ajusta a una especie disustituida. Esta especie tiene como característica principal que las dos bipyridinas que se encuentran coordinadas al metal tienen el mismo entorno electrónico, es decir, que los dos ligantes que entran a la esfera de coordinación son iguales. La figura 6.3.4 muestra un esquema de la estructura propuesta que ajusta con las señales observadas en el espectro de resonancia. La tabla 6.3.1 detalla los valores de integración, multiplicidad y desplazamiento químico de las señales obtenidas para este segundo grupo.

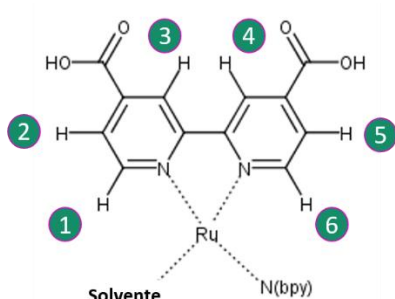


Figura 6.3.4. Esquema de la estructura del producto de la reacción B. Los números corresponden a la propuesta de asignación de los hidrógenos para una especie disustituida.

Señal	δ	M	I
1 α	9.88	doblete	1.00
2 β	8.13	doble de dobles	1.20
3 γ	8.64	doblete	1.17
4 γ	7.12	doblete	1.25
5 β	7.48	doble de dobles	1.53
6 α	8.59	doblete	1.93

Tabla 6.3.1 Parámetros de las 6 señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ de RxA. “ δ ”, corresponde al desplazamiento químico en ppm; “M”, a la multiplicidad; e “I” a la integración de la señal.

La asignación de los hidrógenos presentes en el espectro de resonancia se llevó a cabo analizando la multiplicidad, el desplazamiento químico y la integración de las señales, así como la correlación encontrada mediante el experimento COSY. En la figura 6.3.5 se muestra la correlación de los hidrógenos correspondientes al compuesto disustituido propuesto anteriormente. En la estructura hay dos bipyridinas simétricas que presentan 6 señales asociadas a 6 hidrógenos aromáticos; 1α , 2β y 3γ para los 3 hidrógenos que correlacionan entre sí, cercanos a la molécula "S" y 6α , 5β y 4γ asociados a los 3 hidrógenos que correlacionan entre sí y se encuentran cerca de la otra bipyridina.

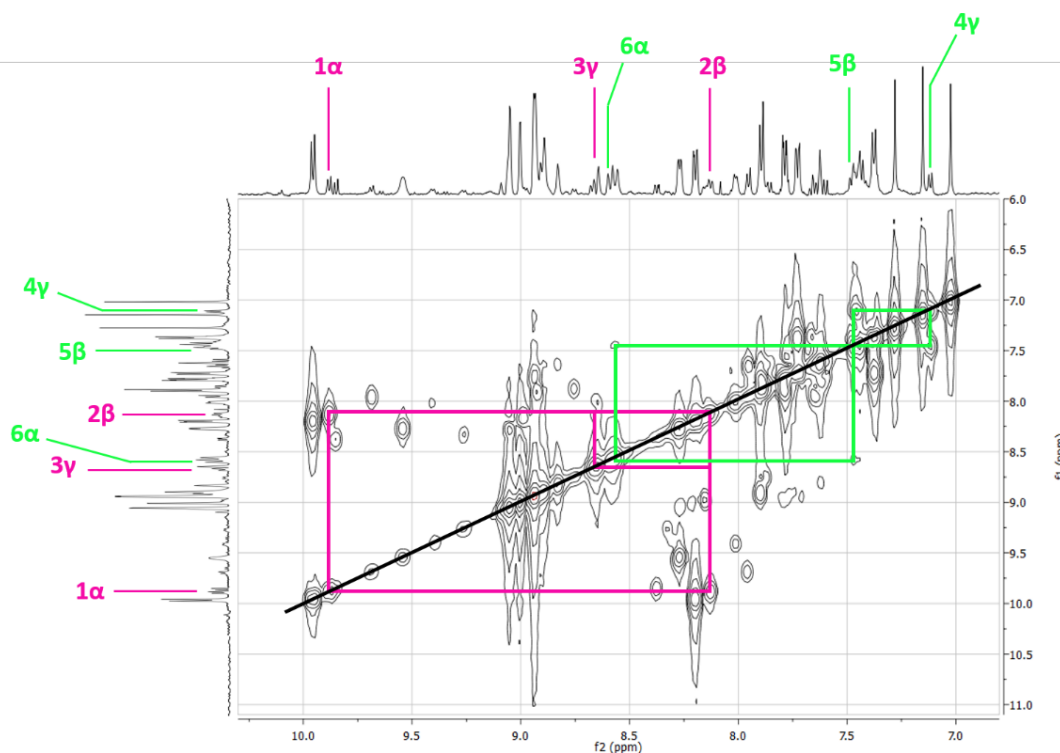
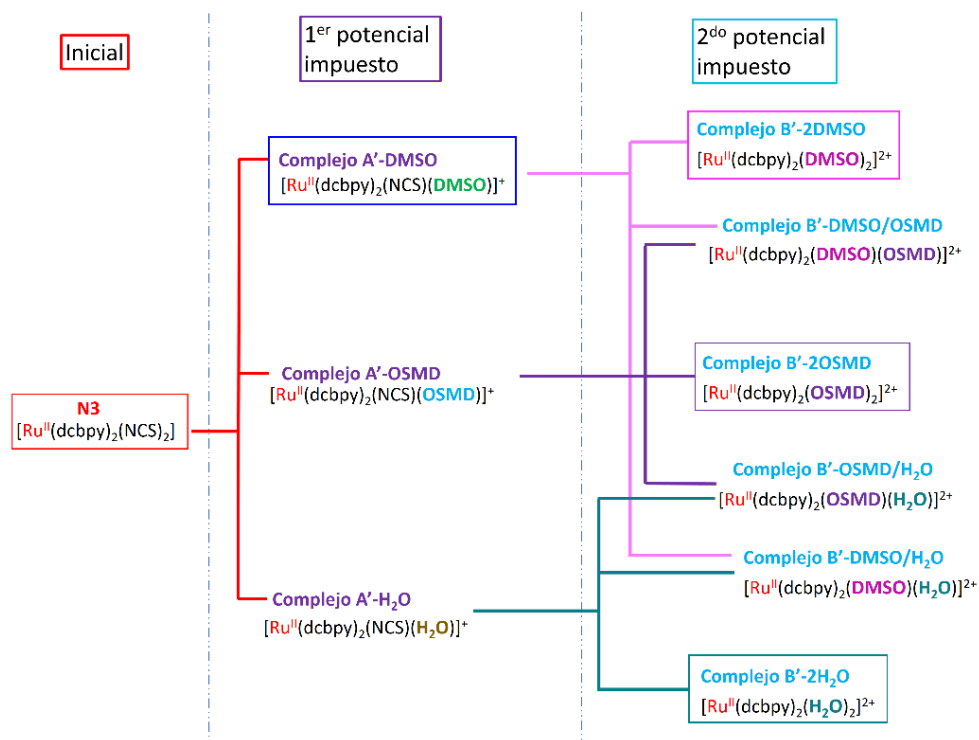


Figura 6.3.5. Espectro COSY de la reacción B (RxB) en DMSO- d_6 como disolvente. Los números sobre cada señal corresponden a la asignación de los 6 hidrógenos identificados para la especie disustituida. El espectro corresponde a un acercamiento a la zona de los hidrógenos aromáticos (de 6.5 a 10.6 ppm).

Las especies que componen la disolución obtenida al finalizar la electrólisis a 0.68 V vs Fc^+/Fc incluyen especies remanentes de la primera electrólisis y una serie de compuestos que aparecen producto de la de la segunda oxidación del pigmento y de la oxidación de la barrera. Resultado del análisis del espectro de resonancia se lograron identificar dos especies entre la mezcla reacción en la región de los hidrógenos aromáticos; una asociada al complejo monosustituido sin reaccionar y otra, una especie disustituida que aparece producto de la segunda oxidación. La especie disustituida, al presentar únicamente 6 señales, corresponde a un compuesto de coordinación con dos ligantes iguales que sustituyeron a los tiocianatos coordinados.

En el esquema 6.3.1 se desglosan los posibles intermediarios posibles involucrados en cada uno de los procesos de oxidación según el mecanismo propuesto.

Esquema 6.3.1. Esquema propuesto para la aparición de especies en las tres etapas propuestas del experimento en DMSO. Se considera el mecanismo secuencial propuesto en el esquema 6.1.1 y la ausencia de especies oxidadas en disolución, lo que da lugar a especies de Ru(II) que pueden ser estudiadas por ¹H-RMN. Se marcan en un recuadro a las especies relevantes en cada uno de los procesos estudiados.



La especie disustituida $[Ru(dcbpy)_2(S)_2]^{2+}$, que aparece como producto durante la segunda electrólisis debe corresponder a alguno de los tres compuestos detallados en el esquema 6.3.1, los cuales se enlistan a continuación:

- Complejo B'-2DMSO $[Ru(dcbpy)_2(DMSO)_2]^{2+}$
- Complejo B'-2OSMD $[Ru(dcbpy)_2(OSMD)_2]^{2+}$
- Complejo B'-2H₂O $[Ru(dcbpy)_2(H_2O)_2]^{2+}$

La simulación de los espectros electrónicos para los tres posibles productos es de utilidad para la identificación de la especie disustituida. La comparación del espectro obtenido al final de la electrólisis con los espectros electrónicos simulados (TDDFT) permitirá, al igual que en la primera electrólisis, discernir entre los diferentes productos y proponer una especie final que predomine durante la segunda electrólisis.

El espectro electrónico obtenido al final de la segunda electrólisis, imponiendo un potencial de 0.68 V vs Fc^+/Fc^0 , presenta un máximo característico en 438 nm. El máximo identificado, aunado a un hombro en 338 nm, son indicativos de la aparición de al menos una especie nueva en el espectro. Dado que esta nueva señal aparece a energías mayores, se descarta la posibilidad de que se trate de una especie de Ru (III), por lo que se propone una especie de Ru(II) disustituida (sustentada en los resultados obtenidos por resonancia).

La simulación de espectros para este tipo de sistemas de Ru(II) ha resultado útil para la predicción de las bandas en la región del visible, por lo que se utiliza como herramienta, en conjunto con los resultados obtenidos experimentalmente, para la caracterización de especies en disolución. En la segunda oxidación del pigmento en DMSO, la especie disustituida que emerge de la electrólisis corresponde a tres posibles productos (Complejo B'-2DMSO, B'-2OSMD y B'-2H₂O) según el mecanismo propuesto, por lo que la simulación del espectro electrónico (Figuras 6.3.6, 6.3.8 y 6.3.10) es utilizado para discernir entre estos productos y así proponer una especie final producto de la electrólisis a 0.68 V vs Fc⁺/Fc. La estructura determinada computacionalmente y el esquema de dicha estructura se detallan en las figuras 6.3.7, 6.3.9 y 6.3.11. La comparación de los máximos de absorción entre el espectro obtenido al final de la electrólisis y los obtenidos de los cálculos computacionales se resumen en la tabla 6.3.2 al final.

Complejo B'-2DMSO
 $[Ru(dcbpy)_2(DMSO)_2]^{2+}$

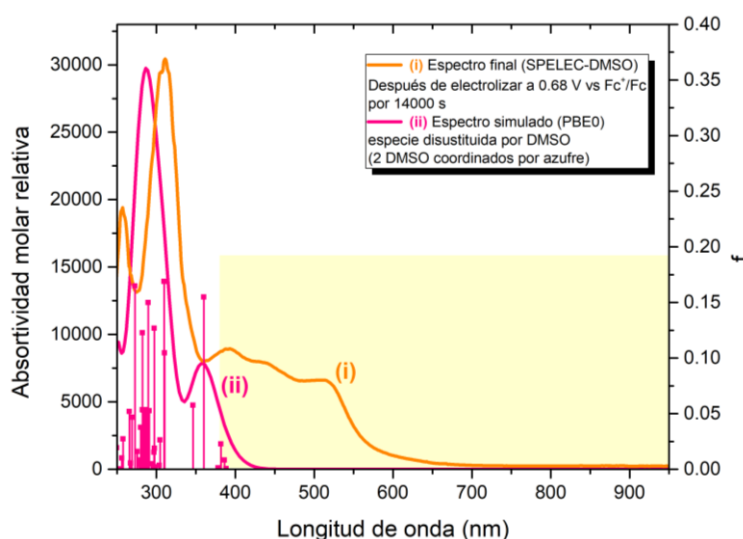


Figura 6.3.6. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado. (i) Espectro final de la electrólisis a 0.68 V vs Fc⁺/Fc. (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo B'-2DMSO, correspondiente a la especie disustituida por DMSO coordinada por azufre.

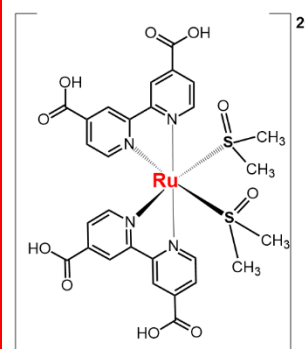
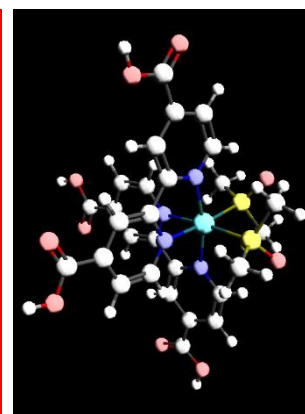


Figura 3.6.7. Esquema y estructura obtenida de la especie optimizada de B'-2DMSO.

Complejo B'-2OSMD
 $Ru(dcbpy)_2(OSMD)_2^{2+}$

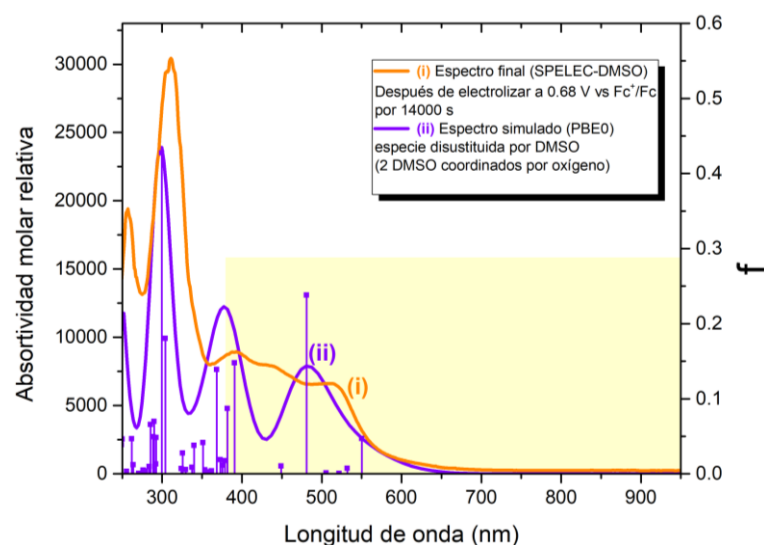


Figura 3.6.8. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado. (i) Espectro final de la electrólisis a 0.68 V vs Fc^+/Fc . (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo B'-2OSMD, correspondiente a la especie disustituida por DMSO coordinada por oxígeno.

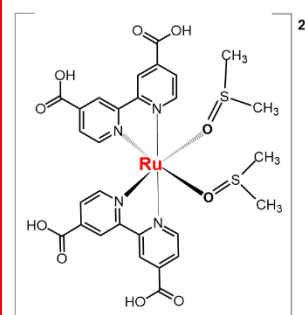
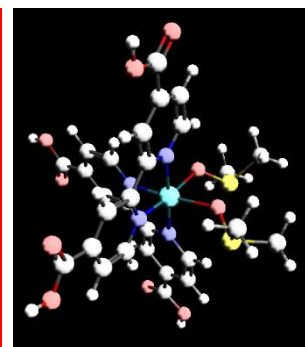


Figura 3.6.9. Esquema y estructura obtenida de la especie optimizada de B'-2OSMD.

Complejo B'-2H₂O
 $[Ru(dcbpy)_2(H_2O)_2]^{2+}$

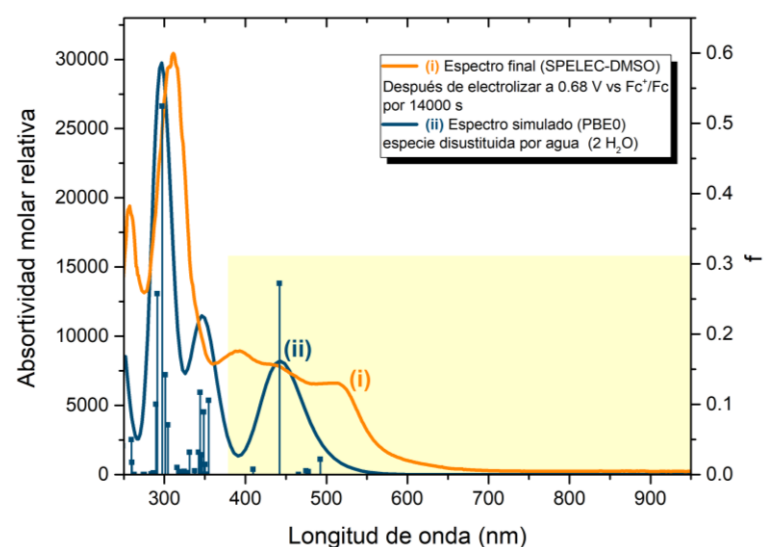


Figura 3.6.9. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado. (i) Espectro final de la electrólisis a 0.68 V vs Fc^+/Fc . (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo B'-2H₂O, correspondiente a la especie disustituida por agua.

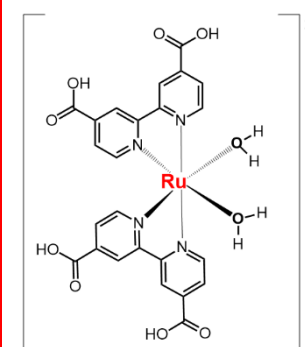
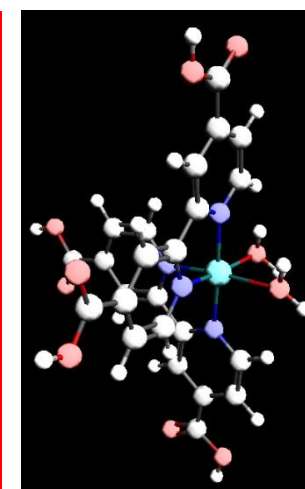


Figura 3.6.10. Esquema y estructura obtenida de la especie optimizada de B'-2H₂O.

	λ_{\max} (nm) región del visible			
	EXP	Calc. B'-2DMSO	Calc. B'-2OSMD	Calc. B'-2H ₂ O
1ª señal	438 nm	359 nm (-79)	481 nm (+43)	442 nm (+4)
2ª señal (hombro)	~338 nm	310 nm (-28)	378 nm (+40)	346 nm (+8)

Tabla 3.6.2. Comparación de los máximos de absorción obtenidos del espectro electrónico obtenido experimentalmente y los obtenidos mediante cálculos computacionales.

Según los resultados obtenidos por espectroscopía en la región del visible, la especie predominante al final de la electrólisis es un complejo de Ru(II) disustituido, donde el complejo B'-2H₂O presenta una mayor similitud con el espectro obtenido experimentalmente (presenta su máximo de absorbancia con el menor error comparado con el espectro final [-8 nm]). Esta propuesta, implica que hay suficiente agua en el disolvente para presentar una competencia entre 2 mecanismos, donde moléculas de DMSO o de agua entran a la esfera de coordinación, dando lugar a los intermediarios propuestos anteriormente. La capacidad coordinante del agua es tan grande como la del DMSO, por lo que la propuesta es coherente (ND(H₂O) = 33 y ND (DMSO) = 29.8). Aunado al efecto coordinante del agua, el DMSO presenta un mayor impedimento estérico al coordinarse por azufre al Ru(II), lo que podría explicar el predominio de las especies sustituidas con agua.

Por otro lado, las señales que no fueron identificadas en el espectro de resonancia pueden asociarse a especies sustituidas de Ru(II) que no predominan en el espectro final pero aparecen dentro de la mezcla de reacción. Después de la evidencia experimental, no se descarta la posibilidad de encontrar otras especies en disolución que se encuentran en menor proporción, estas corresponden a compuestos mono y disustitución de los ligantes tiocianato, que incluyen especies remanentes de la primera electrólisis (Esquema 6.3.1).

La reducción de la barrera electroquímica en DMSO impide la caracterización adecuada de la especie disustituida, por lo que se propone el estudio de la segunda oxidación del pigmento N3 en THF, ya que este disolvente presenta un dominio electroactivo mayor. El proceso de oxidación en THF presenta un reto importante para la estrategia desarrollada, ya que la capacidad coordinante del THF es menor a la del DMSO y la cinética de las reacciones de sustitución podrían ser diferentes (ND(THF) = 20).

6.4. Estudio teórico-experimental de la oxidación del pigmento N3 utilizando THF como disolvente

En este subcapítulo se presenta el estudio de los espectros electrónicos del pigmento **N3** mientras se lleva a cabo su oxidación utilizando tetrahidrofurano (THF) como disolvente. El pigmento **N3** es soluble en THF, facilitando la caracterización por espectroscopía electrónica de los derivados de su oxidación; además, el voltamperograma correspondiente presenta una barrera electroactiva anódica más positiva si se compara con el experimento en DMSO, por lo que es posible electrolizar al pigmento a potenciales más altos. El estudio de potenciales de inversión, detallado en la figura 6.4.1, muestra que las tres señales de oxidación observadas durante el estudio de voltamperometría cíclica son independientes entre sí y pueden ser estudiadas por separado. El experimento de electroquímica electrónica en THF se llevó a cabo electrolizando a tres potenciales de manera subsecuente, las líneas verticales dibujadas sobre los voltamperogramas corresponden a los potenciales impuestos sobre la disolución para el monitoreo del espectro electrónico con el tiempo.

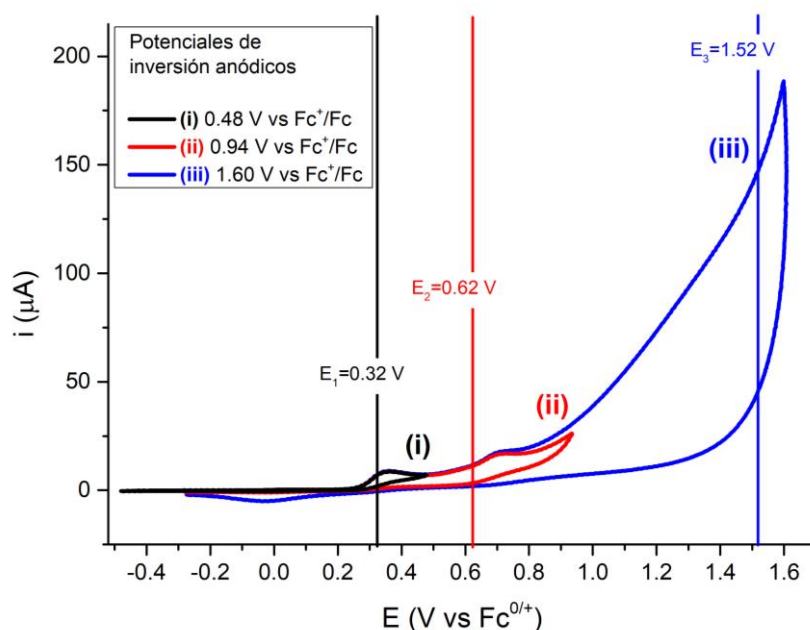
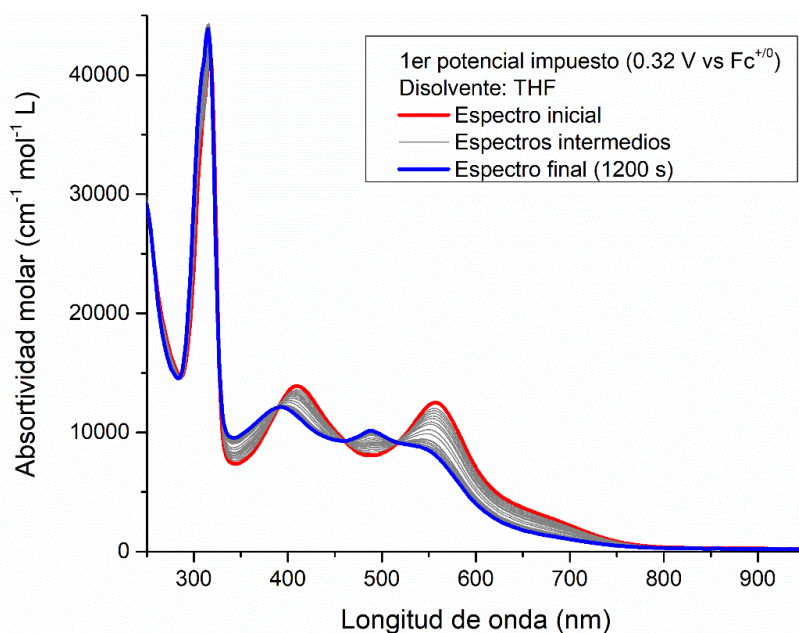


Figura 6.4.1. Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) de una disolución 1.01 mmol L^{-1} de **N3** y 0.1 mol L^{-1} de NBu_4PF_6 como electrolito soporte en THF. Se utilizó un electrodo de trabajo de disco de platino (3 mm de diámetro). Los voltamperogramas corresponden al estudio de potenciales de inversión anódica, (i) $0.48 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, (ii) $0.94 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ y $1.60 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. Las líneas verticales corresponden a los potenciales impuestos durante el estudio de electroquímica electrónica (0.32 , 0.62 y $1.52 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$).

El disolvente THF tiene una capacidad coordinante intermedia, entre el DMSO y el acetonitrilo ($\text{ND}_{\text{THF}} = 20$, $\text{ND}_{\text{DMSO}} = 29.6$ y $\text{ND}_{\text{MeCN}} = 14$), por lo que se puede esperar un comportamiento del sistema similar al obtenido con MeCN, por lo que no se debe descartar la posibilidad de encontrar especies disustituidas durante la primera oxidación, como sucede en acetonitrilo[8]. Por otro lado, el THF al tener una capacidad donadora mayor al MeCN también podría mantener inertes a las especies intermediarias el tiempo suficiente para caracterizarlas *in situ*.

Los voltamperogramas de la figura 6.4.1 muestran oxidaciones irreversibles, las cuales son asociadas a procesos con reacciones acopladas similares a las observadas en DMSO y MeCN. A diferencia de los experimentos realizados en DMSO, en THF, es posible alcanzar un potencial de 1.6 V vs Fc^+/Fc , suficiente para observar una tercera oxidación del pigmento (que compite con la barrera electroactiva). La pequeña señal de reducción observada en -0.05 V vs Fc^+/Fc (figura 6.4.1 (iii)) está relacionada con el proceso de oxidación a 1.6 V vs Fc^+/Fc y podría ser evidencia de la existencia de la tercera señal de oxidación, asociada a la aparición de especies de Ru(III), según el comportamiento del **N3** en DMSO.

El estudio en THF permite electrolizar la disolución hasta potenciales lo suficientemente positivos que permitan identificar los productos de la segunda oxidación e incluso lo que sucede al imponer un tercer potencial, asociado a la aparición de especies de Ru(III). Las figuras 6.4.2, 6.4.3 y 6.4.4, muestra los tres estudios de espectroelectroquímica electrónica que se llevaron a cabo de manera secuencial, imponiendo tres potenciales (0.32, 0.62 y 1.52 V vs Fc^+/Fc). La aparición de nuevas bandas a diferentes longitudes de onda es indicativa del predominio de nuevas especies en disolución.



**1er potencial:
0.32 V vs Fc^+/F_c**

Espectro inicial

$\nu_1 = 672 \text{ nm}$

$\nu_2 = 558 \text{ nm}$

$\nu_3 = 410 \text{ nm}$

Espectro final

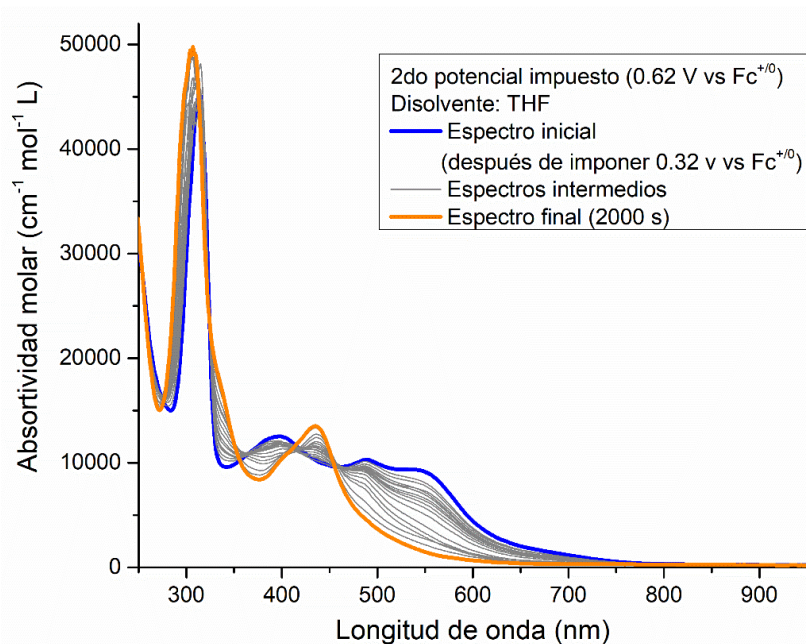
$\nu_4 = 545 \text{ nm}$

$\nu_5 = 488 \text{ nm}$

$\nu_6 = 397 \text{ nm}$

Figura 6.4.2. Colección de espectros electrónicos obtenidos durante el experimento de espectroelectroquímica imponiendo un potencial de 0.32 V vs Fc^+/Fc . Condiciones: Disolución 0.61 mmol L^{-1} de **N3** en THF como disolvente y NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte. Se utilizó una malla de platino como electrodo de trabajo. La electrólisis se llevó a cabo por 20 min (1200 s).

Tabla 6.4.1. Máximos de absorción del espectro inicial y final al electrolizar a 0.32 V vs Fc^+/Fc .



**2do potencial:
0.62 V vs Fc^{+/0}**

**Espectro
inicial**

$\nu_4 = 545 \text{ nm}$

$\nu_5 = 489 \text{ nm}$

$\nu_6 = 397 \text{ nm}$

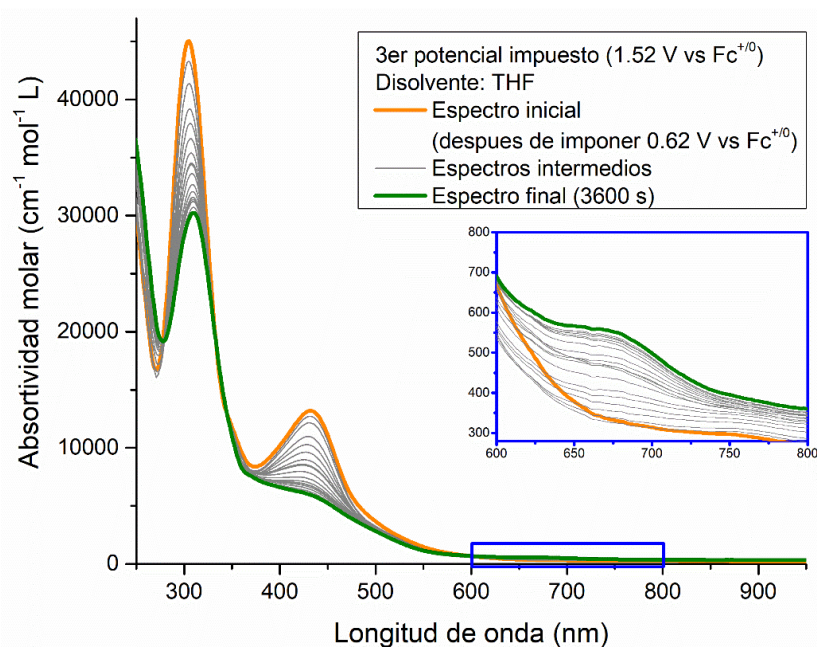
**Espectro
final**

$\nu_7 = 435 \text{ nm}$

$\nu_8 = 338 \text{ nm}$

Figura 6.4.3. Colección de espectros electrónicos obtenidos durante el experimento de espectroelectroquímica imponiendo un potencial de 0.62 V vs Fc^{+/0}. Condiciones: Disolución 0.61 mmol L⁻¹ de N3 en THF como disolvente y NBu₄PF₆ 0.1 mol L⁻¹ como electrolito soporte. Se utilizó una malla de platino como electrodo de trabajo. La electrólisis se llevó a cabo por 33 min (2000 s).

Tabla 6.4.2. Máximos de absorción del espectro inicial y final al electrolizar a 0.32 V vs Fc^{+/0}.



**3er potencial:
1.52 V vs Fc^{+/0}**

**Espectro
inicial**

$\nu_7 = 435 \text{ nm}$

$\nu_8 = 338 \text{ nm}$

**Espectro
final**

$\nu_9 = 675 \text{ nm}$

$\nu_{10} = 435 \text{ nm}$

Figura 6.4.4. Colección de espectros electrónicos obtenidos durante el experimento de espectroelectroquímica imponiendo un potencial de 1.52 V vs Fc^{+/0}. Condiciones: Disolución 0.61 mmol L⁻¹ de N3 en THF como disolvente y NBu₄PF₆ 0.1 mol L⁻¹ como electrolito soporte. Se utilizó una malla de platino como electrodo de trabajo. La electrólisis se llevó a cabo por 1 hora (3600 s). El inserto corresponde al acercamiento de la zona de 600 a 800 nm que permite observar la aparición de una nueva señal en 675 nm.

Tabla 6.4.3. Máximos de absorción del espectro inicial y final al electrolizar a 1.52 V vs Fc^{+/0}.

La evolución de los espectros en las figuras anteriores (6.4.2, 6.4.3 y 6.4.4) muestra la aparición de especies diferentes dependiendo del potencial impuesto:

1. Durante el primer potencial se observa el ligero desplazamiento de los dos máximos principales a energías mayores, la desaparición del hombro característico del pigmento en 672 nm y el crecimiento de un máximo de absorción a 489 nm.
2. Al imponer el segundo potencial las señales que aparecieron durante la primera electrólisis disminuyen gradualmente hasta desaparecer en el espectro final; mientras aparece una banda en 435 nm junto con una señal en 350 nm cerca de la banda en 338 nm. En las dos primeras electrólisis, los máximos se mueven hacia mayores energías, lo que es indicativo de la especies de Ru(II) que presentaron una o dos sustituciones de los ligantes tiocianato en la esfera de coordinación.
3. Finalmente, la tercera electrólisis muestra la disminución de la señal en 435 nm y el crecimiento de una señal en 675 nm que podría ser evidencia de la aparición de especies de Ru(III) ya que aparece a menor energía que su especie de Ru(II).

La estrategia teórico-experimental desarrollada para la oxidación del **N3** en DMSO es utilizada para el estudio en THF. Primero, detallando la forma en la que se construyen los espectros electrónicos de manera computacional (EECC) desde el estudio del pigmento **N3**, para después comparar los EECC con los obtenidos producto de cada una de las electrólisis realizadas experimentalmente. La propuesta de intermediarios, utilizando cálculos computacionales, permitirá identificar la aparición de especies sustituidas de Ru(II) al imponer los dos primeros potenciales y de especies oxidadas al imponer el tercer potencial.

Como primer paso en la estrategia, se construye el espectro electrónico simulado del **N3** en THF, utilizando las condiciones que funcionaron en MeCN y DMSO (Funcional: PBE0, Base: Def2TZVP y PCM como modelo implícito del disolvente).

La comparación del espectro simulado con el obtenido experimentalmente se muestra en la figura 6.4.5. Los espectros electrónicos presentan diferencias entre sí entre 20-40 nm, que corresponden a errores entre 0.08-0.27 eV que concuerdan con los registrados en la literatura (~0.25 eV) [42].

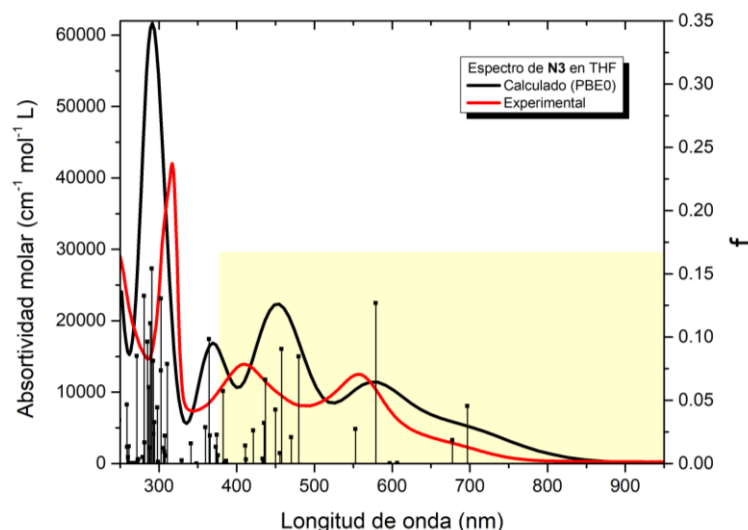


Figura 6.4.5. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado en THF. (i) Espectro electrónico del pigmento **N3**. (ii) Espectro construido computacionalmente para el **N3** en THF.

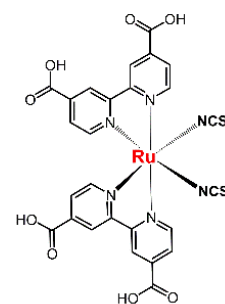


Figura 6.4.6. Esquema del **N3**

	Exp. (nm)	Calc. (nm)
v ₁	672	697 (+25)
v ₂	558	578 (+20)
v ₃	410	451 (+40)

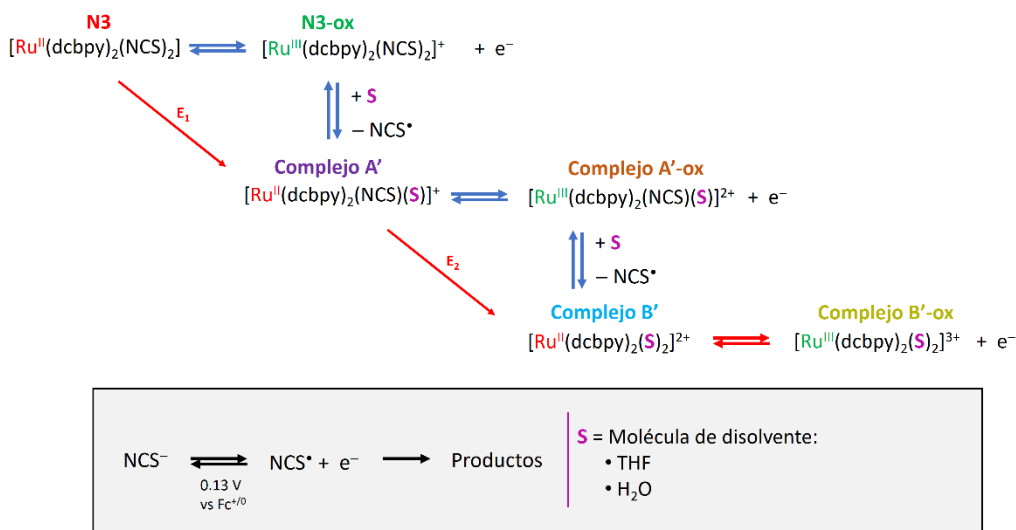
Tabla 6.4.4. Comparación de los máximos de absorción del **N3** (experimental vs calculado). La diferencia entre ambos se coloca entre paréntesis

El EECC del pigmento **N3** en THF presenta el mismo comportamiento que el obtenido en DMSO con un desplazamiento de los máximos de absorción a menor energía y se espera que éste describa adecuadamente los procesos de oxidación del **N3**. Por este motivo, se continuará utilizando la misma metodología teniendo en consideración la diferencia observada para el espectro inicial (error alrededor de +25 nm). El corrimiento del EECC a diferentes longitudes de onda ha sido observado anteriormente y se ha resuelto mediante la parametrización de los espectros, estudiando una gran cantidad de sistemas (teórica y computacionalmente) para encontrar la correlación que tienen entre sí [71].

Los errores obtenidos son mayores que los obtenidos en DMSO y MeCN, por lo que se propone que el incremento de los errores en THF son ocasionados por el modelo de polarización continua (PCM) que no describe adecuadamente las interacciones del disolvente THF con las moléculas de interés y se sugiere un cambio a otro modelo para la adecuada descripción de las excitaciones en este disolvente.

La estrategia teórico-experimental desarrollada ha logrado proponer un mecanismo mediante la identificación de los intermediarios que aparecen producto de la oxidación del pigmento **N3** en DMSO. La oxidación del pigmento en THF presenta reacciones acopladas similares a las observadas en DMSO, por lo que se puede proponer un mecanismo similar al encontrado en DMSO [se observa más de una señal de oxidación en el voltamperograma y la evolución de los espectros electrónicos sugiere la aparición de especies estables de Ru(II) durante las primeras dos oxidaciones]. El mecanismo propuesto para la oxidación de **N3** en THF se detalla en el esquema 6.4.1, donde la molécula que entra a la esfera de coordinación puede tratarse de THF o de agua (ya que ambas se encuentran en la disolución).

Esquema 6.4.1. Mecanismo propuesto para la oxidación del pigmento **N3**, utilizando como disolvente THF. El disolvente “S” puede corresponder a una molécula de THF o de agua (que también se encuentra en la disolución).



Durante la primera electrólisis, el mecanismo propuesto en el esquema 6.4.1 sugiere la sustitución de uno de los tiocianatos por una molécula de disolvente junto con la reacción de re-reducción de la especie oxidada con el tiocianato libre para dar lugar a la especie monosustituida de Ru(II). Debido a la existencia de agua en la disolución, se propone la entrada de una molécula de THF o de agua a la esfera de coordinación, dando lugar a dos posibles intermediarios, llamados Complejo A''-THF y Complejo A''-H₂O. A continuación, se muestra la comparación del espectro electrónico obtenido experimentalmente y de los EECC de las dos especies esperadas para la primera oxidación (electrólisis a 0.32 V vs Fc⁺/Fc). Los resultados se muestran en la figura 6.4.7 y 6.4.9 y en la tabla 6.4.5.

Complejo A''-THF
 $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})(\text{THF})]^+$

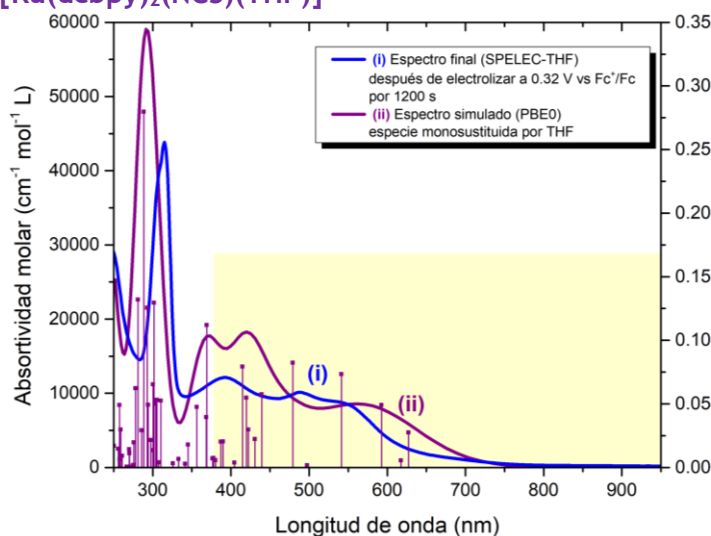


Figura 6.4.7. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado en THF. (i) Espectro electrónico obtenido después de electrolizar a 0.32 V vs Fc⁺/Fc por 20 min. (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo A''-THF, correspondiente a la especie monosustituida de Ru(II) por una molécula de THF.

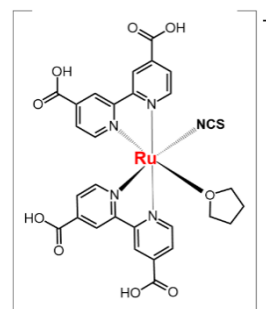


Figura 6.4.8. Esquema de la estructura de la especie A''-THF

Complejo A''-H₂O
 $[Ru(dcbpy)_2(NCS)(H_2O)]^+$

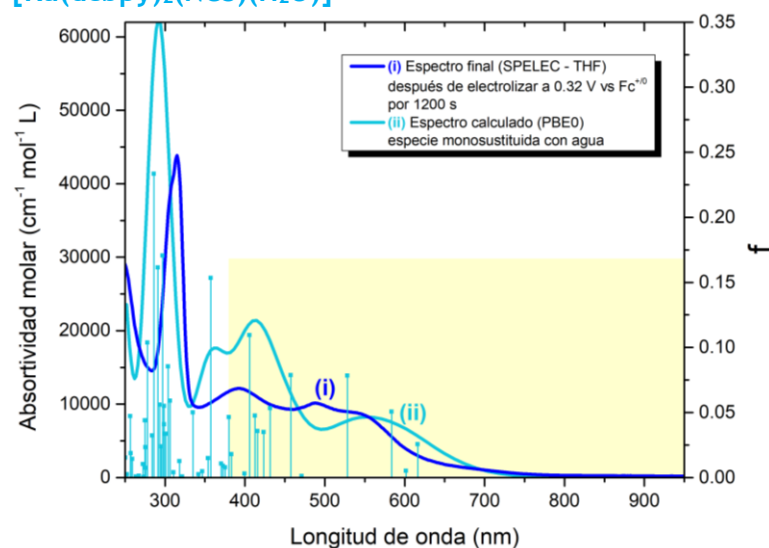


Figura 6.4.9. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado en THF. (i) Espectro electrónico obtenido después de electrolizar a 0.32 V vs Fc⁺/Fc por 20 min. (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo A''-H₂O, correspondiente a la especie monosustituida de Ru(II) por una molécula de agua.

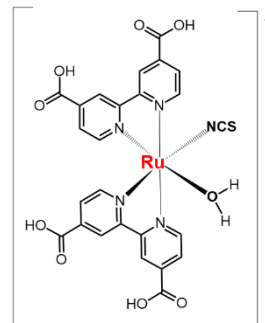


Figura 6.4.10. Esquema de la estructura de la especie A''-H₂O

	Final (0.32 V vs Fc ⁺ /Fc)	Complejo A''-THF	Complejo A''-H ₂ O
v ₄	545 nm	573 nm (+28)	558 nm (+13)
v ₅	489 nm	-	-
v ₆	397 nm	421 nm (+24)	411 nm (+14)

Tabla 6.4.5. Comparación de los máximos de absorción obtenidos del espectro electrónico al final de la primera electrólisis y los obtenidos mediante cálculos computacionales.

La electrólisis del pigmento N3 en THF a 0.32 V vs Fc⁺⁰ tiene como posible producto predominante una especie de Ru(II) monosustituida. Se espera que el espectro electrónico resultante tenga dos bandas desplazadas a mayor energía que el espectro inicial y desaparezca el hombro característico, tal como se observa para las excitaciones v₁ y v₃ según la tabla 6.4.5. La aparición de la banda asignada como v₂ observada en 489 nm sugiere la existencia de dos especies en disolución o una modificación importante en los espectros obtenidos producto de la entrada de moléculas en la esfera de coordinación. Esta absorción no se había observado durante la primera electrólisis en DMSO y por lo tanto se puede asociar a reacciones adicionales que dan lugar a una especie aún no identificada.

Los espectros simulados presentan un desplazamiento del máximo de absorción a energías mayores, comparado con el espectro simulado del N3 (de 578 a 558 para el complejo A''-H₂O y de 578 a 573 para el complejo A''-THF), desapareciendo el hombro (v₁ del N3) en los dos espectros simulados.

La comparación entre el espectro al final de la electrólisis y los propuestos con cálculos de TDDFT presenta una variación de ~20 nm, misma que se observó desde la construcción computacional del espectro del N3. Se puede concluir que se obtienen principalmente especies monosustituidas producto de la primera

electrólisis en THF; sin embargo, esta especie puede tratarse del Complejo A''-THF o del complejo A''-H₂O, ya que el error encontrado en los cálculos con THF es lo suficientemente grande como para que ambos resultados se asemejen al obtenido experimentalmente.

Por otro lado, los espectros obtenidos para las especies sustituidas con THF y agua carecen de excitaciones alrededor de 489 nm, correspondiente a la excitación v_2 del espectro final. Se propone que la especie no identificada corresponde a algún compuesto en disolución ajeno al mecanismo propuesto y que es capaz de oxidarse a potenciales mayores, ya que durante la segunda electrólisis desaparecen las señales en 545 nm, 489 nm y 397 nm, características del espectro final de la primera electrólisis. En THF los resultados se limitaron a la caracterización espectroelectroquímica, por lo que falta evidencia experimental que permita proponer especies adicionales capaces de explicar la absorción en 489 nm. La estrategia utilizada es sinérgica en este sentido, si falta una propuesta de estructura, es imposible obtener un espectro simulado que comparar con el resultado obtenido en espectroelectroquímica.

Durante la segunda electrólisis, la evolución de los espectros experimentales es clara; desaparecen las tres señales producto de la primera oxidación y aparece una banda única en el visible (435 nm). Según el mecanismo propuesto, se espera que dicha excitación sea ocasionada por una especie disustituida en disolución. Si se considera que únicamente hay THF y agua, la especie disustituida en disolución puede ser el Complejo B''-2THF (especie disustituida con dos moléculas de THF) o el Complejo B''-H₂O (especie disustituida con dos moléculas de agua). A continuación, se muestran las comparaciones obtenidas de los EECC con el espectro electrónico obtenido después de la segunda electrólisis (0.62 V vs Fc⁺/Fc)

Complejo B''-2THF
[Ru(dcbpy)₂(THF)₂]²⁺

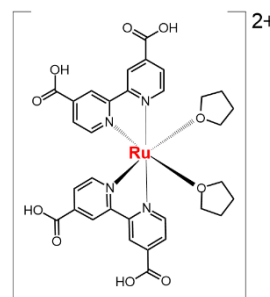
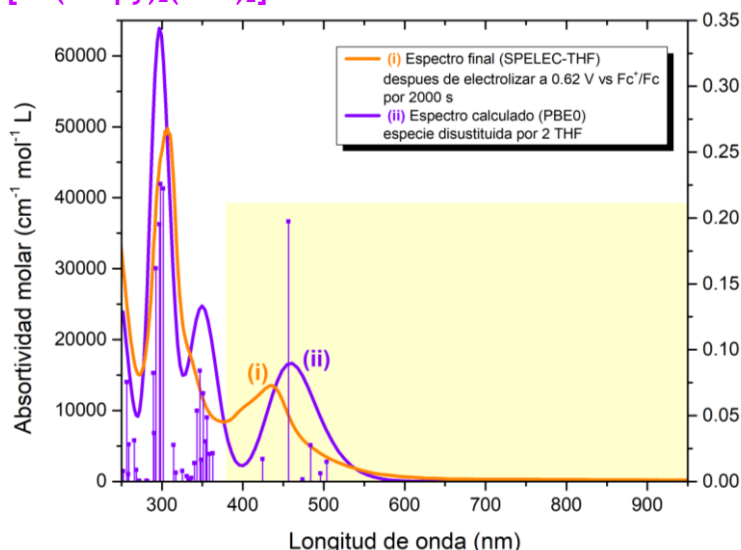


Figura 6.4.11. Esquema de la estructura de la especie B''-2THF

Figura 6.4.10. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado en THF. (i) Espectro electrónico obtenido después de electrólisis a 0.62 V vs Fc⁺/Fc por 33 min. (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo B''-2THF, correspondiente a la especie disustituida de Ru(II) con dos moléculas de THF.

Complejo B''-2H₂O
 $[Ru(dcbpy)_2(H_2O)_2]^{2+}$

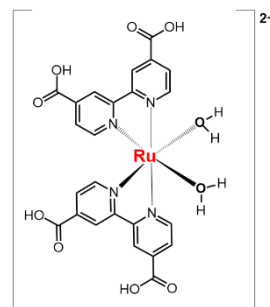
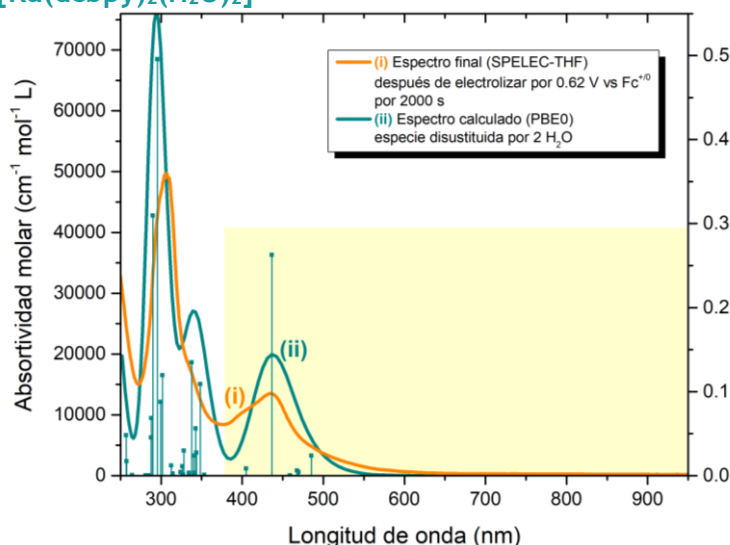


Figura 6.4.13. Esquema de la estructura de la especie B''-2H₂O

Figura 6.4.12. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado en THF. (i) Espectro electrónico obtenido después de electrolyzarse a 0.62 V vs Fc⁺/Fc por 33 min. (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo B''-2H₂O, correspondiente a la especie disustituida de Ru(II) con dos moléculas de agua.

	Final (0.62 V vs Fc ⁺ /Fc)	Complejo B''-2THF	Complejo B''-2H ₂ O
v ₇	435 nm	458 nm (+23)	437 nm (+2)
v ₈	338 nm	349 nm (+11)	340 nm (+2)

Tabla 6.4.6. Comparación de los máximos de absorción obtenidos del espectro electrónico al final de la segunda electrólisis y los obtenidos mediante cálculos computacionales.

Los espectros obtenidos son muy similares al experimental si se comparan los máximos obtenidos, adicionalmente se presentan desplazamientos del máximo de absorción a energías mayores (al igual que los espectros experimentales). Los espectros obtenidos para los complejos con THF y con agua son indistinguibles, considerando el error de ~20 nm que se presentó al calcular el espectro del N3. Por lo tanto, el espectro experimental corresponde a una especie disustituida de Ru(II), ya sea el complejo B''-2H₂O o el complejo B''-2THF.

La electrólisis en THF presenta ciertas ventajas, entre ellas poder llevar a cabo de manera exhaustiva la segunda electrólisis del pigmento y así, corroborar el mecanismo propuesto. Como parte de un experimento adicional, se explora la posibilidad de oxidar por tercera ocasión al pigmento, con la intención de observar la especie final de la electrólisis (Complejo B''-ox). La imposición de un potencial tan alto (1.5 V vs Fc⁺/Fc) ocasiona que el medio se oxide durante la electrólisis, ya que se encuentra muy cerca de la barrera electroactiva anódica (Figura 6.4.1), dando como resultado la aparición de los productos de la oxidación en pequeñas cantidades.

El seguimiento del espectro electrónico se mostró anteriormente en la figura 6.4.4. La evolución del espectro inicial presenta cambios interesantes; disminuye la señal característica del complejo disustituido (435 nm) y comienza a incrementar una señal pequeña en 675 nm, que posiblemente corresponda a una especie de Ru(III).

El mecanismo detallado anteriormente, tiene como especie final a un complejo oxidado, si se desea asociar la aparición de la señal en 675 nm a la especie oxidada del complejo B'', se deben de considerar los siguientes puntos para sustentar su existencia:

1. La disminución de la señal en 430 nm no es igual al aumento en la señal en 650 nm, lo que indica que la absorptividad molar de la nueva especie es pequeña, apenas perceptible.
2. No hay una desaparición total de la señal inicial con máximo en 430 nm, por lo que la aparición de nuevas señales en esa zona, no se pueden descartar.
3. El espectro electrónico de complejos de Ru(III) tiene absorciones tanto en energías menores (alrededor de 700 nm), como en regiones cercanas la absorción en 430 nm, por lo que la aparición de la señal en 675 nm puede ser evidencia de especies oxidadas.

La construcción computacional de los espectros para el complejo B''-ox será de utilidad para extender la estrategia a especies de Ru(III) y evaluar la capacidad de la metodología computacional para la descripción de especies de capa abierta o paramagnéticas. Se construye el espectro simulado de las especies oxidadas con THF y agua en la esfera de coordinación como parte de la estrategia para determinar que compuesto es el responsable del espectro al imponer el tercer potencial en THF. Las figuras 6.4.14 y 6.4.16 corresponden a la comparación de los espectros simulados del complejo B''-ox y los espectros obtenidos al imponer un potencial de 1.5 V vs Fc⁺/Fc.

Complejo B''ox-2THF [Ru(dcbpy)₂(THF)₂]³⁺

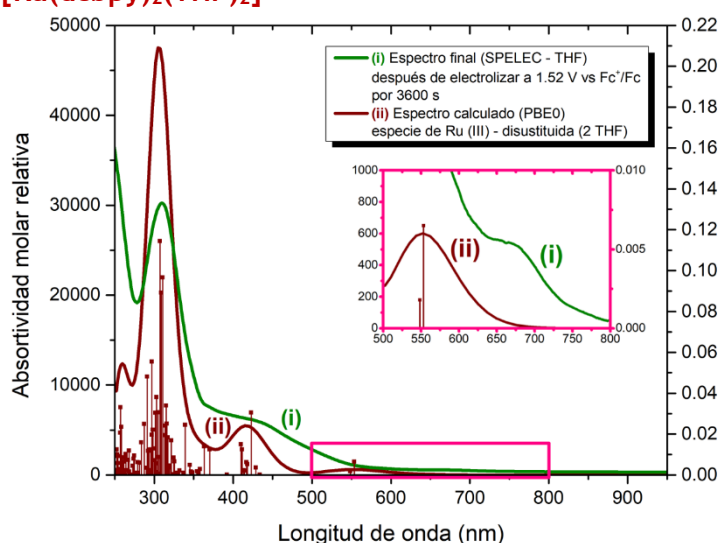


Figura 6.4.14. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado en THF. (i) Espectro electrónico obtenido después de electrolizar a 1.52 V vs Fc⁺/Fc por 1 hora. (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo B''-ox-2THF, correspondiente a la especie disustituida de Ru(III) con dos moléculas de THF.

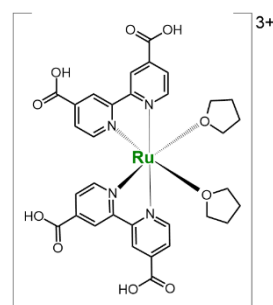


Figura 6.4.15. Esquema de la estructura de la especie B''-ox-2THF

Complejo B''ox-2H₂O
[Ru(dcbpy)₂(H₂O)₂]³⁺

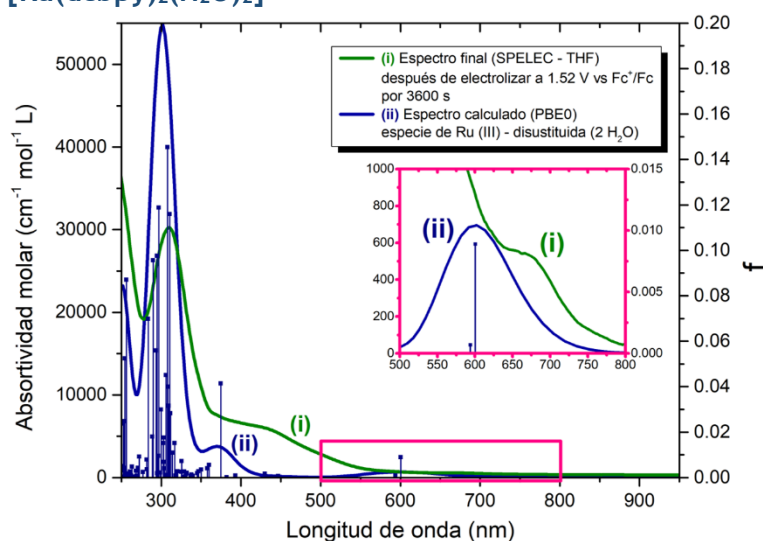


Figura 6.4.16. Comparación de los espectros electrónicos experimental y calculado en THF. (i) Espectro electrónico obtenido después de electrolizar a 1.52 V vs Fc⁺/Fc por 1 hora. (ii) Espectro construido computacionalmente para el complejo B''ox-2H₂O, correspondiente a la especie disustituida de Ru(III) con dos moléculas de agua.

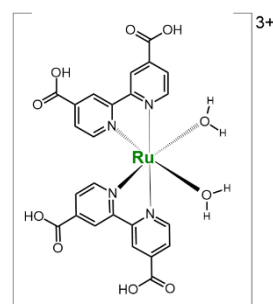


Figura 6.4.17. Esquema de la estructura de la especie B''ox-2H₂O

	Final (1.52 V vs Fc ⁺ /Fc)	Complejo B''ox-2THF	Complejo B''ox-2H ₂ O
v ₉	675 nm	554 nm (-121)	600 nm (-75)
v ₁₀	435 nm		
v ₁₁		418 nm	375 nm

Tabla 6.4.6. Comparación de los máximos de absorción obtenidos del espectro electrónico al final de la tercera electrólisis y los obtenidos mediante cálculos computacionales.

La comparación entre los espectros simulados y el obtenido de la tercera electrólisis se centra en el máximo de absorbancia que aparece en 675 nm. Los espectros simulados presentan una absorción en esa región a longitudes de onda más pequeñas, con diferencias de 121 nm y 75 nm (B''ox-2THF y B''ox-2H₂O, respectivamente). Si la especie que aparece en el espectro experimental se trata de cualquiera de las especies oxidadas, el espectro obtenido presenta un error considerable, mayor a los observados en la literatura para sistemas diamagnéticos. [36, 42] Independientemente de las diferencias observadas, la construcción computacional de un espectro de Ru(III) [capa abierta] representa una contribución al estudio de estos sistemas, ya que se conocen pocos ejemplos en la literatura y el error asociado a estos sistemas es poco conocido.[72, 73]

El espectro simulado de las especies oxidadas-disustituidas aparecen a mayores longitudes de onda que las especies de Ru(II) y se asemejan al espectro final en disolución, por lo que se propone la aparición de estas especies como principal producto al imponer el tercer potencial. En este punto, la estrategia utilizada se encuentra en sus límites de predicción y se necesita de experimentos adicionales para demostrar la aparición de estas. Se sugiere el seguimiento espectroscópico por EPR (resonancia paramagnética de electrón) como parte de las perspectivas a futuro, y de esta manera, identificar de manera contundente a la especie de Ru(III) propuesta.

Capítulo 7. Conclusiones

El sistema compuesto por el pigmento **N3**, TiO₂ y el par redox I⁻/I₃⁻, propuesto por Grätzel [5], ha sido de los mejores para llevar a cabo la conversión energética de energía solar a eléctrica y se ha usado como sistema modelo para evaluar el funcionamiento de las DSSC con componentes distintos [74]. El pigmento utilizado juega un papel central para su funcionamiento, ya que se encuentra involucrado en el proceso de absorción luminosa y de transferencia de carga dentro de la celda [19]; por lo que la caracterización electroquímica del pigmento **N3**, figura 5.1, [ácido cis-ditiocianato-rutenio(II)-bis(2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico)], ha sido utilizada para estudiar los procesos de transferencia de carga. Existe controversia en establecer las especies químicas que se forman durante la transferencia de carga del **N3**. En el presente trabajo se desarrolla una estrategia sinérgica, entre experimentos y cálculos computacionales, capaz de proponer estructuras químicas a través del seguimiento de espectros electrónicos *in situ* durante el proceso de transformación electroquímica del pigmento.

La estrategia desarrollada demostró ser adecuada para identificar las especies intermediarias que surgen de la oxidación del **N3**. Esta consiste en un estudio teórico-computacional del espectro electrónico que se obtiene a diferentes tiempos mientras se electroliza la sustancia variando el potencial impuesto. A continuación, se detallan los pasos seguidos para la identificación de las especies intermediarias que aparecen durante los procesos de transferencia de carga del **N3**. Estos pasos podrán utilizarse, de manera general, en la identificación de cualquier especie en disolución que presente cambios en el espectro de absorción luminosa en la región del visible al oxidarse electroquímicamente.

1. Se evaluó la forma en la que se puede construir un espectro electrónico de manera computacional, para ello, se obtuvieron 14 espectros electrónicos utilizando diferentes funcionales y se seleccionó el que mejor describe el espectro experimental del **N3**. Las condiciones óptimas se utilizan para la descripción de los espectros que aparecen producto de la oxidación; siendo "PBE0" el mejor funcional, utilizando como base "Def2TZVP" y un modelo de solvatación implícito "PCM".
2. Se determinó el potencial utilizado para electrolizar la disolución del **N3**, mediante un voltamperograma cíclico del compuesto. El voltamperograma mostró dos señales de oxidación irreversibles, por lo que se seleccionaron 2 potenciales para llevar a cabo la oxidación del pigmento (0.48 V y 0.68 V vs Fc⁺/Fc).
3. Se obtuvieron los espectros electrónicos *in situ* de las especies que aparecen producto de la electrólisis, mediante un experimento de espectroelectroquímica. Se electrolizó una disolución de **N3** a los dos potenciales mencionados, observando cambios significativos en el espectro de absorción en la región del visible antes y después de la electrólisis.

4. Se construyeron los espectros electrónicos de las posibles especies intermedias a partir de los datos recabados en la oxidación de interés y siguiendo el mecanismo propuesto. Los espectros fueron construidos a partir de las condiciones seleccionadas anteriormente.

5. Finalmente, se compararon los espectros construidos con los obtenidos experimentalmente. Se logró discernir entre diferentes estructuras químicas propuestas comparando cada una con el espectro experimental obtenido después de la electrólisis. La sensibilidad de la comparación para el **N3** depende de las condiciones obtenidas anteriormente y presentó diferencias en los máximos de absorción menores a 0.2 eV. Mediante el análisis de los espectros obtenidos, fue posible diferenciar el espectro electrónico inicial (**N3**) de los obtenidos para las especies de Ru(II) monosustituido y disustituido, que aparecen como resultado de cada una de las electrólisis en disolución.

La estrategia desarrollada resultó ser de utilidad para identificar como especie intermedia al complejo A'-DMSO como producto de la electrólisis a 0.48 V vs Fc⁺/Fc del pigmento **N3**, utilizando dimetilsulfóxido como disolvente (figura 6.1.7, correspondiente al complejo monosustituido de Ru(II) con DMSO coordinado por azufre).

El estudio teórico-experimental dio lugar a la propuesta de dos mecanismos nuevos para la oxidación electroquímica del **N3**, uno en DMSO y otro en THF como disolventes. Debido a que el disolvente entra a la esfera de coordinación en ambos casos, se observó un cambio en la cinética de sustitución en estos; en DMSO, fue posible identificar una sola especie producto de la primera electrólisis (figura 6.1.7), mientras que en THF, aparecen al menos dos especies en disolución. El THF presenta una capacidad coordinante menor al DMSO ($ND_{THF} = 20$, $ND_{DMSO} = 29.6$) lo que hace que este disolvente tenga una cinética de sustitución diferente, permitiendo en THF la entrada de diferentes moléculas a la esfera de coordinación del metal.

Durante el análisis de los espectros obtenidos por resonancia magnética nuclear de protón, se desarrolló una metodología de caracterización, donde se analiza el desplazamiento químico que sufren los hidrógenos de los anillos, ocasionado por los ligantes coordinados al rutenio que no están enlazados a esos anillos. La metodología utilizada es análoga a la que se ocupa en proteínas [75] y poco frecuente en compuestos de coordinación, por lo que representa una contribución para la caracterización de este tipo de sistemas.

El resultado obtenido en DMSO como disolvente muestra al complejo A'-DMSO como la especie resultante de la primera oxidación del **N3**. Como perspectiva del trabajo, se propone utilizar esta estructura identificada al final de la electrólisis para estudiar la capacidad que tiene el mediador para regenerar a la especie inicial y determinar de manera teórico-computacional el potencial redox asociado a la primera oxidación del pigmento, ya que por voltamperometría cíclica no es posible debido a la irreversibilidad que presentan las señales de oxidación.

Se propone, como perspectiva adicional, estudiar la relación energética que presenta el pigmento **N3** con los demás componentes del sistema modelo. El estudio teórico-experimental del proceso de absorción puede ser complementado con estudios de los niveles energéticos de las bandas de conducción y de valencia del TiO_2 , así como el estudio de los potenciales redox del pigmento y del par I^-/I_3^- . El estudio permitirá establecer los parámetros computacionales y experimentales necesarios para la descripción energética y termodinámica de una celda solar con pigmentos adsorbidos. Adicionalmente, la energía encontrada de manera computacional, para cada uno de los componentes, podrá ser utilizada en la búsqueda *in silico* de componentes que presenten una mejora en el funcionamiento de las DSSC, ya sea incrementando eficiencia informada o encontrando balance costo-beneficio adecuado para las necesidades energéticas actuales.

Por este motivo, se considera que la estrategia utilizada representa un primer paso para al diseño *in silico* de DSSC a través de la selección adecuada de compuestos con el objetivo de elaborar celdas “a la medida”.

Capítulo 8. Bibliografía

1. Laboratory, N.R.E., *Research Cell Efficiency Records*, 2019, NREL: Golden, Colorado. p. This plot is courtesy of the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
2. Chiba, Y., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%*. Japanese Journal of Applied Physics, 2006. **45**(No. 25): p. L638-L640.
3. Nattestad, A., et al., *Highly efficient photocathodes for dye-sensitized tandem solar cells*. Nat Mater, 2009. **9**: p. 31.
4. O'Regan, B. and M. Gratzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
5. Grätzel, M., *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2003. **4**(2): p. 145-153.
6. Wu, J., et al., *Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells*. Chemical Reviews, 2015. **115**(5): p. 2136-2173.
7. Bond, A.M., et al., *Voltammetric Determination of the Reversible Redox Potential for the Oxidation of the Highly Surface Active Polypyridyl Ruthenium Photovoltaic Sensitizer cis - Ru(II)(dcbpy)₂(NCS)₂*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(2): p. 648-656.
8. Cecchet, F., et al., *Solvent Effects on the Oxidative Electrochemical Behavior of cis-Bis(isothiocyanato)ruthenium(II)-bis-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic Acid*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(15): p. 3926-3932.
9. Mohr, T., et al., *DFT and TD-DFT study on geometries, electronic structures and electronic absorption of some metal free dye sensitizers for dye sensitized solar cells*. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **135**: p. 1066-1073.
10. Kooh, M.R.R., V.N. Yoong, and P. Ekanayake, *Density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TDDFT) studies of selected ancient colourants as sensitizers in dye-sensitized solar cells*. Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka, 2014. **42**(2): p. 169-175.
11. Baryshnikov, G.V., et al., *Structure and electronic absorption spectra of isotruxene dyes for dye-sensitized solar cells: Investigation by the DFT, TDDFT, and QTAIM methods*. Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya), 2013. **115**(4): p. 484-490.
12. Pizzoli, G., et al., *Acid-base properties of the N3 ruthenium(ii) solar cell sensitizer: a combined experimental and computational analysis*. Dalton Transactions, 2012. **41**(38): p. 11841-11848.
13. Park, S.W., J.Y. Kim, and Y.S. Kim, *Theoretical study of Ru(II) complexes by using the conjugated-donor antenna moiety for DSSCs*. Journal of the Korean Physical Society, 2012. **61**(10): p. 1615-1618.
14. Xu, L.-C., et al., *DFT/TDDFT studies on electronic absorption and emission spectra of [Ru(bpy)₂(L)]²⁺ (L = pip, o-mopip and p-mopip) in aqueous solution*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2008. **855**(1-3): p. 77-81.
15. Barolo, C., et al., *Synthesis, Characterization, and DFT-TDDFT Computational Study of a Ruthenium Complex Containing a Functionalized Tetradentate Ligand*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(12): p. 4642-4653.

16. Nazeeruddin, M.K., et al., *Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(48): p. 16835-16847.
17. de Ruiter, J.M., et al., *Electrochemical and Spectroscopic Study of Mononuclear Ruthenium Water Oxidation Catalysts: A Combined Experimental and Theoretical Investigation*. ACS Catalysis, 2016. **6**(11): p. 7340-7349.
18. Grätzel, M., *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(20): p. 6841-6851.
19. Hagfeldt, A., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells*. Chemical Reviews, 2010. **110**(11): p. 6595-6663.
20. Du, W., et al., *Rational modifications on ruthenium terpyridine sensitizers with large Jsc for dye-sensitized solar cells: combined DFT and relativistic TDDFT studies*. RSC Advances, 2015. **5**(121): p. 100169-100175.
21. Azar, Y.T. and M. Payami, *Theoretical description of efficiency enhancement in DSSCs sensitized by newly synthesized heteroleptic Ru complexes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(44): p. 29574-29585.
22. Li, G., et al., *Tris-heteroleptic ruthenium-dipyrrinate chromophores in a dye-sensitized solar cell*. Chemistry, 2015. **21**(5): p. 2173-81.
23. Sandroni, M., et al., *Heteroleptic copper(i)-polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(26): p. 9944-9947.
24. Mathew, S., et al., *Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers*. Nat Chem, 2014. **6**(3): p. 242-247.
25. Chen, X., et al., *Organic dyes with imidazole derivatives as auxiliary donors for dye-sensitized solar cells: Experimental and theoretical investigation*. Dyes and Pigments, 2014. **104**: p. 48-56.
26. Colombo, A., et al., *Efficient Copper Mediators Based on Bulky Asymmetric Phenanthrolines for DSSCs*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(16): p. 13945-13955.
27. Basheer, B., et al., *An overview on the spectrum of sensitizers: The heart of Dye Sensitized Solar Cells*. Solar Energy, 2014. **108**: p. 479-507.
28. Chang, D.M., D.Y. Kwon, and Y.S. Kim, *Novel Ruthenium Complex with Terpyridine Derivative for DSSCs*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2013. **585**(1): p. 91-99.
29. Qin, Y. and Q. Peng, *Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells*. International Journal of Photoenergy, 2012. **2012**: p. 21.
30. Bomben, P.G., K.D. Thériault, and C.P. Berlinguette, *Strategies for Optimizing the Performance of Cyclometalated Ruthenium Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2011. **2011**(11): p. 1806-1814.
31. Boschloo, G. and A. Hagfeldt, *Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells*. Accounts of Chemical Research, 2009. **42**(11): p. 1819-1826.
32. Li, G., et al., *Ru complexes of thienyl-functionalized dipyrins as NCS-free sensitizers for the dye-sensitized solar cell*. Chemical Communications, 2012. **48**(70): p. 8790-8792.
33. Kusama, H., T. Funaki, and K. Sayama, *A computational study on Ru complexes with bidentate carboxylate ligands: Insights into the photocurrents of dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **314**: p. 171-177.
34. Hagberg, D.P., et al., *Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells*. The Journal of Organic Chemistry, 2007. **72**(25): p. 9550-9556.

35. Koch, W. and M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2015: Wiley.
36. Brémond, É., et al., *Benchmarking Density Functionals on Structural Parameters of Small-/Medium-Sized Organic Molecules*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016. **12**(2): p. 459-465.
37. Jaimes, R., et al., *Theoretical evidence of the relationship established between the HO radicals and H₂O adsorptions and the electroactivity of typical catalysts used to oxidize organic compounds*. *Electrochimica Acta*, 2017. **229**: p. 345-351.
38. Rossmeis, J., A. Logadottir, and J.K. Nørskov, *Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces*. *Chemical Physics*, 2005. **319**(1-3): p. 178-184.
39. Wang, H., et al., *A DFT Study of Diels–Alder Reactions of o-Quinone Methides and Various Substituted Ethenes: Selectivity and Reaction Mechanism*. *The Journal of Organic Chemistry*, 2005. **70**(13): p. 4910-4917.
40. Pulido, A., et al., *Ketonic Decarboxylation Reaction Mechanism: A Combined Experimental and DFT Study*. *ChemSusChem*, 2013. **6**(1): p. 141-151.
41. Ullrich, C. and Z.-h. Yang, *A Brief Compendium of Time-Dependent Density Functional Theory*. *Brazilian Journal of Physics*, 2014. **44**(1): p. 154-188.
42. Jacquemin, D., et al., *Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009. **5**(9): p. 2420-2435.
43. Monari, A., et al., *Theoretical study of new ruthenium-based dyes for dye-sensitized solar cells*. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011. **115**(15): p. 3596-3603.
44. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09*, 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA.
45. Notes, G.T. *Creating UV/Visible plots from the results of excited states calculations*. 2017; Available from: <http://gaussian.com/uvvisplot/>.
46. Petroni, A., L.D. Slep, and R. Etchenique, *Ruthenium(II) 2,2'-Bipyridyl Tetrakis Acetonitrile Undergoes Selective Axial Photocleavage*. *Inorganic Chemistry*, 2008. **47**(3): p. 951-956.
47. De Angelis, F., et al., *Time dependent density functional theory study of the absorption spectrum of the [Ru(4,4'-COO-2,2'-bpy)₂(X)₂]⁴⁻ (X=NCS, Cl) dyes in water solution*. *Chemical Physics Letters*, 2005. **415**(1): p. 115-120.
48. Greijer Agrell, H., J. Lindgren, and A. Hagfeldt, *Degradation mechanisms in a dye-sensitized solar cell studied by UV–VIS and IR spectroscopy*. *Solar Energy*, 2003. **75**(2): p. 169-180.
49. Perdew, J.P. and K. Schmidt, *Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy*. *AIP Conference Proceedings*, 2001. **577**(1): p. 1-20.
50. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. *Physical Review A*, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.
51. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. *Physical Review B*, 1988. **37**(2): p. 785-789.
52. Becke, A.D., *Density - functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. *The Journal of Chemical Physics*, 1993. **98**(7): p. 5648-5652.
53. Yanai, T., D.P. Tew, and N.C. Handy, *A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. *Chemical Physics Letters*, 2004. **393**(1-3): p. 51-57.
54. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Physical Review Letters*, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.

55. Ernzerhof, M. and G.E. Scuseria, *Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional*. The Journal of Chemical Physics, 1999. **110**(11): p. 5029-5036.
56. Heyd, J. and G.E. Scuseria, *Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(16): p. 7274-7280.
57. Vosko, S.H., L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Canadian Journal of Physics, 1980. **58**(8): p. 1200-1211.
58. Tao, J., et al., *Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta--Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids*. Physical Review Letters, 2003. **91**(14): p. 146401.
59. Staroverov, V.N., et al., *Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes*. The Journal of Chemical Physics, 2003. **119**(23): p. 12129-12137.
60. Zhao, Y. and D.G. Truhlar, *A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **125**(19): p. 194101.
61. Zhao, Y. and D.G. Truhlar, *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals*. Theoretical Chemistry Accounts, 2008. **120**(1): p. 215-241.
62. Chai, J.-D. and M. Head-Gordon, *Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals*. The Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(8): p. 084106.
63. Swearingen, C., et al., *Use of Ferrocenyl Surfactants of Varying Chain Lengths To Study Electron Transfer Reactions in Native Montmorillonite Clay*. Vol. 38. 2004. 5598-603.
64. Pratim Das, P., et al., *Enhanced stability of Zn₂SnO₄ with N719, N3 and eosin Y dye molecules for DSSC application*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(3): p. 1429-1438.
65. Nazeeruddin, M.K., et al., *Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(14): p. 6382-6390.
66. Li, C.-Y., et al., *Design and development of cyclometalated ruthenium complexes containing thiophenyl-pyridine ligand for dye-sensitized solar cells*. Dyes and Pigments, 2014. **100**(0): p. 57-65.
67. Gutmann, V. and E. Wychera, *Coordination reactions in non aqueous solutions - The role of the donor strength*. Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 1966. **2**(9): p. 257-260.
68. Gutmann, V., *Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents*. Electrochimica Acta, 1976. **21**(9): p. 661-670.
69. Das, S. and P.V. Kamat, *Spectral Characterization of the One-Electron Oxidation Product of cis-Bis(isothiocyanato)bis(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridyl) Ruthenium(II) Complex Using Pulse Radiolysis*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(45): p. 8954-8957.
70. Research, M., *MestReNova*, 2014.
71. Hachmann, J., et al., *Lead candidates for high-performance organic photovoltaics from high-throughput quantum chemistry – the Harvard Clean Energy Project*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(2): p. 698-704.

72. Pramanik, A.K. and T.K. Mondal, *Ruthenium(III) complexes with tetradentate NSNO donor ligand: Synthesis, electronic structure, catalytic activity and DFT calculation*. *Inorganica Chimica Acta*, 2014. **411**: p. 106-112.
73. Saleh, N., et al., *Redox-triggered chiroptical switching activity of ruthenium(III)-bis-(β -diketonato) complexes bearing a bipyridine-helicene ligand*. *Chirality*, 2018. **30**(5): p. 592-601.
74. Wang, T.-H., et al., *A DFT study on structures, frontier molecular orbitals and UV-vis spectra of $RuX(PPh_3)(NHCPH_2)L$ ($X = Tp$ and Cp ; $L = Cl$ and N_3)*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. **121**: p. 650-656.
75. Saucedo, A.L., et al., *Solution structure of native and recombinant expressed toxin CsslI from the venom of the scorpion *Centruroides suffusus suffusus*, and their effects on Nav1.5 Sodium channels*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*, 2012. **1824**(3): p. 478-487.

ANEXOS

A1. Parte experimental y computacional

A1.1. Parte experimental.

Todos los solventes y reactivos utilizados fueron usados directamente del envase. El pigmento **N3**, conocido comercialmente como Ruthenium 535 (Solaronix), DMSO y THF (J.T. Baker, grado ACS).

La voltamperometría cíclica y la cronoamperometría se llevaron a cabo con un potenciostato CH Instruments CHI660 o con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT100. Los espectros electrónicos fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin-Elmer/Lambda 465 con un arreglo de diodos capaz de tomar un espectro cada 2 segundos. Los experimentos de resonancia magnética nuclear de protón fueron obtenidos con un equipo Varian MR 400 MZ (9.4 T) utilizando como disolvente DMSO-d₆ Sigma-Aldrich (98 %).

Las disoluciones previas a la electrólisis fueron preparadas disolviendo el pigmento **N3** junto con 0.1 mol L⁻¹ del electrolito soporte NBu₄PF₆. En DMSO se prepararon las disoluciones con una concentración de 0.955 mmol L⁻¹, a las cuales fue necesario agregar ácido (H₂SO₄ 0.182 mol L⁻¹) para evitar la desprotonación del complejo ocasionado por las moléculas de agua disueltas. En THF se preparó una disolución inicial de 0.674 mmol L⁻¹ del complejo **N3**.

Los estudios de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo con un sistema de tres electrodos: El electrodo de trabajo fue un disco de platino de 3 mm de diámetro; el electrodo de referencia fue un alambre de plata anodizado (Ag/AgCl) sumergido en una disolución de NBu₄Cl 0.1 mol L⁻¹ en DMSO y separada de la disolución por una membrana Vycor; el electrodo auxiliar fue un alambre de platino sumergido en electrolito soporte (0.1 mol L⁻¹ NBu₄PF₆) y separado de la disolución por una membrana Vycor. Todos los voltamperogramas fueron referidos a la referencia interna ferrocenio/ferroceno (Fc⁺/Fc).

Los estudios de espectroelectroquímica fueron llevados a cabo mediante el uso una celda de cuarzo especial (marca BAS), con un paso óptico de 0.1 cm. La celda permite tener un arreglo de 3 electrodos, utilizando como electrodo de trabajo una malla de platino que asegure la electrólisis total de la disolución en la parte inferior de la celda (Figura 4.1). Los electrodos de referencia y auxiliar fueron los mismos que se utilizaron en la voltamperometría cíclica.

A1.2. Parte computacional

Los cálculos obtenidos utilizando DFT y TDDFT fueron obtenidos utilizando el software Gaussian 09 (versión C) instalado en la supercomputadora Miztli de la UNAM, a cargo de la DGTIC bajo el proyecto LANCAD-022 (Carlos Amador).

Las condiciones utilizadas para los cálculos mantuvieron constante la base utilizada (Def2TZVP) y el modelo de disolvente implícito PCM con un modelo de radio atómico UFF.

La base fue seleccionada después de probar las bases cc-PVTZ con pseudopotenciales SDD y LAN2DZ para el pigmento disuelto en etanol (la forma en la que se encuentra reportado el máximo de absorción según la empresa Solaronix) y comparando los resultados con Def2TZVP. Producto de la comparación se obtuvieron resultados similares que conllevaron al uso de la base Def2TZVP para todos los cálculos, debido a que éstos presentaban un menor costo computacional.

Al definir el funcional, como se describe en el capítulo 3, los demás cálculos utilizados para la obtención de EECC se llevaron a cabo con PBE0 como el funcional, manteniendo las demás condiciones.

Los EECC se obtuvieron con 80 o 100 excitaciones. A partir del resultado obtenido del cálculo se estimaron las gaussianas y el espectro final de acuerdo a lo contenido en la ficha técnica de Gaussian (Gaussian Technote). Con ayuda del programa QMForge, fue posible construir el espectro electrónico simulado manteniendo un valor de FWHM = 3000 cm^{-1} .

A1.3. Propuesta para discernir entre compuestos obtenidos computacionalmente.

Encontrar la estructura de un compuesto en disolución a partir de la metodología desarrollada presenta un inconveniente al definir los alcances de los EECC, ya que en el caso de que se pueda tratar de dos o más especies posibles, éstas pueden ser más o menos similares entre sí, y por lo tanto presentar máximos de absorción tan cercanos que no se pueda distinguir entre ellos. Los parámetros que se enlistan a continuación contemplan estas situaciones y se propone, a partir de ellos, una forma de saber cuándo será posible discernir entre las estructuras probables.

Antes de intentar discernir entre las especies probables, se debe asignar adecuadamente la excitación (calculada) que se desea comparar con el máximo de absorción obtenido del espectro electrónico experimental, mediante un análisis de las excitaciones encontradas o con un mapeo con diferentes funcionales.

1. Se obtiene el error conociendo la diferencia entre los máximos de absorción obtenidos experimentalmente y en el EECC. Si la diferencia es mayor a 40 nm, se descarta la posibilidad de que el máximo corresponda con la(s) excitación(es) calculadas, ya que sobrepasa el error del cálculo. Si las especies se encuentran en este caso, será fácil discernir entre ellas, ya que la que cumpla la condición, será la especie más probable de encontrar en disolución. Ejemplo de este caso, es la comparación entre las especies de Ru(III) y de Ru(II) durante la primera oxidación del **N3** en DMSO.

2. Si se desea discernir entre dos o más especies con errores menores a 40 nm, éstos deben de separarse entre sí a dos veces el error encontrado en el espectro inicial. En otras palabras, se puede conocer el error del funcional al comparar una estructura conocida con el EECC de ésta. Además, se parte de la hipótesis de que compuestos similares pueden ser descritos con los mismos parámetros.

Un ejemplo de ello son los resultados obtenidos en THF, donde el error obtenido al calcular el **N3** fue de 25 nm, por lo que no se puede discernir entre las estructuras B-THF y B-H₂O sugeridas para la segunda oxidación, ya que el error que acarrea el funcional es mayor a la diferencia entre las especies que se desea discernir. Los parámetros elegidos para definir la capacidad de la metodología para discernir entre una estructura y otra, al comparar los EECC, dependen de la capacidad para describir al pigmento **N3**. Por esta razón, es muy importante encontrar el funcional que mejor describa el espectro inicial.

3. En el caso donde las especies por analizar presentan máximos de absorción con una diferencia entre sí, mayor a dos veces el error del funcional, se puede elegir la especie que más se acerque al valor del máximo de absorción encontrado experimentalmente. Y será este otro caso en donde se puede discernir entre dos posibles especies.

Para el caso estudiado, estos parámetros son útiles para lograr descartar algunas estructuras y quedarnos con las más probables; sin embargo, éstos no son un criterio único para discernir entre diferentes estructuras, ya que un máximo de absorción está compuesto de muchas excitaciones, que se tendrían que evaluar una a una con los resultados obtenidos de energía y modo obtenidos de los cálculos. Adicionalmente, los parámetros propuestos deben de ser utilizados con mucho cuidado, ya que los EECC pueden presentar errores del 50% en la estimación de coeficientes de absorptividad molar.

Los resultados obtenidos son especiales, ya que los espectros obtenidos son muy similares a los obtenidos experimentalmente (tanto en energía como en absorptividad molar), sin necesidad de parametrizar en ningún momento. Por lo tanto, deben de ser extendidos a otros sistemas similares y diferentes para evaluar su alcance.

A2. Teoría del funcional de la densidad “DFT”

La química computacional ha logrado explicar muchos fenómenos en la naturaleza utilizando como base la resolución de la ecuación de Schrödinger, desarrollándose así uno de los modelos más útiles en química hasta el momento.

El modelo consiste en concebir a un sistema químico como una función, conocida como función de onda (Ψ), la cuál puede ser transformada por diferentes operadores (operaciones o funciones matemáticas sobre las funciones) con el fin de conocer las propiedades de dicho sistema. El resultado de aplicar un operador a la función de onda da como resultado diferentes valores, entre ellos, algunos con sentido físico que son comparables con mediciones experimentales. Para conseguir dicho objetivo, tanto las operaciones como las funciones utilizadas deben cumplir ciertos requisitos.

Requisitos de la función de onda (Ψ)

La función de onda (Ψ), que busca tener un comportamiento similar al de un sistema químico, es dependiente de la ubicación de los electrones y debe seguir las siguientes condiciones:

1. **Debe de ser antisimétrica**, al tratarse de fermiones, intercambiar la posición de dos electrones ocasiona un cambio en el signo de la función (Ecuación A2.1), esta condición da lugar a la aparición de una variable conocida como espín electrónico, por lo tanto, las funciones propuestas pueden tener características espaciales idénticas pero diferente espín electrónico (“ α ” o “ β ”). Esta condición explica el principio de exclusión de Pauli, que propone que no más de dos electrones pueden ocupar el mismo estado.

Ecuación A2.1

$$\Psi_{(1,2)} = -\Psi_{(2,1)}$$

2. **Debe de ser continua y su cuadrado integrable**. El cuadrado de la función de onda se relaciona con la probabilidad de encontrar al electrón en determinado volumen. La integral en todo el espacio debe ser igual a 1 para que la probabilidad de encontrar al electrón en todo el espacio esté definida.

Ecuación A2.2

$$\begin{aligned} |\Psi(r)|^2 &= P \\ \Psi^*(r)\Psi(r) &= P \end{aligned}$$

Ecuación A2.3

$$\frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(r)\Psi(r)dr = 1$$

Si la función de onda no es continua, no será posible definir esta probabilidad y no tendrá significado físico. Debe de ser integrable para poder normalizar la función y demostrar que el cuadrado de la función se relaciona con la probabilidad de encontrar al electrón. Adicionalmente, el conjugado de la función de onda (Ψ^*) debe de ser positivo definido, de manera que el cuadrado de la función de onda sea un resultado real positivo.

3. **Se elige por conveniencia que sean ortonormales.** El tratamiento de las funciones se facilita cuando algunas integrales pueden ser iguales a cero o a uno. Es el caso de las funciones ortonormales, que pueden ser expresadas con la delta de Kronecker (δ_{ij}), la integral de las funciones cuando “ $i = j$ ” son iguales a “uno” y las funciones “ $i \neq j$ ” son iguales a “cero”, lo que facilita el uso de matrices para expresar funciones.

Requisitos de los operadores (\hat{A})

Los operadores a su vez deben cumplir un único requisito para ser utilizados en química; que las operaciones sobre la función de onda den como resultado un valor que pueda ser asociado a alguna propiedad del sistema. En el modelo, al aplicar un operador “ \hat{A} ” a la función de onda se obtienen dos posibles resultados; un valor escalar “ α ” multiplicando a la misma función (Ecuación A2.4) o una nueva función (Ecuación A2.5). El resultado de la aplicación del operador se relaciona con alguna propiedad a estudiar; para el primer caso, el valor escalar “ α ” puede tratarse de una cantidad medible experimentalmente y es conocida como un observable; por otro lado, en el segundo caso el observable no aparece directamente y se tiene que obtener de la integración de todos los posibles resultados dando lugar a un valor escalar que se asocia al promedio de mediciones obtenidas experimentalmente “ $\langle \alpha \rangle$ ”.

$$\text{Ecuación A2.4} \quad \hat{A}\Psi = \alpha\Psi$$

$$\text{Ecuación A2.5} \quad \hat{A}\Psi = g$$

$$\int \Psi^* \hat{A}\Psi = \langle \alpha \rangle$$

La ecuación de Schrödinger utiliza como operador el Hamiltoniano (\hat{H}) para obtener como observable la energía de un sistema (ecuación A2.6). El hamiltoniano se puede descomponer en dos términos, uno correspondiente a la energía potencial “ V ” y el otro a la energía cinética “ T ”; para la resolución de la ecuación es necesario aplicar los dos operadores sobre una función de onda y así conocer la energía de ese estado.

$$\text{Ecuación 1.2.6.} \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 \quad ; \quad \hat{V} \approx \frac{Z_A e^2}{r_{1A}}$$

La ecuación de Schrödinger se ha resuelto analíticamente para el átomo de hidrógeno, es decir, que se conocen las funciones de onda que describen al sistema [donde es considerado únicamente un electrón y un núcleo cargado fijo (aproximación de Born-Oppenheimer)]. Al aplicar el operador Hamiltoniano se obtienen diferentes energías por función utilizada, donde la que presenta el valor más negativo corresponde a la energía de ionización del átomo de hidrógeno (–13.6 eV). Existen un número infinito de funciones de onda que son solución de la ecuación de Schrödinger, conocidas como funciones hidrogenoides; sin embargo, únicamente las de menor energía son de interés químico.

Encontrar las funciones de onda adecuadas para describir átomos y moléculas con más de un electrón resulta en una ecuación que no puede ser resuelta analíticamente. Entre los problemas más grandes, se encuentran las fuerzas ocasionadas por interacción entre electrones, ya sea de correlación** o de intercambio*. Adicionalmente, surgen obstáculos en la resolución de la ecuación de Schrödinger si se considera la aparición de más núcleos, debido a que ahora se debe considerar la posición de estos y la interacción con los electrones (ejemplo: compuestos de coordinación y sistemas biológicos). En este escenario, ha sido tarea de la química teórica y computacional encontrar las funciones que describen a los sistemas (bases) con el uso de diferentes operadores (funcionales) que sean de utilidad para predecir las propiedades observadas de los sistemas químicos.

La forma en la que se resuelve la ecuación de Schrödinger, para sistemas de más de un electrón, se consigue incluyendo los términos faltantes que describen las interacciones entre los electrones (intercambio* y correlación**) y utilizando el método variacional*** para encontrar el valor de energía mínima que aproxime el valor real de energía.

*El intercambio electrónico es una energía potencial adicional a la coulombica que aparece al considerar que dos electrones son indistinguibles y pueden encontrarse uno en el estado del otro, si el intercambio requiere una energía adicional, ésta se encuentra considerada en el término de intercambio “ E_x ”. Matemáticamente se concibe como la energía involucrada cuando se intercambian variables en dos orbitales-espín [Los orbitales-espín aparecen como una forma de resolver la ecuación de Schrödinger, donde cada electrón es descrito por una función conocida como orbital-espín].

**La correlación electrónica se concibe como una energía ocasionada por la repulsión instantánea de los electrones debida al movimiento de los electrones.

***El método variacional resuelve el Hamiltoniano con diferentes funciones de prueba, hasta encontrar aquella que presente la menor energía. Ésta se encuentra relacionada con el valor real del sistema.

En la ecuación A2.7 se desarrolla el Hamiltoniano en términos de las interacciones de los electrones; se incluyen tanto los términos “clásicos” de energía cinética (“ T_S ”) y energía potencial (atracción “ E_{Np} ” y repulsión electrónica “ J ”), así como un término “no clásico” que incluye las interacciones de intercambio* y correlación** “ E_{xc} ”.

Ecuación A2.7

$$E = T_S + E_{Np} + J + E_{xc}$$

La descripción de los sistemas “clásicos” no presenta mayor problema; sin embargo, el término de intercambio y correlación generalmente es desconocido y se busca aproximar su valor utilizando diferentes metodologías. A continuación, se detallan dos metodologías (Hartree-Fock y teoría del funcional de la densidad), que son de utilidad para encontrar la energía de intercambio y correlación.

Hartree-Fock (HF)

El método de Hartree-Fock es utilizado para aproximar el Hamiltoniano considerando sistemas de más de un electrón. Se aproxima la función de onda “real” mediante el producto antisimétrico de N funciones de onda monoeléctricas en un determinante, conocido como de Slater (Φ_{SD}). Al hacer esta aproximación es posible extender el Hamiltoniano para considerar las interacciones electrónicas de intercambio además de los términos clásicos de energía cinética y potencial (Ecuación A2.8).

Ecuación A2.8

$$\langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i|\hat{h}|i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ij|jj) - (ij|ji)$$

Término de energía
cinética y atracción
nucleo-electrón

Término interacciones
electrón - electrón
Coulómbico/intercambio

Energía cinética y
atracción
coulómbica
“clásica”

$$(i|\hat{h}|i) = \int \chi_i^*(x_i) \left\{ \frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(x_i) dx_i$$

Repulsión
electrónica
coulómbica
“clásica”

$$(ij|jj) = \int \int |\chi_i(x_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(x_2)|^2 dx_1 dx_2$$

Energía de
Intercambio “ E_x ”

$$(ij|ji) = \int \int \chi_i(x_1) \chi_j^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(x_2) \chi_i^*(x_2) dx_1 dx_2$$

La abreviatura utilizada en la ecuación corresponde a la posición del electrón (i) en una función determinada (i).

Mediante el método variacional [mapeo de funciones de manera iterativa] se encuentra el determinante que dé como resultado la menor energía. El sistema, al ser descrito por una matriz, se compone de una cantidad de funciones (orbitales-espín) las cuales tienen una energía determinada al aplicarles el Hamiltoniano de manera individual. La energía individual de los orbitales se aproxima a (menos) la energía de ionización asociada con la remoción de un electrón en determinado orbital (Teoría de Koopman - Ecuación A2.9).

Ecuación A2.9

$$\varepsilon_i = -I E(i)$$

El resultado de la energía total al resolver la ecuación de Schrödinger utilizando este método (aun mejorando el resultado al considerar más de un determinante como función de onda) no corresponde a los valores esperados experimentalmente. La diferencia entre el valor experimental y el obtenido mediante Hartree-Fock se encuentra contenido en la energía de correlación “ E_c ”, ocasionada por la repulsión instantánea de los electrones.

El método de HF no considera esta energía ya que la distancia “ $1/r_{12}$ ” que aparece en las ecuaciones es más grande que la real.

La energía de correlación puede ser calculada utilizando teoría de perturbación, interacción de configuraciones y cúmulos acoplados, que complementan el resultado obtenido por HF y que presentan energías más parecidas a las observadas experimentalmente, situándose como los mejores resultados que puede ofrecer la química computacional. Por otro lado, estos resultados tienen un costo computacional elevado, por lo que es muy complicado estudiar sistemas grandes con muchos electrones involucrados, como los encontrados en compuestos de coordinación y sistemas biológicos. Se considera como una alternativa el uso de la densidad electrónica como variable para la resolución de la ecuación de Schrödinger, que ha demostrado ser menos costosa y con resultados aceptables para la obtención de la energía de sistemas con muchos electrones.

Funcional de la densidad “DFT”

La teoría del funcional de la densidad (DFT) consiste en considerar a los sistemas dependientes de la densidad electrónica, o mejor dicho de la probabilidad de encontrar al electrón en determinado volumen. Considerar una función dependiente de la densidad resulta ventajoso para el tratamiento de las ecuaciones ya que las variables se reducen y las funciones que resuelven la ecuación de Schrödinger son menos costosas de hallar.

Al igual que la metodología HF, la ecuación se pueden separar los términos “clásicos”, correspondientes a la energía cinética y potencial, de los términos “no clásicos” como la energía de intercambio, correlación y un término adicional de energía cinética no clásica, como se muestra en la ecuación A2.10.

Ecuación A2.10

$$E[\rho(r)] = \underbrace{T_s[\rho(r)] + E_{Np}[\rho(r)] + J[\rho(r)]}_{\text{Clásicos}} + \underbrace{E_{xc}[\rho(r)]}_{\text{No clásicos}}$$

Las variables que pueden ser descritas clásicamente se resuelven sin problema en DFT y nuevamente la tarea es encontrar operadores adecuados para describir los términos “no clásicos” de la ecuación, que se encuentran incluidos en “ $E_{xc}[\rho(r)]$ ” y que son desconocidos. Por lo tanto, el funcional exacto, que describe la energía utilizando el funcional de la densidad como variable, no existe y se busca aproximarlos con diferentes metodologías.

Una forma de resolver este problema se consigue considerando aproximaciones de densidad localizada o “LDA”. Este modelo propone un comportamiento hipotético donde los electrones se comportan como una nube gaseosa uniforme que se mueve con una carga positiva de fondo, haciendo que todo el sistema sea neutro.

La energía de intercambio y correlación se encuentra descrita por la sumatoria (integral) de cada contribución “ ϵ_{XC} ” asociada a cada partícula (gas de electrones uniforme). Según el modelo, la energía de intercambio se conoce exactamente (intercambio de Slater “S”) y la energía de correlación se puede aproximar mediante simulaciones Monte-Carlo. Diferentes grupos han desarrollado metodologías para encontrar la contribución de correlación, donde Vosko, Wilk y Nusair han logrado proponer esta energía utilizando un modelo RPA (aproximación de fase aleatoria) conocido como VWN. La ecuación A2.11 muestra la forma en la que se propone el modelo LDA.

Ecuación A2.11

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{XC} \rho(r) dr$$

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C$$

$$\epsilon_X = S = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3 \rho(r)}{\pi}}$$

$$\epsilon_C = \text{Monte-Carlo } \text{ó} \text{ RPA (VWN5)}$$

La forma de encontrar la energía de intercambio y correlación le da el nombre a la metodología empleada, conocida como funcional. Por ejemplo, el funcional “SVWN5” corresponde a una metodología que resuelve la energía de intercambio con una ecuación “S” de Slater y la correlación mediante la metodología propuesta por Vosko, Wilks y Nusair en su versión 5 (VWN5).

El uso de funcionales LDA para conocer la energía mínima tiene resultados relativamente buenos, presentando errores de 36 Kcal/mol para el grupo G2 (grupo de moléculas orgánicas de energía conocida), que son mejores que algunos valores obtenidos por métodos HF con errores de 78 Kcal/mol. Por otro lado, la metodología presenta sus limitaciones al calcular energías de enlace, importantes para la descripción de la energía total. El error se encuentra asociado al uso de modelos simétricos para la descripción de la nube electrónica.

Los funcionales GGA (aproximación generalizada de gradiente), expanden la forma de encontrar la energía de intercambio y correlación mediante la inclusión de un término de no-homogeneidad que se asemeja más al comportamiento real de la nube electrónica, ecuación A2.12. Además, truncan las ecuaciones a ceros y unos para que la aproximación no vaya en contra de los requerimientos establecidos para el intercambio y la correlación establecidos previamente (Ecuación A2.13).

Ecuación A2.12

(Aproximación del gradiente por expansión)

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr$$

$$+ \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{CX}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{\frac{2}{3}}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{\frac{2}{3}}} dr + \dots$$

Ecuación A2.13

(Aproximación del gradiente general)

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dr$$

En las aproximaciones propuestas para los funcionales GGA es posible separar los términos de intercambio y correlación y así, desarrollar diferentes metodologías para su obtención por separado. El término de intercambio se resuelve extendiendo los resultados de LDA considerando un gradiente de densidad según las regiones de enlace que presente la nube electrónica, ecuación A2.14. Las aproximaciones utilizadas en la extensión de la energía de intercambio cambian según la metodología desarrollada, en la ecuación A2.15 se muestra la ecuación utilizada por Becke en 1988 y en la ecuación A2.16, la desarrollada por Perdew en 1986, la cuál es característica por no utilizar parámetros empíricos.

Ecuación A2.14

$$E_X^{GGA}[\rho(r)] = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} dr$$

$$s_{\sigma}(r) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(r)|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(r)}$$

Ecuación A2.15

(Becke, 1988)

$$F^B = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1}(s_{\sigma})}$$

$\beta \rightarrow$ parámetro empírico

Ecuación A2.16

(Perdew, 1986)

$$F^{P86} = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \right)^6 \right]^{1/15}$$

La energía de correlación es obtenida de diferente manera dependiendo del autor que desarrolla el funcional. La forma de encontrar “E_c” es tan compleja y particular, que se reserva la descripción a lo que cada autor detalla en su desarrollo.

El funcional empleado depende de la forma en la que se obtienen los términos “E_x” y “E_c” y se pueden utilizar combinaciones de diferentes ecuaciones para la descripción energética de los sistemas. Por ejemplo, un funcional B88PBE corresponderá a una metodología, donde la energía de intercambio se encuentra con ecuaciones desarrolladas por Becke 1988 (B88) y la energía de correlación con una metodología desarrollada por Perdew, Burke y Erzenhof (PBE).

De la misma forma en la que se pueden combinar diferentes metodologías DFT para llegar a mejores resultados, se ha propuesto la combinación de energías de intercambio obtenidas por Hartree-Fock (HF) con energías de correlación obtenidas por DFT para describir mejor la contribución de “ E_{xc} ”. Estas combinaciones son conocidas como metodologías híbridas y dan lugar a los funcionales híbridos.

El uso de funcionales híbridos presenta resultados favorables, ya que combina las virtudes del modelo HF, donde la energía de intercambio es expresada de manera deslocalizada y las virtudes del modelo DFT, donde “ E_x ” se encuentra proponiendo que la densidad se encuentra localizada (LDA). Diferentes autores ponderan de diferente manera la contribución localizada o deslocalizada de la energía de intercambio, haciendo que se obtengan diferentes propuestas, dependiendo del autor y de la contribución HF del funcional. En la ecuación A2.17 y A2.18 se muestra la forma en la que los funcionales B3LYP y PBE0, respectivamente, proponen la incorporación de energía de intercambio exacto o de HF en su funcional.

$$\text{Ecuación A2.17} \quad E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSD} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 + c)E_c^{LSD}$$

B3LYP

a, b y $c \rightarrow$ parámetros de ponderación

$$a = 0.20, b = 0.72 \text{ y } c = 0.81$$

Contribución HF = 20%

Ecuación A2.18

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{GGA} + 0.25(E_x^{HF} + E_x^{GGA})$$

PBE0

Contribución HF = 25%

Los funcionales híbridos pueden reducir el error al calcular energías de ionización hasta 2-3 Kcal/mol, lo que hace que esta metodología sea de utilidad para conocer las propiedades de un sistema de manera computacional. Por otro lado, los resultados obtenidos son diferentes dependiendo del funcional utilizado y cada uno resulta ser mejor o peor para describir otras propiedades de los sistemas que van más allá de la energía total de los sistemas.

La mejora de la descripción de los sistemas se consigue modificando estos funcionales, ya sea implementando gradientes de segundo orden (meta-GGA), considerando interacciones a largo alcance (long corrected - “LC”, coulomb attenuated method - “CAM” o long range corrected - LRC “ ω ”), correcciones por dispersión (“D”), correcciones de corto alcance (“X”), entre otras. Esto hace que exista una cantidad grande de funcionales que tienen diferentes características y que han sido desarrollados por diferentes autores.

Debido a que no se ha encontrado el funcional universal, que sea capaz de describir cualquier propiedad con precisión química, cada funcional utilizado presenta ventajas y desventajas para la estimación de ciertas propiedades y se proponen ciertos tipos de funcionales para describir propiedades específicas.

A3. Teoría del funcional dependiente del tiempo (TDDFT)

El fenómeno de absorción luminosa de las sustancias está relacionado a la capacidad de un compuesto de absorber fotones en determinada longitud de onda (energía). Si el proceso ocurre en energías dentro de la región del visible o del ultravioleta, la absorción tiene como consecuencia que la molécula se polarice y de lugar a una especie excitada “b”. La energía que es absorbida se asocia a la diferencia energética entre el estado excitado “b” y el estado basal “a” (ecuación A3.1).

Ecuación A3.1

$$h\nu = E_b - E_a$$

El proceso de absorción luminosa se piensa como una transición electrónica, donde el estado “a” cambia su configuración electrónica (distribuyendo la carga) a un nuevo estado “b” con una configuración diferente. La energía necesaria para pasar del estado “a” al “b” será entonces, la energía luminosa absorbida por dicho sistema.

Resultado de cálculos computacionales es posible conocer la energía total de un sistema, así como la energía asociada a cada uno de los orbitales donde se pueden encontrar los electrones. La energía de los orbitales corresponde a la necesaria para que esos electrones salgan del sistema, según el principio de Koopman. En este sentido, se puede estimar la energía de absorción luminosa a través de la relación energética de los orbitales o del sistema completo, a través de un cálculo computacional. A continuación, se enlistan tres metodologías utilizadas para aproximar dicha energía:

1. La energía de absorción luminosa puede estimarse como la diferencia entre el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) y el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) de la molécula de interés en su estado basal. La energía de ambos orbitales puede conocerse haciendo únicamente el cálculo de optimización o de un solo punto y relacionar las energías obtenidas. La desventaja de esta forma de calcular “ $h\nu$ ” radica en la poca veracidad de los valores de energía que presenta el orbital LUMO y el poco parecido que tiene con la energía del estado excitado. En la figura A3.1 se detalla esta metodología en el inciso (i).
2. Otra forma para estimar la energía de absorción es conociendo la energía de la banda prohibida, o dicho de otra manera, la diferencia de energía que existe entre el orbital en el que yace un electrón adicional y el orbital de los electrones en sus estado basal. La forma de obtener esta relación

se encuentra mediante el cálculo de optimización de la especie inicial y la que tiene un electrón de más, donde la diferencia entre la energía del HOMO de la especie al agregar un electrón y la especie en su estado basal se asocia a la energía de la banda prohibida. Debido a su naturaleza, se interpreta también como la diferencia entre la afinidad electrónica y la energía de ionización. La diferencia de energía encontrada por esta metodología tiende a sobreestimar la energía que un sistema (comparada con el resultado experimental) y es reflejo del efecto que tiene sobre la energía de los orbitales de frontera el agregar un electrón, es decir, reducir al sistema.

3. La mejor forma de calcular la energía que absorbe una molécula se encuentra en la determinación de la diferencia entre la energía total del estado excitado y el estado basal; sin embargo, la energía del estado excitado no es conocida e involucra procesos cinéticos y termodinámicos característicos de cada molécula. Se han desarrollado métodos para estimar la energía del estado excitado mediante perturbaciones del estado basal (teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo “TDDFT”), que se pueden relacionar con la polarización de la molécula frente a la interacción con la luz. Este método es el que más se acerca a la estimación de la energía de absorción de la molécula, pero necesita de un cálculo adicional al ya obtenido que resulta en una estrategia de mayor costo computacional.

En la figura A3.1 se muestran las figuras que ejemplifican cada uno de los casos planteados:

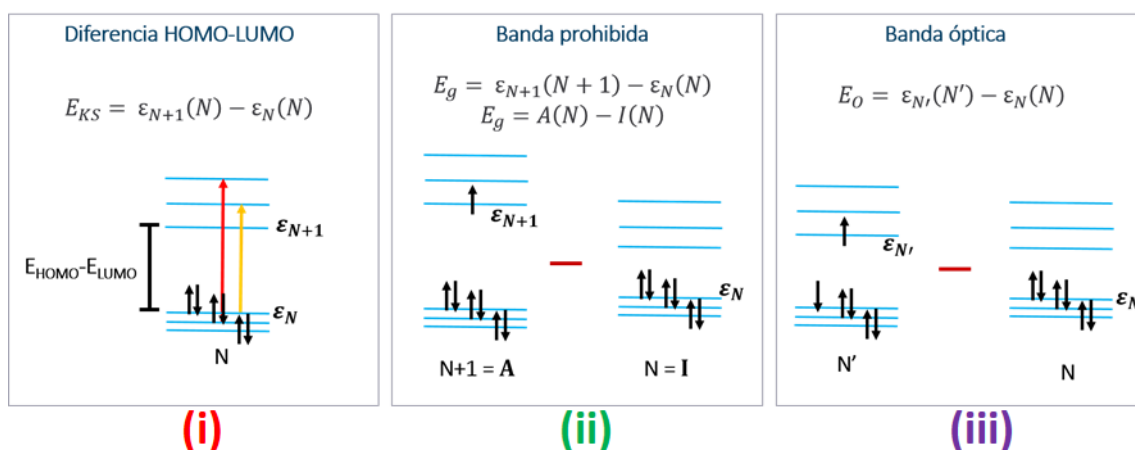


Figura A3.1. Esquema de los orbitales moleculares utilizados para aproximar el valor de la energía de absorción luminosa. (i) Diferencia HOMO-LUMO. Diferencia energética entre la energía del “LUMO” ($N+1$) y la energía del HOMO (N). (ii) Banda prohibida. Diferencia de la energía del orbital semiocupado “SOMO” ($N+1$) cuando tiene un electrón adicional y del HOMO del sistema basal. (iii) Banda óptica. Diferencia de la energía total del sistema con un electrón excitado menos la energía total del estado basal.

La manera de estimar esta energía es utilizando funcionales de la densidad dependientes del tiempo (TDDFT) que permite obtener la frecuencia de cada una de las excitaciones y la probabilidad de que ocurra dicha excitación.

TDDFT es un modelo que busca la energía del estado excitado mediante la perturbación del sistema basal, considerando que ésta es pequeña y que la respuesta corresponde a la absorbancia del sistema (primer término de una serie de Fourier). La metodología empleada, incluye la resolución de la ecuación de Kohn y Sham del sistema inicial y del sistema perturbado que incluye los términos de la especie excitada. La energía de los orbitales antes y después de la perturbación, tienen un aporte importante para la resolución de la ecuación de Kohn-Sham y es de utilidad para encontrar las ecuaciones de la perturbación.

Mediante la relación entre las ecuaciones de osciladores cuánticos y del comportamiento de las ecuaciones de perturbación, es posible estimar dos parámetros que surgen de la resolución de la ecuación de Casida con determinantes. Uno, la energía del oscilador, que es igual a la diferencia de energía entre el estado perturbado y el basal (la *frecuencia*); y dos, el *modo* que es relacionado con la probabilidad de que ocurra dicha perturbación. Los osciladores que aparecen en la ecuación están relacionados a las transiciones entre orbitales ocupados y desocupados que se obtienen del cálculo de la molécula en su estado basal, por lo que cada excitación está constituida por un porcentaje de diferentes transiciones desde orbitales moleculares ocupados (OMO) a orbitales moleculares desocupados (UMO) “OMO→UMO”.

La *frecuencia* obtenida está asociada a la diferencia de energía entre el estado basal y el excitado, y el *modo* se encuentra relacionado con la probabilidad de que ocurra la excitación encontrada. A partir de estos parámetros fue posible obtener los espectros electrónicos construidos computacionalmente (EECC) y compararlos con espectros electrónicos experimentales, según la estrategia desarrollada en el trabajo.

A4. Perspectivas

Las perspectivas están centradas en la extensión de métodos computacionales para la comprensión de los fenómenos que ocurren en una DSSC, específicamente, se presentan los avances obtenidos para la estimación de potenciales redox de manera teórico-experimental, ya que la transferencia electrónica entre los componentes involucrados en la celda es primordial para su funcionamiento.

El potencial redox de las especies pigmento y mediador, es de utilidad para determinar si el mediador puede reaccionar con la especie oxidada del pigmento de manera espontánea, y así, regenerar a la especie inicial, completar el ciclo y continuar con la conversión energética de manera adecuada.

Como se puede observar durante el trabajo, el pigmento **N3** presenta reacciones acopladas al ser oxidado electroquímicamente (voltamperometría cíclica) en diferentes disolventes. La determinación del potencial redox asociado a este sistema es un reto importante, ya que cada señal observada es dependiente de la cinética de las reacciones acopladas y de las reacciones de las especies al electrodo, por lo que el potencial redox no se puede determinar fácilmente por voltamperometría cíclica.

En el primer subcapítulo de esta sección, se detalla la forma en la que se calcula de manera computacional el potencial redox y la estimación de este para sistemas ferrocenio/ferroceno y tris-bipiridincobalto (III)/(II), que tienen un comportamiento reversible con ausencia de reacciones acopladas. Posteriormente se presentan los resultados teórico-experimentales obtenidos para la determinación de los potenciales redox del pigmento que corresponde a un sistema complejo con reacciones acopladas.

Los resultados que a continuación se presentan se excluyeron de la tesis ya que carecen de una validación adecuada de los intermediarios propuestos. Adicionalmente, se sugiere un potencial redox, para el pigmento **N3**, diferente al informado en la literatura, lo que puede generar controversia por la aplicación que se le da a este valor en el diagrama energético del DSSC (utilizado como modelo).

A4.1. Predicción de potenciales redox de manera computacional.

Se pueden aproximar potenciales redox de manera computacional si se conoce la energía necesaria para quitar un electrón de la disolución y llevarlo al vacío, según la definición de función trabajo de la disolución.

Mediante un cálculo de frecuencias, utilizando la teoría del funcional de la densidad, se puede aproximar un valor de energía libre de Gibbs (G) para una molécula. Ésta se obtiene como un valor de energía total de un compuesto con correcciones sobre la temperatura y efectos vibracionales.

La metodología utilizada para estimar potenciales redox con funcionales de la densidad es la siguiente:

1. Se calcula con DFT la suma de las energías libres de Gibbs para las especies oxidada y reducida, tanto en disolución como en el vacío (G).

2. Se determina la energía necesaria para solvatar cada una de las especies

$$(\Delta G_{Solv} = G_{Especie,Dis} - G_{Especie,vacio}).$$

3. Se estima la energía de ionización de la especie

$$(EI = G_{EspecieOx,vacio} - G_{EspecieRed,vacio}).$$

4. Se conoce la energía libre de Gibbs en disolución de la reacción de reducción por medio de un ciclo de Born-Haber.

$$\Delta G_{red} = EI + \Delta G_{Solv,Ox} - \Delta G_{Solv,Red}$$

5. Se calcula el potencial redox, relacionando la energía libre de Gibbs con el número de electrones intercambiados y la constante de Faraday ($\Delta G_{red} = -nFE$).

6. El potencial redox calculado hasta este punto se encuentra referido al vacío, si se desea cambiar la referencia al electrodo normal de hidrógeno se tiene que sumar un valor ya calculado para el electrodo normal de hidrógeno (NHE) referido al vacío.

$$(E_{vs ENH} = (-E_{vs vacio}) - 4.6_{para MeCN})$$

El potencial redox ferroceno/ferroceno (Fc^+/Fc) se utiliza frecuentemente como referencia interna para la determinación de potenciales redox en medios no acuosos. En la figura A5.1 se muestra el voltamperograma cíclico del ferroceno, donde se puede observar tanto una señal de oxidación como una de reducción, por lo que se le conoce como un sistema reversible.

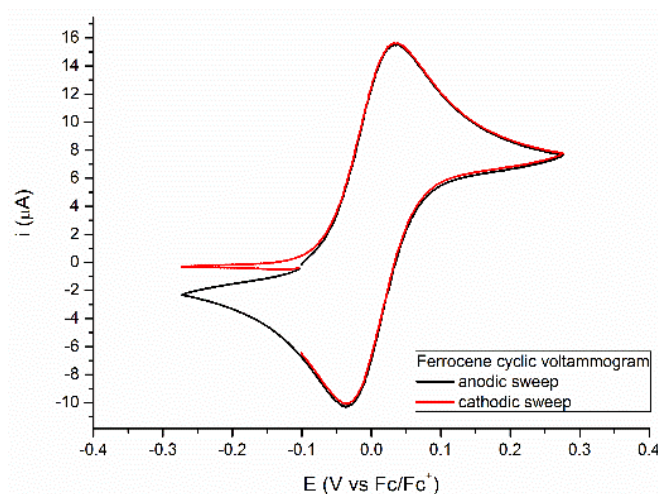


Figura A4.1. Voltamperograma cíclico ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) de una disolución 2.8 mmol L^{-1} de ferroceno en acetonitrilo con electrolito soporte (NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1}). Electrodo de trabajo: disco de platino (2 mm de diámetro).

El proceso de oxidación del ferroceno está bien documentado y es considerado un proceso de intercambio monoeléctrico que ocurre principalmente vía esfera externa. Como prueba de ello, el voltamperograma obtenido del ferroceno es independiente del electrodo utilizado.

En voltamperometría lineal, los procesos rápidos y reversibles tienen un comportamiento conocido, donde se proponen diferentes ecuaciones para determinar tanto parámetros relacionados las propiedades de la especie inicial y final, como el potencial redox asociado al par oxidante/reductor de interés. Las ecuaciones A4.1-A4.3 detallan estas ecuaciones.

Ecuación A4.1
“Voltamperometría lineal”

$$i = nFAC_{Ox}^0 \sqrt{\pi D_{Ox} a} \chi(at)$$

$$a = \frac{nFV}{RT}$$

$$\chi(at) = \frac{1}{\pi} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \sqrt{j} e^{\left[-\frac{jnF}{RT}(E-E_{1/2})\right]}$$

Ecuación A4.2
“Voltamperometría lineal”

$$E_{pa} = E_{1/2} + 1.109 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} + 0.028$$

$$E_{pc} = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - 0.028$$

Ecuación A4.3
“Voltamperometría cíclica”

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

En la ecuación A4.1 se puede apreciar la dependencia que presenta la intensidad de corriente en relación con diferentes variables asociadas al experimento; área del electrodo (A), velocidad de barrido (V), concentración inicial del oxidante (C_{Ox}^0), y otras propias del sistema de interés; coeficiente de difusión (D_{Ox}) y el potencial de media onda. Adicionalmente en el conjunto de ecuaciones se ve claramente que en este tipo de sistemas es posible determinar el potencial de media onda “ $E_{1/2}$ ” fácil y directamente. El potencial de media onda, bajo ciertas condiciones, corresponde al potencial redox del sistema y puede ser determinado por voltamperometría cíclica.

El ferroceno presentó una diferencia entre el pico catódico y anódico de 0.070 V, correspondiente a un comportamiento no tan rápido, ya que el valor ideal para reacciones rápidas es de 0.056 V. Independientemente de esta variación, el ferroceno es considerado como un sistema que puede ser utilizado como referencia y por esta razón se considera que presenta una reversibilidad aceptable y puede ser considerado como de esfera interna.

Como una prueba adicional, se puede determinar el potencial redox de un sistema mediante voltamperometría de corriente muestreada, donde lleva a cabo una serie de cronoamperogramas variando el potencial impuesto y se elige un tiempo de muestreo para la obtención de la curva de potencial vs intensidad de corriente.

La ventaja de hacer este experimento radica en la facilidad de obtener el potencial de media onda de la especie y que se logran minimizar los efectos capacitivos que se presentan al llevar a cabo una voltamperometría lineal o cíclica. En la figura A4.2 y A4.3 se muestra el gráfico obtenido de voltamperometría de corriente muestreada para el ferroceno y el tratamiento de los datos para la determinación del potencial de media onda, respectivamente.

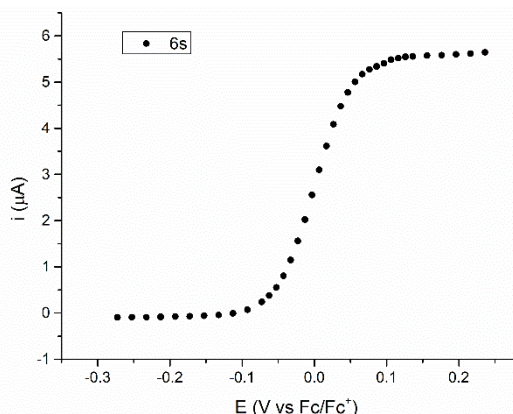


Figura A4.2. Gráfico E vs i, correspondiente a la voltamperometría de corriente muestreada de una disolución de ferroceno 0.28 mmol L⁻¹ con electrolito soporte

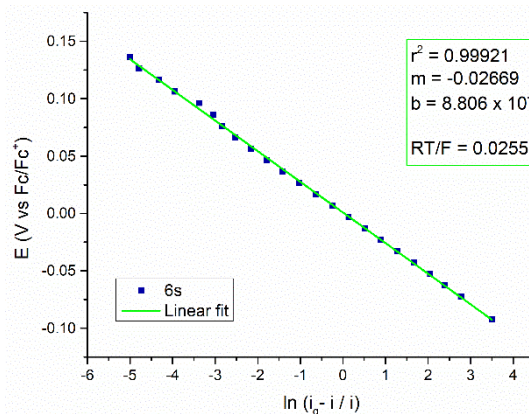


Figura A4.3. Gráfico de $\ln(i_g - i/i)$ vs E, utilizado para determinar el potencial de media onda del ferroceno. “ i_g ” corresponde a la corriente límite.

Al igual que en voltamperometría lineal, los sistemas rápidos y reversibles pueden ajustarse a una ecuación desarrollada para cronoamperometría que relaciona la corriente límite observada con el potencial medido. Ecuación A4.4 y A4.5

Ecuación A4.4
“Cronoamperometría”

$$i = \frac{nFA(D_{ox})^{\frac{1}{2}}C_{ox}^0}{\pi^{\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left[\frac{nF(E-E^0)}{RT} \right]} \right]} \cdot \frac{1}{t^{\frac{1}{2}}}$$

Ecuación A4.5
“Voltamperometría de corriente muestreada”

$$E = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{\bar{i}} + \frac{RT}{nF} \frac{D_{red}}{D_{ox}} \frac{1}{2}$$

Mediante la ecuación A4.5 y el gráfico de A4.3 se puede concluir que el ferroceno presenta un comportamiento cuasireversible, donde la pendiente de la gráfica correlaciona muy bien con el valor esperado de RT/F para un sistema ideal (0.0267 para el ferroceno y 0.0255 el ideal). Además, se pudo mostrar de qué forma se comportan los sistemas ideales y compararlos con los obtenidos con reacciones acopladas.

Se calcularon las energías libres de Gibbs correspondientes para estimar el potencial redox del ferroceno de manera computacional. En la tabla A4.1 se muestran los resultados obtenidos al variar el funcional utilizado. [Se mantuvieron las mismas condiciones de base (Def2TZVP) y de modelo implícito para modelar el disolvente (PCM)]

Tabla A4.1. Valor del potencial redox calculado computacionalmente para 14 funcionales comparado con el valor experimental

E° (Fc ⁺ /Fc) = 0.65 V vs NHE (Experimental)	E° Fc ⁺ /Fc (Calculado)	
	vs. NHE	Error
Funcionales		
SVWN5	0.848	+0.198
BLYP	0.030	-0.620
PBE	0.323	-0.327
TPSS	0.154	-0.496
MOGL	0.162	-0.488
B3LYP	0.652	+0.002
PBE0	0.614	-0.036
TPSSh	0.675	+0.025
MO6	0.459	-0.191
MO6-2X	0.875	+0.225
CAM-B3LYP	0.778	+0.128
LC- ω PBE	0.887	+0.237
ω B97	0.765	+0.115
ωB97X-D	0.750	+0.100

Los funcionales que mejor describen el potencial redox del sistema son el B3LYP, PBE0, TPSSh y ω B97X-D, correspondientes a funcionales híbridos. Con este resultado se sabe que los errores para la estimación de los potenciales redox se encuentra alrededor de 100 mV y que cualquiera de estos 4 funcionales puede ser de utilidad para la estimación de potenciales redox de manera computacional.

Se hace el estudio de voltamperometría cíclica del sistema tris-bipiridincobalto (III)/tris-bipiridincobalto (II) “[Co(bpy)₃]^{3+/2+}” para corroborar la metodología con un sistema que también es considerado de esfera externa. En la figura A4.4 se muestra el voltamperograma obtenido y en la tabla A4.2 los valores registrados con el funcional ω B97X-D.

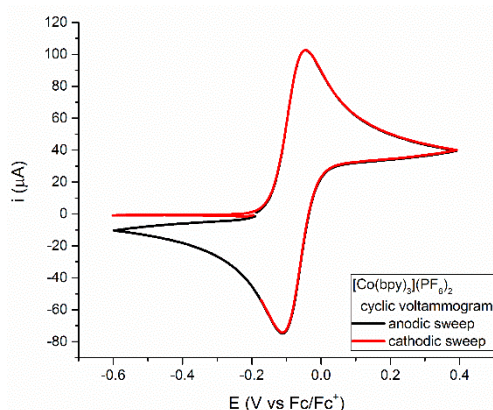


Figura A4.4. Voltamperograma cíclico ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) de una disolución 18.7 mmol L^{-1} de [Co(bpy)₃](PF₆)₂ en acetonitrilo.

Tabla A4.2. Potencial redox obtenido computacionalmente con el funcional ω B97X-D comparado con el potencial experimental. Todos los potenciales se encuentran referidos al vacío

	E° [Co(bpy) ₃] ^{3+/2+}	
	E° (V vs Fc ^{0/+})	Error (V)
Experimental	-0.080	-
Calculated (ω B97X-D)	-0.179	-0.099

El voltamperograma obtenido para la oxidación de $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ tiene un comportamiento rápido y reversible, mostrando diferencias entre el pico anódico y catódico de 0.066 V y una relación de intensidades de pico catódico y anódico de 1.00. Por lo que se puede decir que esta especie presenta una oxidación con un mecanismo de esfera externa

El resultado obtenido computacionalmente, presenta un error de ~100 mV, lo cuál es aceptable para este tipo de cálculos energéticos, siendo esta metodología útil para la determinación de potenciales redox de manera computacional. Mediante estos dos ejemplos, se demuestra que es posible calcular potenciales redox de especies que presentan oxidaciones rápidas y reversibles y a continuación se presentan los resultados obtenidos para el pigmento **N3**.

A4.2. Potencial redox del pigmento N3. Estudio teórico-experimental de un sistema irreversible con reacciones acopladas

A diferencia de la oxidación del ferroceno y del $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$, la oxidación del **N3** es irreversible y lenta en acetonitrilo, dando lugar a intermediarios de reacción de monosustituidos de Ru(II) durante la primera oxidación. El voltamperograma de una disolución de **N3** saturada se muestra en la figura A4.5.

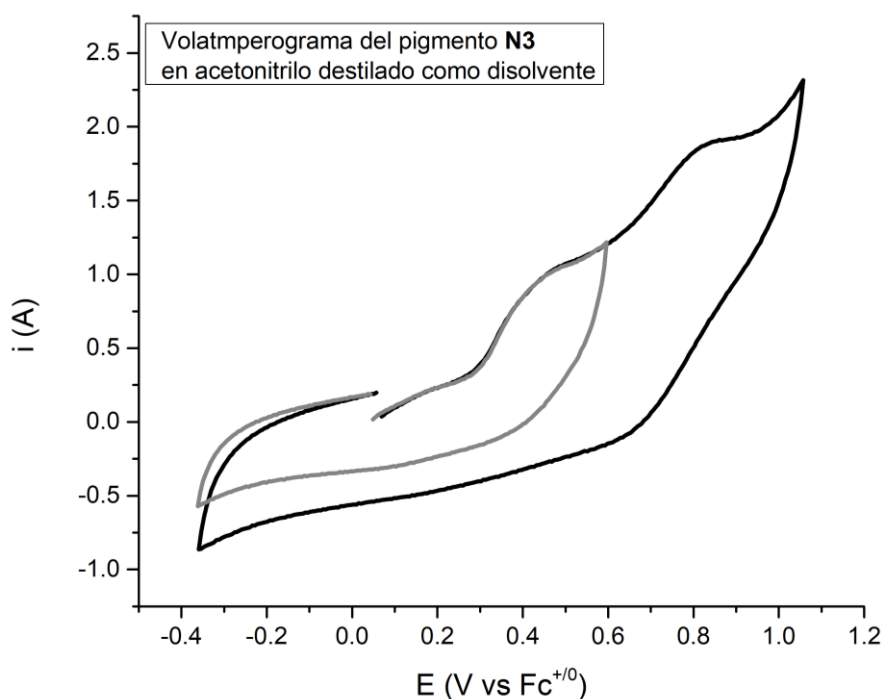


Figura A4.5. Voltamperograma cíclico ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) de una disolución saturada de **N3** en acetonitrilo (destilado previamente) con electrolito soporte (NBu_4PF_6 0.1 mol L^{-1}). Electrodo de trabajo: disco de platino (3 mm de diámetro).

La oxidación del **N3** ha sido estudiada ampliamente por varios grupos que desarrollan celdas solares con pigmentos adsorbidos y desde un inicio, éste compuesto ha mostrado ser de los mejores para llevar a cabo la conversión de energía luminosa a eléctrica. Diferentes autores han informado un potencial redox de 1.1 V vs NHE o 0.45 V vs Fc^+/Fc suponiendo que la reacción es rápida y reversible, aunque hay autores que demuestran que el **N3** presenta estas características en acetonitrilo únicamente a velocidades de barrido muy altas y utilizando un ultra-microelectrodo. en el voltamperograma obtenido, no es posible asignar señales de reducción y por lo tanto, tampoco es posible determinar un potencial redox para la señal del **N3**.

En la serie de voltamperogramas obtenidos en acetonitrilo no se logró observar ninguno reversible, todos presentaron reacciones acopladas e incluso un estudio de electroquímica mostró la aparición de especies sustituidas al imponer el primer potencial de oxidación. Con el objetivo de poder asignar un potencial redox para la señal de oxidación se realizó el voltamperograma de corriente muestreada para el **N3**, esperando que la minimización de la corriente capacitiva mejorara la forma de las curvas “E vs i”. En la figura A4.6 y A4.7 se muestra la curva de potencial contra intensidad de corriente y la relación del potencial con el logaritmo natural de la relación de corriente y corriente límite, respectivamente.

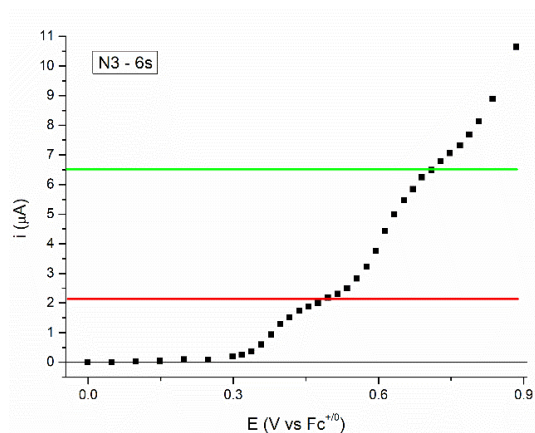


Figura A4.6. Gráfico E vs i, correspondiente a la voltamperometría de corriente muestreada de una disolución de **N3** saturada en acetonitrilo con electrolito soporte

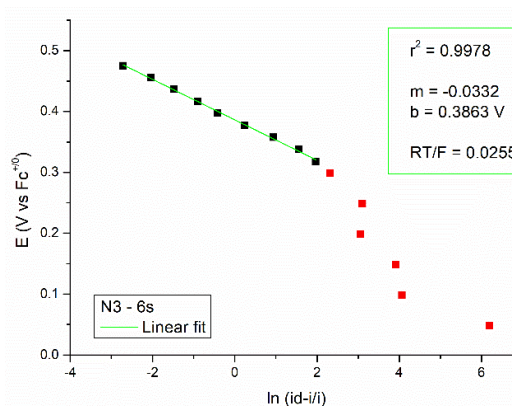


Figura A4.7. Gráfico de $\ln(i_d - i/i)$ vs E, utilizado para determinar el potencial de media onda del **N3**. “ i_g ” corresponde a la corriente límite.

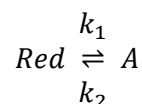
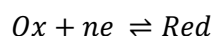
Después de observar las curvas “E vs i” de la voltamperometría de corriente muestreada, se puede concluir que el pigmento **N3** sigue presentando reacciones acopladas al oxidarse, ya que el parámetro RT/F se encuentra muy por encima del ideal ($N3 = 0.0332$ mientras que el ideal es de 0.0255) Si se desea conocer el potencial redox asociado a la oxidación del pigmento **N3** de Ru(II) a Ru(III) y la forma en la que la aparición de especies sustituidas afecta el voltamperograma, es necesario considerar algunas de las reacciones acopladas propuestas en la literatura para explicar el comportamiento del pigmento y así poder proponer un mecanismo o un potencial redox alterno.

Si se considera que el pigmento tiene una reacción acoplada, ésta afecta tanto el pico de oxidación en el voltamperograma como la forma de la curva y la pendiente observada en el experimento de voltamperometría de corriente muestreada. En la ecuación A4.6 se muestra cómo cambia el potencial con respecto al $\ln(i_g - i/i)$, que podría explicar la discrepancia con el valor ideal de RT/F en la figura A4.7.

Ecuación A4.6

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_g - i}{i} + \frac{RT}{nF} 0.65 + \frac{RT}{2nF} \ln k_1 t_1$$

Reacciones asociadas
para una reacción de
reducción



Según la ecuación mostrada, si la oxidación del pigmento dependiera únicamente de una reacción acoplada, el valor de la ordenada al origen no sería el valor de potencial redox, si no, la suma del potencial redox más dos términos, donde uno de ellos se relaciona con la velocidad a la que ocurre la reacción acoplada.

Para la determinación del potencial redox, según el caso de la ecuación A4.6, será necesario conocer la velocidad de la reacción acoplada o suponer un mecanismo donde la reacción acoplada ocurra rápidamente y alcance valores cercanos a 1, haciendo que el término final desaparezca, sin embargo, el potencial estaría relacionado con el producto después de la reacción acoplada.

Se estima el potencial redox de manera computacional para la oxidación del N3, suponiendo varios escenarios:

1. Mecanismo 1. La oxidación del pigmento no involucra una reacción acoplada y pasa de Ru(II) a Ru(III).
2. Mecanismo 2. La oxidación del pigmento **N3**, seguida de la aparición de una especie monosustituida de Ru(II) y un radical tiocianato oxidado (SCN^{\bullet}).
3. Mecanismo 3. La oxidación del pigmento **N3**, seguida de la aparición de una especie monosustituida de Ru(II) y el dímero oxidado del tiocianato (SCN_2)

En la tabla A4.3 se muestran los resultados obtenidos al considerar los diferentes productos de reacción dependiendo del mecanismo propuesto.

Tabla A4.3. Valor del potencial redox calculado computacionalmente para 14 funcionales comparado con el valor experimental

Primer potencial redox (Experimental): 0.45 V vs Fc ^{0/+}			
Funcional	Mecanismo 1 (N3-ox)	Mecanismo 2 (Ru(II)-monosustituido + SCN*)	Mecanismo 2 (Ru(II)-monosustituido + SCN ₂)
B3LYP	-0.093	0.806	0.178
PBE0	-0.068	0.821	0.080
TPSSh	-0.201	0.723	0.051
M06	0.022	1.014	0.254
CAM-B3LYP	-0.172	0.672	0.001
LC- ω PBE	-0.243	0.611	-0.135
ω B97	-0.135	0.700	-0.075
ω B97X-D	-0.194 (-0.644)	0.773 (+0.323)	0.021

Según los resultados observados computacionalmente, ninguno de los mecanismos se ajusta a los resultados obtenidos de manera experimental ya sea porque falta considerar la cinética de la reacción acoplada en la determinación experimental del potencial o porque no es suficiente la descripción termodinámica de los productos para determinar el potencial redox en esta situación o simplemente porque el mecanismo no corresponde al propuesto con solo una reacción acoplada.

Por este motivo se propone, como perspectiva, hacer el estudio teórico-experimental de la oxidación del pigmento y sus respectivos cálculos redox en DMSO, donde sabemos que la reacción acoplada sucede de manera más rápida y de manera única. De ésta manera se podrá tener más certeza del potencial en el que se observa el pico de oxidación y probablemente encontrar el tipo de reacción electroquímica que presenta el pigmento utilizando los resultados electroquímicos complementados con los resultados computacionales de manera sinérgica (así como se consiguió para el fenómeno de absorción luminosa).

A5. Artículo publicado.

Título del artículo

A Synergetic Experimental and Computational Approach Towards a Better Comprehension of Redox Reactions of N3 Dye [cis-bis(Isothiocyanato)-Ruthenium(II)-bis(2,2'-Bipyridine-4,4'Dicarboxylic) Acid] in Solution

Autores

Paulino Zerón
Javier Carmona-Espíndola
Martha M. Flores-Leonar
José L. Gázquez
Ignacio González
Carlos Amador-Bedolla
Víctor M. Ugalde-Saldívar

DOI

10.1002/slct.201800716

Fecha de publicación

9 de julio del 2018

Revista

Chemistry Select. Full Papers.
ChemPubSoc Europe.

Índice de impacto: 1.505

Electro, Physical & Theoretical Chemistry

A Synergetic Experimental and Computational Approach Towards a Better Comprehension of Redox Reactions of N3 Dye [cis-bis(Isothiocyanato)-Ruthenium(II)-bis(2, 2'-Bipyridine-4,4'-Dicarboxylic Acid)] in Solution

Paulino Zerón,^[a] Javier Carmona-Espíndola,^[b] Martha M. Flores-Leonar,^[a] José L. Gázquez,^[c] Ignacio González,^[c] Carlos Amador-Bedolla,^{*[a]} and Víctor M. Ugalde-Saldívar^{*[a]}

Charge transfer processes in coordination compounds with labile ligands are strongly dependent on the coordination sphere. Various intermediate steps involve creation of new species during the redox reactions in solution. For the prototypical N3 dye [cis-bis(isothiocyanato)-ruthenium(II)-bis(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)], its electro-oxidation transformation involves a knotty mechanism in which the coordination of the Ru(II) with SCN⁻ ligands is modified. This process produces reactive chemical species that are not easily identified during the spectroelectrochemical characterization.

TDDFT calculated absorption spectra were used as an easy and trustworthy tool to identify actual intermediates amongst different possible products in coordination compound transformation. The evolution of the spectra demonstrates, by an experimental and theoretical synergetic approach, the complicated reaction processes, and allows the identification of intermediate and final species both in DMSO and THF solvents. By combining EPR/UV-Vis spectroscopies and TDDFT calculations we show previously undetected Ru(III) species in the N3 dye at higher potentials in both solvents.

Introduction

One important feature of coordination compounds used in energy generation devices is their stability through the electron transfer process.^[1] Coordination complexes are relevant for their use as sensitizers and big efforts have been made by several research groups on the design and development of new ones. The work done by Berlinguette *et al.* describes the importance of donor and acceptor moieties inside the main structure of suitable compounds.^[2] For this purpose, ruthenium(II) complexes are the most frequently used.^[3]

The design of the best Ru(II) sensitizers includes several known features such as an asymmetric conformation of ligands, conjugated π donors around the metal, and specifically, the use of thiocyanate (SCN⁻) as ligand,^[4] as in the case of the well-known N3 dye.^[5] However, those features have to be maintained during the redox reactions involved in the energy conversion process. It has been shown that these compounds

present some lability of the coordinated SCN⁻ in presence of Ru(III) species,^[6] for that reason, important current research focus attention in SCN⁻ free dyes.^[7]

Previous works have reported detailed studies of the instability of the N3 dye after electro-transformation in different solvents,^[6] and others that suggests that coupled reactions occurs between the SCN⁻ ligand and the Ru(III) species, leading to a solvent-substituted Ru(II) complex and SCN⁻ oxidation. However, spectroscopical description of the reaction intermediates and evidence of their presence and that of Ru(III) final species are not described conveniently. Therefore, redox and spectroscopical properties of the final Ru(III) complex, the expected product of the initial charge transfer, are not fully understood. In DSSC operation it is assumed that the rate of regeneration to the initial Ru(II) in the presence of the reduced mediator species (usually iodide) is fast enough to prevent the intermediate characterization.^[8] Moreover, even in the absence of the mediator, the reactivity of the Ru(III) complex also difficult its characterization.

In this paper, a synergetic experimental and computational approach, that allows extending the study of the N3 dye oxidation side products in two different media (DMSO and THF) are described. This useful approach requires acquisition of voltammograms and the spectroelectrochemical generation of electronic absorption spectra and the corresponding calculation of the latter for different possible side products based on time dependent density functional theory (TDDFT).

There are numerous contributions for the description of coordination compounds spectra in the UV-Visible region by computational calculations based on TDDFT.^[3e,9] Most of the

[a] P. Zerón, Dr. M. M. Flores-Leonar, Prof. C. Amador-Bedolla, Prof. V. M. Ugalde-Saldívar
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Coyoacán, CDMX 04510, México
E-mail: carlos.amador@unam.mx
vmus@unam.mx

[b] Dr. J. Carmona-Espíndola
Departamento de Química, CONACYT-Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, CDMX 09340, México

[c] Prof. J. L. Gázquez, Prof. I. González
Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, CDMX 09340, México

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/slct.201800716>

work in the literature is used as a confirmation of the obtained experimental spectra. In this research, we use TDDFT calculated results as an easy and trustworthy tool to identify actual intermediates amongst different possible products in the transformation processes of the coordination compounds. The TDDFT results show how this methodology helps predicting the spectra of Ru-based compounds and their expected evolution during the exchange of ligands in the inner sphere of the metal. This work also includes the study of Ru(III) species that emerge from the oxidation of the complex at high potentials in both DMSO and THF; the existence of these species is confirmed by EPR, UV-Vis spectroscopy and TDDFT calculations. On the other hand, the analysis of the orbitals that are involved in the excitations contribute to the confirmation of the importance of the presence of at least one SCN^- ligand for the optimal visible region absorption of these Ru(II) species.

Results and Discussion

Electrochemical characterization of *cis*-bis(isothiocyanato)-ruthenium(II)-bis(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (**N3** dye) was performed in dimethylsulfoxide (DMSO). Figure 1 shows

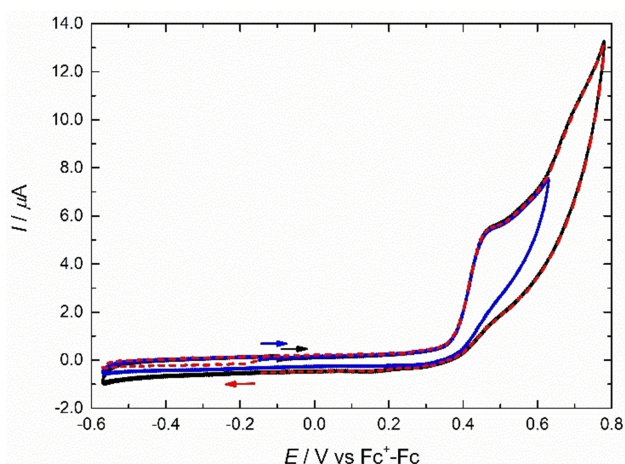


Figure 1. Typical cyclic voltammograms ($v = 100$ mV/s) obtained in Pt disk (2 mm diameter) of $0.955 \text{ mmol L}^{-1}$ **N3** dye in 0.1 mol L^{-1} NBu_4PF_6 in DMSO solution. The scan potential was initiated from OCP to positive (solid blue and black lines) and negative (dashed red line) directions indicated in the figure. Positive scan was inverted at $0.62 \text{ V/Fc}^+/\text{Fc}$ (blue) and $0.78 \text{ V/Fc}^+/\text{Fc}$ (black).

the typical voltammograms for **N3** dye, the potential is referred to voltammetric signal of ferrocene-ferrocenium redox couple in the same electrolyte.

The first peak, at $0.46 \text{ V/Fc}^+/\text{Fc}$, should be attributed to the irreversible oxidation of Ru(II) to Ru(III), shown by the absence of a reduction peak, in the reversed scan, which suggests that the Ru(III) compound may not be present. Alternative oxidation of SCN^- is discarded because the oxidation potential of the free thiocyanate anion ($\text{SCN}^-/\text{SCN-NCS}$), according to Oskam *et al.*,^[10] is observed around $0.13 \text{ V/Fc}^+/\text{Fc}$ in acetonitrile (0.18 V/Ag^+

$-\text{Ag}^\circ$). To shed light on the presence of Ru(III), we followed thin-layer UV-visible spectroelectrochemical oxidation at $0.48 \text{ V/Fc}^+/\text{Fc}$ with DMSO as solvent (see all related details in the Experimental Section, Supporting Information). The initial absorption spectra (Figure 2i) corresponds to the well-known

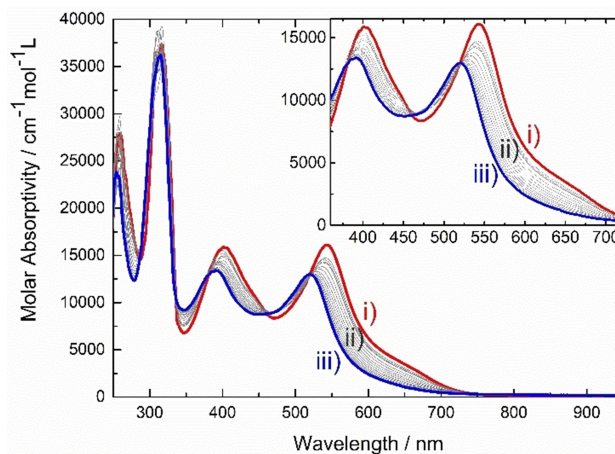


Figure 2. Thin layer spectroelectrochemical experiment of $0.955 \text{ mmol L}^{-1}$ **N3** dye, 0.1 mol L^{-1} NBu_4PF_6 in DMSO solution. The electro-oxidation was carried out at $0.48 \text{ V/Fc}^+/\text{Fc}$ using a Pt mesh for 4 h. The spectra were obtained during the electrolysis at different times: i) initial, ii) intermediate, and iii) final (4 h). The insert shows the visible region of the spectra.

electronic absorption of the Ru(II) complex with maxima at 543 nm ($\epsilon = 16090 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$), 400 nm ($\epsilon = 16000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$), and 320 nm ($\epsilon = 37200 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$); in addition to a small shoulder present at 650 nm ($\epsilon = 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$). Once the electrolysis time increases, this spectrum moves monotonically the visible region absorptions to higher energies and fades away the shoulder (Figures 2ii and 2iii). In Figure S1 of the Supporting Information (SI), a plot of the ratio of the absorbance at 650 nm over the absorbance at 542 nm versus time is shown, to demonstrate that the spectra obtained after electrolysis is related to a different compound that lacks absorption near 650 nm .

Experimental evidence of the oxidized **N3** spectrum has been achieved by radiolysis studies. The work of Das *et al.*,^[11] shows a one electron oxidation spectrum (after 20 ps), that exhibits a growth of a band at 740 nm with a simultaneous decrease of the characteristic 502 nm band of the initial spectrum of **N3** in buffered ($\text{pH} = 7$) water solution. Furthermore, related spectroelectrochemical studies for the oxidation of Ru(II) compounds to their oxidized state, Ru(III), show the same phenomena, an increase of the 650 to 800 nm range and a decrease in the 450 – 550 nm region, with respect to the Ru(II) spectrum.^[12]

With these two indications bolstering the hypothesis of Ru(III) not being formed, we proceeded to calculate the absorption spectra computationally by using TDDFT; first for the **N3** dye, and then for the Ru(III) complex. Different functionals predict different absorption spectra with some of them reproducing more accurately the experimental one. We

have studied this aspect in detail, finding that for Ru(II) complexes PBE0^[13] gives the closest values to experimental results, in agreement with what has been reported in similar TDDFT studies.^[14] Figure 3 shows the predicted and measured

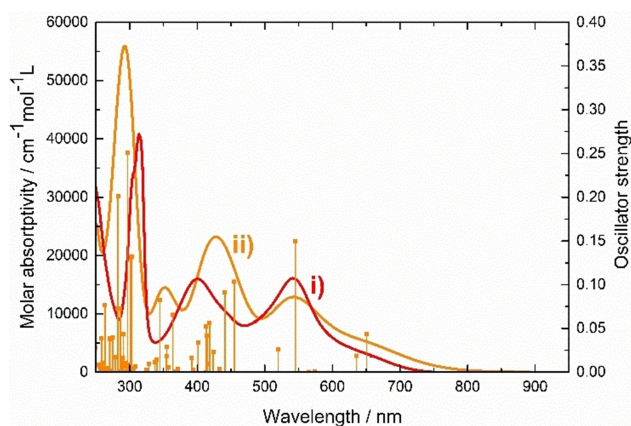


Figure 3. i) Electronic spectra of a solution containing 0.955 mmol L⁻¹ **N3** dye and 0.1 mol L⁻¹ NBu₄PF₆ in DMSO and ii) PBE0-TDDFT calculated spectrum (PCM solvent model for DMSO). The right axis corresponds to the oscillator strength associated with each excitation of the calculated spectrum (vertical lines).

spectra for the **N3**; calculated results show the presence of the two lowest energy signals fairly close to the measured ones. The first one corresponds to a pair of excitations with a small oscillator strength that is exhibited in a shoulder at 650 nm, composed mainly of two transitions: HOMO to LUMO and HOMO to LUMO + 1, as shown in molecular orbitals (Figure 5a).

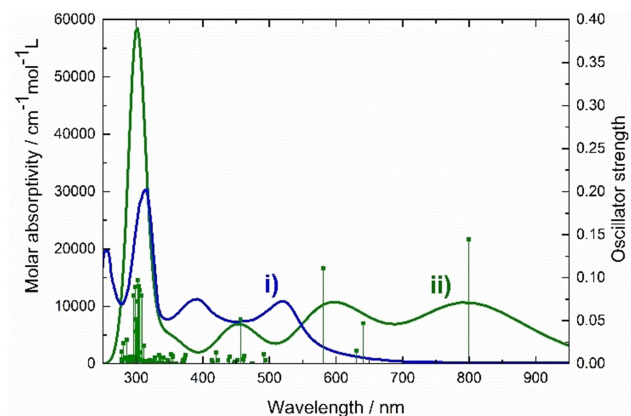


Figure 4. Electronic spectra of oxidized **N3** dye, i) experimental result after 4 h of electrolysis of a solution containing 0.955 mmol L⁻¹ **N3** dye and 0.1 mol L⁻¹ NBu₄PF₆ in DMSO and ii) PBE0-TDDFT calculated spectrum of the Ru(III) complex (PCM solvent model for DMSO). The right axis corresponds to the oscillator strength associated with each excitation of the calculated spectrum (vertical lines).

Next excitation with relatively large oscillator strength appears at 545 nm and has the contribution of two excitations (HOMO-

2 to LUMO and HOMO-1 to LUMO + 1). The four transitions associated to the absorption of the complex in the UV-Visible range correspond to excitations from the Ru and the two isothiocyanates to the Ru-(dcbpy)₂ moiety, Figure 5a shows a frontier orbitals scheme with the isosurfaces involved.

We used the same methodology to predict the corresponding absorption spectrum for Ru(III) (Figure 4ii). As expected, this spectrum shows a shift to lower energies of the three main signals—the shoulder and the two maxima previously described—which appear now at 800 nm, 595 nm and 453 nm in contrast with the obtained spectrum from spectroelectrochemical oxidation (Figure 4i) of **N3** dye. Figure 4 shows the big difference between these two spectra and the accumulating evidence that confirms that the Ru(III) compound is not being obtained. The present observation of a shift of the spectra to higher energies during the electro-oxidation of the **N3** dye is consistent with previous work carried out in different solvents.^[6]

As an additional attempt to detect Ru(III) during the irreversible electrochemical oxidation of Ru(II), we performed EPR measurements at 0.48 V/Fc⁺-Fc, obtaining silent spectra during the whole time-lapse of the experiment (identical spectrum as obtained for initial **N3** solution). The lack of paramagnetic resonance confirms the absence of Ru(III) spin 1/2 complex and the possible existence of only Ru(II) spin 0 species.

These results show that the final product of the electro-oxidation is a diamagnetic species of Ru(II); pending further interpretation we call it complex A.

To identify diamagnetic complex A, we carried out mono- and bi-dimensional NMR experiments in DMSO-d₆ of **N3** and of the species formed after oxidation at 0.48 V/Fc⁺-Fc. NMR spectra for the original **N3** dye (Figure S2 of SI) show six groups of signals corresponding to the twelve symmetric bipyridine hydrogens, as deduced by recognizing the presence of two different heterocycles on each bipyridine (with help by COSY experiment, Figure S3 of SI). NMR spectra for the chemical species formed after the first irreversible oxidation (Figure S4 of SI) includes the twelve signals corresponding to asymmetric bipyridine hydrogens, with absence of the original **N3** signal pattern, which indicates complete transformation further pointing out to formation of a new diamagnetic Ru(II) complex.

After validation of the existence of complex A formed by imposing a potential to the **N3** dye (at 0.48 V/Fc⁺-Fc), next electrochemical oxidation process in DMSO as solvent at 0.68 V/Fc⁺-Fc was studied. We followed its behavior by spectroelectrochemical studies at 0.68 V/Fc⁺-Fc for the resulting solution of previous electrolysis at 0.48 V/Fc⁺-Fc. Figure 6 (i, ii and iii) shows the evolution of absorbance spectra during the electrolysis.

The experiment exhibits a decrease in the absorption spectra at a maximum of 520 nm that persists during the time of electrolysis, due to remaining complex A in solution. Thus, transformation of complex A is not complete and a new compound (complex B) is being formed. This new species was confirmed also as diamagnetic by EPR analysis of the resulting solution after this second oxidation.

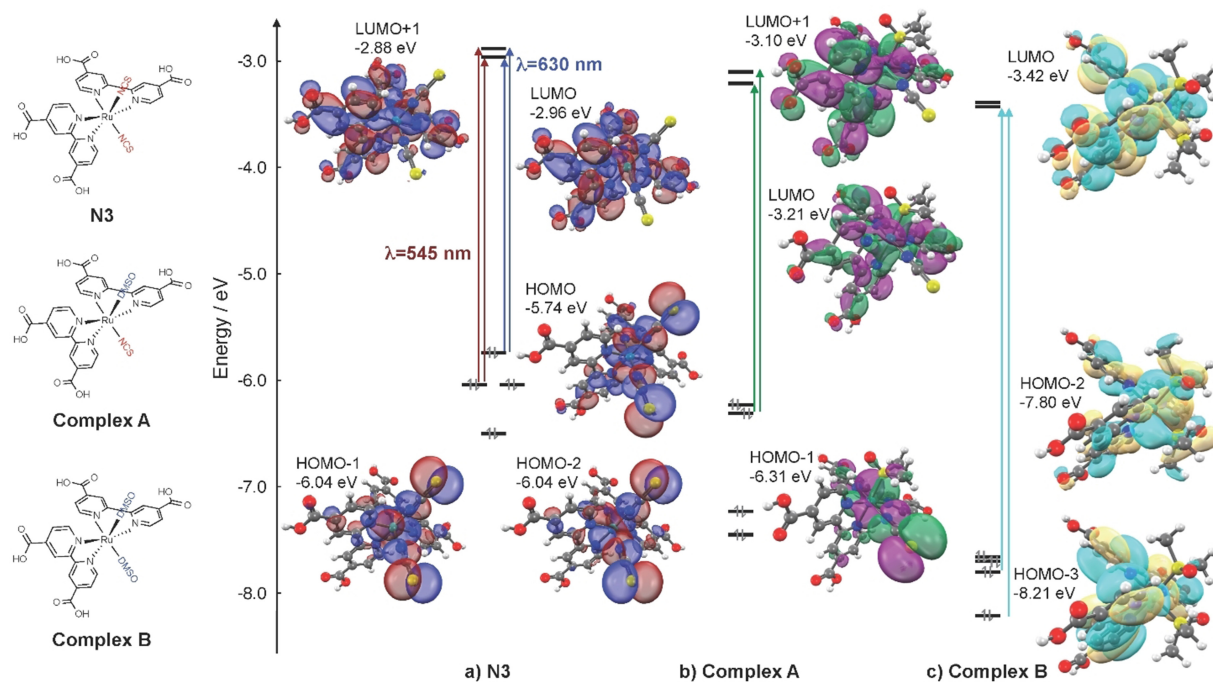


Figure 5. Molecular orbitals at 0.04 isosurface values. **a)** **N3** dye transitions. In blue, first excitation (shoulder at 630 nm) involving transitions HOMO to LUMO and HOMO to LUMO + 1. In dark red, second excitation (absorption at 545 nm) involving transitions HOMO-2 to LUMO and HOMO-1 to LUMO + 1. **b)** First absorption band of complex A ($[\text{Ru}(\text{II})(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})(\text{DMSO})]^+$) from HOMO-1 to LUMO and HOMO-1 to LUMO + 1 transitions. **c)** First excitation for complex B ($[\text{Ru}(\text{II})(\text{dcbpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$) from HOMO-2 to LUMO and HOMO-3 to LUMO transitions.

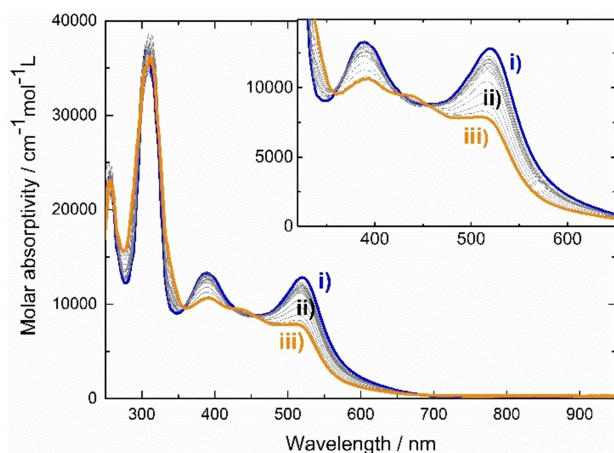


Figure 6. Thin layer spectroelectrochemical experiment of $0.955 \text{ mmol L}^{-1}$ **N3** dye, 0.1 mol L^{-1} NBu_4PF_6 in DMSO solution. The electro-oxidation was carried out at $0.68 \text{ V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$ using a Pt mesh for 4 h of the previous electrolyzed solution at $0.48 \text{ V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$. The spectra were obtained during the electrolysis at different times: i) initial spectrum, ii) intermediate spectra, and iii) final spectrum.

We proceeded to identify, by proton resonance studies, the species produced by **N3** dye oxidation at the second imposed potential of $0.72 \text{ V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$; the spectra obtained, Figure S5 (of SI), show a new group of six signals corresponding to the twelve symmetric bipyridine hydrogens (complex B) while retaining the signals assigned to remaining complex A and additional signals corresponding to unknown species formed

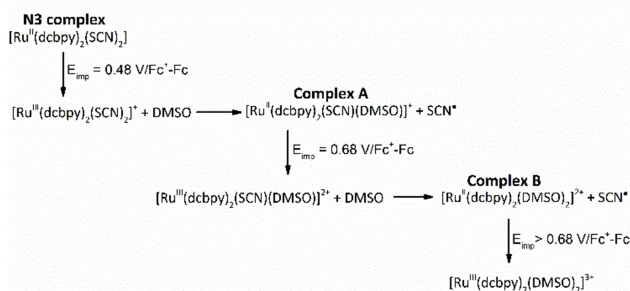
after solvent oxidation (these assignments were possible by analyzing bi-dimensional COSY experiments, data not shown). Thus, a little amount of symmetrical complex B can be formed during the second imposed potential, with a low concentration in solution.

A mechanism consistent with this evidence involves the following steps:

- 1 Irreversible oxidation of Ru(II) to Ru(III)
- 2 Substitution of one SCN^- ligand in the inner sphere by one solvent molecule.
- 3 Redox reaction between the formed Ru(III) species and the SCN^- ligand to produce radical SCN^\bullet and solvent substituted Ru(II) species (complex A), followed by fast dimerization of SCN^\bullet to SCN-NCS species.
- 4 Repetition of steps 1 through 3 at a higher potential for complex A to form complex B.

These steps are summarized in scheme 1, which is adapted from one previously reported for oxidation of **N3** in MeCN as solvent.^[6]

Following the suggestion by NMR and EPR of the existence of these intermediate species, we proceeded to calculate the absorption spectra of the proposed intermediate complexes with DMSO as solvent; $[\text{Ru}(\text{II})(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})(\text{DMSO})]^+$ and $[\text{Ru}(\text{II})(\text{dcbpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$, complex A and B, respectively. Figure 7 shows the comparison between the spectrum obtained after 4 h of **N3** electrolysis at $0.48 \text{ V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$ (7i), the TDDFT simulated spectrum for complex A (7ii) and complex B (7iii); a very close agreement between the experimental final spectrum



Scheme 1. Proposed intermediate complexes in the oxidation of **N3** in DMSO as solvent.

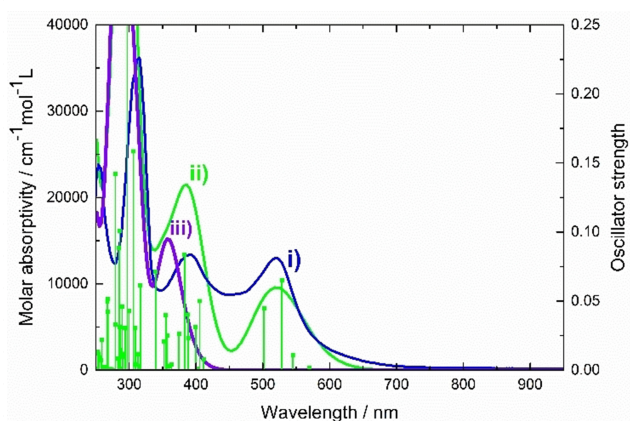


Figure 7. Spectra obtained in a spectroelectrochemical cell for initial **N3** $0.955 \text{ mmol L}^{-1}$, 0.1 mol L^{-1} NBu_4PF_6 in DMSO solution. The electro-oxidation was carried out at $0.48 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ using a Pt mesh for 4 h. i) Experimental spectrum, obtained after 4 h of electrolysis. ii) PBE0-TDDFT calculated spectrum of complex A and iii) for complex B, included for comparison (PCM solvent model for DMSO). The right axis corresponds to the oscillator strength associated with each excitation of the calculated spectrum (vertical lines).

and the calculated monosubstituted complex A can be seen. The calculated spectrum of complex A (Figure 7ii) accurately describes the shift to higher energies of the first signal and the fading away of absorption at 650 nm that are observed experimentally. TDDFT reveals that the excitations that compose the first signal in complex A (528 nm and 502 nm) belong to transitions from the Ru and the isothiocyanate ligand to the $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2$ moiety (HOMO-1 to LUMO and HOMO-1 to LUMO+1); isosurfaces and energy levels of the orbitals involved can be seen in Figure 5b. Energies of these excitations are higher than in the **N3** dye because in complex A only one isothiocyanate is participating in the absorption process. On the other hand, calculated spectra for complex B (Figure 7iii) shows no similarity with the experimental results. Simulated spectra for complex B shows a single absorption maximum at

360 nm associated with transitions from a basal state that has electron density distributed all over the molecule to an excited state that is located mostly on the $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2$ moiety, as shown in Figure 5c. This spectrum lacks excitations in the visible range that can be related to the absence of transitions involving thiocyanate ligands.

To complete the second substitution process, apparently forced by electrolysis close to the anodic barrier of DMSO solvent, a change in the solvent arises as an alternative to identify the second substitution of the thiocyanate ligand. This solvent must allow the oxidation at higher potential and dissolve **N3** dye properly. Tetrahydrofuran (THF) satisfies both conditions; the anodic barrier is higher than DMSO solvent, and solubility is similar in both THF and DMSO.

The voltammogram of **N3** in THF is shown in Figure 8, an irreversible oxidation peak at $0.37 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ and a quasi-

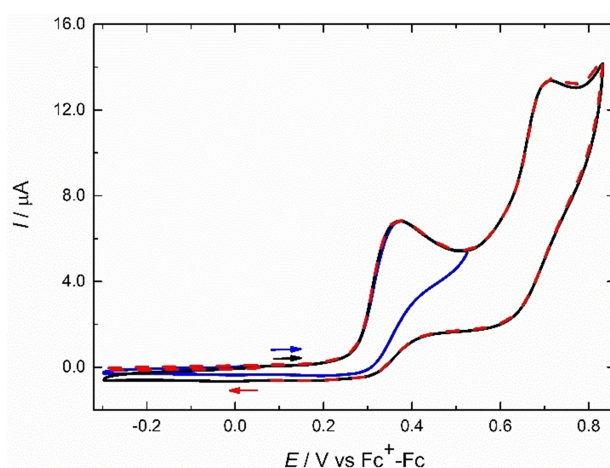
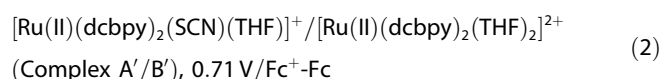
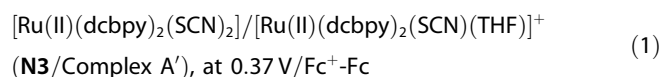


Figure 8. Typical cyclic voltammograms ($v = 100 \text{ mV/s}$) obtained in Pt disk (2 mm diameter) of $0.674 \text{ mmol L}^{-1}$ **N3** dye in 0.1 mol L^{-1} NBu_4PF_6 in THF solution. The scan potential was initiated from OCP to positive (solid blue and black lines) and negative (dashed red line) directions indicated in the figure. Positive scan was inverted at $0.53 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ (blue) and $0.83 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ (black).

reversible peak at $0.71 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ can be seen, according to the proposed transformation,



A two-step potential spectroelectrochemical experiment was performed to achieve the first and second substitutions of the diamagnetic complex. Spectrum for the initial **N3** dye (Figure 9i) changes into spectrum for the product of the peak oxidation at $0.37 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ (Figure 9ii) showing a decrease in absorbance of the 650 nm shoulder, and a shift to higher

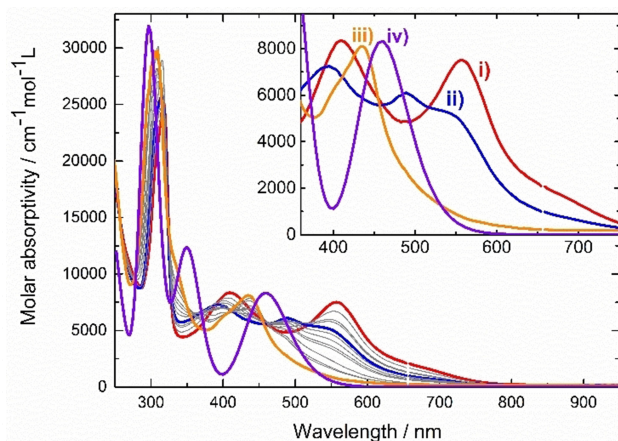


Figure 9. Thin layer spectroelectrochemical experiment of 1.0 mmol L^{-1} **N3** dye in 0.1 mol L^{-1} NBu_4PF_6 in THF solution. The electro-oxidation was carried out at two potentials $0.32 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ and $0.62 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ using a Pt mesh. The spectra were obtained during the electrolysis at different times: i) initial, ii) after imposing $0.32 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$, iii) final spectrum after imposing $0.62 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ and iv) PBE0-TDDFT calculated spectrum of complex B' is included for comparison (PCM solvent model for THF).

energy of the first maxima originally at 550 nm to 483 nm , with no evidence of Ru(III) formation (EPR silent spectrum). To transform complex A' into complex B' (peak oxidation at $0.71 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$), a subsequent potential imposition at the beginning of the oxidation peak, $0.62 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$, resulted in the disappearance of the absorption band at 550 nm and 483 nm to leave only one absorption band at 439 nm in the visible region (Figure 9iii). Calculated spectrum for $[\text{Ru(II)(dcbpy)}_2(\text{THF})_2]^{2+}$ (complex B', Figure 9iv) shows only one absorption band in the visible region with maximum at 460 nm , fairly close to the one of the final product, thus strengthening the argument that a disubstituted complex B' is the final product of oxidation at $0.62 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$.

So far, we have accumulated evidence of the double substitution of the original **N3** dye, to form diamagnetic species A (A') and B (B') in DMSO (THF). Redox potential for these compounds shift to higher values according to increased solvent molecule substitution. Previous work on the oxidation of **N3** in solution^[6] has not shown experimental evidence of the presence of Ru(III) species. To finally have evidence of Ru(III) formation, we subjected **N3** to oxidation obtaining a typical Ru(III) signal in electron paramagnetic resonance (EPR) after imposing $0.80 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ for 19 hours in DMSO (Figure 10).

Figure 10i shows typical EPR signals corresponding to the well-known silent Ru(II) species corresponding to **N3** (similar behavior was observed for A, A', B, B' compounds, not shown) and further transformation to Ru(III) species (paramagnetic, spin $1/2$) after oxidation at $0.8 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ (Figure 10ii). Present results are unmistakable evidence of Ru(III) species in solution.

Final confirmation of the presence of a disubstituted Ru(III) species was obtained by adding a third step to the spectroelectrochemical experiment in THF. The new applied potential was imposed at $1.52 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ to the THF solution mixture and absorbance collected at 200 s intervals. Formation of a

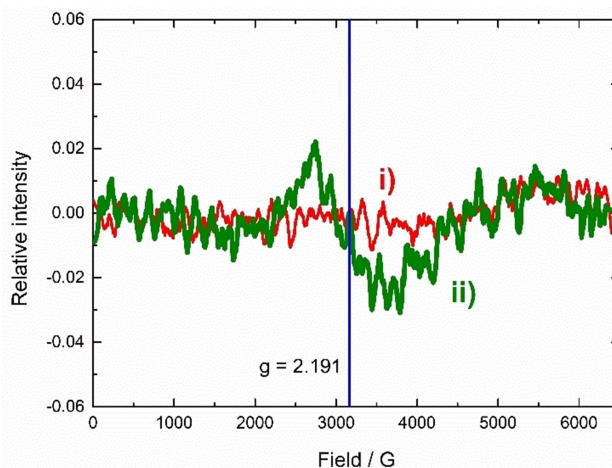


Figure 10. Flat cell spectroelectrochemical experiment of 0.81 mmol L^{-1} **N3** dye dissolved in DMSO with 0.1 mol L^{-1} of the electrolyte (NBu_4PF_6), carried out with a Pt mesh as working electrode. i) Initial spectrum, ii) obtained spectrum after imposing $0.80 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ for 19 h.

characteristic peak at 670 nm with low molar absorptivity shows the presence of Ru(III), as shown in Figure 11. TDDFT

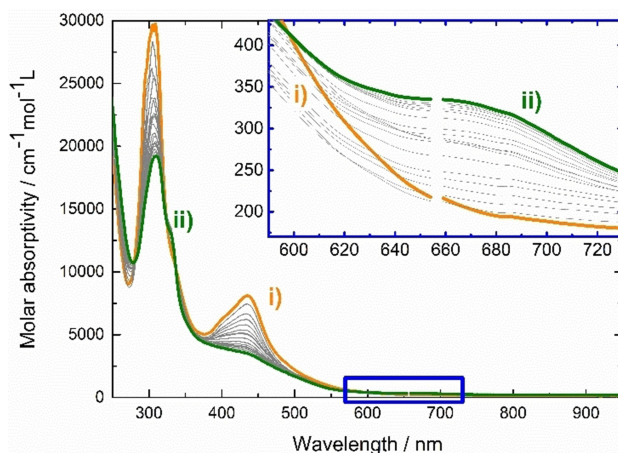


Figure 11. Thin layer spectroelectrochemical experiment of 1.0 mmol L^{-1} **N3** dye in 0.1 mol L^{-1} NBu_4PF_6 in THF solution. The electro-oxidation was carried out at a third potential of $1.52 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ using a Pt mesh. The spectra were obtained during the electrolysis at different times: i) initial spectrum (after imposing $0.62 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$), ii) final spectrum (after imposing $1.52 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$). The inset shows the 550 nm to 750 nm range in visible region of the spectra.

results show the same shift to low energies when the calculated spectrum of the disubstituted complex B' is compared to its oxidized Ru(III) one, as shown in Figure S6 (of SI).

With this evidence, we have been able to demonstrate the formation of the species shown in the mechanism of Scheme 1, $\text{N3} \rightarrow \text{A(A')} \rightarrow \text{B(B')} \rightarrow \text{Ru(III)}$. Our present contribution was possible by extending the combination of experimental and

theoretical studies to confirm the two-step substitution and show evidence of the existence of the Ru(III) complex.

Even though **N3** reacts to produce complex A(A') during the electro-oxidation process, the sensitizer function (absorption of visible light and charge transfer to the semiconductor) is maintained due to the similar properties that complex A(A') presents. Further electro-oxidation of complex A(A'), followed by a second substitution of SCN⁻, to produce complex B(B') would result in the loss of absorption in the optimal visible region.

Conclusions

In this work, combined experimental and theoretical strategies were used to understand the mechanism for the oxidation of the **N3** dye in DMSO and THF as solvents. It is shown that after irreversible oxidation of the **N3** dye a SCN⁻ ligand substitution takes place, leading to a monosubstituted species, confirmed by ¹H-NMR studies in DMSO. TDDFT calculations were useful as a tool to propose a mechanism for the substitution in DMSO and THF as solvents (Scheme 1) and a structure for the substituted species (complex A and A'). Moreover, further oxidation of the newly generated dye resulted in another modification of the spectrum that TDDFT calculations explained by a second substitution of the SCN⁻ ligand by another solvent molecule. This interpretation of the species involved in the oxidation reactions is consistent with abundant experimental spectroelectrochemical studies in different solvents and further confirmed by EPR signal measurements and UV-Vis spectra that show the permanence of Ru(III) complex—oxidized complex B(B')—after conversion of **N3** to complex A(A') and of complex A(A') to complex B(B').

Beyond the oxidation process, a particularly useful calculation showed that the presence of SCN⁻ ligands in the inner sphere of the dye is important to the absorption at low energies of the Ru(II) complexes.

Supporting Information Summary

Experimental section detailing electrochemical experiments (voltammograms, chronoamperometry, UV-Vis spectroelectrochemical and EPR spectroelectrochemical). Computational section explaining details of density functionals, basis functions, solvent effects for DFT and TDDFT calculations. Figures for evolution of the ratio of absorbance for **N3** electrooxidation (S1), ¹H mono and bidimensional NMR spectra for electrochemical oxidation compounds (S2 to S5) and TDDFT simulated spectrum for Ru(III) complex B' (S6).

Acknowledgements

We acknowledge supercomputer services provided by DGTIC-UNAM (LANCAD-022) and the Laboratorio de Supercómputo y Visualización of Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. PZ and MMF-L thank CONACYT for financial support under scholarships number 245502 and 240090. JLG thanks CONACYT for grant 237045. CA-B and VMU-S acknowledge support from

FQ-PAIP, and the lending of a Lambda 465 spectrophotometer to Perkin-Elmer Mexico representatives. We thank Rosa Isela del Villar for help with NMR and Alejandro Solano-Peralta for help with EPR measurements (USAI-FQUNAM).

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Electrochemistry mechanism · **N3** dye · Ru(III) complex · Spectroelectrochemistry · TDDFT electronic spectra

- [1] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 5848–5860.
- [2] a) G. Li, K. Hu, K. C. D. Robson, S. I. Gorelsky, G. J. Meyer, C. P. Berlinguette, M. Shatruk, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 2173–2181; b) K. Hu, H. A. Severin, B. D. Koivisto, K. C. D. Robson, E. Schott, R. Arratia-Perez, G. J. Meyer, C. P. Berlinguette, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17079–17089; c) P. G. Bomben, K. C. D. Robson, B. D. Koivisto, C. P. Berlinguette, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1438–1450; d) K. C. D. Robson, P. G. Bomben, C. P. Berlinguette, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7814–7829; e) G. Li, P. G. Bomben, K. C. D. Robson, S. I. Gorelsky, C. P. Berlinguette, M. Shatruk, *Chem. Com.* **2012**, *48*, 8790–8792; f) P. G. Bomben, T. J. Gordon, E. Schott, C. P. Berlinguette, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10682–10685; g) K. C. D. Robson, K. Hu, G. J. Meyer, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1961–1971.
- [3] a) B. Basheer, D. Mathew, B. K. George, C. P. Reghunadhan Nair, *Sol. Energy* **2014**, *108*, 479–507; b) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740; c) H. Ozawa, K. Fukushima, T. Sugiura, A. Urayama, H. Arakawa, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13208–13218; d) Y. Qin, Q. Peng, *Int. J. Photoenergy* **2012**, *2012*, 21; e) W. Du, H.-B. Li, D.-M. Gu, Y. Wu, G.-Y. Sun, Y. Geng, Z.-M. Su, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 100169–100175.
- [4] J.-K. Lee, M. Yang, *J. Mat. Sci. Eng. B* **2011**, *176*, 1142–1160.
- [5] T. Le Bahers, E. Bremond, I. Ciofini, C. Adamo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14435–14444.
- [6] F. Cecchet, A. M. Gioacchini, M. Marcaccio, F. Paolucci, S. Roffia, M. Alebbi, C. A. Bignozzi, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3926–3932.
- [7] G. D. Sharma, D. Daphnomili, K. S. V. Gupta, T. Gayathri, S. P. Singh, P. A. Angaridis, T. N. Kitsopoulos, D. Tasis, A. G. Coutsolelos, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22412–22420.
- [8] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826.
- [9] a) M. R. R. Kooh, V. N. Yoong, P. Ekanayake, *J. Nat. Sci. Found. Sri Lanka* **2014**, *42*, 169–175; b) B.-B. Cui, J.-Y. Shao, Y.-W. Zhong, *Organometallics* **2014**, *33*, 4220–4229; c) C. Adamo, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845–856; d) G. Pizzoli, M. G. Lobello, B. Carlotti, F. Elisei, M. K. Nazeeruddin, G. Vitillaro, F. De Angelis, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11841–11848; e) L.-C. Xu, J. Li, S. Shi, K.-C. Zheng, L.-N. Ji, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *855*, 77–81; f) M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835–16847; g) S. Fantacci, F. De Angelis, A. Selloni, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4381–4387.
- [10] G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6867–6873.
- [11] S. Das, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8954–8957.
- [12] a) D. Maity, S. Das, S. Mardanya, S. Baitalik, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6820–6838; b) A. M. Bond, G. B. Deacon, J. Howitt, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, G. Wolfbauer, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 648–656; c) L. A. Ortiz-Frade, L. Ruiz-Ramírez, I. González, A. Marín-Becerra, M. Alcarazo, J. G. Alvarado-Rodríguez, R. Moreno-Esparza, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1825–1834; d) W. H. Quayle, J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 97–103.
- [13] a) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170; b) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036; c) C. Adamo, G. E. Scuseria, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889–2899.
- [14] Y. T. Azar, M. Payami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 29574–29585.

Submitted: March 9, 2018

Accepted: June 21, 2018



Supporting Information

© Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, 2018

A Synergetic Experimental and Computational Approach Towards a Better Comprehension of Redox Reactions of N3 Dye [cis-bis(Isothiocyanato)-Ruthenium(II)-bis(2,2'-Bipyridine-4,4'-Dicarboxylic Acid)] in Solution

Paulino Zerón, Javier Carmona-Espíndola, Martha M. Flores-Leonar, José L. Gázquez, Ignacio González, Carlos Amador-Bedolla,* and Víctor M. Ugalde-Saldívar*

Experimental Section

All solvents and reagents were used as received. Ruthenium 535 (**N3**) (Solaronix), DMSO and THF solvents (J.T. Baker, ACS grade). Cyclic voltammetry and chronoamperometry experiments were obtained with a CH Instruments CHI660c or AUTOLAB PGSTAT100 potentiostats. The UV-Vis spectra were recorded in a Perkin-Elmer/Lambda 465 spectrophotometer. EPR spectra in the X-band (9.8 GHz) were recorded in a Bruker ELEXSYS E500. NMR experiments were carried out on a Varian MR 400 MZ (9.4 T) in deuterated dimethylsulfoxide (DMSO- d_6).

The initial solutions of the **N3** dye were prepared dissolving the compound as received in a DMSO solution with 0.1 mol L^{-1} of the electrolyte (NBu_4PF_6). All the experiments were performed with a $0.955 \text{ mmol L}^{-1}$ **N3** solution. The experiments obtained in tetrahydrofuran (THF) were prepared dissolving the **N3** dye with 0.1 mol L^{-1} of the electrolyte (NBu_4PF_6) in THF, $0.674 \text{ mmol L}^{-1}$ of **N3** for the cyclic voltammetry and 1.0 mmol L^{-1} for the spectroelectrochemical study.

Cyclic Voltammetry was performed using the solution prepared previously in a 3 electrodes system. The working electrode (WE) was a 3 mm diameter Pt disk (CH Instruments); the reference electrode (RE) was an annealed Ag wire immersed in a DMSO/THF solution with 0.1 mol L^{-1} of NBu_4Cl (Ag/AgCl); the counter electrode (CE) was a Pt wire under electrolyte solution. Both RE and CE were isolated from the main solution by a Vycor membrane. All the voltammograms were referred to the Fc^+/Fc internal standard.

The spectroelectrochemical UV-Visible experiments were performed with a thin layer quartz spectroelectrochemical cell (BAS) in a 3 electrodes arrangement; WE: Pt mesh. RE: Ag/AgCl. CE: Pt wire. Both RE and CE were isolated from the main solution by a Vycor membrane. Spectra and current were recorded at different times while a fixed potential was imposed.

The spectroelectrochemical EPR spectra were obtained with a flat-quartz cell with 3 electrodes system. WE: Pt mesh. RE: Ag/AgCl. CE: Pt wire. Both RE and CE were isolated from the main solution by a Vycor membrane. Spectra were recorded before and after 19 h imposing $0.80 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, with different time lapses.

Computational section

DFT and TDDFT calculations were performed with Gaussian 09 (version C.01) package.^[i] All structures were optimized, and frequency analyses were performed ensuring minima. We used Def2TZVP basis sets for optimizations, frequency analyses and TDDFT excitations, solvent effects were included with the PCM as implemented in Gaussian 09, UFF atomic radii were employed. The global hybrid functional PBE0 was used for all DFT and TDDFT calculations.

In TDDFT calculations, we obtained the first 80 excitations and proceeded to estimate the simulated spectra by the sum of each broadened excitation, according to the Gaussian Technote – [gaussian.com/uvvisplot/] to obtain a relative molar absorptivity plot (half width at half maximum (HWHM) of 3000 cm^{-1} for each excitation).

[i] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2009**.

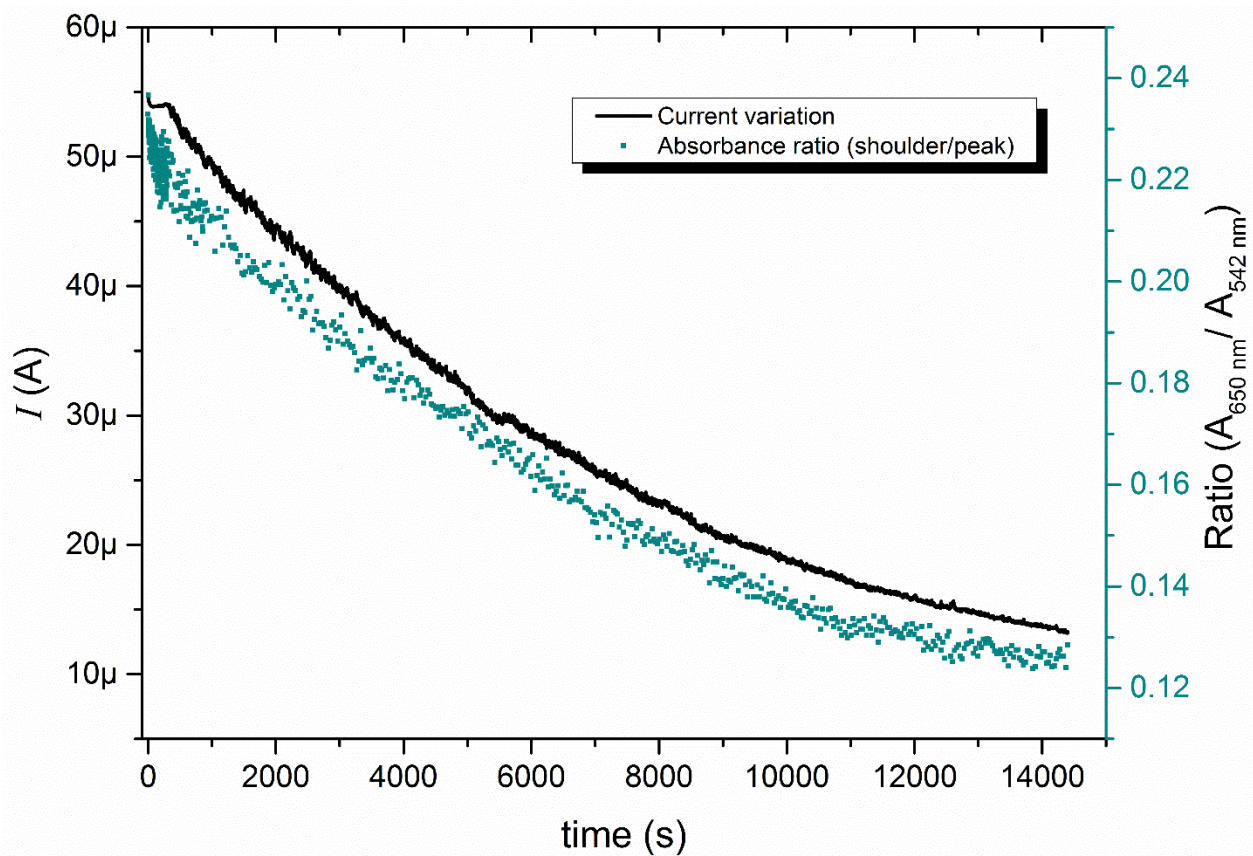


Figure S1. Evolution of values of the ratio of absorbance at 650 nm over absorbance at the maximum (located originally at 543 nm, and evolving to 520 nm) for **N3** in spectroelectrochemical analysis (right axis, dot line). The current intensity variation as a function of time is also shown (left axis, solid line).

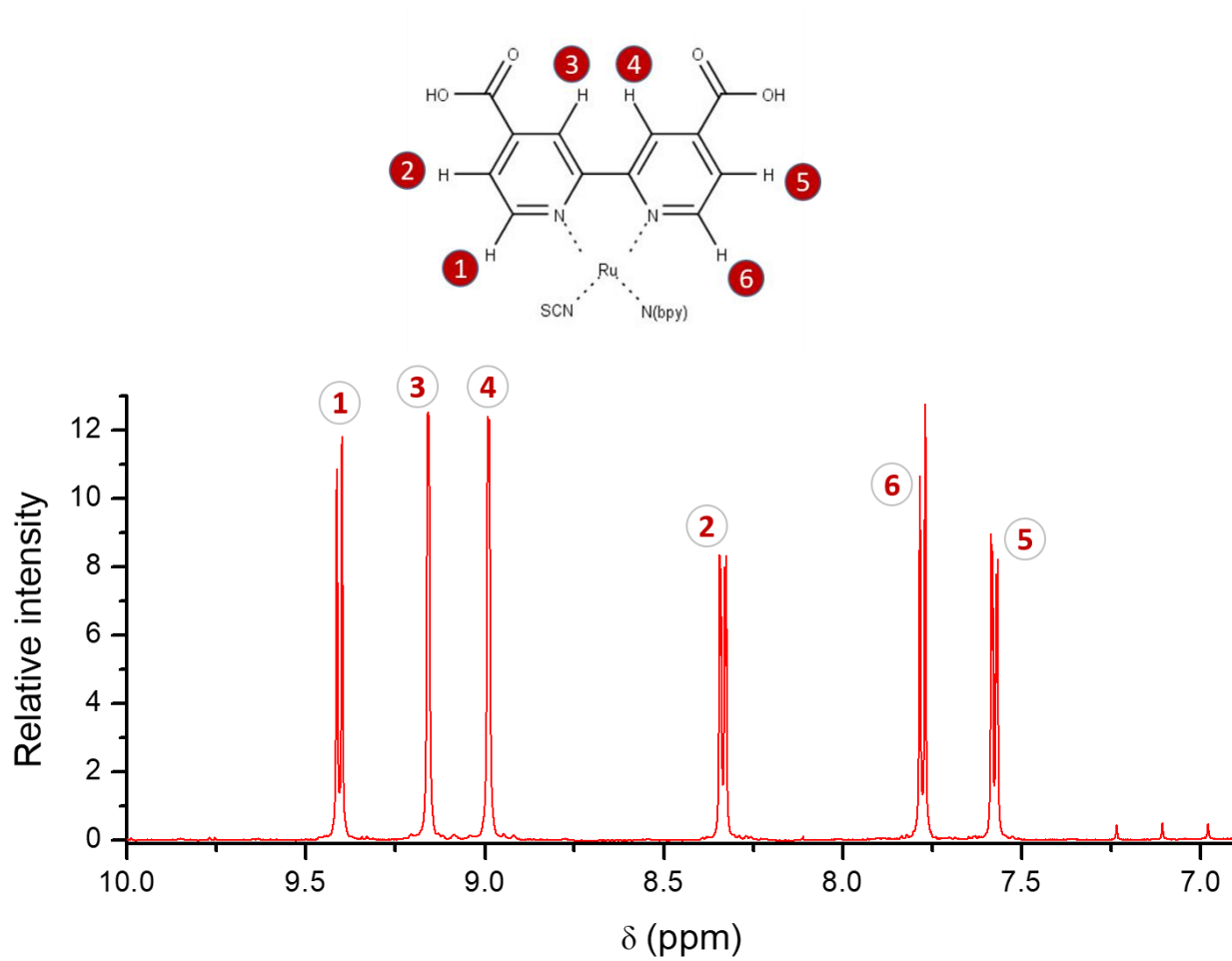


Figure S2. Proton resonance spectrum of 0.01 mol L⁻¹ **N3** dye in DMSO-d₆. The molecule contains two symmetrical bipyridines, each with 6 different hydrogens, assigned in the diagram above.

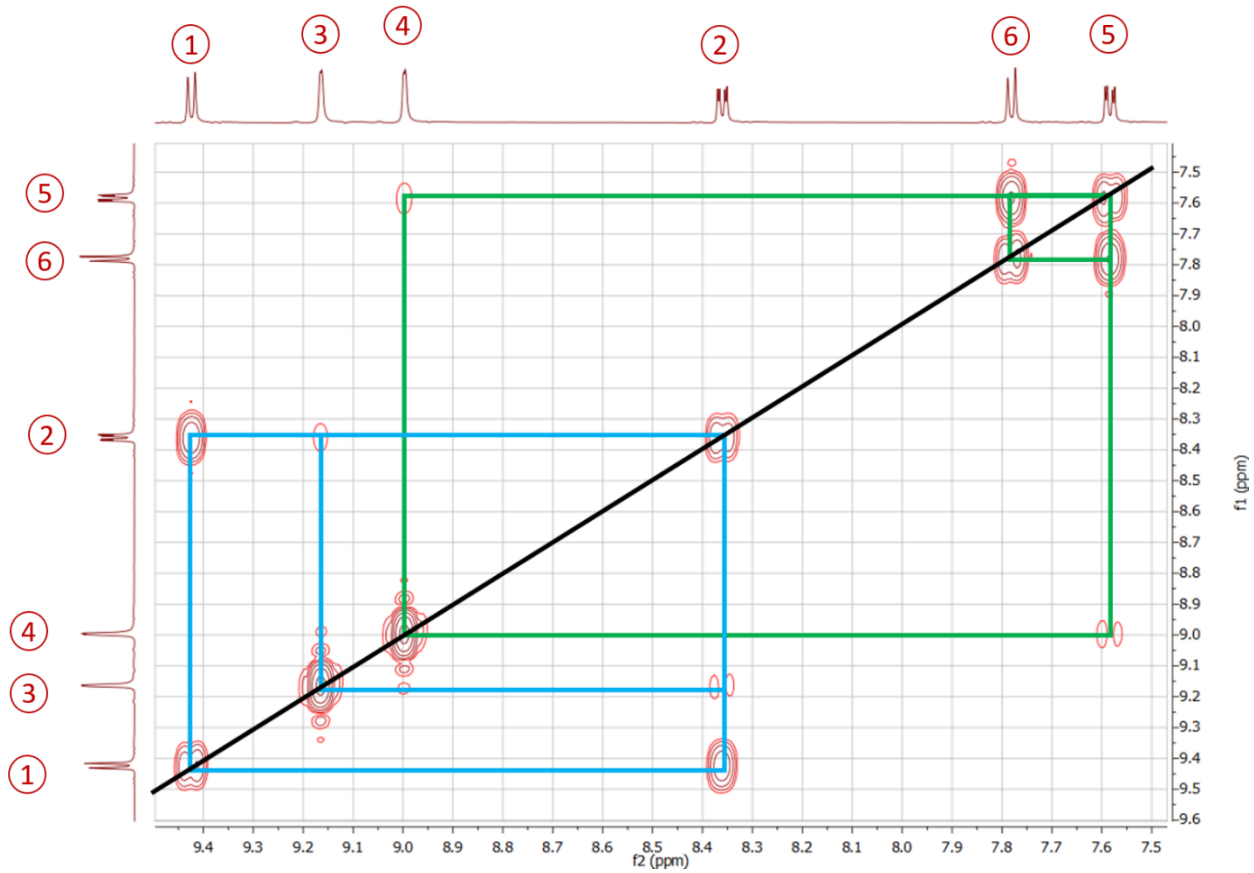


Figure S3. Two-dimensional correlation spectroscopy (COSY) of the **N3** dye proton resonance in DMSO-d₆.

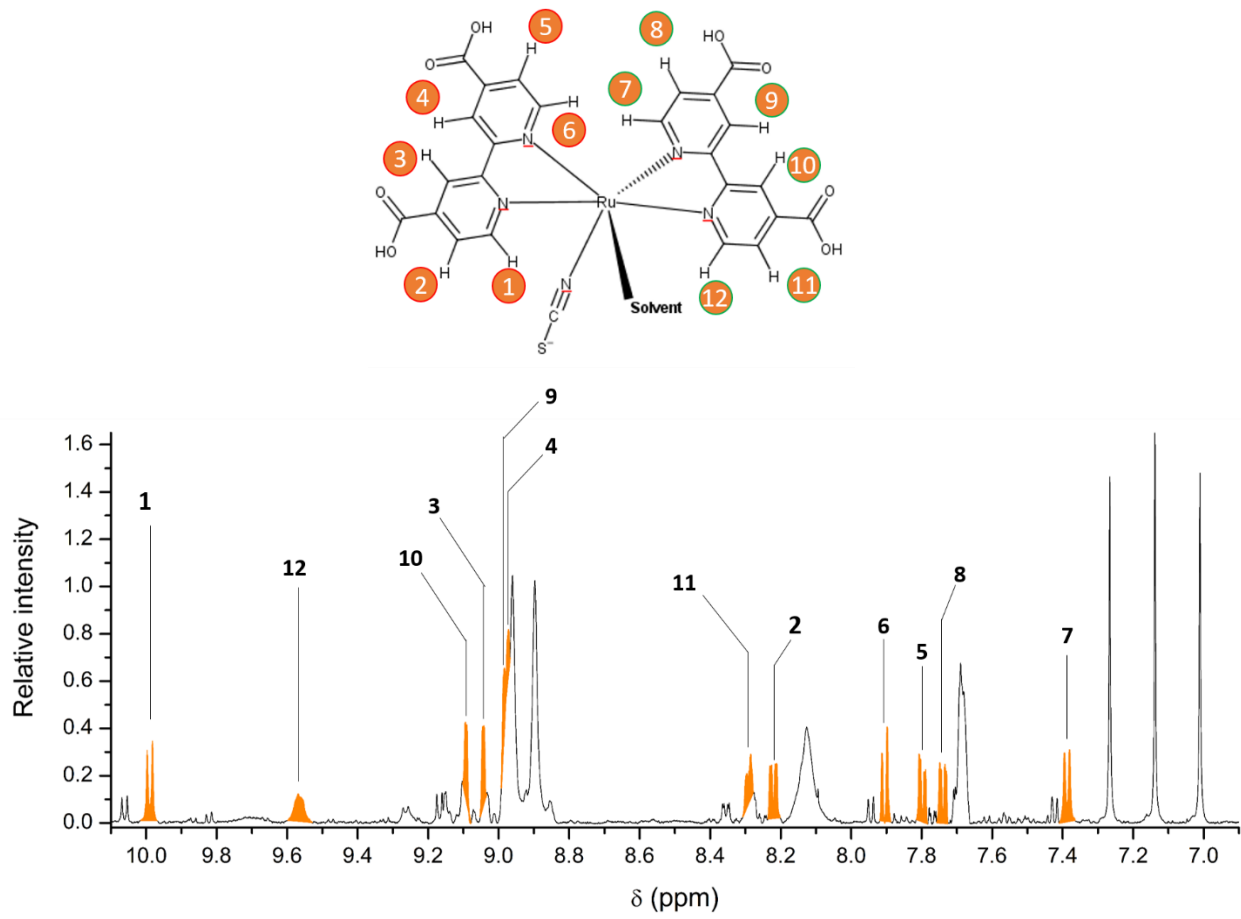


Figure S4. Proton resonance spectrum of the remaining solution after the electrolysis of 0.01 mol L⁻¹ **N3** dye in DMSO-d₆ at 0.48 V/Fc⁺-Fc. The monosubstituted molecule proposed contains 12 different hydrogens, 6 for each bipyridine. The assignments for the monosubstituted complex are colored in orange in the spectrum in orange and marked in the diagram above.

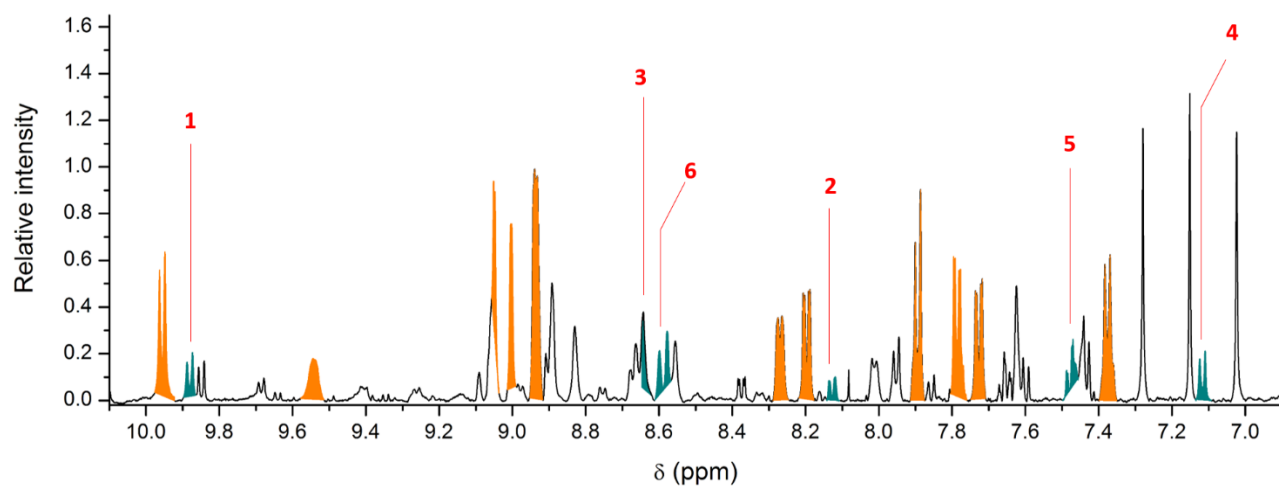
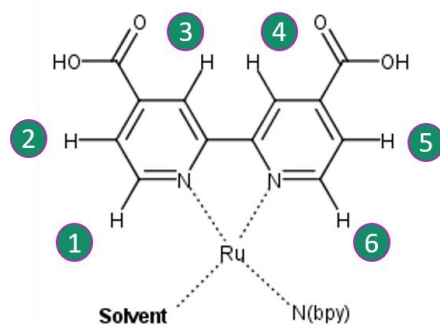


Figure S5. Proton resonance spectrum of the remaining solution after the electrolysis of 0.01 mol L^{-1} **N3** dye in DMSO-d_6 at $0.72 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$. The disubstituted molecule proposed contains 6 different hydrogens for the symmetrical bipyridines. The assignments for the disubstituted complex (complex B) are colored in the spectrum in green-blue and the remaining signals of the monosubstituted complex (complex A) in orange. The diagram above shows the assignments for the disubstituted complex. Colorless corresponding to products formed after solvent oxidation.

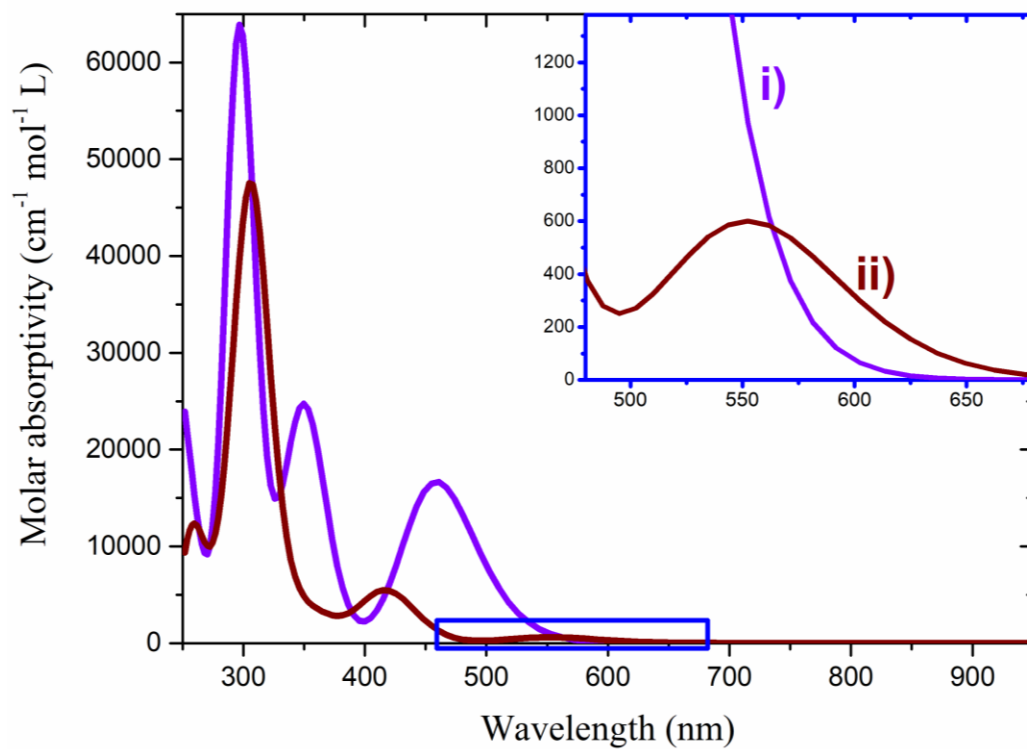


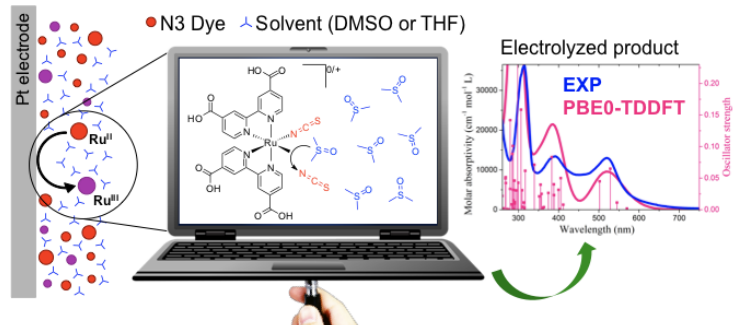
Figure S6. Simulated PBE0-TDDFT spectra (PCM solvent model for THF). i) Spectrum of complex B', ii) Spectrum of oxidized Ru(III) of complex B' (Charge: 3+ and multiplicity: 2). The inset shows the visible region from 460 nm to 660 nm.

ARTICLE

P. Zerón, J. Carmona-Espíndola, M. M. Flores-Leonar, J. L. Gázquez, I. González, C. Amador-Bedolla,* and V. M. Ugalde-Saldívar*

Page No. – Page No.

A Synergetic Experimental and Computational Approach Towards a Better Comprehension of Redox Reactions of N3 Dye [cis-bis(Isothiocyanato)-Ruthenium(II)-bis(2,2'-Bipyridine-4,4'-Dicarboxylic Acid)] in Solution



Chemical species formed during oxidation of the **N3** dye in solution are highly reactive and transform themselves into new Ru(II) complexes through substitution of the SCN⁻ ligands by one or two coordinated solvent molecules. Combining experimental and computational evidence, it allowed the description of the mechanism through which the solution of **N3** dye reacts to finally reach a complex of Ru(III) at very high applied oxidation potential.