



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Departamento de Química**

**SÍNTESIS Y ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS Y FOTOFÍSICOS
DE COMPLEJOS TRICARBONÍLICOS DE Re^I**

GUSTAVO TEODOSIO RUIZ

Lugar de trabajo: **Sección Cinética y Fotoquímica en Solución, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA.**

Director de Tesis: **Dr. Mario R. Féliz**

Co-Director de Tesis: **Dr. Guillermo Ferraudi**

Trabajo de Tesis presentado para optar al título de
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas

2003

A mi esposa Viviana

A mamá y papá

A toda mi familia

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas que de una manera u otra contribuyeron para que este trabajo de Tesis pudiera ser llevado a cabo, especialmente:

A vos Mario, no solo por brindarme toda tu experiencia profesional, dirigiendo este trabajo de Tesis y alentándome constantemente, sino también por estar ahí cada vez que te necesité, ya sea para medir, diseñar experimentos, analizar los datos ó sentarnos a leer juntos algo que no entendía. También, por darme tu confianza y libertad para desarrollar mi trabajo. Además, por supuesto, por las incontables e interesantes charlas y discusiones, almuerzo ó café de por medio.

A usted Alberto, por darme la posibilidad de iniciarme en la investigación científica, convirtiéndose en el principal “culpable” de mi actividad actual y, espero, futura. Además, por todo el apoyo que siempre me ha dispensado.

A vos Guillermo, por brindarme tu enorme conocimiento y apoyo constante, co-dirigiendo este trabajo de Tesis y ayudándome en la interpretación de los resultados. Además, por haberme recibido en tu laboratorio del Radiation Laboratory, en la Universidad de Notre Dame, USA, donde tuve la oportunidad de realizar experimentos de láser flash fotólisis y ganar experiencia profesional.

A vos Vivi, simplemente por todo, ya que sin tu amor, comprensión, aliento, consejos, alegría, apoyo, confianza, sensibilidad y mucha, mucha, paciencia, no me hubiera sido posible llevar a cabo este trabajo doctoral.

A vos Paula, por ayudarme en el trabajo experimental y por tu incondicional apoyo, aliento, confianza cariño, compañerismo y permanente predisposición para ayudarme siempre, pero, fundamentalmente, por ser mi amiga.

A vos Ezequiel, por haber colaborado conmigo en la realización de casi todas las medidas experimentales y análisis de datos, y por brindarme tu ayuda y compañerismo a lo largo de más de 11 años de trabajo en conjunto. También, por asesorarme permanentemente en el uso del láser flash fotólisis acá y en Estados Unidos. Además, por los momentos compartidos en los viajes que nos tocó hacer juntos.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la beca de Formación de Posgrado otorgada para realizar el Doctorado.

A la Fundación Antorchas, por la beca otorgada para realizar una pasantía laboral en el Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Indiana, USA.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y, en particular, a las del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), por haber accedido a que realizara mis actividades en esta institución.

A todos mis compañeros de trabajo del primer piso del INIFTA, Mario, Paula, Ezequiel, Alberto, Laurita, Andrés, Seba, Caro, Franco, Jorge, Daniel, Mónica, Janina, Carlos, Adela, M. Eugenia, Norma, Juanita, Paula B., junto con los más nuevos, Paula C., Gabriela, Laura, por compartir todas las vicisitudes de nuestra actividad, por todo el afecto y compañerismo recibido y por todos los gratos momentos compartidos.

Al Dr. Reymaldo Lezna, por poner a disposición todo su equipamiento y conocimiento en las medidas electroquímicas llevadas a cabo en su laboratorio y en la interpretación de los resultados.

A Juan Guerrero, de la Universidad de Santiago de Chile, por ayudarme en la interpretación de los espectros de ^1H -RMN; a Romina Gómez, por haber colaborado conmigo en la síntesis de la fendiona y a Eliana Juliarena por su ayuda desinteresada en la confección de algunos gráficos del trabajo.

A vos Cachito, por estar siempre cerca a pesar de la distancia.

Al Dr. Sicre y al Dr. Castellano, por sus interesantes charlas de café y por compartir la misma pasión gimnasta y a vos, Tori, por todas las alegres discusiones futboleras, a pesar de que nunca compartirás mi sentimiento tripero.

A todo el personal científico, técnico y administrativo del INIFTA, por su cercanía y asistencia permanente.

A toda mi familia, en especial a los más chiquitos y a los que fueron y siguen siendo chicos para mí, por darme la fuerza y vitalidad necesarias para seguir adelante y superar algunos momentos difíciles que tuvimos que afrontar.

A mis amigos de toda la vida, por darme la confianza y seguridad de que siempre van a estar conmigo.

INDICE GENERAL

<i>Introducción general y objetivos</i>	1
---	---

PARTE I: PARTE EXPERIMENTAL

<i>Introducción</i>	6
CAPITULO 1: Descripción de las técnicas utilizadas	7
Procesos fotofísicos y fotoquímicos en complejos de metales de transición	8
Descripción de los orbitales moleculares	8
Fotofísica	11
i. <i>Decaimiento radiativo</i>	14
ii. <i>Efectos del solvente</i>	15
iii. <i>Emisión $^3(\pi^* \rightarrow \pi)$</i>	16
iv. <i>Quenching bimolecular</i>	17
Fotoquímica	18
Monitoreo de los procesos del estado excitado	19
Método de flash fotólisis	21
i. <i>Descripción general del método y detalles experimentales</i>	21
ii. <i>Componentes del equipo de láser flash fotólisis</i>	25
iii. <i>Procesamiento de los datos</i>	27
Experimentos de fotólisis estacionaria	30
Luminiscencia y espectrofluorometría	32
i. <i>Emisión en estado estacionario: espectros de emisión, espectros de excitación y rendimientos cuánticos de emisión</i>	32
ii. <i>Estimación de las energías de punto 0-0 (E_{00})</i>	38
iii. <i>Emisión resuelta en el tiempo</i>	40
Electroquímica	42
i. <i>Voltametría cíclica</i>	42
ii. <i>Espectroelectroquímica</i>	43
Bibliografía consultada para la Parte I del presente trabajo de tesis	48

PARTE II: SINTESIS, ESTUDIOS FOTOQUIMICOS, FOTOFISICOS Y
FOTOELECTROQUIMICOS DE UN COMPLEJO DE Re^I DEL TIPO

fac-[L-COO-Re^I(CO)₃(2,2'*bipiridina*)]

<i>Introducción</i>	50
CAPITULO 2: Preparación y caracterización de <i>fac</i> -[Antraquinona-2-COO-Re ^I (CO) ₃ (2,2' <i>bipiridina</i>)]	53
Detalles Experimentales	54
Materiales	54
Síntesis y caracterización de <i>fac</i>-[Antraquinona-2-COO-Re^I(CO)₃(2,2'<i>bipi</i>)]	54
i. <i>fac</i> -[BrRe ^I (CO) ₃ (2,2' <i>bipi</i>)]	54
ii. Antraquinona-2-COOAg	55
iii. <i>fac</i> -[Antraquinona-2-COO-Re ^I (CO) ₃ (2,2' <i>bipi</i>)]	56
Técnicas y equipamiento utilizados	56
Resultados	57
Síntesis	57
Espectros de absorción infraroja	61
Espectros ¹ H-RMN	63
Espectros de absorción UV-visible	66
Medidas electroquímicas	70
Conclusiones	74
CAPITULO 3: Propiedades fotoquímicas y fotofísicas de <i>fac</i> -[Antraquinona-2-COO-Re ^I (CO) ₃ (2,2' <i>bipiridina</i>)]	75
Resultados experimentales y Discusión	76
Materiales	76
Equipos y métodos	76
Espectroscopía de absorción y emisión UV-visible	78
Medidas electroquímicas	82
i. <i>Potenciales de media onda</i>	82

ii. Espectroelectroquímica	83
Espectroscopía resuelta en el tiempo	87
i. Fotólisis de <i>aq-2-CO₂H</i>	87
ii. Fotólisis de <i>aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi)</i>	94
Conclusiones	104
CAPITULO 4: Espectroelectroquímica UV-visible / IR de <i>fac-[Antraquinona-2-COO-Re^I(CO)₃(2,2'bipiridina)]</i>	108
Resultados experimentales y Discusión	109
Materiales	109
Equipos y métodos	109
Medidas electroquímicas	111
i. Voltametría cíclica de alterna	111
ii. Espectros UV-visible de las especies reducidas	112
iii. Espectros IR in-situ	115
Conclusiones	121
Bibliografía consultada para la Parte II del presente trabajo de tesis	122

PARTE III: SINTESIS, ESTUDIOS FOTOQUIMICOS Y FOTOFISICOS DEL LIGANDO

DPPZ (*dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenacina*) Y DE UN COMPLEJO DE Re^I DEL TIPO [*fac-(dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipiridina)](O₃SCF₃)*

<i>Introducción</i>	126
---------------------	-----

CAPITULO 5: Preparación y caracterización del ligando <i>dppz</i> (<i>dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenacina</i>) y del [<i>fac-(dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipiridina)](O₃SCF₃)</i>	129
---	-----

Detalles Experimentales	130
Materiales	130
Síntesis y caracterización de [<i>fac-(dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)](O₃SCF₃)</i>	130
i. 1-10 fenantrolina 5,6 diona	130
ii. <i>fac</i> -(1-10 fenantrolina 5,6 diona)Re ^I (CO) ₃ Cl	131

iii.	$fac-(dppz)Re^I(CO)_3Cl$	131
iv.	$[fac-(dppz)Re^I(CO)_3(CH_3CN)](O_3SCF_3)$	132
v.	$[fac-(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)](O_3SCF_3)$	133
	Técnicas y equipamiento utilizados	134
	Resultados	135
	Síntesis	135
	Espectros de absorción infrarroja	138
	Espectros 1H -RMN	139
	Espectros de absorción UV-visible	143
	Medidas electroquímicas	145
	Conclusiones	149
	 CAPITULO 6: Estudios fotoquímicos y fotofísicos realizados sobre el ligando dppz	150
	 Resultados experimentales y Discusión	151
	Materiales	151
	Equipos y métodos	151
	Espectros de absorción y de emisión UV-visible	151
	Experimentos de láser flash fotólisis	156
	Experimentos de fotólisis estacionaria	164
	Conclusiones	166
	 CAPITULO 7: Propiedades fotoquímicas y fotofísicas del $[fac-(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipiridina)](O_3SCF_3)$	168
	 Resultados experimentales y Discusión	169
	Materiales	169
	Equipos y métodos	169
	Espectros de absorción y de emisión UV-visible	170
	Estudio del quenching de la emisión por agua	175
	Experimentos de láser flash fotólisis	179
i.	<i>Estudio de las especies transitorias generadas en distintos solventes</i>	179

ii. <i>Quenching bimolecular del estado excitado</i>	184
Experimentos de fotólisis estacionaria	189
Conclusiones	191
CAPITULO 8: Estudio de interacción del [fac-(dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipiridina)](O₃SCF₃) con polinucleótidos sintéticos	196
Resultados experimentales y Discusión	197
Materiales y equipos utilizados	197
Estudios de interacción realizados entre el (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)⁺ y el Poly[dAdT]₂	199
i. <i>Espectros de absorción UV-visible</i>	199
ii. <i>Espectros de emisión</i>	202
iii. <i>Determinación de la constante de asociación ó constante de binding K_b</i>	205
Estudios de interacción realizados entre el (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)⁺ y el Poly[dGdC]₂	210
i. <i>Espectros de absorción UV-visible</i>	210
ii. <i>Espectros de emisión</i>	211
Conclusiones	214
Bibliografía consultada para la Parte III del presente trabajo de tesis	218

INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

Las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de complejos tricarbonílicos de Re^{I} del tipo $\text{XRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{L}_2$, donde X= haluro, acina ó fosfina; L= acina monodentada ó L_2 = acina bidentada han sido objeto de numerosas investigaciones desde mediados de la década del '70, cuando se pudieron describir por primera vez las propiedades de los estados excitados en algunos compuestos de esta familia [1-31]. Las investigaciones en este campo, continúa siendo de gran interés por la potencial aplicación de estos compuestos: en fotocatalisis [5,8-9,16-23,25,29], como sensores luminiscentes, en la derivatización de polímeros fotoreactivos, como sensibilizadores semiconductores, en sondas específicas para biomoléculas, como inductores de fotoclivaje de ADN, etc. [30,32,33].

El objetivo de este trabajo de Tesis es aportar información sobre las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de nuevos complejos tricarbonílicos de Re^{I} que contienen ligandos piridínicos bidentados.

En la parte I se describen los estados excitados puestos en juego luego de la absorción de luz apropiada, en complejos de metales de transición d^6 y sus implicancias en los procesos fotoquímicos y fotofísicos. Además, se describen las técnicas y equipamiento utilizados para el estudio y monitoreo de esos estados excitados (capítulo 1)

En la parte II se presenta la síntesis y caracterización del complejo *fac*-[Antraquinona-2-COO- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'$ bipiridina)] (capítulo 2) y los estudios fotoquímicos, fotofísicos y de espectroelectroquímica realizados (capítulos 3 y 4).

Por último, en la parte III, se describe el método de obtención y caracterización del ligando orgánico dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenacina (dppz) y del complejo [fac-(dppz) $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'$ bipiridina)](O_3SCF_3) (capítulo 5). En esta ocasión se realizó un estudio profundo de las propiedades espectroscópicas del ligando libre (capítulo 6) y posteriormente, un análisis detallado de los estados excitados del complejo de Re^{I} en estudio (capítulo 7). Finalmente, se describen algunos aspectos de la interacción de este último complejo con

polinucleótidos sintéticos y su potencial aplicación como sonda luminiscente de ADN en sistemas biológicos.

Referencias

- [1] Wrighton, M.S.; Morse, D.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 998.
- [2] Wrighton, M.S.; Morse, D.L.; Pdungsap, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 2073.
- [3] Luong, J.C.; Faltynak, H.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 1597.
- [4] Giordano, P.J.; Fredericks, S.M.; Wrighton, M.S.; Morse, D.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 2257.
- [5] Luong, J.C.; Nadjo, L.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 5790.
- [6] Giordano, P.J.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 2888.
- [7] Fredericks, S.M.; Luong, J.C.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 7415.
- [8] Summers, D.P.; Luong, J.C.; Wrighton, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5238.
- [9] Shu, C.; Wrighton, M.S. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 4326.
- [10] Sacksteder, L.; Zipp, A.P.; Brown, E.A.; Streich, J.; Demas, J.N.; Degraff, B.A. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4335.
- [11] Perkins, T.A.; Humer, W.; Netzel, T.L.; Schanze, K.S. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 2229.
- [12] Shaw, J.R.; Schmehl, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 389.
- [13] Glezen, M.M.; Lees, A.J. *J. Am. Chem. Commun.* 1987, 1752.
- [14] Glezen, M.M.; Lees, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3892.
- [15] Glezen, M.M.; Lees, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6243.
- [16] Hawecker, J.; Lehn, J.M.; Ziessel, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 328.
- [17] Kutal, C.; Weber, M.A.; Ferraudi, G.; Geiger, D. *Organometallics* 1985, 4, 2161.
- [18] Kutal, C.; Corbin, A.J.; Ferraudi, G.; Geiger, D. *Organometallics* 1987, 6, 553.

- [19] Féliz, M.R.; Ferraudi, G. *Chem. Phys. Lett.* 1991, 181, 201.
- [20] Caspar, J.V.; Meyer, T.J. *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 952.
- [21] Sullivan, B.P.; Meyer, T.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1244.
- [22] Caspar, J.V.; Sullivan, B.P.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2104.
- [23] Westmoreland, T.D.; Schanze, K.S.; Neveux, Jr., P.E.; Danielson, E.; Sullivan, B.P.; Chen, P.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 2596.
- [24] G. Ferraudi, Neyde Murakami Iha, G. Ruiz, E. Wolcan and M.R.Féliz, *Inorg. Chim. Acta*, 221, 1994, 161-164
- [25] G.Ruiz, E.Wolcan, A.L.Capparelli and M.R.Féliz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89, 1995, 61-66
- [26] G. Ruiz, E. Wolcan and M. R. Féliz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 101, 1996, 119-125
- [27] G. Ruiz, F. Rodriguez Nieto, E. Wolcan and M. R. Féliz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 107, 1997, 47-54
- [28] M. R. Féliz, F. Rodriguez Nieto, G. Ruiz and E. Wolcan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 117, 1998, 185-192.
- [29] Kalyanasundaram K. and Grätzel M. *“Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds”* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- [30] Stufkens D.J. and Vlček Jr A. *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 127-179.
- [31] L.S. Forster, *Coord. Chem. Rev.*, 227, 2002, 59-92
- [32] Autores varios, *“Applications of Inorganic Photochemistry”*, *J. Chem. Educ.* 1997, Vol 74, Nro.6, 633-702.
- [33] K.E. Ekkila, D.T. Odom and J.K. Barton, *Chem. Rev.* 1999, 99, 2777-2795.

PARTE I

PARTE EXPERIMENTAL

Introducción

En este capítulo se describen brevemente el fundamento de los métodos y técnicas utilizadas en este trabajo de tesis para la observación de los procesos que involucran a los estados excitados fotogenerados en complejos polipiridílicos de metales de transición d^6 .

La fotoquímica y fotofísica de los complejos de esta familia de compuestos, a la cual pertenecen los complejos tricarbónicos de Re^I , es análoga a la que presenta el complejo $Ru(2,2'bipy)_3^{+2}$ ($2,2'bipy = 2,2'bipiridina$). Siendo este compuesto muy estudiado, puede elegirse para describir los probables estados excitados presentes luego de la excitación con luz apropiada. Por lo tanto y, previo a la descripción técnica, introduciremos algunos conceptos usando este complejo como “modelo”.

Posteriormente, se describen las técnicas para el estudio de los estados excitados, fundamentalmente, el método de láser flash fotólisis; técnicas para el estudio de luminiscencia de estado estacionario y resuelta en el tiempo; técnicas electroquímicas de caracterización de especies reducidas (espectroelectroquímica) y otras utilizadas en este trabajo.

Otros detalles experimentales se mencionan en los capítulos correspondientes al caso en particular considerado.

CAPITULO 1

DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS

Procesos fotofísicos y fotoquímicos en complejos de metales de transición

Descripción de los orbitales moleculares

Los complejos de Re en estado de oxidación +1 presentan una configuración electrónica en la cual los orbitales $5d$ poseen 6 electrones. En general, los complejos de metales de transición d^6 que poseen en su esfera de coordinación ligandos polipiridínicos, presentan estados excitados que se asemejan fuertemente a los observados para el $\text{Ru}(2,2'\text{bipi})_3^{+2}$. Este, y otros complejos relacionados, ha sido ampliamente estudiado y se presentará aquí como complejo “modelo” para entender, de manera simplificada, la dinámica de los estados excitados puestos en juego luego de la excitación electrónica. Los rasgos particulares de complejos tricarbónlicos de Re^{I} serán comentados convenientemente.

En la figura 1 se ilustra el diagrama de orbitales moleculares resultante de la combinación de los orbitales $4d$ del Ru^{II} y orbitales n , π y π^* de la $2,2'\text{bipi}$. En un entorno pseudo-octahédrico, los cinco orbitales $4d$ se dividen en dos grupos, como producto de su diferente simetría y energía de repulsión, generada luego de la coordinación de cada ligando y su ubicación en el espacio octahédrico: dos orbitales e_g y tres t_{2g} . Los primeros son de mayor energía y por lo tanto se los ha denominado también como orbitales $d\sigma^*$ -metal, mientras que los segundos, que disminuyen su energía con la coordinación, se denominan orbitales $d\pi$ -metal. Los 6 electrones $4d$ están apareados y se ubican en estos tres orbitales degenerados, de naturaleza no enlazante (complejos de bajo spin). La magnitud, en energía, de la separación entre los orbitales e_g y t_{2g} , Δ_0 o $10Dq$, depende de algunos parámetros que incluyen el radio iónico y carga del metal y la naturaleza química de los ligandos. Los ligandos polipiridínicos tienen orbitales n no enlazantes y orbitales π ocupados ó llenos, y orbitales π^* anti-ligantes vacíos de baja energía. Los pares de electrones no enlazantes de los átomos de nitrógeno (u orbitales n llenos)

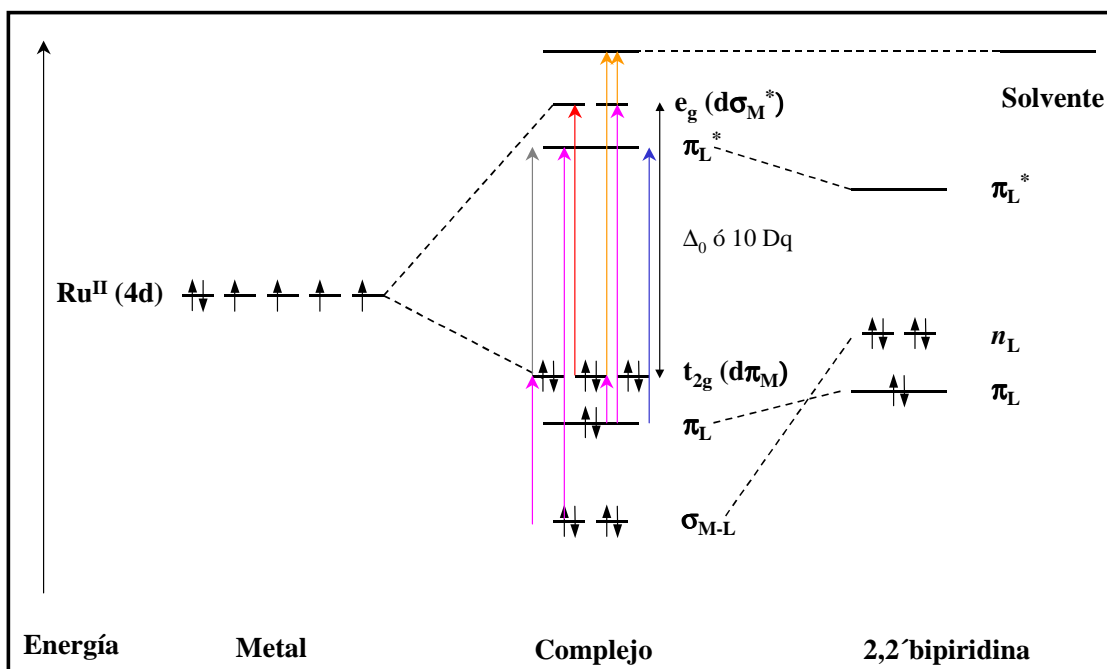
participan en la formación de enlaces metal-ligando, estabilizándose y disminuyendo sustancialmente su energía. En función de este diagrama simplificado se pueden identificar las diferentes transiciones electrónicas posibles en esta familia de compuestos luego de la absorción de luz apropiada.

La aparición de una intensa absorción en la región visible es un rasgo característico de estos complejos y se corresponde con una *transferencia de carga del metal hacia el ligando*, TCML. Estas transiciones ocurren cuando un electrón alojado en un orbital localizado sobre el metal es promovido hacia un orbital localizado sobre el ligando, $t_{2g} \rightarrow \pi_L^*$ en la figura 1, presentando típicamente, valores del coeficiente de extinción, $\epsilon \geq 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ya que están permitidas por las reglas de Laporte y usualmente por las del spin. Además se caracterizan por su tendencia a producir separación de cargas, las cuales pueden llevar a reacciones redox. Las transiciones en las cuales la carga electrónica es transferida esencialmente desde los ligandos hacia el metal coordinante, pertenecen a otro tipo de transferencia de carga denominada *transferencia de carga de ligando a metal*, TCLM, $\pi_L \rightarrow e_g$ en la figura 1. Que se verifique una u otra transición, estará determinada por la capacidad donora ó aceptora de electrones de los ligandos y la capacidad de oxidarse ó reducirse del metal central. Por último, transferencia de carga desde el metal hacia el solvente puede, en ocasiones, también observarse. La posición de la banda de absorción depende de la facilidad que tenga el solvente para reducirse y el centro metálico para oxidarse. Estas transiciones donde la carga se mueve hacia el solvente se denominan *transferencia de carga al solvente*, TCS y pueden llegar a tener valores de ϵ de $10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Además de las transferencias de carga, pueden presentarse transiciones en donde solamente están involucrados orbitales de los ligandos y se denominan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando ó *transiciones intraligando*, IL, $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ en la figura 1. Estas transiciones son relativamente poco afectadas por los centros metálicos (se corren levemente hacia el rojo con

respecto a la correspondiente transición $\pi \rightarrow \pi^*$ para el ligando libre), ocurren típicamente en el ultravioleta ($\lambda < 350$ nm) y poseen un alto coeficiente de extinción ($\epsilon \geq 10^4$ M⁻¹cm⁻¹).

Figura 1: Descripción cualitativa de los orbitales moleculares del Ru(2,2'bipi)₃⁺² y los tipos de transiciones electrónicas posibles: (—) TCML, (—) TCLM, (—) IL, (—) CM y (—) TCS



Otro tipo de transición que puede ocurrir, observando la figura 1, es aquella en la cual están involucrados los orbitales *d* del metal y se denominan *transiciones centradas en el metal*, CM ó transiciones *d* → *d*, t_{2g} → e_g en la figura 1. Estas transiciones están formalmente prohibidas en una geometría octahédrica resultando en absorciones muy débiles ($\epsilon \sim 10$ -100 M⁻¹cm⁻¹), usualmente en la región visible. Como estas transiciones involucran la promoción de un electrón hacia un orbital de naturaleza antiligante (dσ^{*}-metal) el enlace metal-ligando se debilita y por lo tanto, las transiciones *d* → *d* comúnmente resultan en reacciones fotoquímicas de sustitución de ligandos. Los complejos tricarbónicos de Re^I prácticamente

no experimentan este tipo de transiciones debido al gran efecto de campo ligando que producen los carbonilos. Por lo tanto, dichos orbitales se encuentran a mayor energía y, como consecuencia de ello, presentan una notable estabilidad en relación con el cambio de ligandos. De esta manera, las absorciones que se observan, en los carbonilos de Re^{I} , corresponden, generalmente, a las transiciones fuertemente permitidas TCML e IL.

Fotofísica

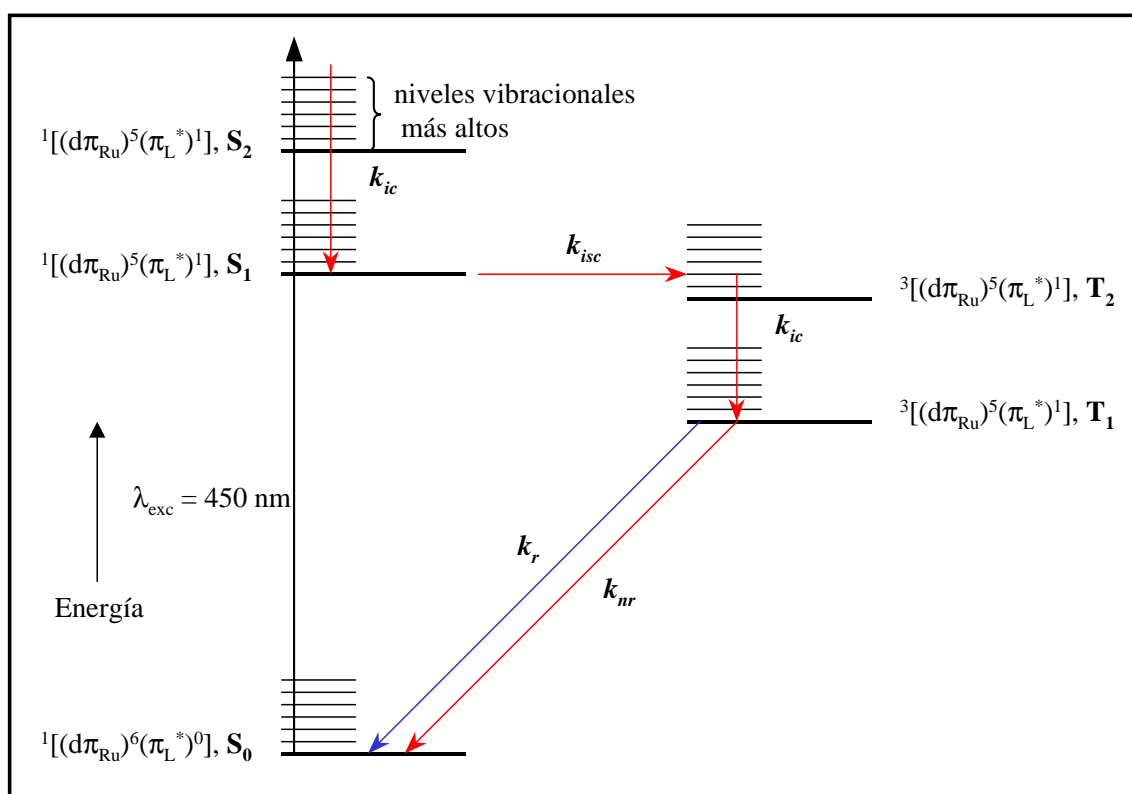
Las características de los estados excitados del $\text{Ru}(2,2'\text{bipi})_3^{+2}$ pueden ser resumidas y representadas en un diagrama de Jablonski, figura 2. En general, se puede considerar que las moléculas del complejo en su estado basal, presentan una distribución electrónica en donde todos sus electrones se encuentran apareados, es decir, son de naturaleza singletes (la multiplicidad global de la molécula es igual a 1). Si la promoción de un electrón a algún estado excitado de energía mayor, luego de la absorción de luz, se produce manteniendo las coordenadas nucleares del estado fundamental, es decir, los cambios electrónicos ocurren mucho más rápidamente que los rearrreglos nucleares, entonces estas transiciones electrónicas se dice que obedecen al *principio de Franck-Condon*, y a los estados generados inmediatamente después de la absorción de luz se los denomina estados de Franck-Condon. Debido a que las transiciones en las cuales se mantiene la misma multiplicidad de spin son completamente permitidas (y por lo tanto las absorciones serán intensas) se asume que los estados excitados poblados también serán de naturaleza singletes. Una transición a un estado triplete (en la cual el electrón promovido sufrió un cambio de spin) es prohibida por spin y por lo tanto existirá una baja probabilidad de poblar ese estado desde uno basal singlete. Por lo tanto las absorciones, si las hubiera, serán muy débiles. Sin embargo, como veremos más adelante, estos estados se pueden poblar siguiendo otros caminos.

Para el complejo modelo considerado, al excitar con luz de 450 nm, se pueblan estados singletes de transferencia de carga, $^1\text{TCML}$, generalmente el correspondiente al de menor energía (S_1), aunque otros de niveles más altos se pueden poblar también en forma directa (S_2 , S_3 ,...etc). En estos casos, luego de la absorción, se produce un proceso de relajación rápida, antes que cualquier otro proceso, hacia el estado excitado más bajo $^1\text{TCML}$ (ley de Kasha), debido a la reorganización de los enlaces en toda la estructura molecular producto de los cambios en la configuración electrónica. Este paso de disipación de energía en forma no radiativa se la denomina *conversión interna* y ocurre siempre entre estados de igual multiplicidad. La constante de velocidad específica que caracteriza este proceso se denomina k_{ic} y generalmente es del orden de 10^{13} s^{-1} , tanto en sistemas orgánicos como inorgánicos.

El estado excitado $^1\text{TCML}$ puede continuar ahora su camino de regreso al estado de energía basal (S_0) siguiendo pasos de desactivación radiativos y no radiativos. El camino radiativo, es decir, la pérdida de energía por emisión de luz, se conoce como *fluorescencia* cuando los estados involucrados poseen la misma multiplicidad ($S_1 \rightarrow S_0$), siendo k_f la constante de velocidad. Tanto en sistemas orgánicos como inorgánicos k_f toma valores del orden de 10^8 s^{-1} . Se denomina *cruzamiento intersistemas* a una transición no radiativa entre estados de distinta multiplicidad ($\Delta S = 1$) la cual está formalmente prohibida por spin. Esta regla se cumple, en general, en moléculas orgánicas que contienen átomos de bajo número atómico y por lo tanto estos procesos son muy lentos (la constante de velocidad específica, k_{isc} , es del orden $1-1000 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$). En sistemas inorgánicos, en cambio, las diferencias pueden ser sustanciales. Estas diferencias se deben, en parte, a los altos valores de las constantes de acoplamiento spin-órbita asociadas con los altos pesos atómicos de los iones metálicos. El incremento del acoplamiento spin-orbital causa un efecto de *mezcla* entre los estados singletes y tripletes lo cual, de alguna manera, atenúa (flexibiliza) la regla de selección anterior. Por este motivo,

estados tripletes pueden poblarse eficientemente desde estados singletes cercanos más altos¹⁾ y las k_{isc} correspondientes serán del orden de 10^9 - 10^{12} s⁻¹. Así, estas transiciones son muy rápidas e indistinguibles de la conversión interna la cual no tiene ninguna prohibición.

Figura 2: Diagrama de Jablonski que representa los procesos de desactivación de los estados excitados del complejo $\text{Ru}(2,2'\text{bipi})_3^{+2}$. (—) caminos radiativos (—) caminos no radiativos



El estado $^3\text{TCML}$ de más baja energía, T_1 , es el estado excitado responsable, en esta familia de complejos, de la luminiscencia y reactividad química que se monitorean en las medidas de emisión en estado estacionario, emisión resuelta en el tiempo y experimentos de flash

¹⁾ En general se verifica que los estados tripletes se encuentran a una energía menor con respecto al correspondiente estado singlete debido a que los estados de mayor multiplicidad son más estables ya que su configuración electrónica presenta una mínima energía de repulsión electrón-electrón.

fotólisis. En efecto, una vez poblado, la desactivación de este estado para retornar al estado basal puede seguir un camino no radiativo por el cual la energía es disipada como calor hacia los alrededores, a través de vibraciones moleculares internas de altas frecuencias. Este proceso posee una constante de velocidad específica denominada k_{nr} . Además, la emisión espontánea de un fotón de luz puede ocurrir desde este estado $^3\text{TCML}$, siguiendo un camino radiativo de desactivación con constante k_r . En sistemas orgánicos, a este paso radiativo en el cual los estados involucrados poseen diferente multiplicidad de spin se lo denomina *fosforescencia* ($T_1 \rightarrow S_0$) y la constante de velocidad es k_p . Este modo de desactivación está prohibido por spin y por lo tanto k_p toma valores entre $0,02 - 100 \text{ s}^{-1}$ permitiendo hacer una clara distinción fenomenológica, entre fluorescencia y fosforescencia, mediante los tiempos de vida de la emisión. En sistemas inorgánicos esta distinción puede ser incierta debido a la característica de mezcla que poseen los estados excitados y k_p puede tomar valores entre $10^2 - 10^7 \text{ s}^{-1}$. Por esta razón en complejos de metales de transición se utiliza el término *luminiscencia* que describe el camino radiativo correspondiente. Se puede asumir, como regla para complejos polipiridínicos de metales de transición d^6 , que el decaimiento no radiativo domina y es más importante que el radiativo.

i. Decaimiento radiativo

El análisis del decaimiento radiativo es muy importante para establecer la dinámica de los estados excitados y provee, usualmente, el primer indicio sobre el carácter del/los estado/s excitado/s de más baja energía en esta familia de complejos. La emisión típica del estado excitado TCML corresponde a una banda ancha y sin estructura a temperatura ambiente en solución. La forma de la banda de emisión, su máximo de energía E_{emi} , rendimiento cuántico ϕ_{emi} , tiempo de vida τ_{emi} , etc., son datos experimentales directamente medibles, como se

describirá más adelante. El rendimiento cuántico de emisión, $\phi_{\text{emi}} = k_r / (k_r + k_{nr})$ dependiente de la longitud de onda de excitación, indica un eficiente cruzamiento entre sistemas para este tipo de complejos, es decir, el pasaje de $^1\text{TCML} \xrightarrow{k_{isc}} ^3\text{TCML}$ se produce con eficiencia ~ 1 . Como se mencionó anteriormente, la presencia de un átomo “pesado” permite una rápida formación del $^3\text{TCML}$ desde el $^1\text{TCML}$ como consecuencia de la alta constante de acoplamiento spin-órbita, impartiendo algún carácter singlete al estado $^3\text{TCML}$. Por esta razón, la denominación de estados singlete y triplete para estos complejos no es estrictamente correcta aunque el formalismo se mantiene. El tiempo de vida del estado excitado emisor está relacionado con la inversa de la suma de las constantes correspondientes a los pasos de decaimiento, $\tau_{\text{emi}} = (k_r + k_{nr})^{-1}$. Como se mencionó anteriormente, la desactivación del estado excitado está dominado por el mecanismo no radiativo, es decir $k_{nr} \gg k_r$ y por lo tanto $\tau_{\text{emi}} \cong 1 / k_{nr}$. De esta manera se podría calcular fácilmente k_r y k_{nr} una vez determinados experimentalmente el ϕ_{emi} y τ_{emi} . Siguiendo con el decaimiento del estado excitado $^3\text{TCML}$ al estado fundamental singlete, nuevamente vemos que este paso está formalmente prohibido por spin, pero el mismo efecto de acoplamiento spin-órbita permite un decaimiento luminiscente del estado excitado con tiempos de vida del orden de 0,1 - 2 μs para cromóforos como el $\text{Ru}(2,2'\text{bipi})_3^{+2*}$. Estos tiempos son relativamente de vida larga comparado con los de transiciones singlete-singlete puras de sistemas orgánicos cuyo $\tau_{\text{emi}} \sim 1$ ns (fluorescencia), pero más cortos que los tiempos en que se efectúa una transición fosforescente, que son del orden del milisegundo, para estos mismos sistemas.

ii. Efectos del solvente

La emisión originada en un estado excitado TCML es también sensible a la polaridad del solvente. El estado excitado genera un gran cambio en el momento dipolar con respecto al

estado fundamental producto de la transferencia de un electrón desde el metal hacia el ligando alojándose ahora sobre esta parte del complejo. Esto provoca una mayor estabilización en solventes más polares. El origen microscópico de esto, está relacionado con el efecto que sobre la constante dieléctrica tiene el solvente y pueden ser racionalizados en el siguiente contexto: cuando el estado excitado de más baja energía $^3\text{TCML}$ sigue los pasos de relajación, las moléculas del solvente se reorientarán en función del momento dipolar generado por el estado excitado. Los solventes más polares podrían producir una mayor reorientación de sus moléculas generando un efecto de mayor estabilización en el estado excitado. Obviamente, para que esta dinámica tenga lugar, la redistribución del solvente debe ocurrir mucho más rápidamente que el decaimiento del estado excitado. Un rasgo interesante de esta dinámica del solvente es que bajo condiciones de baja temperatura (120 - 140 K en mezclas de etanol - metanol 4:1 (vol/vol), 4:1 EtOH/MeOH) la solución se encuentra en un estado intermedio vidrio-fluido y los cambios en la reorganización del solvente ocurren en una escala de tiempo similar a la del decaimiento del estado excitado, observándose cinéticas no exponenciales. Al enfriar hasta 77 K la solución se transforma en una matriz rígida de vidrio y la cinética de tipo exponencial para el decaimiento del estado excitado reaparece. Sobre la energía de la emisión se produce un dramático corrimiento hacia el azul producto del denominado efecto “rigidocrómico”. Otro rasgo común de los espectros a baja temperatura es la observación de emisión estructurada.

iii. Emisión $^3(\pi^ \rightarrow \pi)$*

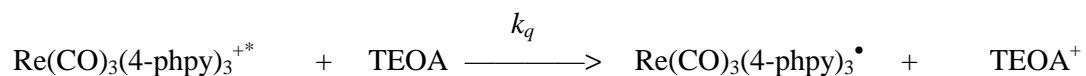
A pesar de la prevalencia de la emisión del estado excitado TCML a temperatura ambiente, otro tipo de emisión ha sido observada en complejos de metales de transición d^6 . En particular para los complejos tricarbónfilicos de Re^I con ligandos bidentados de tipo diimina, la emisión

$^3(\pi^* \rightarrow \pi)$ se origina en un estado de tipo IL del complejo; se observa más claramente a 77 K y puede ser fácilmente asignada por la fuerte similitud con el espectro de fosforescencia del ligando no coordinado. Estos ligandos muestran estructura vibrónica similar a la de los espectros de emisión del TCML a 77 K, sin embargo el máximo de emisión de TCML está corrido más hacia el rojo ($\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) que el del $^3(\pi^* \rightarrow \pi)$ comparado con la fosforescencia del ligando. La banda de emisión es angosta y estructurada aún a temperatura ambiente aunque muchas veces se encuentra enmascarada por la emisión coexistente de la transferencia de carga. Los estados ^3IL son usualmente de vida larga aunque sus tiempos de vida son más cortos comparados con los del ligando libre. Estos estados muestran una pequeña ó nula dependencia con el solvente debido a que no se produce un gran cambio en el momento dipolar cuando el estado excitado IL es generado. La introducción en los complejos de ligandos polipiridínicos con estructuras aromáticas que poseen un sistema π extensamente deslocalizado, aumenta la posibilidad de generar estados excitados de energía más baja centrados en el ligando. Ejemplos de ellos se encuentran en la bibliografía para diferentes complejos de Re^{I} .

iv. Quenching bimolecular

Otro método para la desactivación del estado excitado emisor $^3\text{TCML}$ es por transferencia de electrones ó energía hacia donores ó aceptores apropiados. Cuando se produce la transferencia de carga metal-ligando, el electrón se ubica en un orbital π^* de alta energía del ligando, y a la vez, se genera un hueco en el orbital de baja energía $d\pi$ del metal. Por lo tanto el potencial de ionización decrece y la afinidad electrónica se incrementa cuando la molécula pasa del estado electrónico fundamental al estado electrónico excitado. Esto quiere decir que un estado electrónico excitado, en general, será un mejor reductor y un mejor oxidante que el estado

electrónico fundamental. Por lo tanto, en presencia de aceptores y donores de electrones ocurre una rápida *transferencia de electrones* que desactiva el estado excitado $^3\text{TCML}$. En complejos tricarbónicos de Re^{I} han sido ampliamente utilizadas aminas reductoras como la trietanolamina (TEOA) y trietilamina (TEA). Como ejemplo se muestra en la ecuación siguiente la reacción entre TEOA y un complejo de Re^{I} con ligandos 4-fenilpiridina (4-ppy):

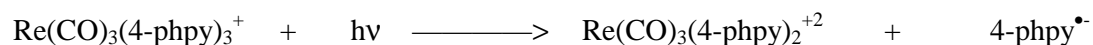


Posteriormente, la recombinación rápida de los productos regenera el estado fundamental.

El estado excitado $^3\text{TCML}$ también puede ser empleado en reacciones de sensibilización por *transferencia de energía* a estados tripletes de moléculas orgánicas como ocurre entre el estado excitado del complejo $\text{Ru}(2,2'\text{bipy})_3^{+2}$ y el antraceno.

Fotoquímica

La fotoquímica de estos complejos de metales de transición y en particular los que tienen al Re^{I} como metal central, involucra, en la mayoría de los casos, reacciones de transferencia de electrones del estado excitado $^3\text{TCML}$ debido, fundamentalmente, como ya se mencionó, a que son fuertes oxidantes y reductores comparado con el estado fundamental. Los estados excitados de estos complejos son usualmente de vida larga (ns- μs) lo que le permite participar en reacciones rápidas de transferencia de electrones ó de energía similares a las que se describieron anteriormente. A pesar de que los complejos de Re^{I} poseen mayor estabilidad fotoquímica que otros complejos parientes, ante la pérdida de ligandos, se han informado algunos ejemplos de este tipo de reacciones, por ejemplo, para el $\text{Re}(\text{CO})_3(4\text{-ppy})_3^{+}$ excitando con pulsos de luz de 355 nm:



Por otro lado la alta reactividad de las especies reducidas puede ser utilizada en fotocatalisis. Por ejemplo, la fotoexcitación del complejo $\text{ClRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ en presencia de un quencher reductivo como la TEOA produce el radical $\text{ClRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})^{\bullet}$ el cual pierde el ligando Cl. Una reacción posterior con CO_2 presente en la solución resulta en una reducción fotocatalizada del CO_2 para dar CO vía un complicado mecanismo de reacción. Similar resultado se obtuvo utilizando como fotocatalizador el complejo $\text{ClRe}(\text{CO})_3(4\text{-phpy})_2$.

La oxidación del estado excitado, las reacciones de transferencias de electrones intramoleculares ó estudios sobre la dinámica de fragmentación de un ligando por oxidación, son otras de las maneras en que estos complejos muestran su variada y versátil reactividad fotoquímica. También fue observado un tipo completamente diferente de fotoreactividad que involucra una ruptura homolítica de un enlace Re-ligando produciendo radicales que podrían encontrar aplicaciones en la fotoiniciación de reacciones de polimerizaciones por radicales. Obviamente, la fotoquímica y fotofísica de estos complejos dependerá fuertemente de la composición de la esfera de coordinación, es decir, de la naturaleza particular de los ligandos. Las reacciones correspondientes a estados centrados en el metal ó dd para esta familia de compuestos son de menor importancia fotoquímica debido a que estos estados se encuentran a una energía mayor.

Monitoreo de los procesos del estado excitado

A continuación se describen los equipos y técnicas empleadas para la determinación de los factores que influyen en la dinámica del estado excitado. También se mencionan otras técnicas complementarias y algunas de las utilizadas para la caracterización de los complejos.

Igualmente, en cada capítulo en los que se presentan los resultados de los experimentos realizados, se menciona en forma resumida los equipos utilizados para cada medida en particular y otras especificaciones experimentales.

Método de flash fotólisis

i. Descripción general del método y detalles experimentales

El método de flash fotólisis fue desarrollado por R. G. W. Morrish y G. Porter en 1948. Es un método utilizado para la iniciación y el estudio de procesos fotoquímicos. En esta técnica se crea una situación de no-equilibrio en la mezcla de reacción en un intervalo de tiempo corto, generando intermediarios inestables en concentraciones más altas que las que pueden ser obtenidas por otros métodos.

El procedimiento consiste en someter al material en estudio a un corto e intenso flash de luz con lo que se forma una concentración relativamente alta de moléculas excitadas y/o radicales libres. Las especies transitorias producidas son detectadas por espectroscopía de absorción ó de emisión, pudiéndose seguir la evolución temporal de las mismas.

Al producirse la absorción de luz por una molécula se originan especies en estados electrónicos excitados. Dichas especies pueden sufrir una transformación química permanente es decir, una reacción fotoquímica, o volver al estado fundamental del cual partieron a través de decaimiento radiativo y/o no radiativo. Estos procesos de decaimiento cubren un amplio intervalo de tiempos desde los picosegundos (para la relajación vibracional en solución), nanosegundos (para los procesos radiativos entre estados de igual multiplicidad), microsegundos (para los procesos radiativos entre estados de distinta multiplicidad) y en algunos casos hasta segundos (para algunos radicales y especies químicas de vida larga).

Los estudios fotoquímicos resultan de gran importancia ya que han permitido investigar numerosas reacciones químicas, sus mecanismos y la naturaleza de los intermediarios involucrados. Además su aplicación al estudio de reacciones rápidas se basa en el hecho de

que la iniciación fotoquímica es muy conveniente para producir una reacción química en forma homogénea, en un corto intervalo de tiempo.

La resolución temporal está limitada por la duración del flash, que es usualmente de unos pocos microsegundos en el caso de lámparas de plasma (*flash fotólisis convencional*). También, la intensidad del flash debe ser suficientemente alta como para producir un cambio medible en la composición química, pero de muy corta duración comparada con la vida media de los procesos que quieren estudiarse. Estas, son dos de las limitaciones más importantes de esta técnica, cuando se desea estudiar intermediarios ó estados excitados de vida muy corta, usando lámparas pulsadas como fuente de excitación.

El desarrollo y aplicación de fuentes de luz láser, a fines de la década del '60, dio inicio a la técnica de *láser flash fotólisis*. El descubrimiento de los láseres pulsados proveyó una nueva fuente para la excitación, posibilitando la extensión del método de flash fotólisis desde los microsegundos a las regiones de los nanosegundos, picosegundos y hasta femtosegundos.

En todos los láseres, la absorción de energía proveniente de una fuente externa eleva a un número suficiente de moléculas desde su estado fundamental a un estado excitado de modo de permitir que ocurra una inversión de la población a ciertos niveles de energía favorecidos. La emisión espontánea de un fotón de alguna de las moléculas excitadas estimula la emisión de otras emitiendo en fase y cuando la cascada de energía aumenta muy rápidamente, ocurre la acción láser (amplificación de luz por emisión de radiación estimulada, LASER en inglés), produciéndose un haz de radiación intenso y coherente, de ancho de banda pequeño. De esta manera, las características de la luz de excitación láser y que son una ventaja con respecto a las lámparas de plasma, son las siguientes:

1. las potencias de pico pueden ser enormes (10^9 a 10^{12} watts)

2. la luz emitida es coherente (los fotones están en fase), monocromática (porque los fotones estimulan fotones de la misma frecuencia), y puede ser enfocada en áreas muy pequeñas

3. el pulso de luz es generalmente simétrico con el tiempo y no está acompañado por una larga cola

4. la duración del pulso luminoso es muy corto (nano al femtosegundo)

Existen una gran cantidad de tipos de láseres que emiten a longitudes de onda característica abarcando amplias regiones del espectro electromagnético, desde los 193 nm hasta la décima de μm . También, la energía y duración del pulso de luz difiere en cada caso, así como la naturaleza de la especie emisora. En función de estos parámetros, los láseres, que pueden ser continuos ó pulsados, se clasifican en varios grupos.

Los láseres de gas continuos de modo acoplado, como los de helio-neón, helio-cadmio, argón, y kriptón, producen pulsos menores que el nanosegundo, repetitivos, de relativamente baja energía, que son apropiados para los estudios de emisión. Los láseres de gas pulsados como los de nitrógeno, hidrógeno y monóxido de carbono emiten pulsos de luz ultravioleta de hasta unos cientos de kilowatts de potencia, con anchos de pulso de unos pocos nanosegundos. Láseres pulsados de dióxido de carbono de alta potencia emiten en la región del infrarrojo, cerca de 10,6 μm . Los láseres de semiconductores, que pueden ser continuos o pulsados, emiten generalmente bajas potencias en el infrarrojo. Los láseres de líquidos, que incluyen los de colorantes, pueden producir pulsos cuya energía se encuentra entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo. Los láseres de estado sólido (rubí, neodimio) pueden producir pulsos de luz de muy alta potencia, y son los que han encontrado el uso más extensivo en flash fotólisis. Para excitar en la región UV, son extremadamente importantes y utilizados los denominados láseres de excímeros, ya que emiten con pulsos de luz de muy alta energía (35 a 200 mJ /

pulso). Están compuestos por una mezcla de un gas halógeno con un gas noble y la energía, ancho de pulso y frecuencia de emisión dependen de la composición de la mezcla gaseosa.

En la mayoría de los experimentos de láser flash fotólisis realizados en este trabajo de tesis se utilizó un láser de excímero de XeF, $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$. El equipo trabaja en modo cinético, es decir, registrando los cambios de absorción ó densidad óptica (ΔDO) en función del tiempo, para las especies transitorias originadas por el pulso de luz, a una longitud de onda fija. Esto se realiza utilizando un haz luminoso proveniente de una fuente de luz de análisis ó monitoreo que se colima, se hace pasar a través de la celda de reacción y, luego de atravesar un monocromador, es detectado por un fotomultiplicador y registrado en un osciloscopio. Los espectros de absorción de los estados excitados se obtienen a partir de la determinación de los ΔDO a un tiempo fijo, de las trazas obtenidas para cada longitud de onda.

Para el monitoreo de la radiación emitida por los estados excitados emisores, se utilizó un láser de nitrógeno, $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$.

En ambos casos, el arreglo óptico utilizado presentaba un diseño a través del cual el pulso de excitación del láser incide en la celda conteniendo la muestra con un ángulo de 90° con respecto al tren óptico de detección de la señal (y de la luz de análisis para las medidas de ΔDO).

ii. *Componentes del equipo de láser flash fotólisis*

En general, un equipo de láser flash fotólisis debe incluir los componentes mostrados en la figura 3:

1. una *celda* que contiene la muestra, que puede ser de geometría y material variable dependiendo del tipo de láser utilizado y del volumen de muestra utilizado¹⁾. Para los experimentos presentados en este trabajo, se utilizaron celdas de cuarzo de calidad óptica de cuatro ventanas (1 cm x 1 cm x 4 cm de altura). En el extremo superior, la celda posee un robinete para permitir la deaereación de la solución antes, y/o durante, la medida. Cuando las condiciones de trabajo así lo requirieron, se utilizó una celda similar que permitía el flujo continuo de solución (a una velocidad adecuada) de manera de trabajar constantemente con solución fresca (sin fotolizar).

2. una *fente de luz de análisis*, que típicamente puede ser una lámpara de arco de Xe con potencia de la luz emitida dentro del rango de 150 y 1000 watts ó de tungsteno-halógeno. La luz de análisis es convenientemente colimada y enfocada sobre la celda de reacción, entrando usualmente por una pequeña ventana u orificio (1 ó 2 mm). La intensidad de la luz de análisis, para el registro en el nanosegundo, debe ser alta de modo de producir una señal fotométrica con adecuada relación señal / ruido y reducir los efectos de la fluorescencia dispersada.

3. una *fente de excitación láser* cuya elección deberá hacerse teniendo en cuenta, fundamentalmente, la energía, longitud de onda de excitación y duración del pulso. El valor de la energía requerida dependerá de los coeficientes de extinción de los estados excitados y/o

¹⁾ Esta técnica puede ser aplicada a gases y líquidos, en un amplio rango de temperaturas y concentraciones. Para nuestros experimentos, todas las muestras fueron soluciones líquidas en solventes orgánicos y a temperatura ambiente, si no se aclara otra condición.

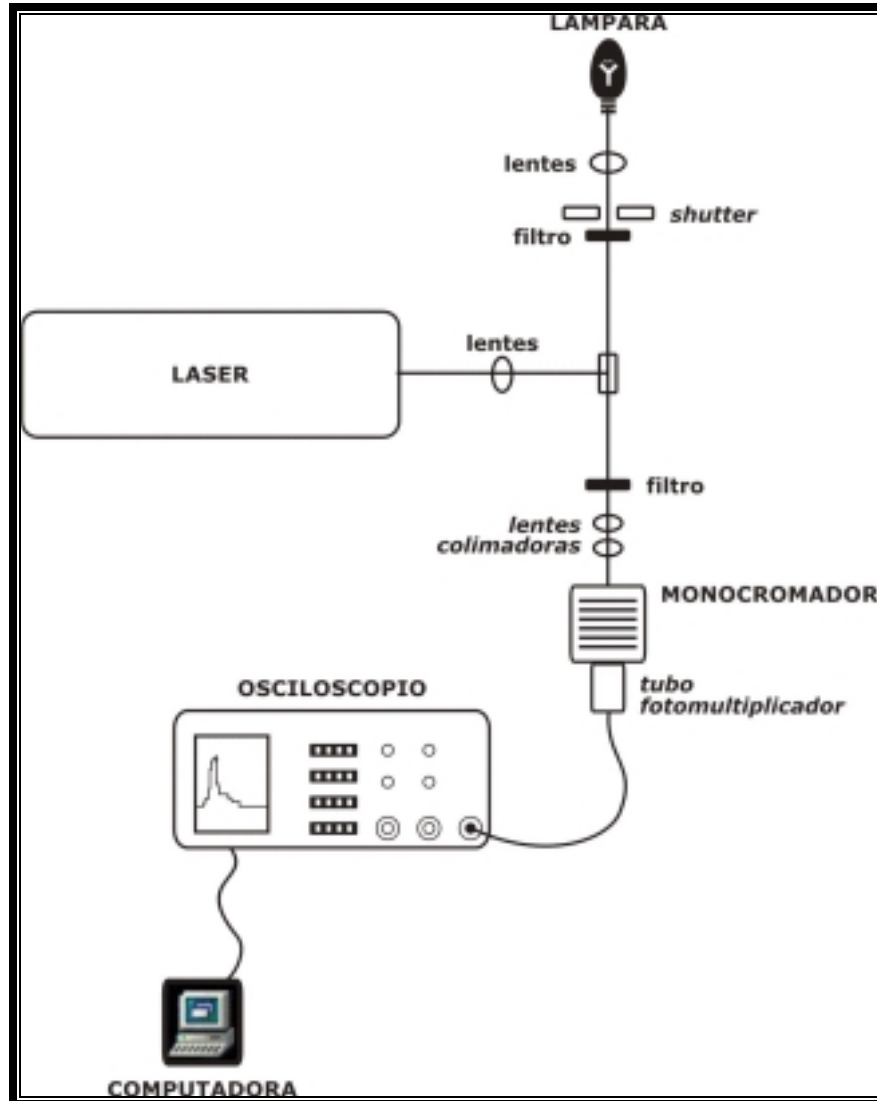
intermediarios de reacción bajo estudio y de sus rendimientos cuánticos de formación. Un sistema versátil es aquel que permite trabajar en un rango entre 1 y 100 mJ / pulso. La duración del pulso debe ser cuidadosamente seleccionada. Un ancho de pulso entre 5 y 20 ns es común y usualmente aceptado. El λ_{exc} dependerá, fundamentalmente, de la naturaleza del láser en sí mismo (como se describió anteriormente). El haz del láser se concentra sobre la celda con geometría de 90° cubriendo totalmente el camino óptico del haz de análisis y la imagen de salida de la celda se proyecta sobre la rendija de un monocromador.

4. un sistema de *lentes* y *filtros* adecuado para colimar, dirigir y enfocar el haz de luz de análisis y el pulso de la luz de excitación. Los filtros comúnmente usados son de paso de banda, de vidrio de calidad óptica ó soluciones de sustancias que absorben la luz del láser atenuando su energía. Si bien se pueden emplear otros arreglos geométricos la excitación a 90° es fácil de alinear y asegura bajos niveles de dispersión.

5. un *detector* de la señal luminosa que consiste típicamente de una combinación de un monocromador y un tubo fotomultiplicador. El monocromador es frecuentemente de tipo holográfico y cubre el rango de 230 a 800 nm. El fotomultiplicador toma la señal a la salida del monocromador y genera una señal eléctrica que se amplifica y, controlando el voltaje aplicado, se ajusta a la región de respuesta lineal.

6. un *osciloscopio* digitalizador que recibe la señal del fotomultiplicador y la convierte a la forma digital y transfiere estos datos a una computadora para el procesamiento posterior (análisis y almacenamiento de los datos).

Figura 3: Arreglo experimental y componentes de un equipo de láser flash fotólisis.



iii. Procesamiento de los datos

La señal registrada en el osciloscopio de un sistema de láser flash fotólisis consiste en una representación en función del tiempo de la intensidad de la luz de análisis constituida por algunos cientos de puntos conteniendo la señal de voltaje del fotomultiplicador. Si durante el

proceso estudiado se forma una especie transitoria que absorbe más luz que la solución de partida a la longitud de onda de análisis, el osciloscopio registrará una señal del tipo de la que se muestra en la figura 4. En el caso contrario, es decir, cuando la absorción de la especie transitoria es menor que la del material de partida, se pueden registrar señales que corresponden a absorciones negativas (“bleaching”). Es posible también obtener señales en las cuales la absorbancia final sea mayor a la absorbancia antes del pulso del láser, es decir, que no coincida con la línea de base debido a la absorción de fotoproductos ó especies transitorias de vida más larga. En este punto se debe enfatizar que las medidas no corresponden a valores absolutos de la densidad óptica sino a los cambios de la absorción donde el valor cero corresponde a la absorción del material de partida.

Para transformar y obtener entonces la señal correspondiente a la diferencia en la densidad óptica del sistema, ΔDO , se procede como se describe a continuación. Debe aclararse que, como la especie transitoria absorbe sólo una pequeña fracción de luz, es necesario amplificar la ganancia del osciloscopio, en cuyo caso la posición correspondiente al 0% de transmitancia no aparecerá en la pantalla del mismo. La respuesta del osciloscopio, x , es proporcional a la intensidad luminosa, I ; por lo tanto, pueden plantearse las siguientes relaciones:

$$I_0 = k \cdot x_0 \qquad I = k \cdot x$$

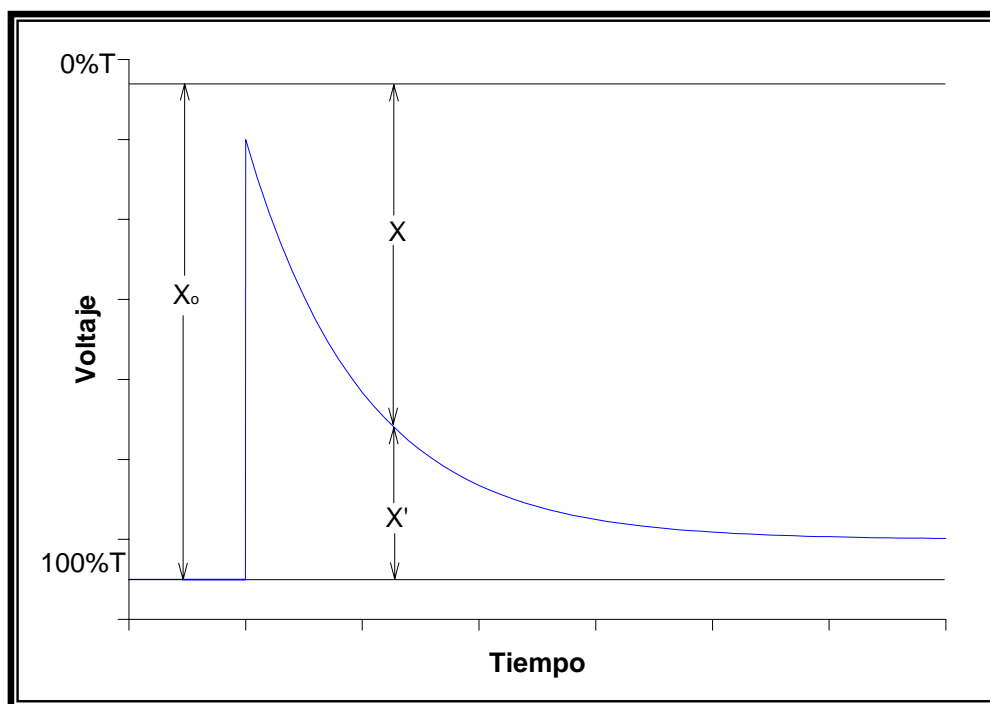
donde k es una constante que depende de la sensibilidad del detector. Combinando estas ecuaciones en la ecuación de la ley de Lambert-Beer puede escribirse la siguiente relación:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{x_0}{x} \right) = \epsilon_\lambda C_t l$$

donde ϵ_λ es el coeficiente de extinción de la especie transitoria a la longitud de onda λ , C_t es

su concentración al tiempo t después del pulso del láser y l es el camino óptico.

Figura 4: Esquema de una traza obtenida en un experimento de láser flash fotólisis en la que se observa la desaparición (decaimiento) de una especie transitoria formada luego del pulso del láser.



En la figura 4 se observa que la amplitud de la señal x está dada en unidades de voltaje. Con el fin de convertir estos valores en absorbancia o transmitancia porcentual, se ajusta a 1 voltio el 100% de transmitancia de la luz de monitoreo utilizando un comparador diferencial conectado al osciloscopio. Como la línea correspondiente a 0% de transmitancia no se registra, no se obtienen las amplitudes x para cada intervalo de tiempo, pero sí las que fueron marcadas como x' en el esquema de la figura 4. La relación entre x y x' viene dada por:

$$x' = X_0 - x$$

Puede plantearse entonces, teniendo en cuenta que $x_0 = 1000$ mV, la siguiente ecuación:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{x_0}{x_0 - x'} \right)$$

y por lo tanto:

$$A = \log \left(\frac{1000}{1000 - x'} \right) = \epsilon_\lambda C_t l$$

Usualmente, el sistema, en el equipo utilizado, trabaja asignando en forma automática el valor de x_0 correspondiente al voltaje previo al pulso del láser realizando la transformación correspondiente.

Experimentos de fotólisis estacionaria

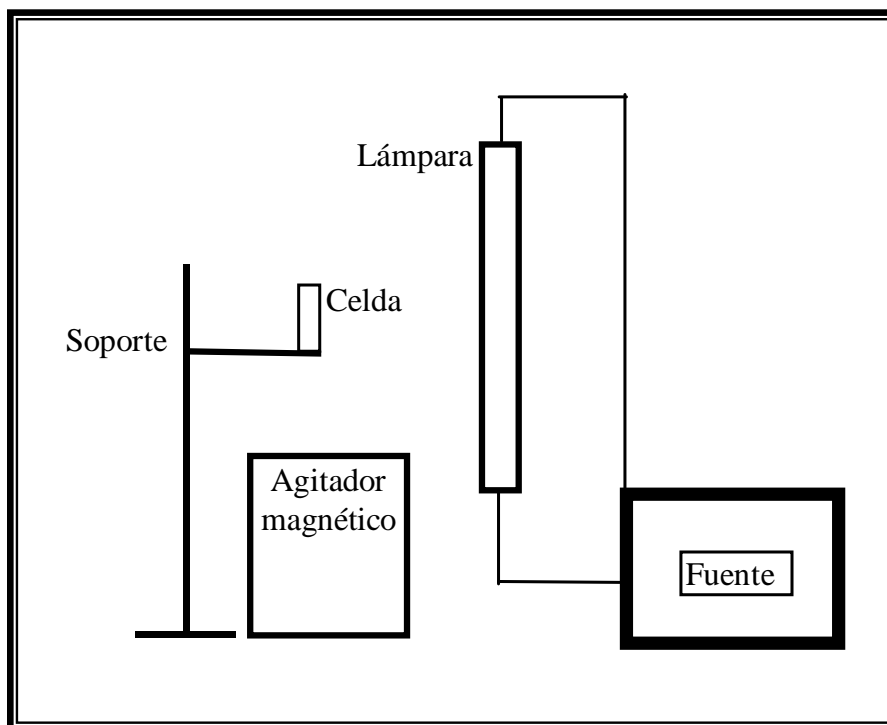
Además de los métodos de fotólisis originadas en el empleo de un corto pulso de luz, como se describió anteriormente, la fotólisis estacionaria también es usualmente empleada. La irradiación continua implica la iluminación de la muestra con luz proveniente de una lámpara de intensidad constante y durante largos períodos de tiempo, por lo cual, los experimentos en los que se estudia una reacción fotoquímica inducida por irradiación continua se denominan genéricamente fotólisis continuas ó estacionarias.

Algunos pocos experimentos se han llevado a cabo en este trabajo de tesis utilizando esta modalidad, por lo que se describirá someramente, la manera en que estos se desarrollaron. En

la figura 5 se muestra un esquema simplificado del dispositivo empleado para la irradiación de las soluciones.

Las concentraciones de los reactivos se ajustaron de modo que más del 99.9% de la luz incidente fuera absorbida para minimizar la fotólisis secundaria utilizándose, además, buzos magnéticos para agitar las soluciones mientras eran irradiadas. La irradiación continua de la solución se realizó con una lámpara Rayonet Photochemical Reactor Lamp, RPR 3500 A de la Southern N. E. Ultraviolet Co. Esta lámpara emite luz de 350 nm con un ancho de banda de unos 20 nm.

Figura 5: Esquema del dispositivo empleado para los experimentos de fotólisis estacionaria



Las soluciones fueron deaeradas con N_2 durante 30 minutos antes de cada experimento y el tiempo de irradiación fue medido con un cronómetro de disparo manual a partir del instante

en que se enciende la lámpara. Los cambios fotoquímicos son monitoreados por intermedio de los espectros de absorción UV-visible ó IR.

Los experimentos de fotólisis estacionaria son una herramienta importante para la determinación del rendimiento cuántico de una reacción fotoquímica determinada. Para ello es necesario conocer la intensidad de emisión de la lámpara empleada para la irradiación. Este último parámetro puede calcularse empleando un actinómetro químico, el cual experimenta, bajo irradiación, una transformación química de rendimiento cuántico conocido. Para nuestros experimentos se utilizó el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}]\text{Br}_2$ cuyo rendimiento cuántico a 350 nm es igual a 0,243.

Luminiscencia y espectrofluorometría

i. Emisión en estado estacionario: espectros de emisión, espectros de excitación y rendimientos cuánticos de emisión

La aplicación satisfactoria de los métodos de luminiscencia requiere una comprensión de la instrumentación utilizada, siendo necesario prestar una atención considerable a los detalles experimentales. Hay dos razones que justifican que esto sea así. Primero, la fluorescencia es un método altamente sensible. La ganancia o amplificación de los instrumentos puede ser incrementada para hacer observables emisiones muy débiles. Sin embargo, estas emisiones pueden no estar originadas por el fluoróforo de interés. Tales interferencias pueden deberse a la emisión del solvente, pérdidas de luz de los instrumentos, luz dispersada por soluciones turbidas, dispersión Rayleigh y/o dispersión Raman, para nombrar solo algunas. Segundo, no existe espectrofluorómetro ideal y tales instrumentos no dan verdaderos espectros de excitación ni de emisión debido a la no uniformidad de la salida espectral de las fuentes de luz

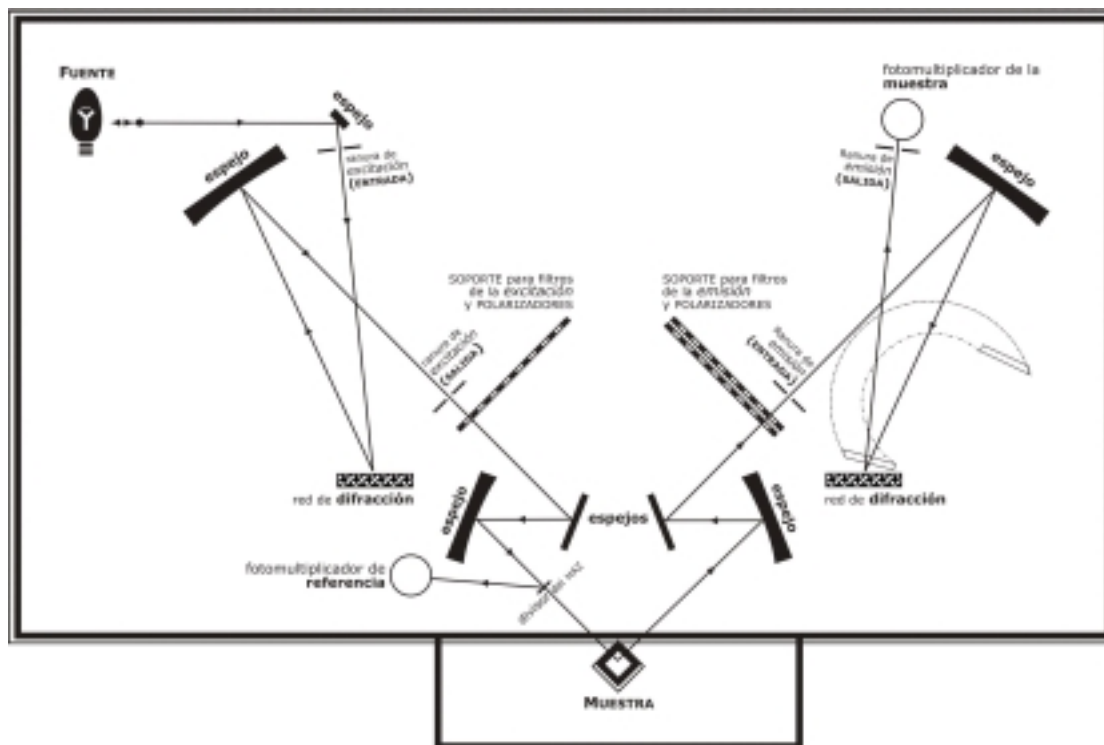
y a la dependencia de la eficiencia de los monocromadores y tubos fotomultiplicadores con la longitud de onda. Además, la polarización o anisotropía de la luz emitida también puede afectar la medición de las intensidades de fluorescencia. Para obtener datos espectrales confiables, entonces, es necesario controlar todos estos factores para poder efectuar las correcciones necesarias.

Un espectro de emisión es la distribución espectral de la emisión de la muestra en estudio, medido excitando con una longitud de onda fija (λ_{exc}). Inversamente, un espectro de excitación consiste en la dependencia de la intensidad de emisión a una dada longitud de onda (λ_{obs}), con la variación de la longitud de onda de excitación.

Para un instrumento ideal, el espectro de emisión registrado directamente, representaría el flujo de fotones emitidos a cada longitud de onda, sobre un intervalo de longitud de onda determinado por el ancho de las rendijas y la dispersión del monocromador de emisión. Similarmente, el espectro de excitación representaría el rendimiento cuántico relativo de emisión a cada longitud de onda de excitación. En la figura 6 se muestra un diagrama esquemático del sistema óptico del espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS 50B utilizado para nuestros experimentos.

Básicamente, los espectros de emisión en estado estacionario, se obtienen excitando con luz monocromática desde una fuente de excitación luminosa (una lámpara de arco de Xenón en nuestro instrumento), focalizando el haz (cuya pureza espectral se obtiene del monocromador de excitación), sobre la cubeta. Para evitar complicaciones por efecto de la luz dispersada la emisión de la muestra se detecta a 90° con respecto al haz de excitación. El espectro de emisión se obtiene por barrido de un segundo monocromador (monocromador de emisión) situado entre la muestra y el detector, un tubo fotomultiplicador R928 sensible al rojo.

Figura 6: Diagrama esquemático del sistema óptico del espectrofluorómetro utilizado para los experimentos de emisión en estado estacionario



La lámpara de Xenón emite con alta intensidad en todo el rango de longitudes de onda por encima de 250 nm por lo tanto es muy útil para trabajar en la región UV-visible. Por esta razón se utilizaron celdas de cuarzo de calidad óptica similar a la utilizada en las medidas de láser flash fotólisis. Las soluciones a medir fueron previamente deaeradas con corrientes de N_2 libre de O_2 . El espectro de emisión obtenido es corregido haciendo la diferencia entre éste y el espectro de emisión del solvente ó matriz tomado en las mismas condiciones, y al espectro así obtenido se lo corrige por la respuesta del instrumento (la sensibilidad del detector y la eficiencia de los monocromadores varían con la longitud de onda). Esta corrección se realiza dividiendo la señal de emisión de la muestra por la respuesta del instrumento, que en nuestro caso se obtuvo dividiendo el espectro corregido de una sustancia

de referencia por el espectro de la misma sustancia tomado en nuestro equipo. El denominado espectro de emisión corregido hace referencia, generalmente, a este tipo de corrección.

Para obtener un espectro de excitación se realiza un barrido con el monocromador de excitación manteniendo fijo el monocromador de emisión, generalmente, a la longitud de onda del máximo de emisión. Los espectros así obtenidos sufren distorsión debido, principalmente, a la dependencia de la intensidad de la luz de excitación con la longitud de onda, es decir, la lámpara no provee una misma intensidad de luz en todo su espectro de emisión. Por lo tanto se debe realizar una corrección de la señal de intensidad de la emisión de la muestra transformándola en una señal proporcional al número de fotones incidentes. En nuestro equipo y mediante el fotomultiplicador de referencia el sistema calibra y corrige automáticamente, de manera que los espectros de excitación corregidos se obtienen en forma directa.

La dependencia con la longitud de onda de la respuesta del monocromador de emisión y del detector que recibe la emisión de la muestra no son importantes debido a que la longitud de onda de emisión se mantiene constante durante el experimento.

Otro factor que hay que tener en cuenta en todos los experimentos de luminiscencia es la posibilidad de que la intensidad aparente de la emisión y su distribución espectral sean dependientes de la densidad óptica de la muestra y de la geometría del sistema. Para la geometría más común usada en espectrofluorimetría, que implica la observación de la emisión en ángulo recto de una cubeta iluminada centralmente, se puede demostrar que si la absorbancia de la muestra a la longitud de onda de excitación es de 0,1 la intensidad en el centro de la cubeta, I , es $0,88 \cdot I_0$, donde I_0 es la intensidad incidente sobre la cubeta. Como la intensidad de la luminiscencia observada es proporcional a la intensidad de la luz de excitación, el rendimiento cuántico aparente será alrededor de un 10% menor que el observado con una solución infinitamente diluida. Este es el denominado efecto de filtro interno. Tal fenómeno puede disminuir la intensidad de excitación en el punto de observación,

ó disminuir la emisión observada por absorción de ésta. Por lo general, y para minimizar este efecto, los espectros de emisión y excitación se tomaron utilizando soluciones con una absorbancia a la longitud de onda de excitación, $A_{\lambda_{exc}} \leq 0,1$.

Como se mencionó anteriormente, otro parámetro directamente medible en experimentos de emisión en estado estacionario y de vital importancia para la caracterización del estado excitado emisor de un complejo dado, es el rendimiento cuántico de emisión. Los rendimientos cuánticos dan cuenta de la eficiencia de un proceso en términos de la cantidad de energía lumínica absorbida. El rendimiento cuántico de un proceso fotofísico como la emisión de luz, ϕ_{emi} , se puede expresar como el número de moléculas emisoras respecto de los fotones de luz absorbidos:

$$\phi_{emi} = \frac{\text{Nro. de moléculas emisoras por unidad de tiempo y por unidad de volumen}}{\text{Nro. de cuantos absorbidos por unidad de tiempo y por unidad de volumen}}$$

Como el número de fotones absorbidos es proporcional a la intensidad de la radiación absorbida, I_A , y el número de fotones emitidos es proporcional a la intensidad de la radiación emitida, I_{emi} , se puede considerar y escribir que:

$$\phi_{emi} = \frac{I_{emi}}{I_A}$$

Nuevamente debemos hacer la siguiente consideración: la expresión anterior es estrictamente válida cuando el estado excitado emisor es poblado en forma directa por la absorción de luz, es decir, cuando el rendimiento cuántico coincide con la eficiencia η . Si, por otro lado, el estado excitado emisor es poblado en forma indirecta siguiendo algún camino no radiativo, desde otro estado excitado que absorbió la luz, entonces el ϕ_{emi} se obtiene multiplicando la

expresión por la eficiencia del camino seguido. Como se mencionó anteriormente, éste es el caso para los estados excitados $^3\text{TCML}$ de los complejos en estudio que son poblados desde el correspondiente singlete a través de un paso de cruzamiento intersistemas. Por lo tanto, la expresión adecuada será:

$$\phi_{\text{emi}} = \eta_{\text{isc}} \frac{I_{\text{emi}}}{I_A}$$

pero como $\eta_{\text{isc}} \sim 1$ la ecuación anterior se vuelve a transformar en la expresión original.

Experimentalmente, los rendimientos cuánticos de emisión de la solución muestra en estudio, se determinan por comparación de la intensidad de la emisión, I_{emi} , tomada como el área bajo la curva del espectro de emisión, I_{muestra} , y la intensidad de emisión, tomado en iguales condiciones, de una solución de una referencia de rendimiento cuántico conocido, $I_{\text{referencia}}$. La referencia a utilizar debería ser ópticamente comparable con la muestra (es decir, tener la misma densidad óptica y camino óptico y similar perfil de energía de emisión). Si la absorbancia de ambas soluciones a la longitud de onda de excitación, A_{muestra} y $A_{\text{referencia}}$, es diferente, debe realizarse una corrección teniendo en cuenta esta condición. Finalmente, y tomando ambos espectros con el mismo equipo y en idénticas condiciones de temperatura, celda utilizada, abertura de las rendijas, etc., los rendimientos cuánticos de emisión relativo fueron calculados de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\phi_{\text{emi}} = \left(\frac{A_{\text{referencia}}}{A_{\text{muestra}}} \right) \left(\frac{I_{\text{muestra}}}{I_{\text{referencia}}} \right) \phi_{\text{emi, referencia}} \left(\frac{n_{\text{muestra}}}{n_{\text{referencia}}} \right)^2$$

donde n es el índice de refracción del solvente puro empleado en cada una de las soluciones. Estas medidas requieren, como mencionamos más arriba, que las soluciones sean ópticamente

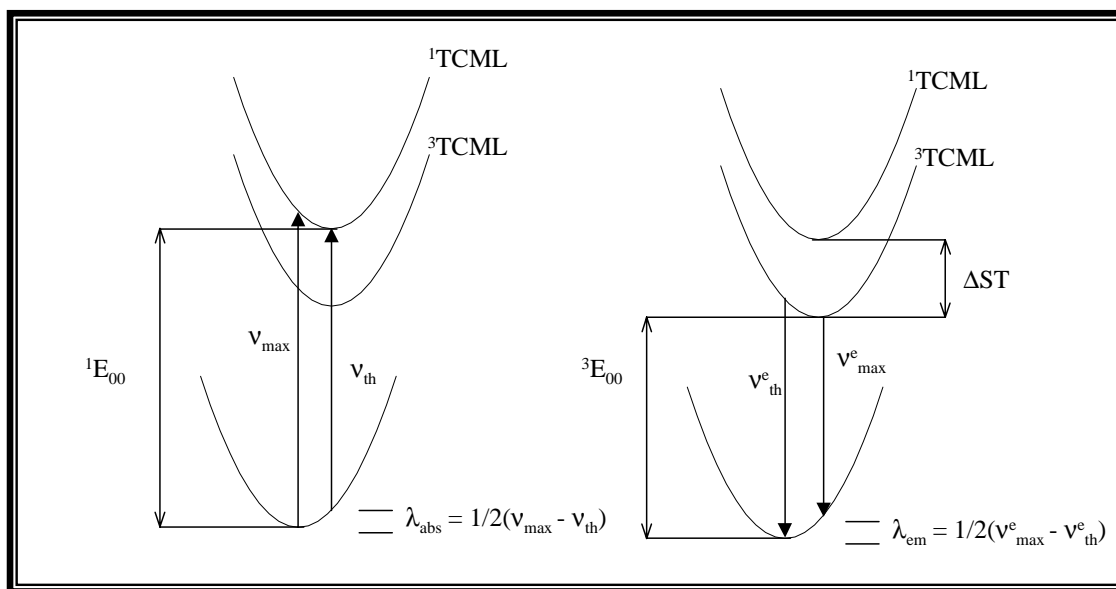
diluidas ($A_{\lambda_{exc}} \approx 0,1$) permitiendo, además, despreciar las diferencias entre los n del solvente puro y la solución.

ii. *Estimación de las energías de punto 0-0 (E_{00})*

Por absorción de luz de energía apropiada, se puede poblar un estado excitado de transferencia de carga del metal hacia el ligando. Si el estado fundamental es de naturaleza singlete, entonces el estado poblado será $^1\text{TCML}$. La superficie de energía potencial de este estado puede estar levemente desplazada con respecto a la del estado fundamental y por lo tanto la transición se puede producir hacia algún nivel vibracional más alto con respecto al $\nu = 0$ de este estado. La energía que caracteriza este proceso está dada por la frecuencia ν en el máximo de absorción de la banda de transferencia de carga, $\nu_{\text{máx}}$, considerando que las moléculas absorbentes se encuentran en el nivel vibracional cero del estado fundamental. Las que absorben desde niveles más altos pueden caracterizarse determinando la energía correspondiente al final de esta banda de absorción, es decir, cuando la cola de la banda de absorción decrece asintóticamente a cero, siendo ν_{th} . Luego de la absorción se produce un reacomodamiento de la energía como resultado de la cual todas las moléculas excitadas se encuentran en el nivel vibracional cero. A esta energía se la denomina energía de reorganización, λ_{abs} .

La diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado cuando ambos estados son tomados en sus niveles vibracionales cero es la energía del punto 0-0, $^1E_{00}$ para este estado $^1\text{TCML}$. Esta energía puede considerarse equivalente a la necesaria para oxidar al Re^{I} a Re^{II} y reducir al ligando L a L^- . Así, la diferencia entre los potenciales electroquímicos de media onda, $E_{1/2} \text{Re}^{\text{II}}$ y $E_{1/2} \text{L/L}^-$, puede considerarse igual a $^1E_{00}$.

Pasar desde el estado $^1\text{TCML}$ al $^3\text{TCML}$ implica una cantidad de energía representada como ΔST ó diferencia de energía singlete-triplete. Este valor se puede estimar de la diferencia de energía entre $^1\text{E}_{00}$ y $^3\text{E}_{00}$. Para ello, la energía $^3\text{E}_{00}$ puede ser estimada de los espectros de emisión definiendo términos equivalentes a los definidos para la absorción, ν_{max}^e , ν_{th}^e y λ_{em}^e . En el siguiente esquema se representan, para mayor claridad, los términos descriptos:



De los espectros de absorción y emisión y de las medidas electroquímicas se pueden estimar los E_{00} correspondientes utilizando las siguientes relaciones:

$$E_{1/2} \text{Re}^{1\Pi} - E_{1/2} \text{L/L}^- = ^1\text{E}_{00} = \nu_{\text{máx}} - \lambda_{\text{abs}}$$

$$^1\text{E}_{00} - ^3\text{E}_{00} = \Delta\text{ST}$$

$$^3\text{E}_{00} = \nu_{\text{máx}}^e + \lambda_{\text{em}}^e$$

iii. Emisión resuelta en el tiempo

Mientras que de las medidas de emisión en estado estacionario se obtiene información sobre los rasgos espectrales de la emisión (es decir, máximo de emisión, intensidad integrada, dependencia con la temperatura ó el solvente), de los experimentos de emisión resuelta en el tiempo se adquiere información cinética a una longitud de onda, normalmente la correspondiente al máximo de emisión.

Existen distintos métodos con los cuales es posible realizar medidas de la emisión resuelta en el tiempo que incluye a los de modulación de fase, los de excitación pulsada y los de conteo de fotones (single photon counting). La mayoría de las medidas realizadas en este trabajo de tesis se llevaron a cabo utilizando métodos pulsados cuya fuente de excitación fue un láser de nitrógeno, en un sistema similar al descrito para láser flash fotólisis (ver figura 3). Algunos experimentos se llevaron a cabo excitando con un láser de excímero. La diferencia fundamental con respecto a las determinaciones de ΔDO originadas en la presencia de la especie transitoria, es que no se requiere el uso de la luz de análisis.

Para obtener información cinética de una medida del decaimiento de la traza de emisión, es necesario que el ancho del pulso de excitación sea estable y reproducible, más corto que el tiempo de vida del estado excitado en estudio. Además, debe ser de energía suficiente como para generar una cantidad detectable de fotones emitidos, pero no tan elevada como para inducir eventos multifotónicos. También, la velocidad en la repetición del pulso de excitación debe ser lo suficientemente baja como para permitir un completo retorno, entre pulsos, al estado fundamental. La solución muestra, previamente deaerada, se coloca en una celda de cuarzo de calidad óptica. El detector está ubicado a 90° del haz de excitación y en el monocromador se selecciona la λ_{obs} . La señal de salida es promediada convenientemente con el fin de obtener una buena relación señal / ruido.

La mayoría de las medidas de los tiempos de vida de un estado excitado involucra procesos de primer orden ó de pseudo-primer orden. Un proceso de estas características puede describirse con la siguiente ecuación:

$$\frac{d[{}^*D]}{dt} = -k [{}^*D]$$

donde *D representa al estado excitado, $d[{}^*D]/dt$ su velocidad de desaparición y k es la constante de velocidad específica de primer orden en s^{-1} para la desaparición de *D .

Cuando se monitorea la luminiscencia de *D , la señal de emisión es frecuentemente proporcional a la concentración de *D , $[{}^*D]$, es decir,

$$\text{velocidad de emisión de fotones} = k_r [{}^*D]$$

donde ahora k_r es la constante de velocidad específica de emisión ó radiativa. La resolución de esta ecuación permite obtener la siguiente expresión:

$$[{}^*D] = [{}^*D]_0 e^{-k t}$$

donde $[{}^*D]_0$ es la $[{}^*D]$ inicial. En función de esta última expresión se espera que los decaimientos radiativos sean de tipo exponencial.

El tiempo que debe transcurrir para que el número de moléculas excitadas disminuya desde *D_0 hasta ${}^*D_0/2$, se denomina tiempo de vida media ó $t_{1/2}$. En medidas de emisión, será el tiempo necesario para que la intensidad de emisión decaiga a la mitad. A pesar de que el $t_{1/2}$ se puede determinar fácilmente desde una traza del osciloscopio, este parámetro tiene una significancia teórica limitada. Una cantidad fundamental y de mayor significancia, es el

tiempo de vida promedio en el cual el número de moléculas excitadas disminuye desde *D_0 hasta ${}^*D_0/e$. A este parámetro se lo denomina usualmente como τ . Así, cuando la intensidad de la emisión alcance un valor de $1/e$ de su valor inicial, el tiempo de vida de la luminiscencia será el τ_{emi} y por lo tanto, en una situación donde el radiativo sea el único camino de desactivación, se puede establecer que,

$$\tau_{\text{emi}} = \frac{1}{k_r}$$

Por último, es importante mencionar que frecuentemente el τ_{emi} calculado en experimentos de emisión resuelta en el tiempo es idéntico al obtenido para el decaimiento de las trazas en experimentos de láser flash fotólisis con monitoreo de espectroscopía de absorción. Esto se puede racionalizar considerando que es consecuencia de la observación del mismo estado excitado pero en dos experimentos diferentes.

Electroquímica

i. Voltametría cíclica

Voltametría cíclica es una técnica no estacionaria, que consiste en un barrido de potencial y registro de la corriente, utilizada ampliamente en sistemas electroquímicos diversos para obtener información de parámetros cinéticos y, en casos especiales, termodinámicos.

En nuestro caso, esta técnica se utilizó trabajando a bajas velocidades de barrido, con el objeto de determinar los potenciales redox de los complejos y de los ligandos sintetizados, para su caracterización. Además, estos potenciales fueron luego utilizados para estimar la energía involucrada en un proceso de transferencia intramolecular de un electrón desde el centro metálico hacia un ligando.

La voltametría cíclica convencional de continua, implica la aplicación de un barrido lineal de potencial entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo. Para ello se utilizó una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo (disco de Pt pulido a espejo en nuestro sistema), un contraelectrodo (malla de Pt), un electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl_{sat}) y un electrolito soporte (solución $\geq 0,1$ M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio). Las medidas se llevaron a cabo con soluciones de la muestra en acetonitrilo (secado en óxido básico activo de aluminio 90 durante varios días) que habían sido previamente desoxigenadas durante más de 30 minutos con N₂.

Para la mayoría de nuestras determinaciones se utilizó una variante de esta técnica que es la voltametría cíclica de alterna en donde el potencial del electrodo de trabajo es modulado a una cierta frecuencia con una onda de forma sinusoidal de 10 mV de amplitud pico a pico. Estas condiciones de trabajo permiten una mayor sensibilidad para la determinación de la corriente. Además, la medida de los datos es mucho más sencilla ya que, cuando un proceso redox ocurre, las curvas tienen forma de picos de ondas de corriente. Luego de cada voltamperograma, se procedió al pulido a espejo del electrodo de trabajo para eliminar la posible formación de films adheridos a la superficie del mismo.

ii. *Espectroelectroquímica*

En los últimos años el estudio de los procesos de quenching del estado excitado se ha ido complementando con el uso de otras técnicas. La espectroelectroquímica es una de ellas ya que nos permite obtener los espectros de absorción UV-visible de las especies reducidas generadas *in-situ*, modulando el potencial del electrodo de trabajo alrededor de las cuplas de interés. El equipo utilizado para nuestras determinaciones es un espectrómetro computarizado de reflectancia externa especular específico para el estudio, *in-situ*, de la interface

electrodo/solución. En este método, la radiación incide con un ángulo determinado sobre el electrodo (de superficie espejada) desde la solución y se refleja en el mismo hacia el sistema detector. Con esta técnica, es posible detectar fracciones de monocapa adsorbidas sobre metales, determinar perfiles de concentración en solución por absorción en la interface a una dada longitud de onda, detectar diferentes intermediarios de reacción a través de su diferente respuesta espectral, etc. Para el estudio de intermediarios electrogenerados de vida corta, esta técnica, de alta sensibilidad, permite una resolución temporal de ~ 1 ms.

El equipo utilizado en las medidas de reflectancia en sistemas electroquímicos se representa, en forma esquemática, en la figura 7.

La radiación policromática de una lámpara de cuarzo-halógeno de 250 W, alimentada por una fuente regulada de tensión continua, se enfoca a través de lentes condensadores en la rendija de entrada de un monocromador doble. Entre la lámpara y el monocromador, en algunos casos, se intercala un modulador de luz (“chopper”) para determinar la intensidad de la radiación. La luz monocromática emergente puede ser linealmente polarizada paralela (\parallel , p) ó perpendicular (\perp , s) al plano de incidencia de la superficie especular del electrodo por medio de un prisma de Glan-Taylor de alta transmisión en la zona UV-visible. En nuestros experimentos, no es necesario el uso de luz polarizada. El uso de filtros y lentes permite, respectivamente, eliminar órdenes superiores de difracción y el enfoque del haz luminoso. El ángulo de incidencia, para determinar la contribución a la reflectancia total del efecto producido por la absorción de las especies reducidas en la interface, es de 45° . Por lo tanto, la celda óptica utilizada, posee ventanas de cuarzo con la orientación adecuada a este ángulo de incidencia. En el tipo de medidas más común, el potencial del electrodo de trabajo se modula con un potencial alterno de onda cuadrada (de amplitud \geq al ancho de la base de la onda redox) sobreimpuesto a un potencial de continua, a través de un potencióstato / generador de funciones. Teniendo en cuenta el potencial en que ocurre un proceso de reducción, E_r , se

puede considerar que si la modulación se realiza entre un potencial más positivo que E_r (donde la especie reducida no está presente) y un potencial más negativo que E_r (donde la especie reducida ya ha sido generada), entonces, los cambios pequeños en la absorción de la interface se traducen en cambios en la intensidad de la luz reflejada que contiene la información del proceso en estudio. Es decir, estos cambios son producto de la diferente absorción de la especie reducida con respecto a la especie sin reducir.

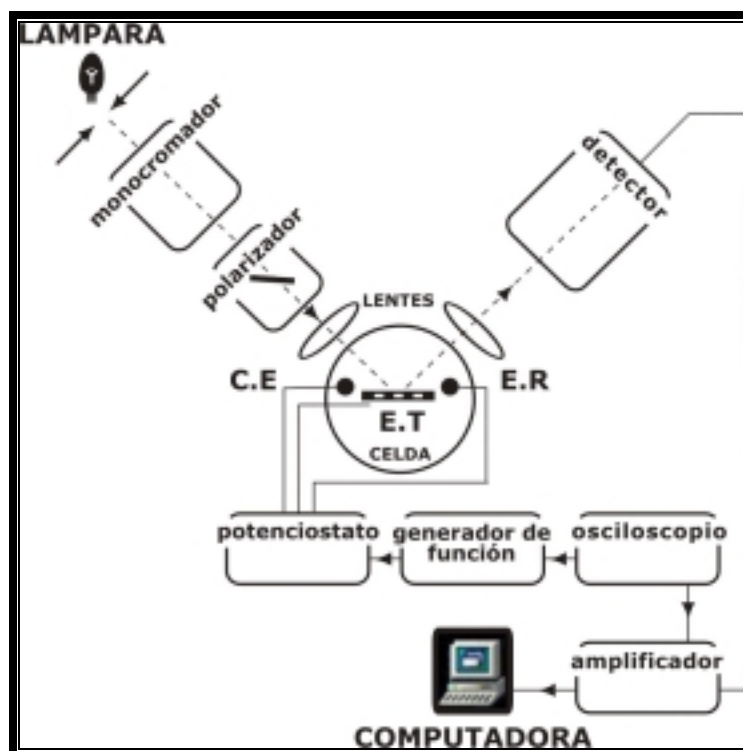
Estas variaciones en la intensidad de la luz reflejada son detectadas por un fotomultiplicador que posee un sistema electrónico de realimentación que mantiene una corriente constante de $60 \mu\text{A}$ y que equivale a normalizar los cambios en la intensidad modulada con respecto a las variaciones de intensidad de la radiación provenientes de la curva espectral de la lámpara, la función de transferencia óptica del sistema, etc., durante un barrido de longitud de onda. Los cambios en la reflectancia del electrodo, R , definida como el cociente entre la intensidad reflejada y la intensidad incidente, I_r / I_i , son demodulados por un amplificador de detección sincrónico (“lock-in”) siendo el espectro final la diferencia normalizada, $\Delta R / R$, correspondiente a la reflectancia a los potenciales de la modulación dividido por el valor normalizador constante R .

Alternativamente, se trabajó con un equipo provisto de un analizador multicanal óptico (OMA) controlado por microprocesador, que permite la adquisición de espectros a un potencial constante ó mediante un barrido lento de potencial, es decir, sin la necesidad de modular, utilizando un salto de potencial, el electrodo de trabajo. De esta manera típicamente se toma un espectro cada 50 mV para un barrido de potencial determinado entre ciertos límites, obteniendo una secuencia rápida de espectros correspondiente a la reflectancia absoluta a cada potencial. Posteriormente, con programas computacionales adecuados, se realiza la normalización obteniendo los espectros de $\Delta R / R$ de la siguiente manera: si se toma como R a la reflectancia absoluta a un potencial determinado y R_{ref} a la reflectancia, a otro

potencial, elegida como referencia, entonces, $\Delta R / R_{\text{ref}} = (R - R_{\text{ref}}) / R_{\text{ref}}$ es la diferencia normalizada de la reflectancia. En general, se toma como R_{ref} a la señal obtenida a un potencial donde la especie reducida no está presente.

Además, se considera en todas las medidas de espectroelectroquímica, que se cumple con la ecuación simple para la absorción de luz en la capa difusional, $\ln(1 + \Delta R / R) = -\Delta A$, en donde el electrodo metálico se considera como reflector perfecto y ΔA son los cambios de la absorción. De esta expresión se puede obtener la ecuación aproximada $\Delta R / R \cong -\Delta A$. Por lo tanto los cambios normalizados en la reflectancia pueden ser considerados como directamente proporcionales a los cambios en la absorbancia.

Figura 7: Esquema del equipo de reflectancia externa especular (espectroelectroquímica) UV-visible. CE: contraelectrodo, ER: electrodo de referencia y ET: electrodo de trabajo



Todas las determinaciones realizadas se llevaron a cabo realizando previamente, y en las condiciones descritas anteriormente, medidas de voltametría cíclica para confirmar la ausencia de impurezas y definir las zonas de potencial de trabajo

La configuración experimental para la obtención de espectros de absorción IR *in-situ* de las especies reducidas es, básicamente, similar al descrito para los estudios UV-visible, excepto por el reemplazo de elementos de vidrio óptico por otros de cuarzo, silicio ó de algún otro material transparente al IR (ventana de CaF_2 en nuestro caso) y, fundamentalmente, por el cambio en el tipo de la fuente de radiación y detector. Estos, deben ser adecuados para emitir y detectar, respectivamente, en la región del infrarrojo medio. En general, los cambios en la reflectancia IR son muy pequeños y por lo tanto es necesario promediar la señal obtenida luego de la modulación del potencial. Otros detalles experimentales son mencionados en el capítulo 4.

Todos las medidas electroquímicas realizadas para el presente trabajo de tesis se llevaron a cabo en el laboratorio que el Dr. R.O. Lezna posee en el INIFTA.

Bibliografía consultada para la Parte I del presente trabajo de tesis

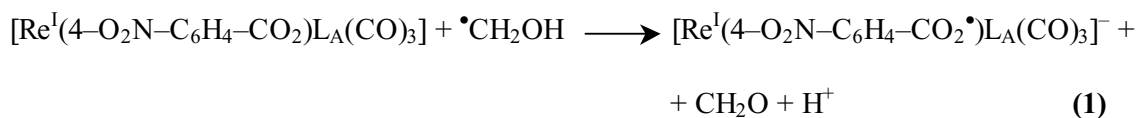
- [1] Bates W.D., *Trabajo de tesis doctoral*, University of North Carolina at Chapel Hill, 1994
- [2] Wolcan E., *Trabajo de tesis doctoral*, Universidad Nacional de La Plata, 1996
- [3] Hoffman, M.Z., “*Inorganic Photochemistry--State of the Art*”. J. Chem. Educ. 1983, Vol 60, Nro.10, 784-887
- [4] Julliard M. and Chanon M. *Chem. Rev.* 1983, 83, 425-506
- [5] Joseph R. Lakowicz “*Principles of Fluorescence Spectroscopy*”, Plenum Press Ed., New York 1983.
- [6] Ferraudi, G.J., “*Elements of Inorganic Photochemistry*” Ed. John Wiley & Sons, New York 1988.
- [7] Scaiano J.C., “*Handbook of Organic Photochemistry*” Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, 1989.
- [8] Kalyanasundaram K. and Grätzel M. “*Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*” Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- [9] Stufkens D.J. and Vl ek Jr A. *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 127-179.
- [10] Fox M.A. and Chanon M. “*Photoinduced Electron Transfer. Part B: Experimental Techniques and Medium Effects*” Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988.
- [11] Turro N., “*Molecular Photochemistry*”, W.A. Benjamin, Inc. 1965.
- [12] Demas, J.N., “*Excited State Lifetime Measurements*”; Academic Press: New York 1983.
- [13] R.O. Lezna, *An. Asoc. Quím. Argent.* 76(1), 25 (1988).
- [14] R.O. Lezna, *An. Asoc. Quím. Argent.* 82(4), 293 (1994).
- [15] Southampton Electrochemistry Group, “*Instrumental Methods in Electrochemistry*” Ellis Horwood Limited, Chichester, 1985.

PARTE II

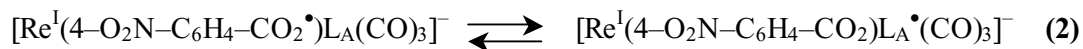
**SINTESIS, ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS,
FOTOFÍSICOS Y FOTOELECTROQUÍMICOS
DE UN COMPLEJO DE Re^{I} DEL TIPO
fac-[L-COO- Re^{I} (CO)₃(2,2' bipyridina)]**

Introducción

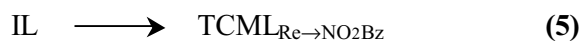
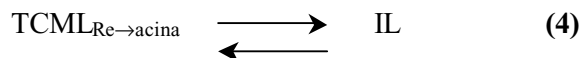
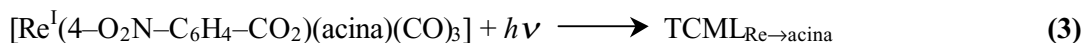
La sustitución de un ligando haluro X por un "ligando espectador" L_S en complejos del tipo $[Re^I XL_A(CO)_3]$, donde L_A es un bis(acina monodentada) o una acina bidentada¹⁾, ha provisto procedimientos útiles para la preparación de complejos relacionados $[Re^I L_S L_A(CO)_3]$ [1]. El interés en las propiedades que impone L_S sobre la estructura $-Re^I L_A(CO)_3$ está relacionado con las posibles aplicaciones que los complejos de Re^I tendrían en procesos bioquímicos [2] y en la reducción de CO_2 [3]. También, la derivatización de polímeros con cromóforos como el grupo $-Re^I L_A(CO)_3$ [4], ha incentivado las investigaciones sobre el rol de L_S en la reactividad de algunos monómeros de Re^I [5]. En la literatura se ha mostrado, por ejemplo, que la función de L_S es ejercer pequeñas perturbaciones que alteran la estructura electrónica del cromóforo y modifican su fotofísica [6]. Por otro lado, si existe una fuerte interacción electrónica entre L_S y el cromóforo de Re^I , el ligando espectador puede participar en procesos redox similares a aquellos en los que está involucrado L_A . En efecto, ha sido observada la transferencia de electrones a L_A y a L_S en el $[Re^I(4\text{-nitrobenzoato})L_A(CO)_3]$ ($L_A = 1,10$ fenantrolina, 2,2'-bipiridina y (4-fenilpiridina)₂), compitiendo los estados excitados entre ellos ó entre los radicales monoreducidos en estado fundamental. Por ejemplo, la reducción de los complejos por radicales $\bullet CH_2OH$ es seguida de un equilibrio entre especies de Re^I con ligandos-radicales coordinados, ecuaciones (1) y (2).



¹⁾ Abreviaturas usadas en esta parte del presente trabajo de tesis: 2,2'-bipiridina, 2,2'bipi; 2,2'biquinolina, 2,2'biq; piracina, pna; Trietanolamina, TEOA; Trietilamina, TEA; 4-Nitrobenzoato, NO₂Bz; Piracina-2-carboxilato, pna-2-CO₂; Antraquinona-2-carboxilato, aq-2-CO₂; ácido Antraquinona-2-COOH, aq-2-CO₂H; Antraquinona-2-carboxilato de Ag, aq-2-CO₂Ag; diclorometano, DCM; acetonitrilo, ACN; éter etílico, Et₂O; metanol, MeOH; estado excitado de transferencia de carga Re a X, TCML_{Re→X}; estado excitado intraligando, IL.



En contraste con las reacciones en estado fundamental, un estado excitado de transferencia de carga Re^{I} a (4-Nitrobenzoato), $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{NO}_2\text{Bz}}$, es producido por un mecanismo fotoquímico complejo, ecuaciones (3)-(5): la fotogeneración de un estado excitado de transferencia de carga Re^{I} a (acina), $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{acina}}$, seguida por el equilibrio con un estado excitado intraligante, IL, precede a la formación del $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{NO}_2\text{Bz}}$.



Las propiedades fotoquímicas y fotofísicas del $(\text{NO}_2\text{Bz})\text{Re}^{\text{I}}\text{L}_A(\text{CO})_3$ [7] y del piracina-2-CO₂- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ [8] han sugerido fuertemente que el grupo carboxilato *aísla electrónicamente* al cromóforo de Re^{I} de los grupos 4-nitrofenil y piracina unidos a través del grupo -CO₂-.

En el primer capítulo de esta parte del presente trabajo de tesis, se describe la preparación y caracterización de un nuevo complejo de esta serie, el Antraquinona-2-COO- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$.

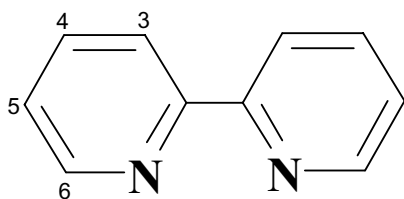
A continuación, el estudio de la fotofísica y reactividad redox de éste y del ligando Antraquinona-2-COOH, para saber cómo afecta la aislación producida por el grupo

carboxilato del ligando, a las fotoreacciones iniciadas en los estados excitados de transferencia de carga TCML Re^I a L_A y Re^I a L_S y estados excitados intraligantes IL.

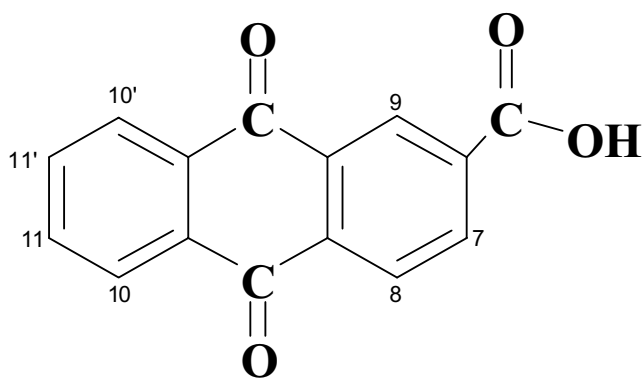
Por último, se presentan estudios de espectroelectroquímica UV-visible / IR, con el objetivo de establecer comparaciones entre las especies generadas electroquímicamente y las formadas por reducción fotoquímica de los estados excitados, del complejo de Re^I y ligandos, en presencia de donores de electrones. Además, observando en la región IR correspondiente a las vibraciones de los carbonilos, se explora la distribución de carga dentro del complejo en respuesta a la inyección de carga en las diferentes estructuras orgánicas (pertenecientes a los ligandos) que lo constituyen, ya que se espera se produzcan, por efecto de la retrodonación, modificaciones en la frecuencia de estiramiento de los $\text{C}\equiv\text{O}$ [9].

Los estructuras de los ligandos aq- CO_2H y 2,2'-bipiridina se muestran a continuación

2,2'-bipiridina



Antraquinona-2- CO_2H



CAPITULO 2

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE *fac*-[Antraquinona-2-COO-Re^I(CO)₃(2,2'bipiridina)]

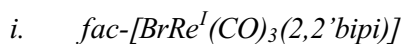
Detalles Experimentales

Materiales

Los solventes orgánicos y otros materiales utilizados cuya calidad no se especifica particularmente fueron de calidad proanálisis y se usaron sin purificación posterior. En los casos en que se requirió agua, ésta era bidestilada en un equipo Milli-Q. El nitrógeno utilizado fue de calidad ultrapura. Los compuestos ácido Antraquinona-2-COOH, 2,2'bipiridina y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($[N(n-C_4H_9)_4](PF_6)$, Bu_4NPF_6) fueron comprados a Aldrich. Esta última sustancia fue secada a 110 °C durante no menos de 24 hs. El acetonitrilo utilizado en las medidas electroquímicas, “SeccoSolv” de Merck, fue secado en óxido básico activo de aluminio 90 de la misma compañía durante varios días. El material de partida $BrRe^I(CO)_5$ fue comprado a Strem Chemicals y usado sin posterior purificación. El complejo precursor *fac*- $[BrRe^I(CO)_3(2,2'bipi)]$ se obtuvo mediante la sustitución de 2 CO del $BrRe^I(CO)_5$ por la 2,2'bipi, siguiendo el protocolo que se describe en la bibliografía [10,11], aunque con pequeñas modificaciones que permitieron obtener mejores rendimientos.

Síntesis y caracterización de *fac*-[Antraquinona-2-COO- $Re^I(CO)_3(2,2'bipi)$]

El complejo de Re^I en estudio, fue preparado modificando procedimientos que se encuentran en la literatura para complejos similares [10,11]. Así, la estrategia empleada para su obtención involucró la síntesis de los siguientes compuestos:



Se mezclaron 3 g de $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_5$ (7,4 mmoles) con 1,27 g de 2,2'bipi (8,1 mmoles) en 250 ml de isooctano colocados en un balón, junto con un buzo magnético para su agitación. Se elimina el oxígeno deaereando con N_2 , y se calienta hasta ebullición en manto calefactor. La reacción procede durante 6 hs a reflujo, manteniendo la atmósfera de N_2 y la agitación magnética constante. El producto precipita de la solución de isooctano y se lo aísla por filtración en vacío. El sólido obtenido se lava con Et_2O , se seca en estufa de vacío y se lo somete a recristalizaciones sucesivas hasta obtener valores del coeficiente de extinción (ϵ) constante. La recristalización consiste en la disolución del sólido en la mínima cantidad de un solvente en el cual es soluble (DCM) y posterior precipitación por el agregado, gota a gota, de otro solvente, miscible con el primero pero en el cual el complejo es muy poco o nada soluble (isooctano)²⁾. El ciclo de filtrado, lavado con Et_2O y secado se repite hasta constancia de ϵ .

Se obtuvieron 3,67 g del complejo (sólido amarillo, Rto. 88 %) y se lo utilizó como precursor sin otro paso de purificación.

ii. *Antraquinona-2-COOAg*

Con el fin de poder introducir al ligando aq-2- CO_2 dentro de la esfera de coordinación del Re, fue preparada la sal de Ag^+ del aq-2- CO_2H por neutralización con HKCO_3 y precipitación posterior, desde esta solución neutra, por adición de una cantidad estequiométrica de NO_3Ag disuelta en una mínima cantidad de agua. Se deja agitando en la oscuridad durante 2 hs a 65 °C, se enfría y el precipitado obtenido (fino polvo gris) se filtra y se seca en vacío (Rto. ~ 100 %)

²⁾ Todas las recristalizaciones realizadas en las síntesis se ajustaron a este procedimiento y aquellas en las que se ha recurrido a recristalizaciones diferentes serán convenientemente descriptas.

iii. *fac*-[Antraquinona-2-COO-Re^I(CO)₃(2,2'-bipi)]

Los compuestos BrRe^I(CO)₃(2,2'-bipi) y aq-2-CO₂Ag se disolvieron en relación molar 1:1 en 100 ml de DCM. Se mantuvo calentando a reflujo durante 10 horas, agitando y en atmósfera de N₂. La solución y el sólido que contiene el complejo de Re^I y el BrAg formado fueron colocados en un aparato de extracción Soxhlet y el producto soluble fue removido del sólido luego de 2 días de extracción. La solución fue concentrada por evaporación a presión reducida, se precipita el sólido por el agregado de isooctano y se seca en vacío. Luego se recrystalizó varias veces en DCM / isooctano hasta constancia de los coeficientes de extinción. El sólido amarillo obtenido por filtración se lava con Et₂O y se seca en vacío (Rto. > 70 %)

Análisis elemental. Calculado para C₁₈H₁₁N₄O₅Re: C 49,55 %, H 2,23 %, N 4,13 %.

Encontrado: C 49,33 %, H 2,22 %, N 4,19 %

Técnicas y equipamiento utilizados

El análisis elemental fue realizado por Midwest Microlab, LLC (IN, USA).

Los espectros UV-visible fueron tomados en un espectrofotómetro de doble haz Cary 3 utilizando celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico y los espectros de infrarojo en un Shimadzu IR-435 usando pastillas obtenidas con mezclas del complejo de Re^I en BrK.

La resonancia magnética nuclear de hidrógeno, ¹H-RMN, se llevó a cabo en un equipo Bruker, Advance 400, equipado con gradientes de campo magnético, a 296 K, utilizando soluciones preparadas con cloroformo deuterado, C₃D₂.

Las medidas electroquímicas (voltametría cíclica de alterna (ac) y de continua (dc) fueron realizadas en un equipo Princeton Applied Research, PAR Model 173 con módulo de interface 276 A y Programador Universal Model 175. Los voltagramas ac fueron registrados

con una amplitud de salida de $1,6 \text{ mV}_{\text{rms}} / 6 \text{ Hz}$ y una velocidad de barrido de $3,0 \text{ mV cm}^{-1}$ (un ciclo). El Bu_4NPF_6 fue usado como electrolito soporte en concentración $0,1 \text{ M}$ en ACN. Las medidas fue posible obtenerlas en un rango de potencial entre $-2,0$ y $+1,0 \text{ V vs SCE}$ (electrodo de calomel saturado). Como electrodo de trabajo se usó un disco de Pt de $0,28 \text{ cm}^2$ de área, cuya superficie fue pulida antes de cada experimento con alúmina (tamaño de partícula igual o menor a $0,05 \text{ }\mu\text{m}$) hasta obtención de un espejo. Posteriormente el electrodo fue enjuagado con agua Millipore Milli-Q, sonificado y secado antes de introducirlo en la solución. La calidad de la superficie y el funcionamiento del electrodo fue testeada ciclando brevemente en una solución de electrolito soporte. Como contraelectrodo se usó una malla de Pt, separada del compartimento principal por un disco poroso. Los potenciales se midieron frente al electrodo de referencia $\text{Ag/ClAg/ClK}_{\text{sat}}$ y la exactitud de las medidas fue verificada usando la cupla Fc/Fc^+ (ferroceno/ferrocinio) como referencia interna. Las soluciones fueron deareadas durante 30 minutos con corrientes de N_2 seco antes de cada determinación. La concentración del complejo de Re^{I} típicamente usada fue de $2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Resultados

Síntesis

La ruta de síntesis utilizada para la obtención del complejo de Re^{I} se ilustra en el esquema I. La estrategia empleada para introducir el aq-2-CO_2 en la esfera de coordinación del Re^{I} involucró la utilización de la sal de Ag^+ del ácido carboxílico (etapa I). Esto era necesario ya que aumentaba la probabilidad de desplazar el Br^- del complejo precursor al combinarse con el ion Ag^+ y formar el precipitado BrAg . El primer paso para la obtención de la sal de Ag^+ consistió en la neutralización del $\text{aq-2-CO}_2\text{H}$. Todos los antecedentes encontrados en la

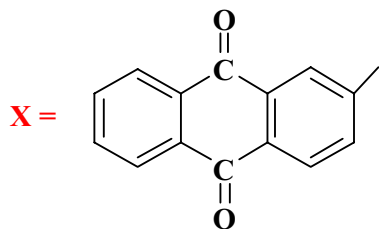
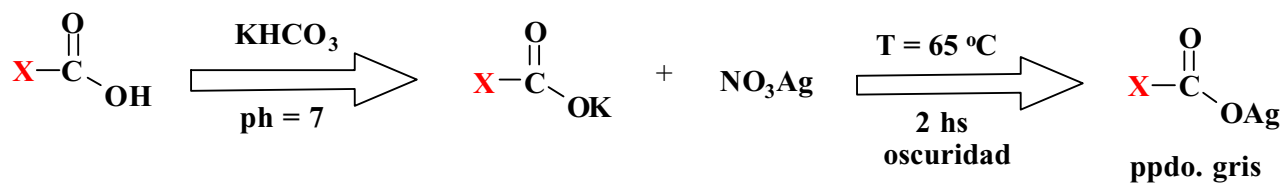
bibliografía (y trabajos anteriores en nuestro laboratorio) se ajustaba el pH a 7 con solución de OHNa [10,11], pero en este caso el OHNa reaccionaba con la quinona. Para evitar tales efectos secundarios se neutralizó utilizando KHCO_3 . La precipitación posterior con NO_3Ag se debe realizar en la oscuridad para evitar la reducción de Ag^+ . Se obtiene un precipitado en forma de polvo de color gris en cantidades estequiométricas. En la etapa II se describe la síntesis del complejo precursor de Re^{I} ampliamente utilizado y descrito en la literatura [12-14]. Los espectros UV-visible conocidos para este complejo, permitieron verificar que fue obtenido con éxito, con un alto rendimiento y con la pureza adecuada para utilizarlo en el próximo paso de síntesis (etapa III). Esta etapa es la síntesis propiamente dicha del complejo de Re^{I} deseado. Fueron necesarios varios intentos con diversas condiciones experimentales (T, tiempo de reacción, burbujeo constante con N_2 , etc.) así como el empleo de diferentes solventes como tolueno, ACN e isooctano. La obtención del producto demandó, en consecuencia, tiempo y esfuerzo. Cuando el ligando a introducir fue el 4-Nitrobenzoato el solvente adecuado fue ACN, sin embargo para el ligando piracinacarboxilato la obtención se hizo en tolueno [10,11]. Otros carboxilatos sintetizados recientemente por nuestro grupo fue posible obtenerlos en DCM [15]. Este fue el solvente adecuado también para el complejo con aq-2-CO_2 . Las características estructurales de este ligando es responsable de la baja solubilidad encontrada en los diferentes solventes empleados y que dificultan el trabajo experimental. Esta baja solubilidad se observa también en el complejo comparada con otros complejos similares³⁾. Aún en DCM, la separación del BrAg precipitado, solo pudo lograrse luego de 2 días de extracción continua en Soxhlet debido a la coprecipitación del complejo con el BrAg .

³⁾ Tal vez esta sea la causa principal que imposibilita la obtención de monocristales del complejo como se había obtenido en otros casos, ya que el método usual para generarlos es, partir de una solución concentrada y posteriormente permitir la evaporación lenta del solvente utilizado. Para este fin se usan finos tubos con tapón de goma tipo septum sobre el cual se atraviesa una aguja que conecte al exterior y permita la salida lenta de las moléculas del solvente

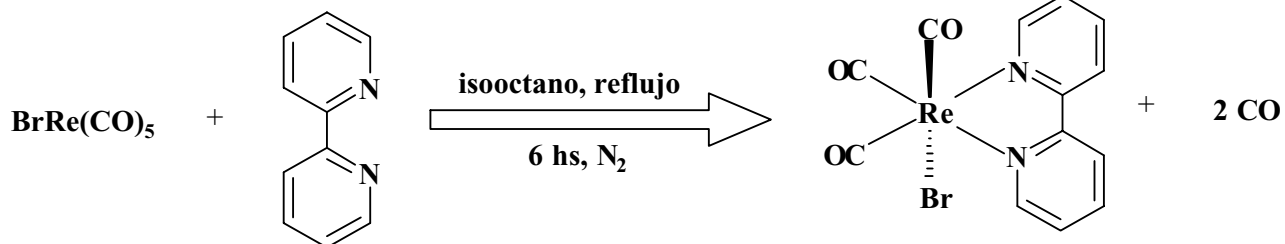
Finalmente, el complejo se obtuvo con alto rendimiento, mostrando una muy buena concordancia entre los valores calculados y encontrados en los porcentajes de C, H y N del análisis elemental. Son los resultados de análisis elemental una fuerte evidencia del éxito de la síntesis.

Esquema I: Ruta de síntesis para la obtención del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^I(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$

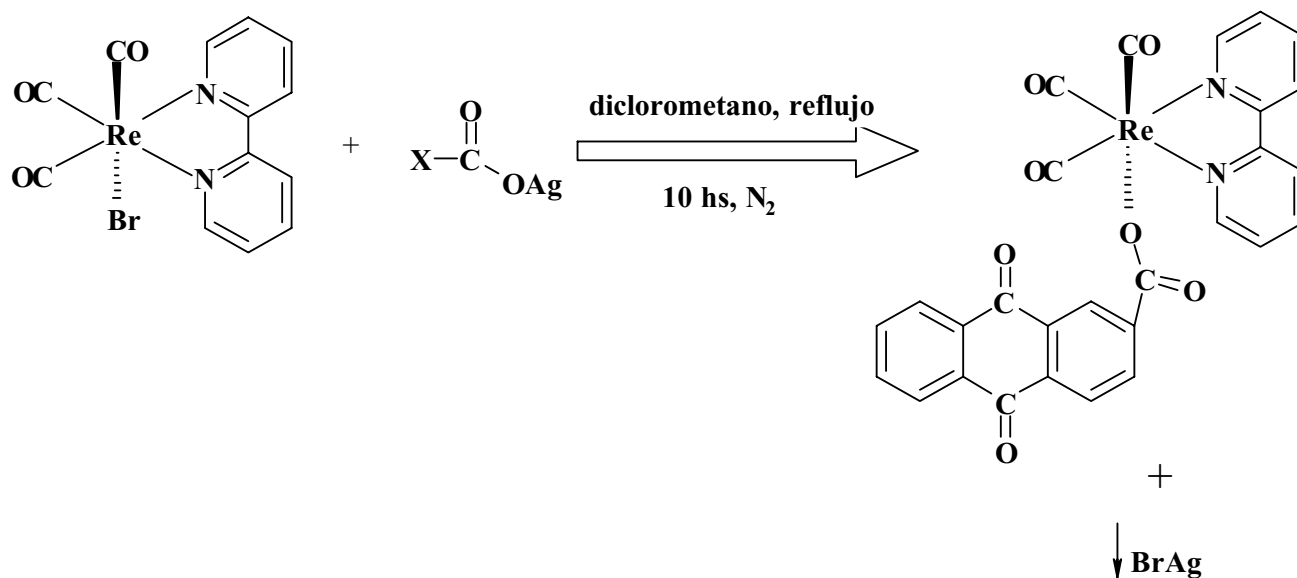
I



II



III



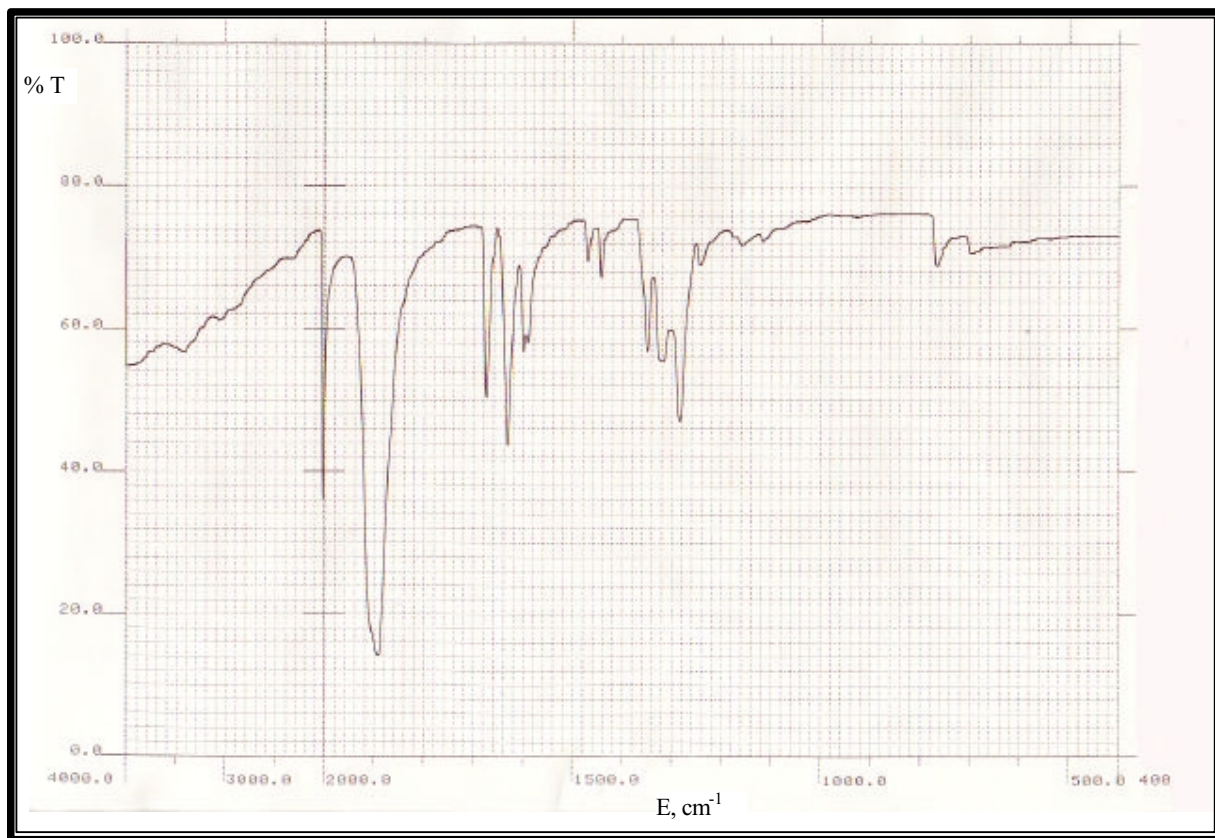
Espectros de absorción infraroja

La estructura cristalina de varios complejos relacionados han mostrado que el entorno del átomo de Re^I central es del tipo octahédrico distorsionado. En particular para los $\text{L-CO}_2\text{-Re}^I(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ ($\text{L} = \text{piracina, antraceno}$) se ha establecido que el Re está coordinado por dos grupos carbonilos y por los nitrógenos de la 2,2'bipi (ligando bidentado) definiendo un plano ecuatorial [10,11]. La coordinación octahédrica se completa en la posición axial por otro carbonilo y por el oxígeno del L-CO_2^- . Los tres CO se encuentran sobre los vértices de una de las caras del octaedro, en una conformación que se denomina de tipo facial⁴⁾. Nosotros asumiremos el mismo entorno octahédrico distorsionado y de hecho, el patrón de bandas del espectro IR, figura 1, en la zona comprendida entre 1800 y 2100 cm^{-1} , se corresponde con las tres bandas características asignadas al estiramiento de los CO en posición facial. Para el complejo de Re^I en estudio, se observan bandas a 1896, 1916 y 2025 cm^{-1} . En general, para complejos del tipo $\text{L-Re}^I(\text{CO})_3(\text{NN})$, donde NN es un bidentado polipiridínico, este patrón de bandas se ve levemente modificado en función de la naturaleza del ligando L. Así, cuando $\text{L} = \text{Cl, Br, PPh}_3$ (trifenilfosfina), etc, las tres bandas están bien definidas y presentan alta intensidad [12]. Sin embargo, cuando $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN, piridina, 4-etilpiridina, N-metilimidazol, etc}$, la banda de menor energía se hace menos notable hasta desaparecer por completo [16]. Esto se debe a la menor o mayor simetría que adquiere el octaedro para los diferentes ligandos L y que impacta en forma directa en los diferentes modos vibracionales de los carbonilos en la esfera de coordinación del Re . Así, cuando L es un derivado piridínico la estructura obtiene una alta simetría local sobre el átomo central ya que el complejo posee tres CO y tres ligandos "piridílicos equivalentes" en arreglo facial y lo

⁴⁾ De ahí surge el prefijo *fac-* que acompaña a todos los complejos de Re^I tricarbonílicos que presenten, o a los cuales se considere, esta conformación

que se observa es un patrón de solo 2 bandas. Esto se ha observado también en complejos del tipo $\text{Re}^I(\text{CO})_3\text{L}_3^+$ donde L = piridina sustituida [13]. Por el contrario, cuando L = Cl se han observado las tres bandas correspondientes en 2011, 1924, y 1902 cm^{-1} [16]. Con nuestro complejo nos encontramos en una situación intermedia ya que la banda de 1916 cm^{-1} se puede apreciar pero en forma de un débil hombro sin definirse como pico pero tampoco mostrando una banda única. De manera que, en principio, podríamos asumir una estructura menos distorsionada en nuestro complejo comparada con el complejo precursor y con una conformación acorde con la ilustración mostrada en el esquema I.

Figura 1: Espectro IR del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^I(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$



Espectros ^1H -RMN

El espectro de ^1H -RMN del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ fue obtenido realizando varios barridos sucesivos debido a la baja solubilidad del complejo en el C_3D_7 utilizado como solvente. Como consecuencia de ello en el espectro se acentúan dos pequeñas señales correspondientes a impurezas del solvente que se han registrado separadamente en forma previa y que no presentan correlación en un espectro de tipo bidimensional, COSY. En la figura 2 se muestra el espectro correspondiente donde se observa que las señales de los ligandos 2,2'bipi y $\text{aq-2-CO}_2\text{-}$ aparecen superpuestas en una zona muy angosta del espectro protónico y no pueden ser diferenciadas fácilmente. La integración específica para varios protones no puede ser determinada con exactitud. Sin embargo, si se considera que la señal más desprotegida corresponde a 2 protones, la suma global de las integraciones corresponde a 15 protones, tal como se espera (ver la numeración asignada para cada protón en los correspondientes ligandos, Introducción Parte II). La asignación de estos protones se realizó asumiendo la conformación considerada en la discusión de la sección anterior.

En principio, puede decirse que los tres protones 7, 8 y 9 poseen desplazamientos parecidos. Los H7 y H8 forman un sistema que debería observarse como dos dobletes. El doblete del protón H7 debería, a su vez, estar desdoblado en un doblete (dd), por acoplamiento a cuatro enlaces con el protón H9. Por otro lado, éste H9, debería aparecer desdoblado con una constante de acoplamiento pequeña por efecto del H7.

Para los protones 10 y 11 se espera un sistema similar a H7 y H8 (doblete para cada señal). En el espectro se observan que los picos de estos dobletes están desdoblados (dd, cuatro señales) indicando que los protones 10 y 11 no son exactamente equivalentes generando un sistema en el que los protones han sido denominados ahora como H10, H10', H11 y H11'. Es decir que el protón 10 acopla separadamente con el 11 y 11' (y lo mismo para la señal del 11).

El acoplamiento de los cuatro protones de la 2,2'bipi sigue un patrón observado en otros complejos similares del tipo $-\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ [15] y en la asignación de cada protón se tuvieron en cuenta los desdoblamientos de las señales generadas como consecuencia de la mútua interacción entre ellos. Así, las asignaciones de los protones dentro de cada sistema fueron realizadas en consideración al entorno químico particular de cada protón.

Los protones **H6** corresponderían al doblete doblete que aparece a menor campo (en 9,262 ppm) pues se presume que sería afectado estéricamente por el entorno del metal y por las corrientes paramagnéticas desprotectoras del triple enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ dispuestos en el mismo plano de la 2,2'bipi, y que estaría en concordancia con la conformación espacial asumida en el análisis de los datos de IR (ver sección anterior). Siguiendo con esta consideración, los protones **H3** corresponden al otro dd del sistema ubicado a mayor campo (en 8,276 ppm)

De ambos seudotripletos desdoblados, el que aparece a menor campo correspondería a los protones **H4** (en 8,150 ppm). El efecto *para* del nitrógeno heteronuclerar que se encuentra enlazado al metal causaría que este protón esté más desprotegido que el **H5** (en 7,594 ppm). Esto también estaría de acuerdo con el pico de acoplamiento mas intenso entre la señal del H6 y el H5 que se observa en el COSY.

Los protones correspondientes a la aq-2-CO₂ fueron asignados en base al análisis explicado previamente. Así, el protón **H9** correspondería a la señal más aguda que aparece superpuesta con parte de la señal correspondiente al **H4**. El sistema compuesto por los protones **H7** y **H8** presentan desplazamientos en 8,069 ppm y 8,111 ppm. La señal en 8,069 ppm aparece además desdoblada y es, por lo tanto, asignada al protón **H7** mientras que la señal en 8,111 ppm correspondería al protón **H8**.

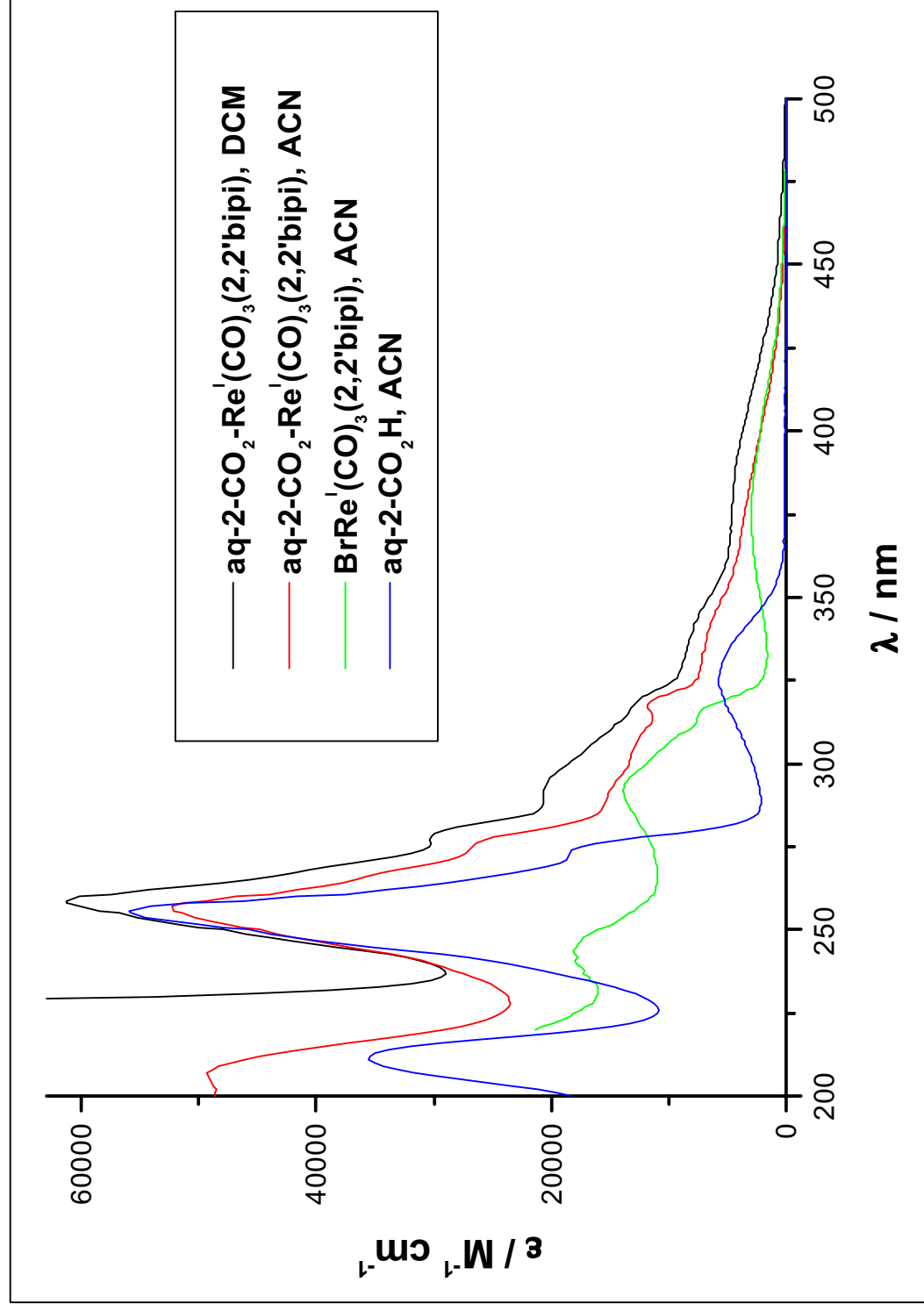
Por último, los protones **H10** y **H10'** aparecen a campos más altos (en 7,756 ppm) que los protones **H11** y **H11'** (en 8,236 ppm). Esto es debido a la protección ejercida por las

Espectros de absorción UV-visible

En la figura 3 se muestran los espectros UV-visible en CH_3CN y CH_2Cl_2 del aq-2-CO₂- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, siendo similares a los espectros de complejos que contienen al cromóforo $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})]^+$ [10,11,17]. Se muestra también el correspondiente al $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ y al aq-CO₂H en ACN.

La primer banda de absorción, $\lambda_{\text{máx}} \approx 400$ nm, puede ser asignada a una transición que corresponde a una transferencia de carga $d\pi(\text{Re}^{\text{I}}) \rightarrow \pi^*(2,2'\text{bipi})$; ésta se observa en el complejo precursor y presenta un corrimiento hacia energías menores cuando disminuye la polaridad del solvente. Esto es característico de transiciones que provocan un cambio en el momento dipolar de la molécula. En este caso la transferencia de carga ocurrida durante la transición conduce a un estado excitado cuyo momento dipolar es menor que el del estado fundamental [18].

Figura 3 : Espectros de absorción UV-Visible del complejo, del precursor y del ligando en acetonitrilo y diclorometano a temperatura ambiente.



Sin embargo, en este tipo de complejos no se descarta la posibilidad de solapamiento de esta banda con otras de tipo intraligando centradas en la 2,2'bipi.

En la región UV cercano ($\lambda \approx 260$ nm) las transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en los ligandos dominan el espectro de absorción. El $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ presenta un máximo de absorción a $\lambda = 292$ nm con un $\epsilon \approx 1,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ que correspondería a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada fundamentalmente en la 2,2'bipi [19]. Los rasgos de esta transición se distinguen perfectamente, en el complejo de Re^{I} en estudio, en forma de hombro. La aq-2-CO₂H, por otra parte, muestra un máximo de absorción a $\lambda = 255$ nm, $\epsilon \approx 5,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, correspondiendo a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada en este ligando. En el complejo con aq-2-CO₂-, el máximo se encuentra a $\lambda = 257$ nm con un $\epsilon \approx 5,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, reflejando la superposición con otras transiciones intraligando, y predominando, en este complejo, la correspondiente a la aq-2-CO₂. La banda observada a 211 nm también puede asignarse a una transición intraligando. Estas transiciones no muestran un gran efecto de la polaridad del solvente, aunque el alto valor de los coeficientes de absorción molar permite identificar estas transiciones como de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [18]. Otras bandas presentes en la zona entre 280 y 350 nm fueron asignadas a transiciones solapadas centradas en la aq-2-CO₂ y en la 2,2'bipi por comparación con las observadas en sus espectros. En la tabla I se resumen las bandas de absorción del complejo y de los ligandos.

Tabla I: Bandas de absorción presentes en los complejo de Re^I y en el ligando

Compuesto	$\lambda^a / \text{nm}; \epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación
aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi)	208, 48777	$\pi \rightarrow \pi^*$
	257, 52114	
	276, 26365	
	292, 15200	
	318, 8930	
	336, 6760	$d\pi \rightarrow \pi^*$
	$\approx 372, 3597$	
	259 ^b , 61243	
	278, 29710	
	292, 20787	
319, 12800	$\pi \rightarrow \pi^*$	
337, 8229		
$\approx 388, 4311$	$d\pi \rightarrow \pi^*$	
BrRe^I(CO)₃(2,2'bipi)	243, 17992	$\pi \rightarrow \pi^*$
	292, 13890	
	315, 7478	
	377, 2956	$d\pi \rightarrow \pi^*$
aq-2-CO₂H	212, 35473	$\pi \rightarrow \pi^*$
	256, 55864	
	273, 18471	
	327, 5694	

a. Todos los valores corresponden a espectros a temperatura ambiente en acetonitrilo.

b. En diclorometano

Medidas electroquímicas

En la figura 4a se muestra la voltametría cíclica de continua (dc) de una solución deaerada $2,1 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ en ACN utilizando como electrolito soporte Bu_4NPF_6 0,1 M. El barrido catódico (0 / -2 V) a distintas velocidades permite distinguir al menos dos ondas de reducción correspondientes a la adición sucesiva de dos electrones. El primer pico de reducción se puede caracterizar con un valor de potencial de media onda ($E_{1/2}$) de -850 mV con respecto al electrodo de $\text{Ag/ClAg/ClK}_{\text{sat}}$ (-60 mV vs SCE) y corresponde a un proceso reversible⁵⁾. A potenciales más negativos se observa una onda que permite vislumbrar los rasgos de otra solapada con ésta y que podría corresponder a dos procesos de reducción que ocurren a potenciales cercanos y donde no se puede definir un $E_{1/2}$ determinado. Para hacerlo se recurrió a la voltametría cíclica de alterna (ac) la que permite establecer con mayor precisión los E_p [20]. En la figura 4b se muestra la voltametría cíclica ac de una solución $2 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ en ACN. La respuesta de la corriente muestra claramente tres picos a -0,79, -1,21 y -1,33 V con respecto al electrodo de $\text{Ag/ClAg/ClK}_{\text{sat}}$ correspondiente a la adición sucesiva y reversible de tres electrones. Un pico adicional fue observado en barrido anódico a +1,42 V y fue asignado a la cupla $\text{Re}^{\text{II}} / \text{Re}^{\text{I}}$ por comparación con los potenciales observados para la misma cupla en varios complejos de Re^{I} relacionados [11,21]. Bajo condiciones similares, figura 5, el voltagrama ac para una solución $2 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, mostró dos picos de reducción a -1,26 y -1,46 V que fueron asignados a la reducción del ligando coordinado $2,2'\text{bipi} / 2,2'\text{bipi}^{\bullet-}$, como en complejos similares [11]. Por otro lado, en el voltagrama ac correspondiente a una solución $1 \cdot 10^{-4}$ M del

⁵⁾ Se define $E_{1/2}$ como el promedio entre el $E_{\text{anódico}}$ y el $E_{\text{catódico}}$ de la onda en voltametría cíclica dc. El criterio asumido para considerar proceso reversible fue que $E_{\text{catódico}} - E_{\text{anódico}} = 60/n$ mV, donde n = nro. de electrones involucrados en el proceso. En el caso de voltametría cíclica ac se considera onda reversible cuando la curva del barrido de ida coincide con la del barrido de vuelta y, entonces, el E_{pico} (máximo de la curva) = $E_{1/2}$. Además el ancho del pico (definido como la distancia en la altura media), debe ser $\Delta u_p = 90/n$ mV [20]

ligando libre aq-2-CO₂H, figura 5, se observaron picos a -0,93 y -1,39 V que corresponden a la adición sucesiva de dos electrones. Las ondas reversibles observadas en voltametría cíclica dc se encontraron a los mismos potenciales que en la voltametría ac.

Figura 4: Voltametría cíclica del aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi) en ACN.

a) dc y b) ac.

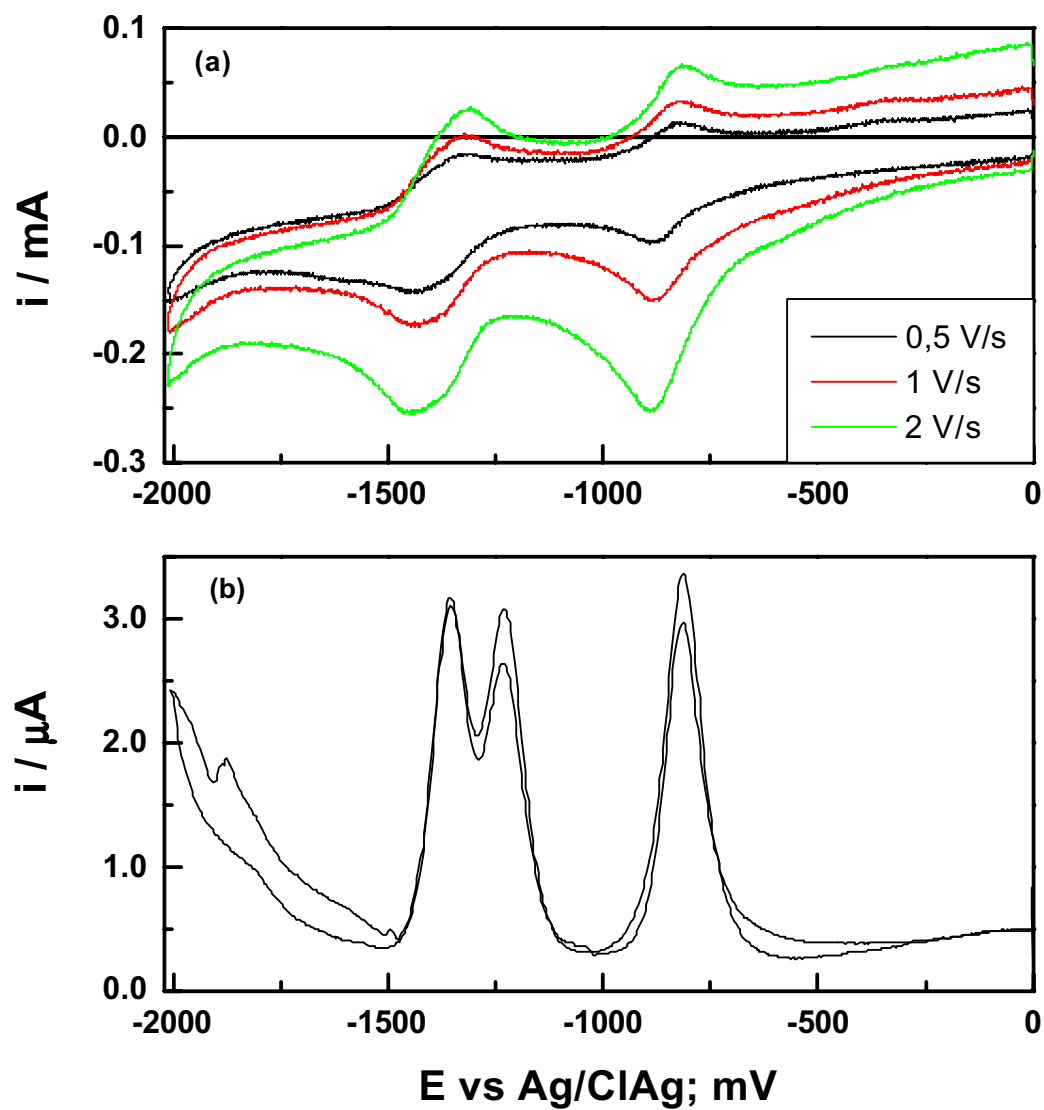
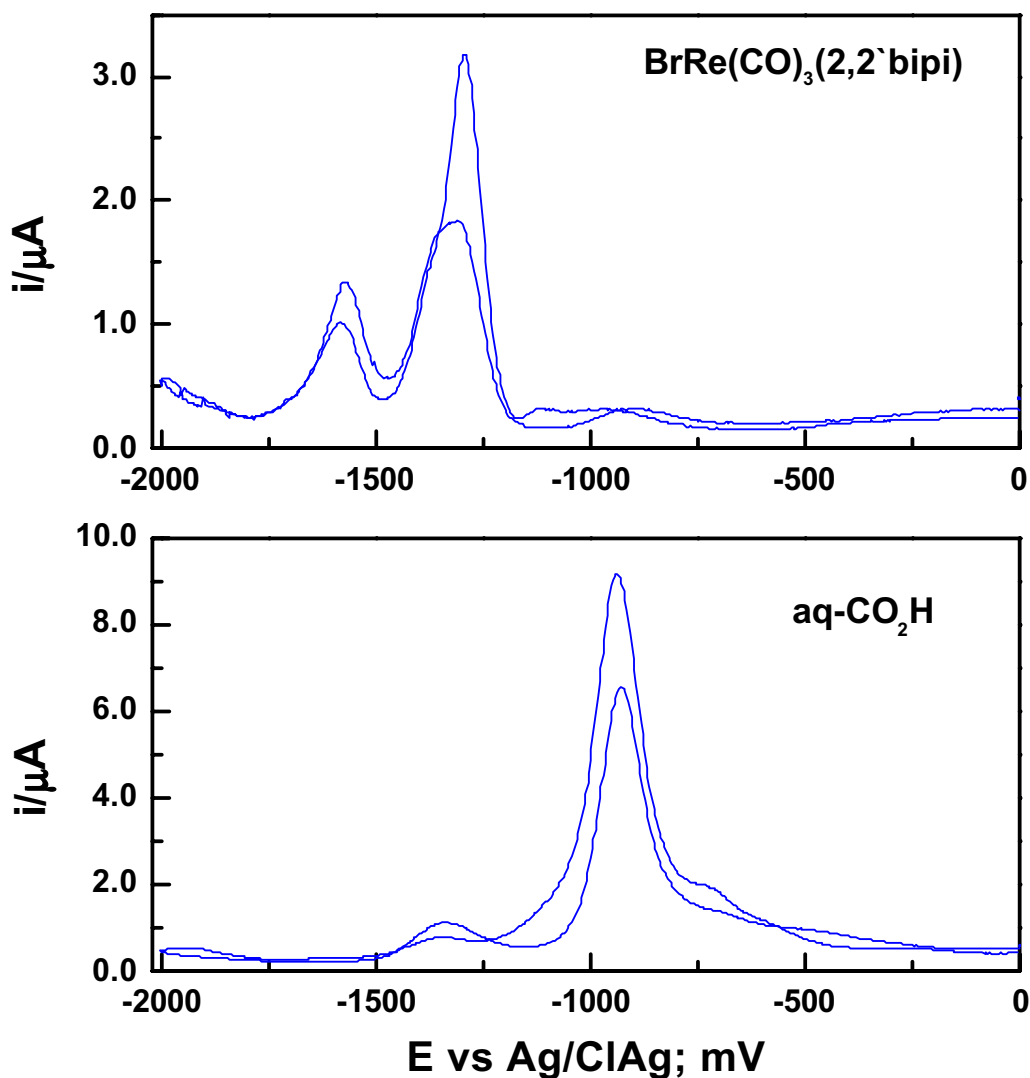


Figura 5: Voltametría cíclica ac de los ligandos en ACN.



La comparación de los voltagramas de la figura 4 con la figura 5 indica que las reducciones a -0,79 y -1,21 V ocurren sobre el ligando de antraquinona mientras que el proceso a -1,33 V lo hace sobre la 2,2'bipi. Los potenciales de reducción para el aq-2-CO₂H se encontraron que eran más negativos comparados con los potenciales correspondientes cuando el ligando está complejado en el aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi). Esto puede racionalizarse considerando que el ligando aq-2-CO₂⁻ en el complejo comparte la densidad electrónica con el centro de Re^I

debido a la coordinación convirtiéndose en un mejor receptor de electrones. La misma comparación puede hacerse para la reducción del ligando 2,2'bipi. En este caso la situación es inversa, es decir, el potencial de reducción del ligando coordinado en el $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ fue encontrado a valores más negativos que en el complejo precursor, $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$. Esto podría estar relacionado con la más alta densidad de carga positiva sobre el centro de Re^{I} en el $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ que en el complejo $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ debido a la presencia del grupo atractor de electrones carboxilato.

Los resultados de las medidas electroquímicas se muestran en la tabla II

Tabla II: Potenciales electroquímicos de los complejo de Re^{I} y del ligando

	$^{\text{a}}E_{1/2} / \text{V vs Ag/ClAg}$			
	+ 3e	+ 2e	+ 1e	- 1e
$\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$		- 1,46	- 1,26	
$\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$	- 1,33	- 1,21	- 0,79	+ 1,42
$\text{aq-2-CO}_2\text{H}$		- 1,39	- 0,93	

a. Medidos a temperatura ambiente en CH_3CN y 0,1 M de Bu_4NPF_6

Conclusiones

El complejo de Re^{I} aq-2-CO₂- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, ha sido sintetizado con alto rendimiento y pureza. Los buenos resultados del análisis elemental evidencian la pureza del compuesto. Pero el resto de las determinaciones espectroscópicas confirman esta presunción y aportan información de valor sobre la disposición espacial de los ligandos en la esfera de coordinación del Re^{I} . El espectro ¹H-RMN presenta desplazamientos de los protones acordes con la asignación prevista en función de la conformación de los ligandos aromáticos propuesta. El espectro infrarrojo nos proporciona evidencia concreta de la disposición de los CO en el complejo. El patrón de bandas en la zona de estiramiento de éstos es típica de tres CO en ubicación facial, compartiendo los vértices de una cara del octaedro, rasgo que presentan muchos complejos de Re^{I} relacionados. Las bandas de absorción en el UV-visible muestran la presencia de absorciones que existen en los ligandos por separado y que en el complejo se observan superpuestas. En algunos casos, los valores de ϵ son la suma de los ϵ de los ligandos separados. Esta observación también aporta evidencia de la presencia de los ligandos en la esfera de coordinación del Re^{I} .

Por último, las medidas electroquímicas permitieron caracterizar el complejo con sus potenciales de media onda, que corroboran la presencia de los ligandos en el complejo, con ondas de reducción que fácilmente se pueden asignar a procesos reductivos que ocurren sobre cada uno de los ligandos y fundamentalmente, la ausencia de otras que descartan la presencia de impurezas.

El conjunto de estos resultados nos revela que el complejo fue obtenido con éxito y con un alto grado de pureza y fue utilizado sin otro tratamiento en los estudios fotoquímicos y fotofísicos posteriores.

CAPITULO 3

PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS Y FOTOFÍSICAS DE *fac-[Antraquinona-2-COO-Re^I(CO)₃(2,2'bipiridina)]*

Resultados experimentales y Discusión

Materiales

Los solventes orgánicos, el complejo de Re^{I} , su precursor y ligandos que fueron utilizados, se obtuvieron como se describe en el capítulo 2. Las aminas alifáticas trietanolamina y trietilamina fueron compradas a Aldrich y se usaron sin posterior purificación.

Equipos y métodos

La luminiscencia de los complejos de Re^{I} en estado estacionario fueron obtenidos en un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS 50B. Los espectros fueron corregidos por la diferente respuesta del instrumento y por la luz dispersada. Las soluciones fueron deareadas con N_2 libre de O_2 mediante el uso de tubos de teflon introducidos, a través del robinete, en celdas de cuarzo rectangulares de 1 cm x 1 cm, antes de cada corrida. Los rendimientos cuánticos de emisión fueron medidos relativos a la Rodamina B en etanol absoluto ($\phi_{\text{emi}} = 0,69$ [22]) y calculados de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\phi_{\text{emi}} = (A_{\text{referencia}}/A_{\text{muestra}})(I_{\text{muestra}}/I_{\text{referencia}})\phi_{\text{emi, referencia}}(n_{\text{muestra}}/n_{\text{referencia}})^2$$

donde I es la integral bajo la curva del espectro de emisión, A es la absorbancia de la muestra ó de la referencia a la longitud de onda de excitación y n es el índice de refracción del solvente puro ($n_{\text{ACN}} = 1,3400$; $n_{\text{DCM}} = 1,4200$ y $n_{\text{EtOH}} = 1,36143$)

Los experimentos de fotólisis resuelta en el tiempo se llevaron a cabo con un equipo de láser flash-fotólisis (FP) como el descrito en el capítulo 1.

En estos experimentos, pulsos de luz de 351 nm y duración ≤ 20 ns, fueron generados con un láser de excímero Lambda-Physik SLL-200. La energía del pulso del láser fue atenuada a valores iguales ó menores que 20 mJ/pulso, absorbiendo parte de la luz del láser con soluciones de Ni(ClO₄) de densidades ópticas apropiadas. Los experimentos de fluorescencia resuelta en el tiempo (FF) fueron llevados a cabo en un instrumento para fluorescencia flash (PTI). En este caso, la luz de excitación proviene de un láser de N₂ con un ancho de pulso de 0.2 ns y ≈ 2 mJ/pulso. Las soluciones utilizadas en todos los experimentos de fotólisis, fueron deaeradas con corrientes de N₂ ultrapuro antes y durante las irradiaciones. Las concentraciones de los fotolitos fueron ajustadas para mantener una concentración homogénea de intermediario fotogenerado dentro del volumen de solución irradiada.

Los espectros diferencia de las especies generadas electroquímicamente fueron obtenidas *in-situ* con un espectrómetro de reflectancia VIS (ver capítulo 1). Básicamente, un espectrómetro, que posee un doble monocromador para obtener baja dispersión de luz, focaliza la radiación sobre el electrodo a un ángulo de 45°. La celda óptica posee ventanas de cuarzo con la orientación adecuada al ángulo de incidencia. El electrodo es un disco de platino cuya superficie es pulida a espejo como se describió anteriormente. El potencial del electrodo y la luz fueron modulados a 11 Hz. Los cambios en la intensidad reflejada, como señal ac ΔR , fueron detectados con un fotomultiplicador y rectificadas por un amplificador de detección sincrónico. El espectro obtenido de esta forma es, a menos que se aclare otra cosa, la diferencia normalizada de la respuesta óptica a un potencial dado y al potencial tomado como referencia, R_{ref} , es decir, $\Delta R / R_{ref} = (R - R_{ref}) / R_{ref}$ vs longitud de onda.

Otros detalles de los potenciales electroquímicos medidos se describieron en el capítulo anterior, lo mismo que la obtención de los espectros de absorción UV-visible (capítulo 2, figura 3)

Espectroscopía de absorción y emisión UV-visible

El espectro de absorción del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, tomado en varios solventes, fue mostrado en el capítulo anterior. Los rasgos característicos son la presencia de una banda de absorción de baja energía, $\lambda \approx 400$ nm, que fuera asignada a una transición de transferencia de carga $d\pi(\text{Re}^{\text{I}}) \rightarrow \pi^*(2,2'\text{bipi})$, que genera el estado excitado $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$; la próxima a mayor energía, $\lambda = 292$ nm, asignada a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada en la $2,2'\text{bipi}$ y otra a longitudes de onda más corta, $\lambda = 257$ nm, asignada a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada en la aq-2-CO_2 , poblando, estas dos últimas un estado excitado de naturaleza IL .

Otra banda de absorción correspondiente a una transición de transferencia de carga de $d\pi(\text{Re}^{\text{I}}) \rightarrow \pi^*(\text{aq-CO}_2)$ cabía esperarla a longitudes de onda más largas que las transiciones anteriores, es decir a $\lambda \approx 500$ nm. Esta presunción está avalada por la diferencia entre los potenciales de reducción del ligando aq-2-CO_2 y del Re^{I} , como veremos más adelante. La ausencia de esta banda en el espectro es remarcable ya que las transiciones de transferencia de carga resultan, usualmente, en absorciones intensas. Las razones para este fenómeno serán discutidas posteriormente.

La dependencia de los espectros de emisión del complejo de Re^{I} con la naturaleza del solvente y con la longitud de onda de excitación, figura 1, se asemeja al comportamiento observado en sistemas relacionados [11]. Por otro lado, la emisión se muestra como una banda ancha sin estructura, con un máximo alrededor de $\lambda \approx 620$ nm semejante a la observada en el $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$. La emisión tiene las características típicas de la correspondiente a un estado excitado ${}^3\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ [16,23]. En DCM, cuando cambiamos la longitud de onda de excitación de 350 a 400 nm, la intensidad de la emisión aumenta aunque no se observan cambios en la forma del espectro. Sin embargo, en ACN, se observa un pequeño corrimiento de la emisión hacia energías menores desapareciendo, al excitar con luz de $\lambda = 400$ nm, un

componente emisor en $\lambda \approx 520$ nm. Por otro lado, no se ha observado efecto con el solvente y longitud de onda en los espectros de emisión del $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, como se muestra en la figura 2 junto con el espectro correspondiente al $\text{aq-2-CO}_2\text{H}$.

Sobre esta base, entonces, los rasgos principales del espectro pueden ser asociados por emisiones solapadas de dos estados excitados, probablemente IL y ${}^3\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$. Ningún rasgo en los espectros de emisión pudo ser asociado a un estado excitado del tipo $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{aq-2-CO}_2}$ ya que la emisión de tal estado debería observarse a energías menores por causas que se exponen más adelante

Figura 1: Espectros de emisión del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$. Dependencia con el solvente y λ_{exc} .

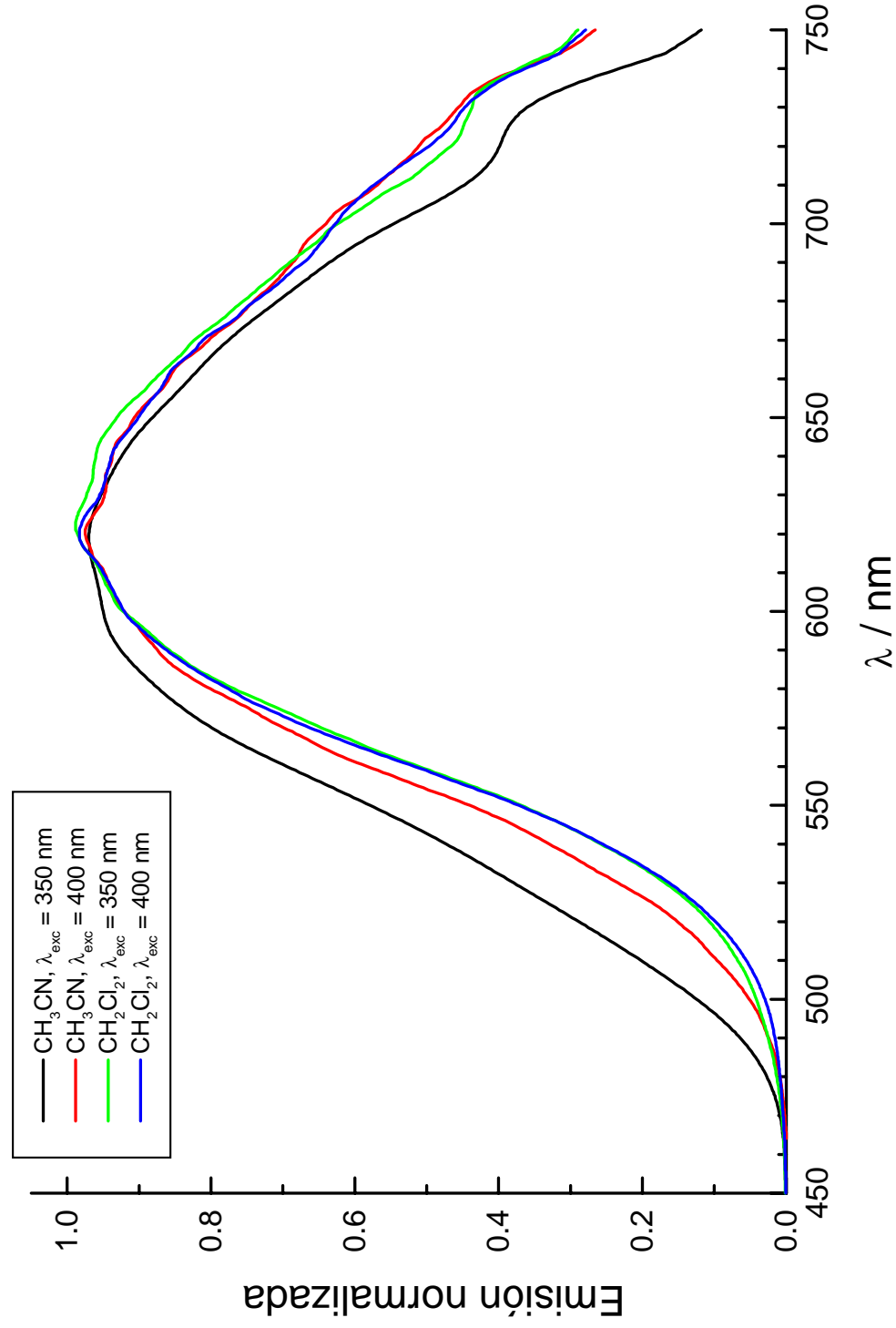
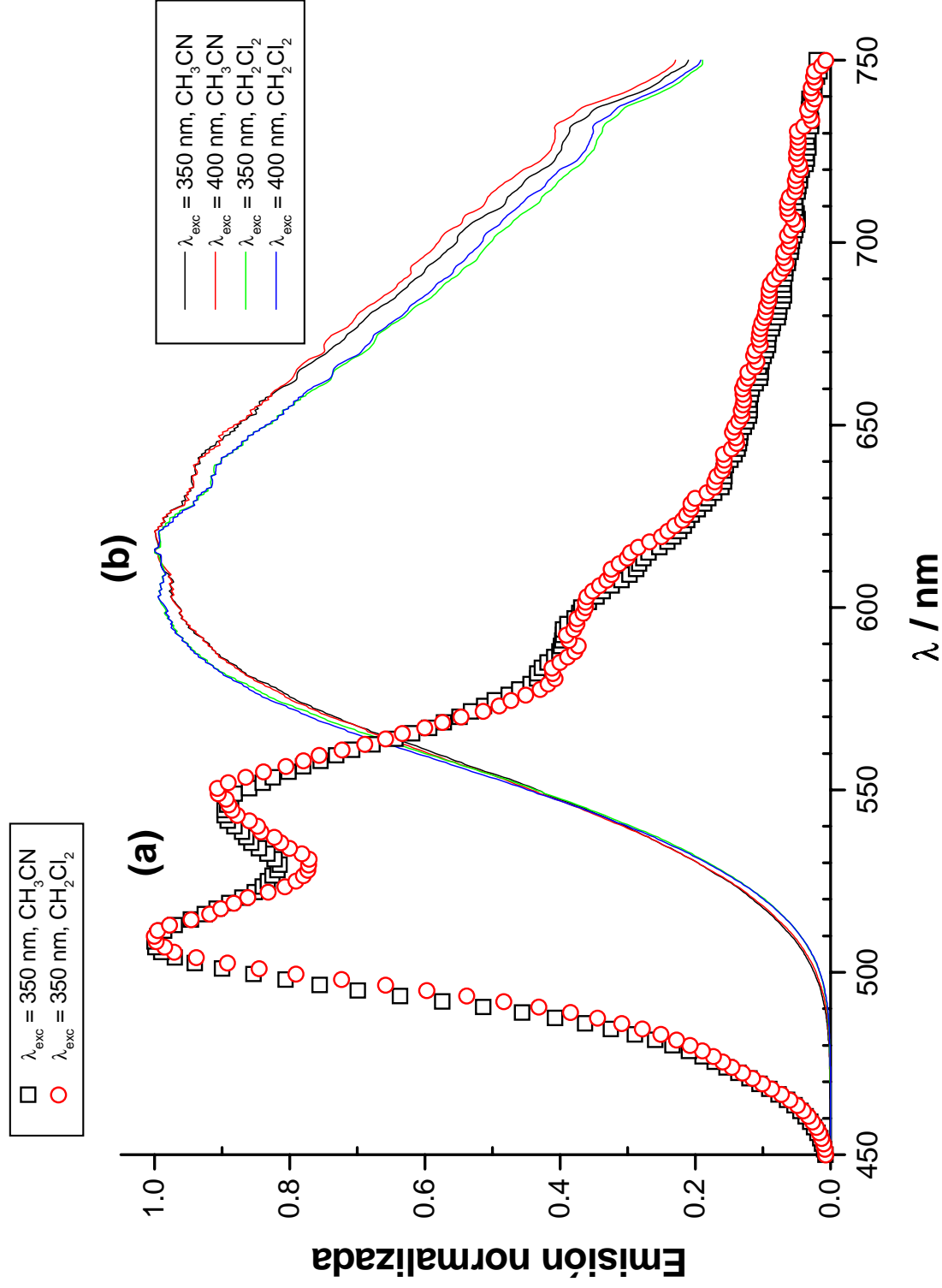


Figura 2: Espectros de emisión: a) aq-2-CO₂H y b) BrRe(CO)₃(2,2'bipi). Dependencia con el solvente y λ_{exc}



Medidas electroquímicas*i. Potenciales de media onda*

El procedimiento experimental para la determinación de los $E_{1/2}$ del complejo de Re^{I} , del precursor y del ligando se ha descrito en el capítulo anterior. Aquí se muestran los resultados obtenidos, que han sido resumidos en la tabla I, junto con otros considerados para la discusión de los datos.

Tabla I: Potenciales electroquímicos vs NHE de los complejo de Re^{I} y ligandos relevantes

	^a $E_{1/2}$ / V vs NHE			
	+ 3e	+ 2e	+ 1e	- 1e
$[\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})]^{\text{b}}$		- 1,388	- 1,105	
$[(\text{pna})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{biq})]^{+\text{c,d}}$	- 0,98	- 0,64	- 0,49	+ 1,70
$[(4,4'\text{bipi})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{biq})]^{+\text{c,d}}$	- 0,99	- 0,67	- 0,50	+ 1,44
$[\text{pna-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})]^{+\text{c,d}}$	- 1,96	- 1,66	- 1,09	+ 1,57
$[\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})]^{\text{b}}$	- 1,174	- 1,051	- 0,636	+ 1,612
$2,2'\text{biq}^{\text{c,e}}$			- 0,70	

4,4'bipi ^{c,f}		- 0,49
pna ^{c,g}		- 0,01 ≥ E _{1/2} ≥ - 0,645
2,2'bipi ^{c,h}		- 0,50
aq-2-CO₂H ^b	- 1,213	- 0,757

- Medidos a temperatura ambiente en CH₃CN y 0,1 M de Bu₄NPF₆
- Valores experimentales tomados vs el electrodo de referencia Ag/ClAg
- Valores experimentales tomados vs el electrodo de referencia SCE
- Tomados de [11]
- Tomados de [1]
- Tomados de [24]
- Tomados de [25]. Potenciales medidos en solución acuosa para varias concentraciones de ácido, 0,01 y 0,05 M.
- Tomados de [25] para el catión diprotonado. La reducción del catión monoprotonado presenta un valor estimado entre - 0,5 y - 1,0 V del catión diprotonado.

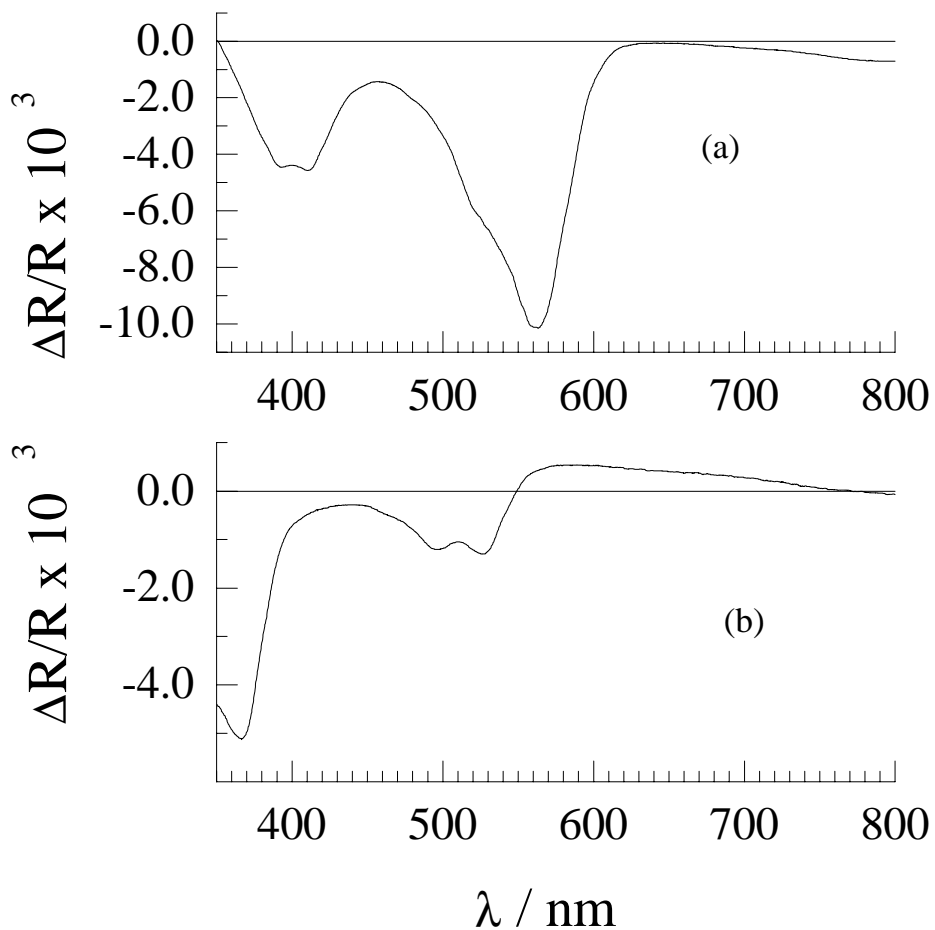
ii. Espectroelectroquímica

Los experimentos fueron diseñados para la observación de las especies generadas en las reducciones respectivas, involucrando un electrón, de aq-2-CO₂H y BrRe^I(CO)₃(2,2'bipi). El espectro *in situ* de reflectancia diferencial de la figura 3a, fue obtenido de una solución 5,6.10⁻⁴ M de aq-2-CO₂H en 0,1 M de Bu₄NPF₆ en acetonitrilo. Para una modulación del potencial entre E_{ref} = -0,66 V y E = -1,16 V (vs Ag/ClAg) corresponde un ΔDO ≈ ΔR / R = [R_{-1,16} - R_{-0,66}] / R_{-0,66}⁶⁾. El espectro de la figura 3b, fue obtenido de una solución 3,6.10⁻⁴ M de BrRe^I(CO)₃(2,2'bipi) en 0,1 M de Bu₄NPF₆ en ACN. En este experimento la modulación de potencial fue entre E = -1,86 V y E_{ref} = -1,16 V (vs Ag/ClAg), por lo tanto, ΔDO ≈ ΔR / R =

⁶⁾ ΔDO = cambio de la densidad óptica; ΔR / R = cambio normalizado de la reflectancia

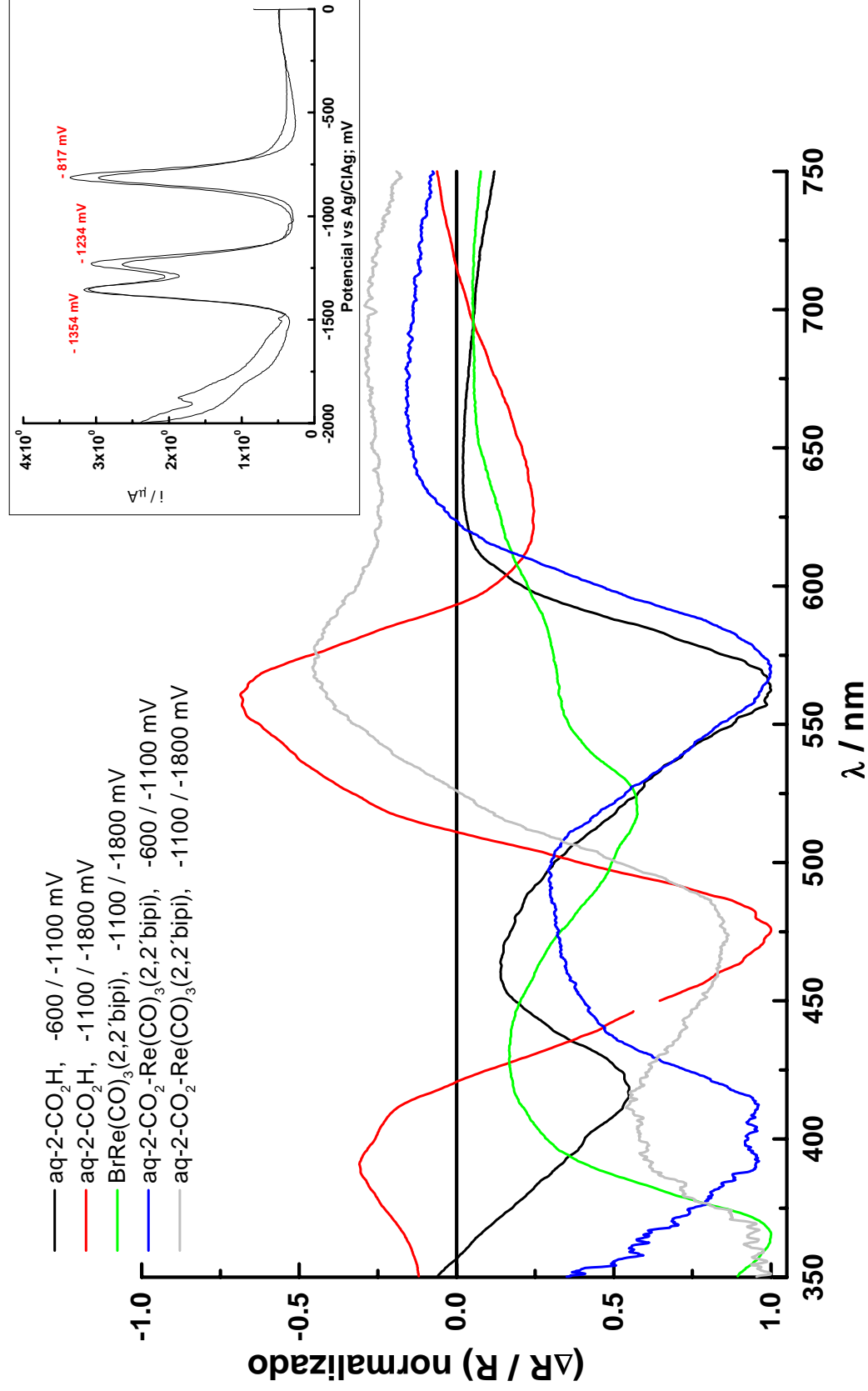
$[R_{-1,86} - R_{-1,16}] / R_{-1,16}$. El espectro de la figura 3a, fue asignado al radical semiquinona, aq-2-CO₂H[•]. En la figura 3b, el espectro, tomado a un potencial donde un electrón es adicionado al BrRe^I(CO)₃(2,2'bipi) (Tabla I), puede ser asignado al [BrRe^I(CO)₃(2,2'bipi)^{•-}]. Un estudio más detallado sobre la espectroelectroquímica del complejo aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi) se describe en el capítulo 4.

Figura 3: Espectros obtenidos en experimentos de espectroelectroquímica con soluciones deaeradas de a) $5,6 \cdot 10^{-4}$ M de aq-2-CO₂H y b) $3,6 \cdot 10^{-4}$ M de BrRe^I(CO)₃(2,2'bipi) en ACN



Se verá que estas asignaciones concuerdan bien con los resultados de los experimentos fotoquímicos discutidos a continuación. Además, permiten asignar la reducción de aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi) a -0,636 V vs NHE (Tabla I) como reducción del ligando aq-2-CO₂⁻. En la figura 4 se muestran los espectros del complejo de Re^I en estudio junto con los del ligando y el precursor para las mismas modulaciones de potencial. En principio, se puede observar que los espectros del aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi) reducido presenta los rasgos observados en los radicales aq-2-CO₂H^{•-} y [BrRe^I(CO)₃(2,2'bipi^{•-})]⁻. Más adelante volveremos sobre este tema, relacionando estos espectros con los obtenidos fotoquímicamente.

Figura 4: Espectroelectroquímica de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ y $\text{aq-2-CO}_2\text{H}$, modulando el potencial en la zona de reducción de los ligandos. En el insertado, voltametría ac del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ en ACN



Espectroscopía resuelta en el tiempo

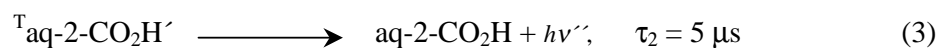
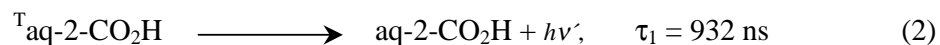
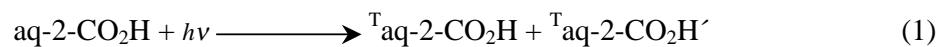
i. Fotólisis de aq-2-CO₂H

El espectro generado irradiando soluciones de aq-2-CO₂H, con pulsos de luz de 351 nm, depende fuertemente del solvente, figura 5. Esta dependencia con el solvente es similar a la observada para los tripletes de otros derivados de antraquinonas [26-28]. En la figura 5a se puede ver el espectro de la especie transitoria (transiente) obtenido al fotolizar una solución $1,0 \cdot 10^{-4}$ M de aq-2-CO₂H en ACN libre de oxígeno. Las trazas del decaimiento de la absorción entre las longitudes de onda 370 y 700 nm fueron ajustadas muy bien como una función exponencial simple:

$$A = A_0 e^{-t/\tau}$$

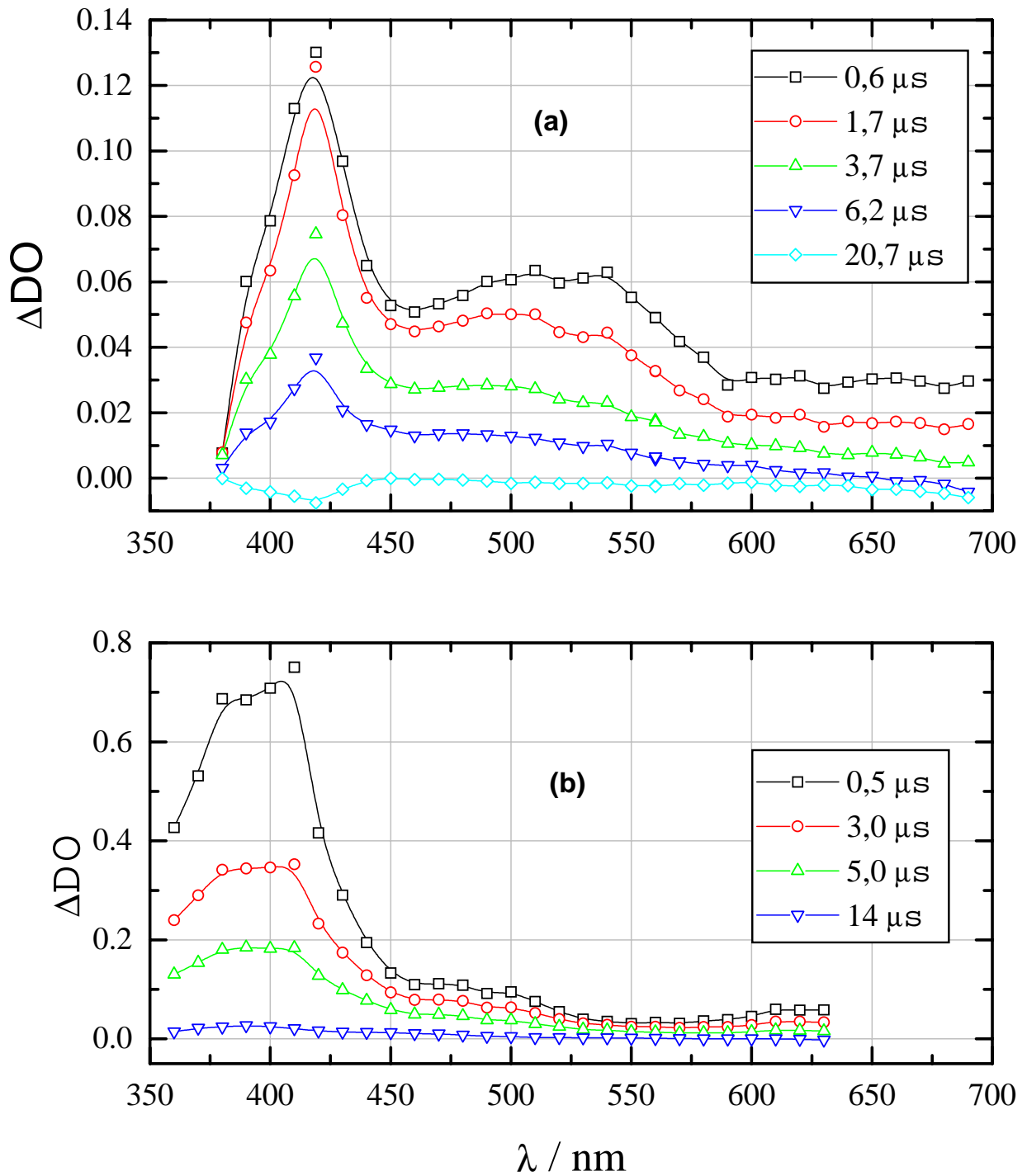
donde τ es el tiempo de vida del transiente y cuyo valor fue de 3,5 μ s.

En experimentos de fluorescencia resuelta en el tiempo realizados irradiando soluciones similares con $\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm y observando la emisión a $\lambda_{\text{obs}} = 510$ nm, los decaimientos pudieron ajustarse bien con un solo exponencial ($\tau = (7,5 \pm 0,8)$ μ s). A diferencia de los experimentos realizados en ACN, una función de tipo biexponencial fue la que permitió obtener el mejor ajuste de las trazas obtenidas para el decaimiento del transiente de absorción en MeOH, figura 5b. Los tiempo de vida obtenidos en este caso fueron, $\tau_1 = (932 \pm 5)$ ns y $\tau_2 = (5,1 \pm 0,3)$ μ s. Las características del espectro y la dependencia de éste con el solvente, correlacionan con la observada para los tripletes de la antraquinona y serán respectivamente denominados $^T\text{aq-2-CO}_2\text{H}$ y $^T\text{aq-2-CO}_2\text{H}'$. Las siguientes ecuaciones 1-3 esquematizan la formación y decaimiento de estos tripletes:

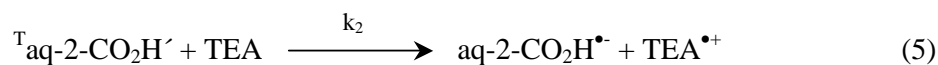
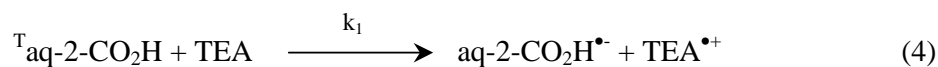


Las especies $\text{}^T\text{aq-2-CO}_2\text{H}$ y $\text{}^T\text{aq-2-CO}_2\text{H}'$ en las ecuaciones 2 y 3 pueden ser las mismas especies solvatadas que han sido observadas en los procesos fotofísicos de varias antraquinonas [26]. Esta propuesta provee una buena herramienta para racionalizar la fotofísica de aq-2-CO₂H en DCM. En efecto, una luminiscencia de vida muy corta con un $\tau \sim 10$ ns fue observado en experimentos de FF excitando a 337 nm soluciones deaereadas de aq-2-CO₂H en DCM. La reacción entre los tripletes de la aq-2-CO₂H y el solvente, ó un decaimiento de la luminiscencia asistida por el solvente, podría ser la causa de la corta vida de esta luminiscencia. Una comparación de los rendimientos cuánticos de emisión en DCM ($\phi = (8,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$) y ACN ($\phi = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$) y los correspondientes tiempos de vida de la emisión avalan la proposición de participación del solvente (tabla II). La baja solubilidad del aq-2-CO₂H en DCM impidió la aplicación de espectroscopía resuelta en el tiempo en la observación de los espectros de absorción de los estados excitados, en este solvente.

Figura 5: Espectro de la especie transitoria generada irradiando, con pulsos de luz de 351 nm, soluciones deaereadas de aq-2-CO₂H 1,0.10⁻⁴ M a) en ACN y b) en MeOH



El radical de la semiquinona $\text{aq-2-CO}_2\text{H}^{\bullet-}$ fue obtenido utilizando la técnica de láser flash fotólisis, y su espectro de absorción usado para la caracterización de las especies generadas en las reacciones fotoredox del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$. Para obtener el espectro del $\text{aq-2-CO}_2\text{H}^{\bullet-}$, los tripletes del $\text{aq-2-CO}_2\text{H}$ fueron reducidos con aminas donores de electrones como la trietilamina (TEA) y la trietanolamina (TEOA). El espectro de la especie transitoria, se generó irradiando con pulsos de luz de 351 nm una solución deaerada de concentración $1,0 \cdot 10^{-4}$ M en ACN y que además contenía $1,0 \cdot 10^{-3}$ M de TEA, figura 6. Este transiente decae por un proceso que sigue una cinética de primer orden con un $\tau = (5,1 \pm 0,3)$ μs . El espectro puede ser asignado al radical de la semiquinona $\text{aq-2-CO}_2\text{H}^{\bullet-}$ por comparación con el espectro generado en los experimentos de espectroelectroquímica y por los espectros de radicales de semiquinonas relacionadas que se encuentran en la literatura [26,29,30]. Estas observaciones sugieren que los tripletes generados por los procesos descritos en las ecuaciones 1 a 3 reaccionan con TEA y TEOA por transferencia de electrones. Las reacciones con TEA se ilustran en las ecuaciones 4 y 5.



Un valor para la constante de quenching global, $k_Q = k_1 + k_2 = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, fue calculado de la curva de crecimiento monoexponencial del radical $\text{aq-2-CO}_2\text{H}^{\bullet-}$ con un τ de (210 ± 10) ns (ver el insertado de la figura 6). Este valor de k_Q se obtiene dividiendo la inversa del τ por el valor de la $[\text{TEA}]$, $1 \cdot 10^{-3}$ M, por resolución de la ecuación cinética de pseudo-primer orden donde se cumple que $\tau = 1 / k$ siendo $k = k_Q[\text{TEA}]$

Por otro lado, se llevaron a cabo experimentos de fluorescencia resuelta en el tiempo ($\lambda_{exc} = 337 \text{ nm}$) en soluciones deaeradas de aq-2-CO₂H en ACN conteniendo diferentes concentraciones de TEOA ($0 \leq [\text{TEOA}] \leq 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). El quenching de la luminiscencia de aq-2-CO₂H por TEOA fue similar al descrito para TEA en las ecuaciones 2 a 5. Las trazas del osciloscopio mostraron que el decaimiento de la fluorescencia puede ser ajustado con una función biexponencial con τ 's que dependían de la [TEOA] pero eran independientes de la λ_{obs} . Las constantes de quenching $k_1 = (1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_2 = (9,2 \pm 0,2) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ fueron calculados de las representaciones de τ^{-1} versus [TEOA], figura 7a, que corresponden a las siguientes expresiones:

$$\tau_1^{-1} = {}_1\tau_0^{-1} + k_1 [\text{TEOA}] \quad \text{y} \quad \tau_2^{-1} = {}_2\tau_0^{-1} + k_2 [\text{TEOA}]$$

donde τ_n^{-1} son las inversas de los τ_1 y τ_2 a cada [TEOA] y ${}_n\tau_0^{-1}$ son las inversas de los τ_1 y τ_2 en ausencia de TEOA.

En medidas de emisión en estado estacionario irradiando a 350 nm, se pudo calcular la constante de *Stern-Volmer*, $K_{SV} = (8,8 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, de la pendiente del gráfico de I_0/I versus [TEOA], figura 7b, que corresponde a las siguiente expresión [19]:

$$I_0 / I = 1 + K_{sv} [\text{TEOA}] \quad \text{donde } K_{sv} = k_q \tau$$

Este es el mismo valor que se obtiene calculado con las constantes de velocidad de las medidas resueltas en el tiempo, considerando que:

$$K_{sv} = k_q \tau = k_1 \tau_1 + k_2 \tau_2 = 8,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$$

Figura 6: Espectro del transiente del radical semiquinona generado irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones deaeradas de aq-2-CO₂H 1,0.10⁻⁴ M en ACN conteniendo 1,0.10⁻³ M de TEA. Los tiempos de retardo con respecto al pulso del láser son () 2,5 μs; () 5 μs; () 10 μs; () 15 μs. En el insertado se muestra el crecimiento del radical semiquinona a λ_{obs} = 580 nm

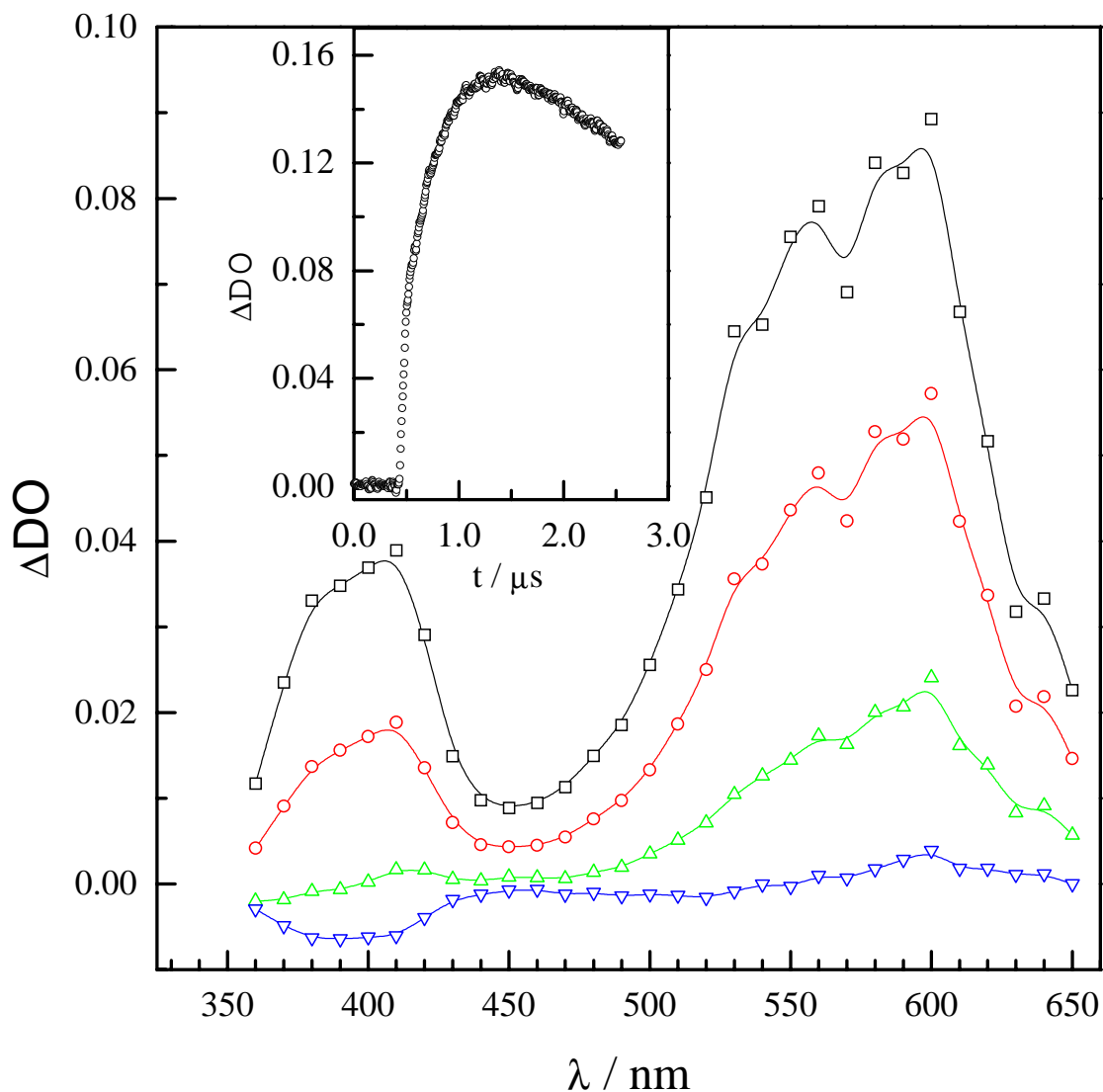
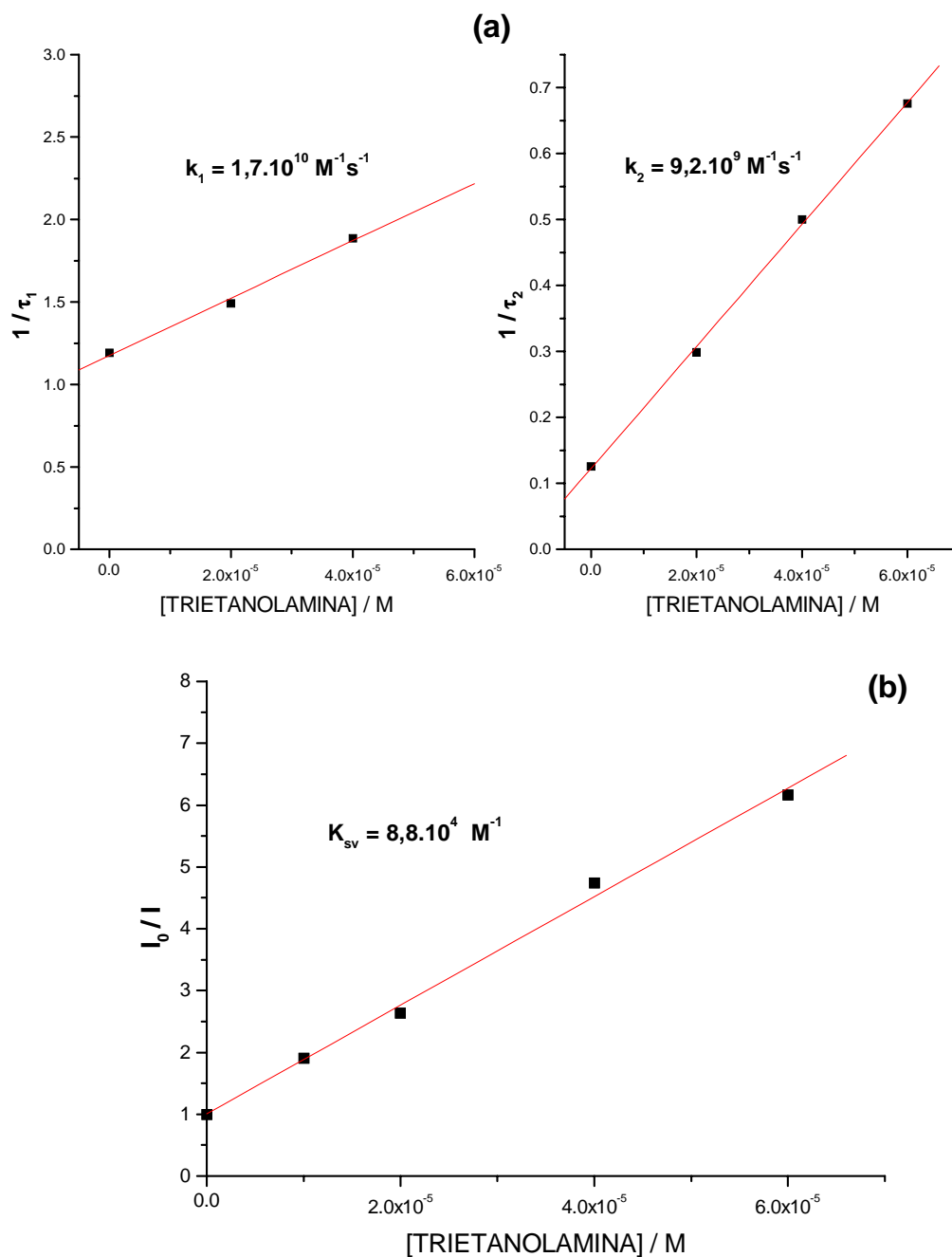
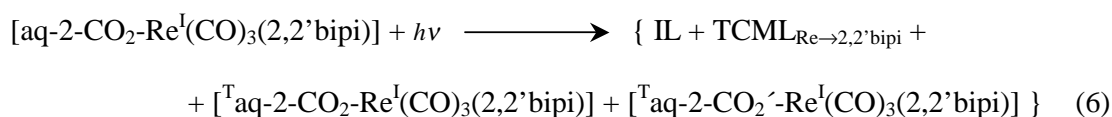


Figura 7: Quenching por TEOA de la luminiscencia de soluciones deaereadas de aq-2-CO₂H en ACN. a) Experimentos resueltos en el tiempo irradiando con pulsos de luz de 337 nm. b) Experimentos en estado estacionario, excitando a 350 nm.



ii. *Fotólisis de aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi)*

La irradiación con pulsos de luz de 351 nm de soluciones deaeradas de concentración 2.10^{-4} M de aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi) en ACN, produjeron un transitorio cuyo espectro puede atribuirse a la formación de estados excitados IL, TCML_{Re→2,2'bipi} y centrados en aq-2-CO₂-, ecuación 6.



El espectro de este transitorio decae en tres pasos con dependencia exponencial, $\exp(-t/\tau_i)$ donde τ_i con $i = 1,2,3$ son las vidas medias de los tres decaimientos. Los primeros dos pasos fueron similares a los observados previamente en la fotofísica de pna-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi) y asignados al decaimiento de un estado excitado IL centrado en la 2,2'bipi y otro de transferencia de carga Re^I a 2,2'bipi, TCML_{Re→2,2'bipi} [11]. En el complejo de Re^I en estudio el primer paso, $\tau_1 \approx (41 \pm 5)$ ns, fue asignado al decaimiento del estado excitado intraligante IL, figura 8. Un segundo paso en el decaimiento del transiente con $\tau_2 \approx (460 \pm 50)$ ns, fue asignado al decaimiento del TCML_{Re→2,2'bipi}, figura 8. Las observaciones experimentales sugieren que excitando con $\lambda_{\text{exc}} \approx 350$ nm, ecuación 6, se pueblan los estados excitados IL y TCML_{Re→2,2'bipi}, los cuales decaen vía ecuaciones 7 y 8. La desaparición del TCML_{Re→2,2'bipi} fue seguida por un paso final en la desaparición del espectro del transiente con un $\tau_3 \approx (4,9 \pm 0,5)$ μs . Este paso final puede ser asignado al decaimiento del ^Taq-2-CO₂' coordinado al Re^I por comparación con la fotofísica del aq-2-CO₂H libre en ACN, ecuación 9.

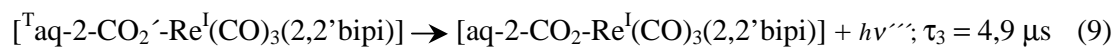
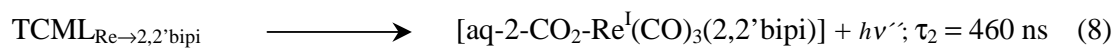
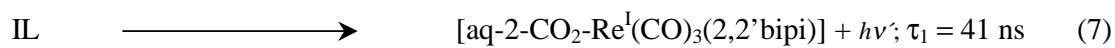
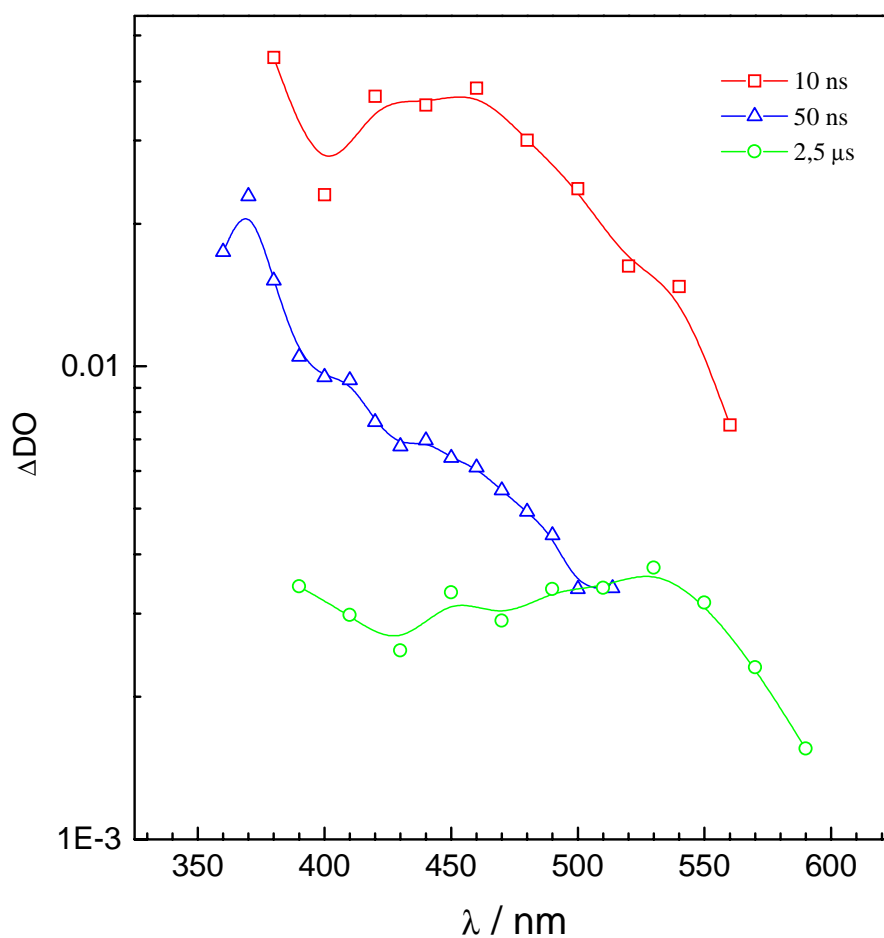


Figura 8: Representación logarítmica de los espectros de los transientes registrados con diferentes retardos después del pulso de luz de 351 nm. Los experimentos se realizaron sobre soluciones deaeradas de aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi) de concentración 2,0·10⁻⁴ M en ACN



Teniendo en cuenta que los solventes halocarbonados son considerablemente más reactivos que el acetonitrilo, también se investigó el foto-comportamiento del complejo de Re^{I} en diclorometano.

Cuando soluciones deaeradas de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, $2.0 \cdot 10^{-4}$ M, en diclorometano, son irradiadas con pulsos de luz láser de 351 nm, las especies transitorias que se generan son diferentes a las observadas en acetonitrilo. Uno de los espectros mostrados en la figura 9a es obtenido por extrapolación al comienzo del pulso del láser siendo, además, una convolución (mezcla) de dos espectros. Uno de los componentes del espectro transitorio fue deconvolucionado por medio del espectro registrado con retardos, respecto al disparo del láser, de 20 y 70 ns. El espectro deconvolucionado es de vida corta y se desvanece inmediatamente después que el pulso del láser se ha extinguido, es decir $t \approx 30$ ns. Los rasgos del espectro de vida corta fueron similares a aquellos hallados en el espectro del triplete de la aq-2-CO_2 visto en los experimentos de fotólisis pulsada realizados con el ligando libre, figura 5a, y con el complejo en acetonitrilo, figura 8. Es decir, esto se debe a la contribución que al espectro transitorio hacen las especies $[\text{Taq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})]$

El espectro de las especies transitorias de vida larga exhibe rasgos que fueron previamente observados en el espectro del estado excitado $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ de los complejos que contienen el grupo cromóforo $-\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$.

Por otra parte, se compararon las cinéticas de los decaimientos del espectro de absorción de las especies transitorias observadas en los experimentos de FP, con las obtenidas para la extinción de la fluorescencia en experimentos de FF, realizados con soluciones deaeradas de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi}) \cdot 10^{-4}$ M en DCM. Estos decaimientos fueron ambos de primer orden y tienen casi el mismo tiempo de vida, es decir, $\tau = (110 \pm 10)$ ns para el decaimiento de la luminiscencia y $\tau = (116 \pm 20)$ ns para el decaimiento del espectro transitorio, figura 10a. Sobre esta base experimental y comparando con los resultados obtenidos con otros

complejos de Re^{I} relacionados, el componente lento del decaimiento de absorción del espectro transitorio en DCM fue asignado al decaimiento del estado excitado luminiscente $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$.

En estos experimentos se observa, además, que el decaimiento del espectro del estado excitado $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ no retorna a la densidad óptica de la línea de base. En realidad, la densidad óptica decae hacia la línea de base a través de un proceso cinéticamente lento de primer orden. Para este proceso el decaimiento exponencial del espectro condujo a la obtención de un tiempo de vida $\tau = (3,7 \pm 0,4) \mu\text{s}$, figura 10d. Este espectro transitorio, figura 9b, exhibe rasgos diferentes a los vistos en el espectro del radical $\text{aq-2-CO}_2\text{H}^{\bullet}$. Por el contrario, recuerda estrechamente al espectro del radical $2,2'\text{bipi}^{\bullet}$ coordinado que se produce en el quenching reductivo del estado excitado debido a donores de electrones. Que el espectro del transitorio llegue hasta la línea de base sugiere una escasa foto-descomposición del complejo de Re^{I} y que el proceso redox tiene un rendimiento cuántico menor que 10^{-4} (estimado teniendo en cuenta la concentración de transiente generada en cada disparo del láser y los límites de detección del sistema).

Dados estos resultados se investigó también la posibilidad de la descomposición fotoquímica del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ fotolizando el complejo en forma estacionaria. Para ello, se irradiaron soluciones deaeradas del complejo en estudio $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en DCM, excitando con luz de 350 nm ($I_0 = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Einstein l}^{-1} \text{ min}^{-1}$) por períodos menores ó iguales a 60 min. En plena concordancia con lo observado en los experimentos de fotólisis de pulso, la fotólisis estacionaria no produce cambios permanentes en el espectro de absorción UV-visible de la solución. Por otra parte, tampoco se detectó la presencia del anión Cl^- al finalizar la irradiación, como se podría esperar proveniente de la posible descomposición reductiva del solvente; aunque, de ocurrir esta descomposición, el límite de detección del análisis de Cl^- sugiere que el rendimiento cuántico debe ser igual ó menor que 10^{-3} .

Figura 9: Espectros de las especies transitorias generadas irradiando con pulsos de luz de 351 nm, soluciones deaeradas de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ $1,0 \cdot 10^{-4}$ en DCM tomados con retardos de: a) 0, 50 y 100 ns y b) 1, 3, 5, 10 y 20 μs .

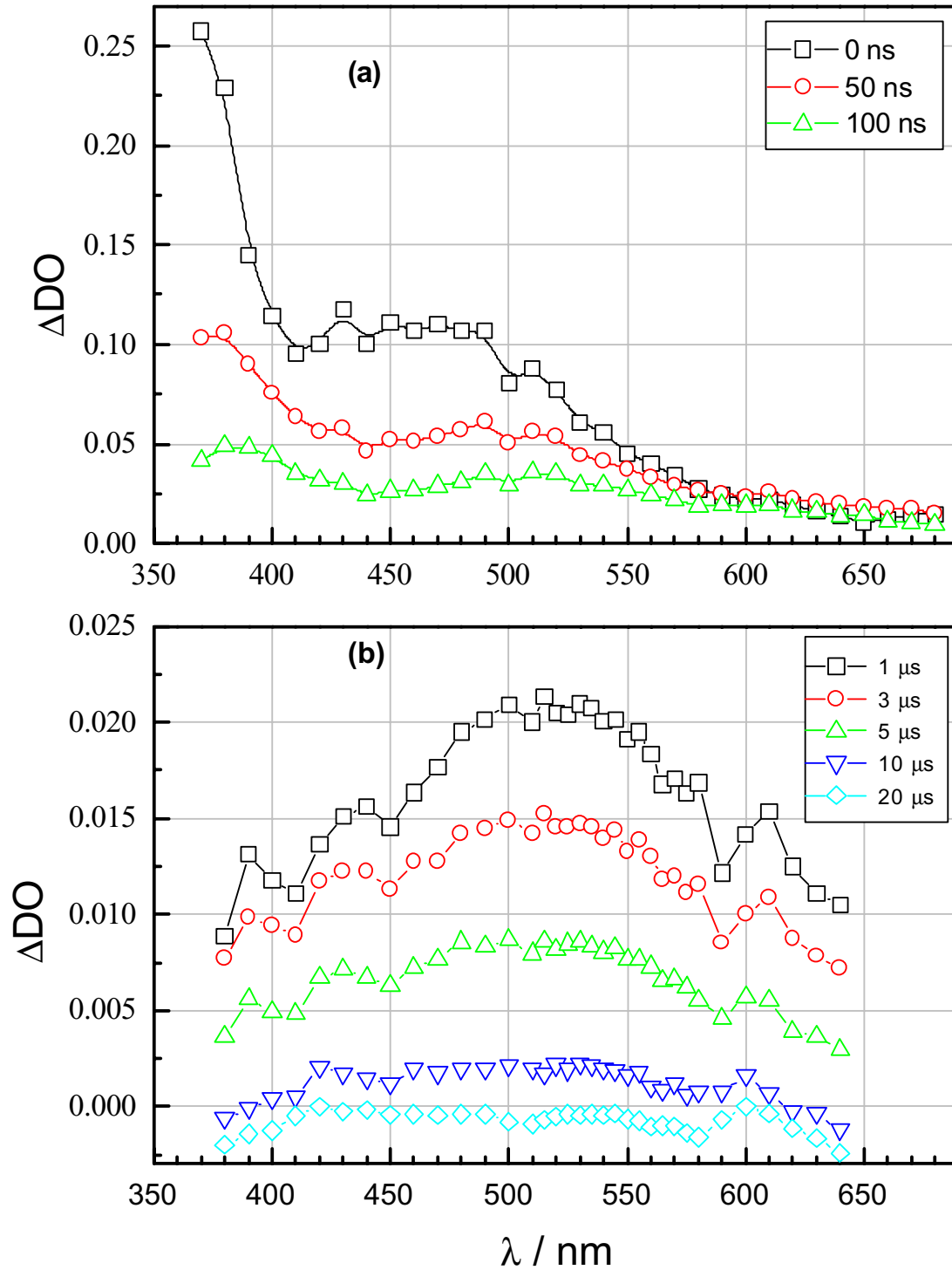
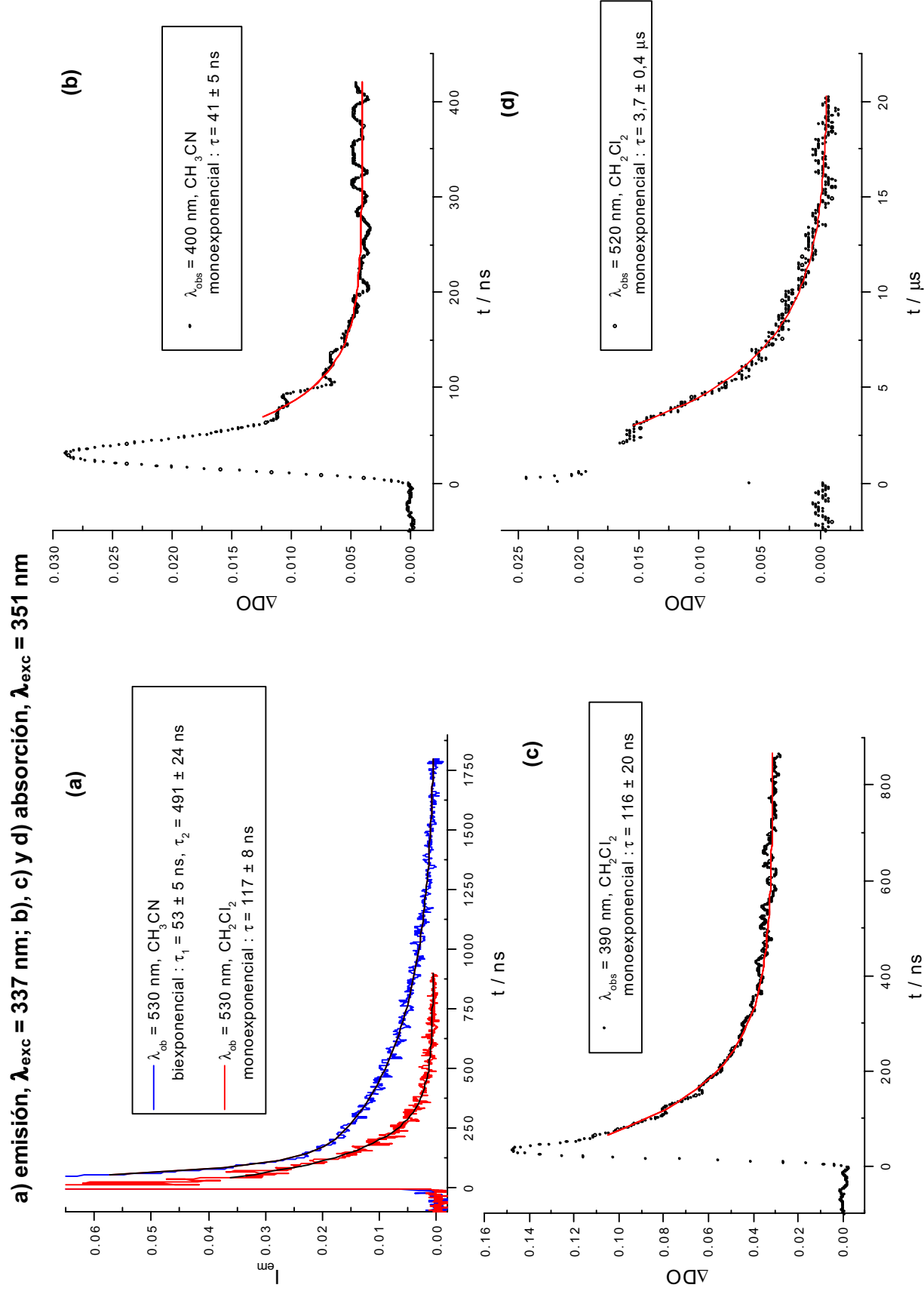


Figura 10: Trazas obtenidas de las medidas resueltas en el tiempo realizadas sobre el $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$.



Además, la oxidación fotoinducida del diclorometano, causada por los estados excitados altamente reactivos, para producir el radical coordinado $2,2'\text{bipi}^{\bullet-}$ fue investigada mediante la luminiscencia del complejo de Re^{I} en estudio en CH_2Cl_2 y CH_3CN . Así, se pudo determinar que el rendimiento cuántico de emisión muestra un valor más grande en diclorometano que en acetonitrilo (ver tabla II) y que junto con los tiempos de vida de la luminiscencia en estos solventes, los datos sugieren una pequeña diferencia entre los valores de la constante de relajación radiativa y no radiativa del $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ en ambos solventes. Sin embargo, la suma de estas dos constantes deben ser suficientemente grandes para superar la contribución proveniente de cualquier reacción del estado excitado con el solvente.

Tabla II: Vida media de emisión, τ_{emi} y rendimiento cuántico de luminiscencia, ϕ_{emi} como función del solvente y longitud de onda de excitación.

Fotolito	^a τ_{emi} , ns	λ_{exc} , nm	Solvente	^b ϕ_{emi}
[aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi)]	(53 ± 5)	350	CH ₃ CN	(1,7 ± 0,5).10 ⁻⁴
	(491 ± 24)			
	(110 ± 10)	400	CH ₂ Cl ₂	(1,06 ± 0,05).10 ⁻³
			CH ₃ CN	(3,0 ± 0,5).10 ⁻⁴
		CH ₂ Cl ₂	(2,6 ± 0,1).10 ⁻³	
aq-2-CO₂H	7500	350	CH ₃ CN	(1,7 ± 0,2).10 ⁻³
	~10		CH ₂ Cl ₂	(8,6 ± 0,5).10 ⁻⁴

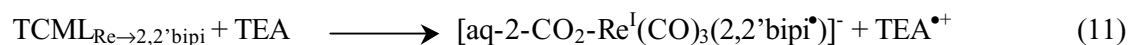
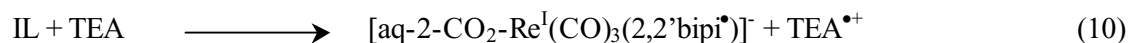
a Medidos en un láser de N₂, $\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm a temperatura ambiente

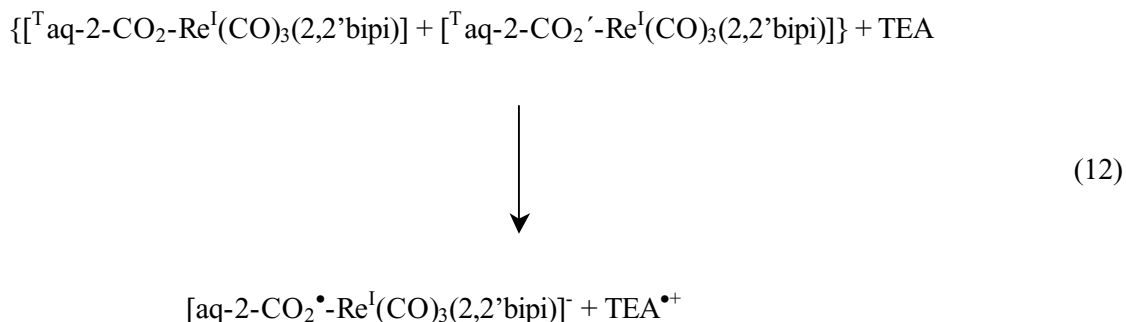
b Medidos a temperatura ambiente.

La información experimental también sugiere una mínima o nula participación de los tripletes coordinados aq-2-CO₂ y del TCML_{Re→aq-2-CO₂} en una oxidación eficiente del DCM por parte de estos estados excitados, ya que tendría que haberse observado en flash fotólisis el espectro del radical coordinado aq-2-CO₂^{•2-}.

Con el fin de obtener más información sobre la reactividad redox de los estados excitados, se llevaron a cabo experimentos de flash fotólisis a 351 nm utilizando trietilamina como donador de electrones, figura 11a. Se irradiaron soluciones deaereadas de aq-2-CO₂-Re^I(CO)₃(2,2'bipi) 1.10⁻⁴ M en DCM que contenían, además, TEA 1.10⁻³ M. El espectro asignado al estado excitado desaparece dentro del tiempo de escala del pulso del láser, es decir, ~ 10 ns. Después de la irradiación pulsada, permanece una absorción cuyo espectro tiene λ_{max} ≈ 520 nm, el cual es asignado al producto de la reacción del complejo de Re^I electrónicamente excitado con TEA. Cuando se compara el espectro de este producto con el de los radicales semiquinona de varias antraquinonas derivadas y con el espectro del radical aq-2-CO₂^{•2-} se ve que está corrido hacia el rojo y no presenta estructura. En cambio, compara bien con el espectro del radical coordinado 2,2'bipi^{•-} [11].

El conjunto de las observaciones experimentales sugieren que la oxidación de TEA por los estados excitados TCML_{Re→2,2'bipi} y/o IL, ecuaciones 10 y 11, es más eficiente que la oxidación por tripletes del aq-2-CO₂ coordinado, ecuación 12.





La disminuida reactividad redox de los tripletes aq-2-CO_2 coordinados podría atribuirse al pequeño potencial redox de la cupla (${}^T\text{aq-2-CO}_2^-$ y ${}^T\text{aq-2-CO}_2'^-$) / $\text{aq-2-CO}_2^{\bullet 2-}$ comparado con los correspondientes a las cuplas $\text{Re}^{\text{II}} / \text{Re}^{\text{I}}$ e $\text{IL} / 2,2'\text{bipi}^{\bullet-}$ en los estados excitados respectivos, $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ e IL . Algunos cambios espectrales observados a 500 ns luego del pulso de irradiación del láser, muestran la formación del radical $\text{aq-2-CO}_2^{\bullet 2-}$, figura 11b. Dadas las diferencias en los potenciales de media onda entre la cuplas $2,2'\text{bipi} / 2,2'\text{bipi}^{\bullet-}$ y $\text{aq-2-CO}_2^- / \text{aq-2-CO}_2^{\bullet 2-}$ los cambios espectrales podrían ser atribuidos a la relajación hacia el equilibrio entre los radicales coordinados $2,2'\text{bipi}^{\bullet-}$ y $\text{aq-2-CO}_2^{\bullet 2-}$, ecuación 13. El decaimiento de estas especies, con un tiempo de vida $\tau = (3,5 \pm 0,4) \mu\text{s}$, fue más lento que su llegada al equilibrio.

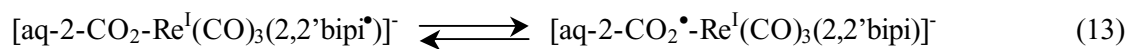
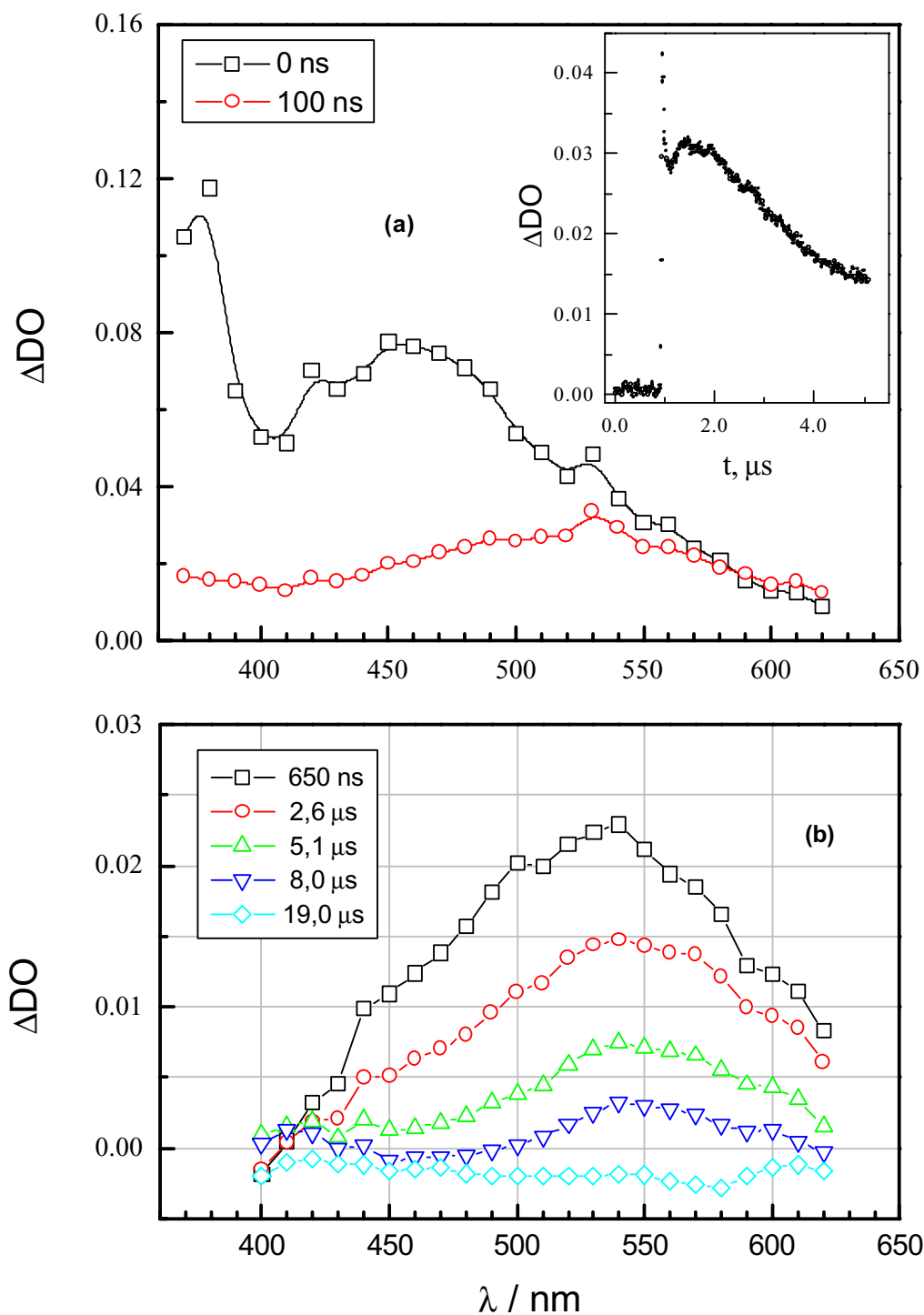


Figura 11: Cambios espectrales luego de irradiar, con pulsos de luz de 351 nm, soluciones deaeradas de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ $1,0 \cdot 10^{-4}$ en DCM conteniendo $1,0 \cdot 10^{-3}$ M de TEA tomados con retardos de: a) 0 y 100 ns; en el insertado: traza que muestra el crecimiento de la DO a $\lambda_{\text{obs}} = 530$ nm asignado a la existencia del equilibrio entre $[\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})]^-$ y $[\text{aq-2-CO}_2^{\cdot-}\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})]^-$ y b) 650 ns a $19 \mu\text{s}$



Conclusiones

El análisis de los resultados permite ahora relacionar las propiedades fotoquímicas y fotofísicas del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ con las propiedades de los estados excitados. Para ello, la construcción de un diagrama de Jablonski muestra las posiciones relativas de los estados excitados involucrados en la fotofísica y fotoquímica de este complejo de Re^{I} cuando es excitado con energías fotónicas $E_{\text{hv}} < 29,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$), figura 12a. Los potenciales redox, asignados en el complejo a las cuplas $\text{Re}^{\text{II}} / \text{Re}^{\text{I}}$, $2,2'\text{bipi} / 2,2'\text{bipi}^{\bullet-}$ y $\text{aq-2-CO}_2^- / \text{aq-2-CO}_2^{\bullet-}$, informados en la tabla I, fueron usados para el cálculo de las energías de punto 0-0, E_{00} , de los estados excitados $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ y $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{aq-2-CO}_2}$ ⁷⁾. De la luminiscencia de la $2,2'\text{bipi}$ protonada, se pudo asignar un valor de E_{00} IL de $\approx 23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [15]. Para los tripletes de la aq-2-CO_2 se calcula un valor de $E_{00} \approx 21,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ a partir de los espectros de emisión que compara muy bien con los valores publicados [26-28]. Estos cálculos colocan a los estados excitados IL, $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ y $^{\text{T}}\text{aq-2-CO}_2$ muy próximos en términos de energía, mientras que el $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{aq-2-CO}_2}$ se ubica a una energía más baja. Este diagrama de Jablonski sugiere entonces, que la pobre reactividad del $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{aq-2-CO}_2}$ hacia la oxidación de DCM ó TEA podría ser consecuencia de esta baja energía. Sin embargo, otros factores podrían afectar la reactividad de los estados excitados TCML. Por ejemplo, la aparente existencia de una distorsión significativa entre las configuraciones nucleares de equilibrio entre el estado excitado $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ y el estado fundamental. En efecto, la

⁷⁾ E_{00} es la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado cuando ambos estados son tomados en sus niveles vibracionales cero y poseen el mismo spin. Para un estado excitado de transferencia de carga en un complejo del tipo donador / aceptor, (D/A), $\text{TCML}_{\text{D} \rightarrow \text{A}}$, la diferencia de potencial entre D^+ / D y $\text{A} / \text{A}^{\bullet-}$ puede ser una buena aproximación para el valor relativo de energía del $\text{TCML}_{\text{D} \rightarrow \text{A}}$ en su nivel vibracional cero. Por lo tanto, el valor de E_{00} (V) = $E_{\text{D}^+/\text{D}} - E_{\text{A}/\text{A}^{\bullet-}}$ + un término que contiene la energía de reorganización interna y la energía necesaria para pasar al estado triplete, ΔST , que se calculan del espectro de emisión como se describe en el capítulo 1

separación entre el máximo del espectro de absorción para la transición del $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$, $\nu \approx 25 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, y el valor de E_{00} en el espectro de emisión del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ corresponde a una energía de reorganización interna, $\lambda_{\text{org}} \approx 4000 \text{ cm}^{-1}$. Este valor concuerda muy bien con el calculado con el promedio de las frecuencias IR de los modos vibracionales correspondientes al estiramiento $\text{Re}^{\text{I}}\text{-acina}$ y $\text{Re}^{\text{II}}\text{-acina}$ y la diferencia entre las correspondientes longitudes de enlace⁸⁾ [3,11,31,32]. El efecto de la energía de reorganización y el desplazamiento de las superficies de energía potencial se muestran en la figura 12b,⁹⁾. Para el $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{aq-2-CO}_2}$ se podría esperar una energía de reorganización de similar magnitud. Sin embargo, la transición óptica para este estado excitado, debería esperarse en la región visible, es decir, a $\lambda \approx 550 \text{ nm}$, sobre la base exclusiva de las energías calculadas para el E_{00} y λ_{org} . La ausencia de rasgos espectrales notables, atribuible a tal transición, en el espectro del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ y de transiciones similares en otros complejos de Re^{I} con ligandos espectadores de carboxilatos relacionados [11], sugiere una baja probabilidad de transición. Es posible que una transferencia de carga no-adiabática fotoinducida entre el donador Re^{I} y la antraquinona aceptora sea responsable de la baja probabilidad de transición y que la no-adiabaticidad de la transferencia resulte del desacoplamiento de las funciones de onda del donador y el aceptor inducido por el grupo carboxilato. Razones similares justifican también que

⁸⁾ La energía de reorganización de enlace fue calculada con $\lambda_{\text{org}} \approx 3/2 \times f \times (\Delta d)^2$ [25] donde f = constante de fuerza media de enlace y Δd = diferencia en la distancia metal-ligando en el complejo oxidado y reducido.

⁹⁾ Las curvas de energía potencial se calcularon bajo la aproximación armónica $E = (1/2)k(q-q_0)^2$ donde k es la constante de fuerza para el enlace $\text{Re}^{\text{I}} - \text{L}$ y $\text{Re}^{\text{II}} - \text{L}$, q es el desplazamiento, dado en cm, con respecto a la posición de equilibrio y q_0 es la distancia de enlace en la posición de equilibrio para $\text{Re}^{\text{I}} - \text{L}$ y $\text{Re}^{\text{II}} - \text{L}$ tomado de datos espectroscópicos [31,32]. A las curvas correspondientes a los estados excitados se le adicionó el término E_{00} correspondiente.

Así, las tres curvas poseen las siguientes expresiones:

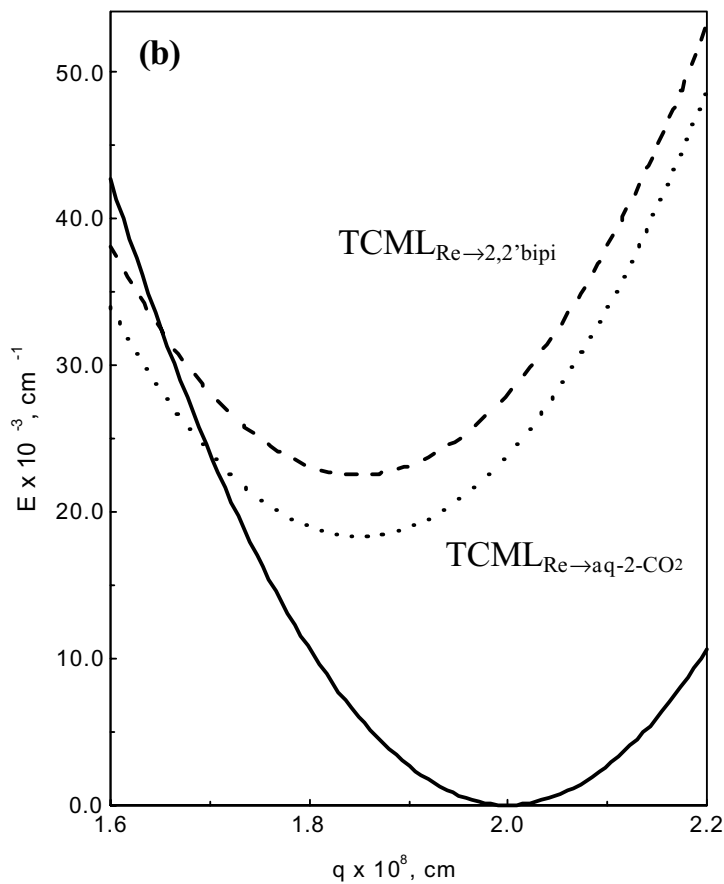
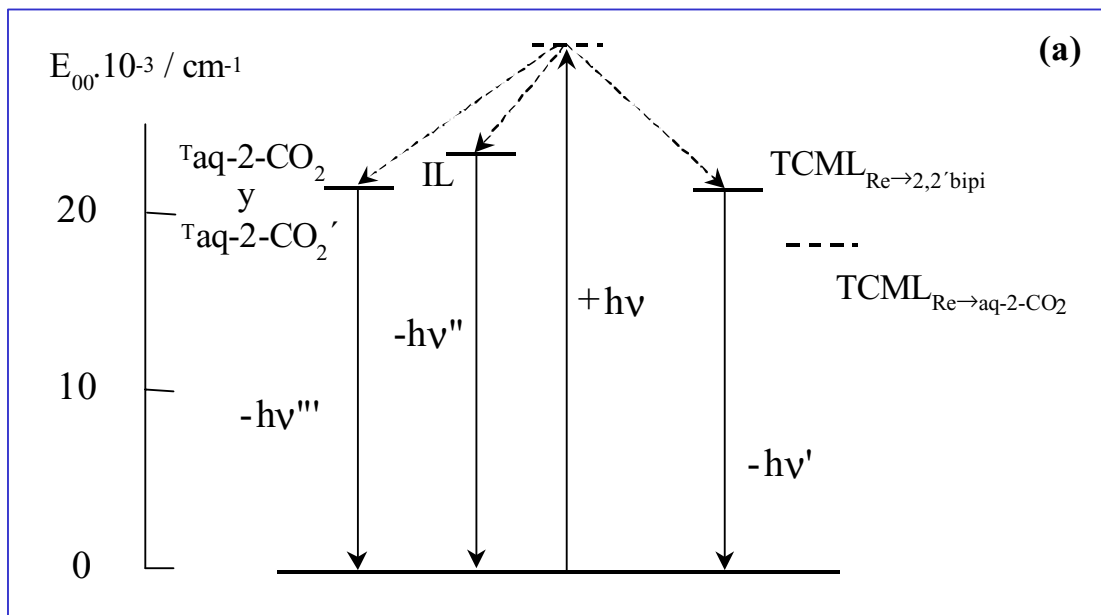
$$E_{\text{estado fundamental}} = 3,2 \cdot 10^{29} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} (q - 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2$$

$$E_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}} = 2,7 \cdot 10^{12} \text{ erg} + 3 \cdot 10^{29} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} (q - 1,85 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2$$

$$E_{\text{Re} \rightarrow \text{aq-2-CO}_2} = 2,2 \cdot 10^{12} \text{ erg} + 3 \cdot 10^{29} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} (q - 1,85 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2$$

estados excitados IL , $TCML_{Re \rightarrow 2,2'bipi}$ y $^Taq-2-CO_2$ más altos no puedan poblar el estado excitado $TCML_{Re \rightarrow aq-2-CO_2}$ ya que si existieran conversiones eficientes de estados excitados de energía más alta hacia el estado ligante más bajo $TCML_{Re \rightarrow aq-2-CO_2}$, éstas relajarían muy rápidamente al estado fundamental como se ha observado previamente en complejos de Re^I con estados excitados TCML de baja energía [5]. Desde este punto de vista, entonces, el aislamiento del $TCML_{Re \rightarrow aq-2-CO_2}$ inducido por el carboxilato, provee un eficiente camino de reacción para la reducción indirecta del ligando espectador y que evita la total relajación al estado fundamental, ecuaciones 10 a 13. Este paso de reacción indirecta provee una manera de aprovechar la química redox del ligando espectador reducido

Figura 12: a) Diagrama de Jablonski que muestra las energías de punto cero E_{00} de los niveles electrónicos relevantes para la fotólisis de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$. b) Curvas de energía potencial, calculadas con la aproximación armónica, que muestran el desplazamiento entre la del estado fundamental (—) y las de los $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$ (---) y $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{aq-2-CO}_2}$ (...)



CAPITULO 4

ESPECTROELECTROQUÍMICA UV-visible / IR DE *fac*-[Antraquinona-2-COO-Re^I(CO)₃(2,2'-bipiridina)]

Resultados experimentales y Discusión

Materiales

El complejo de Re^{I} , su precursor y los ligandos utilizados, se obtuvieron como se describe en el capítulo 2. También el espejado de los discos de Pt utilizados como electrodo de trabajo fue previamente descrito. El procedimiento de secado del acetonitrilo y del electrolito soporte, Bu_4NPF_6 , permitió trabajar en un rango de potencial entre -2.5 y +0.6 V vs Fc/Fc⁺. Una concentración típica de las soluciones de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ utilizadas para los experimentos fue de $5 \cdot 10^{-4}$ M en ACN.

Equipos y métodos

Los espectros UV-visible a potencial fijo fueron obtenidos iluminando el electrodo con un haz de luz con un ángulo de incidencia de 45° y usando un analizador óptico multicanal computarizado (EG & G PAR OMA III) equipado con una matriz de diodo de Si enfriado [33]. El detector, del tipo no intensificado, consiste de 1024 canales. Este espectrómetro de barrido rápido, con 14-bit de resolución, fue empleado para obtener espectros integrales resultantes de la co-adición en la memoria de la computadora de un número variable de exposiciones (dependiendo de la relación señal / ruido), cada uno promediando 0,03 s en el chip del arreglo de diodo. Los órdenes de difracción superiores a uno fueron cortados utilizando filtros apropiados.

Los espectros, como una especie de descarga instantánea, fueron adquiridos durante el progreso de lentas curvas voltamétricas, $\sim 5 \text{ mVs}^{-1}$, y fueron calculados como $(R - R_{\text{ref}}) / R_{\text{ref}}$ con los espectros referencia, R_{ref} , tomados a potenciales apropiados.

La obtención de espectros a más alta sensibilidad se consiguió midiendo con modulación del potencial del electrodo a 11 Hz a potenciales anteriores y posteriores al pico de la onda redox de interés, aprovechando la característica de proceso reversible de ésta. Las demodulaciones fueron llevadas a cabo con la ayuda de un amplificador de detección sincrónico ("lock-in").

Los espectros infrarrojo fueron obtenidos en el rango entre 1800 - 2100 cm^{-1} . El electrodo de Pt fue colocado en forma ajustada justo en frente de la ventana óptica de CaF_2 , la cual tiene forma de disco, de manera de crear una delgada capa de solución de algunos micrómetros entre ambos. La técnica consiste en el uso de un espectrómetro dispersivo de alto pasaje cuya óptica dirige la radiación al electrodo en un ángulo de 60° con respecto a la ventana de CaF_2 . La intensidad IR reflejada, fue modulada a 11 Hz, por aplicación de una onda cuadrada al electrodo entre los límites de potencial convenientemente elegidos para cubrir un proceso redox específico. En algunas ocasiones, algunos espectros IR *in-situ* de tipo convencional fueron obtenidos de sus soluciones, por modulación de la luz a 80 Hz ("chopper") y la celda electroquímica en estado de circuito abierto. Los cambios en la intensidad reflejada, como señal de corriente alterna R (reflectancia), fueron medidas paralelas al plano de incidencia y adquiridas por un detector MCT (mercurio-cadmio-teluro) de alta sensibilidad y de banda angosta. La salida del detector fue luego rectificadas por un detector sincrónico, siendo el espectro final la diferencia normalizada entre la respuesta óptica a un potencial dado y la correspondiente al potencial tomado como referencia, R_{ref} , es decir, $\Delta R / R_{\text{ref}} = (R - R_{\text{ref}}) / R_{\text{ref}}$.

La técnica ha sido descrita en detalle anteriormente (ver capítulo 1, [36,37]). Las voltametrías dc y ac fueron realizadas en la manera convencional y están descritas en los capítulos 1 y 3.

Medidas electroquímicas

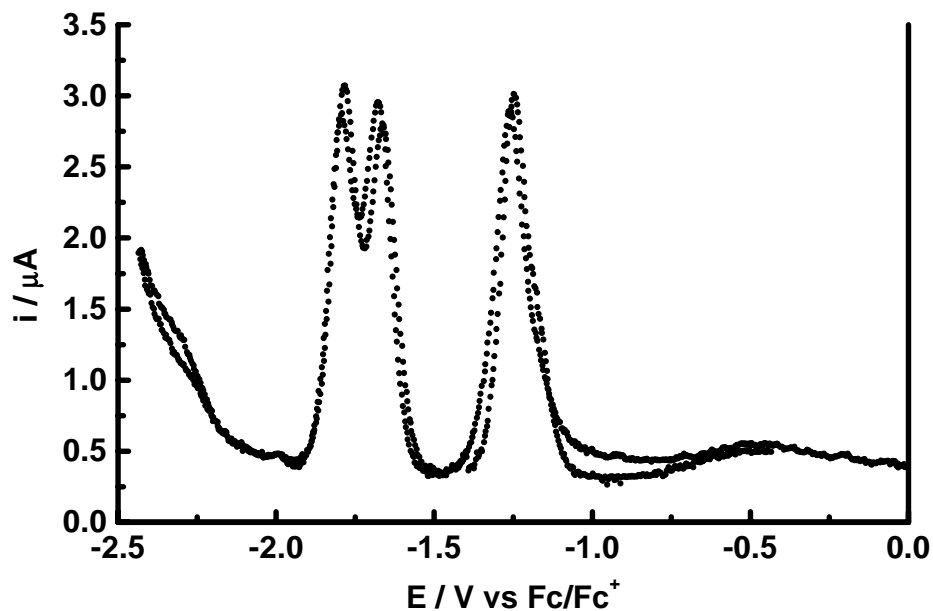
i. Voltametría cíclica de alterna

Como se describió anteriormente, los experimentos de voltametría ac realizados sobre soluciones de $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, en un sistema electroquímico que lo podemos describir como $\text{Pt}+\text{ACN}+\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M, mostró tres ondas de reducción reversibles a -1,24, -1,67 y -1,77 V referidos a la cupla Fc/Fc^+ , figura 1a (en todas las medidas electroquímicas se utilizó como electrodo de referencia $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$). Comparando estos voltagramas con los del complejo precursor $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ y del ligando $\text{aq-2-CO}_2\text{H}$ medidos separadamente, se puede inferir que las reducciones a -1,24 y -1,67 V tienen lugar sobre el ligando antraquinona mientras que el proceso a -1,77 V ocurre sobre la molécula de bipyridina. También se observó una onda anódica irreversible a +0,97 V asignada a la cupla $\text{Re}^{\text{I}}/\text{Re}^{\text{II}}$.

Las especies consideradas en este estudio fueron principalmente en solución; sin embargo no se puede descartar cierta cantidad preadsorbida a potenciales negativos previos al comienzo de los procesos de reducción.

Figura 1: Voltagrama de corriente alterna en barrido catódico de una solución $5 \cdot 10^{-4}$ M del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ en interfase con Pt / ACN / $0,1$ M Bu_4NPF_6 . Frecuencia 6 Hz, amplitud 1,6 mV, $\nu = 3,0$ mV s $^{-1}$.

Area de electrodo: $0,28$ cm 2 .



ii. *Espectros UV-visible de las especies reducidas*

Con el objetivo de identificar las especies generadas electroquímicamente, asociadas con las ondas obtenidas en la voltametría, se registraron in-situ los espectros UV-visibles del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ a intervalos de 50 mV con la ayuda de un sistema OMA, mientras se realizaba un lento barrido negativo a 5 mVs $^{-1}$, entre -0,43 y -2,4 V. El espectro de referencia elegido fue el obtenido a -0,43 V debido a que a este potencial no se detectaba ninguna absorción. La figura 2 exhibe, para clarificar, algunos de los espectros de las especies reducidas. Las bandas observadas para el potencial -1,28 V, a 583 y 420 nm, provienen del

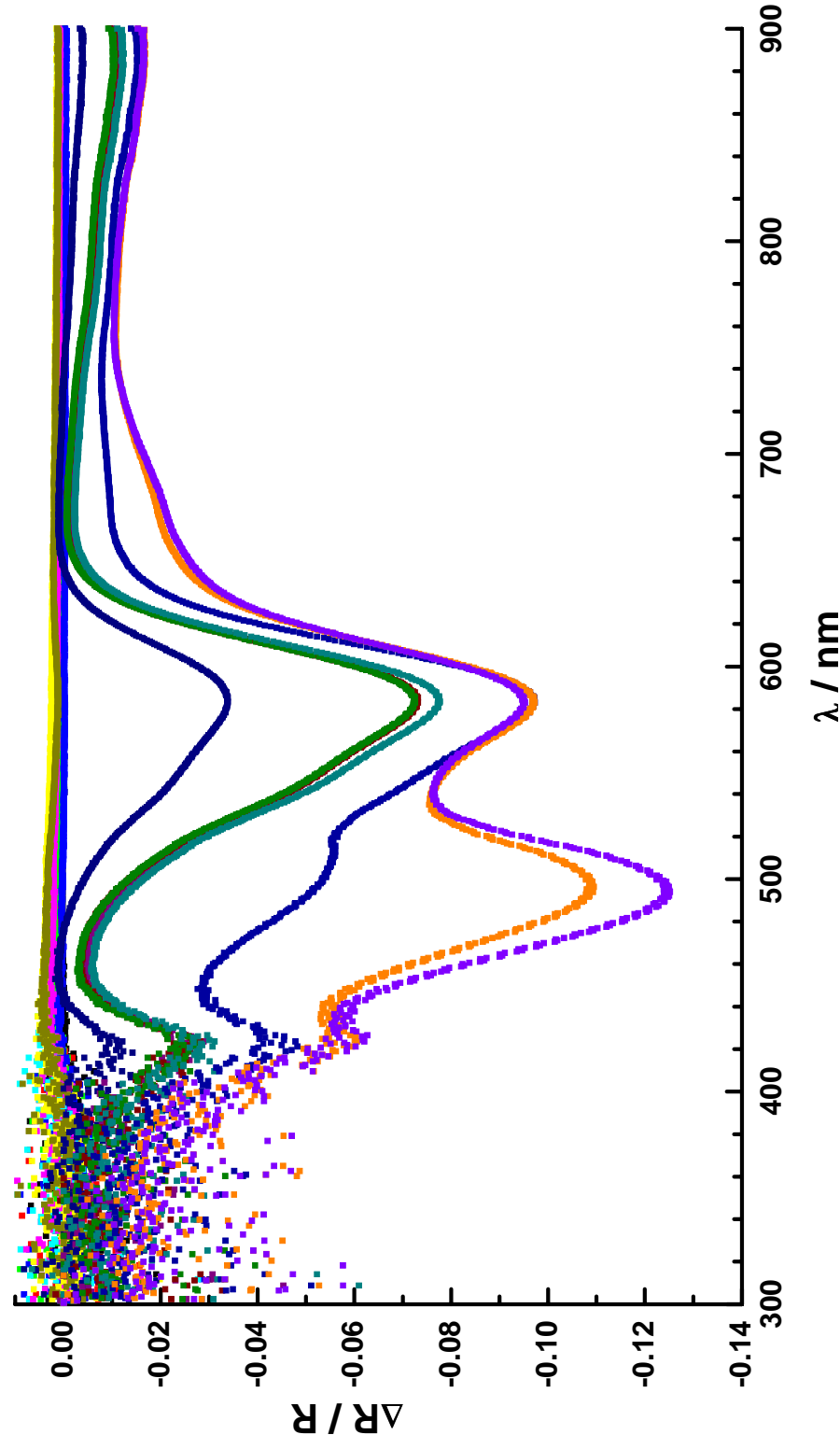
producto de la primera reducción del ligando aq-2-CO_2^- , el anión radical $\text{aq-2-CO}_2^{\bullet-}$. Es de mucho valor hacer notar que este espectro es igual al obtenido cuando se reduce, mediante un donador de electrones como la trietilamina, al estado excitado triplete del $\text{aq-2-CO}_2\text{H}$ generado por excitación fotoquímica, como se describió en el capítulo 3, figura 6 [34].

A medida que el potencial se hace más negativo, una nueva banda a 494 nm aparece, aproximadamente a -1,63 V, indicando que ocurre una posterior reducción del $\text{aq-2-CO}_2^{\bullet-}$, probablemente para dar el aq-2-CO_2^{2-} , que es el dianión que se obtiene como producto reducido final [34].

En el complejo de Re^{I} en estudio, se encontró que la reducción del ligando 2,2'bipi, ocurre a -1,77 V para dar 2,2'bipi $^{\bullet-}$ aunque las débiles bandas de absorción correspondientes se vieron enmascaradas e incluidas dentro de las bandas correspondientes a señales más intensas debidas a la reducción del $\text{aq-2-CO}_2^{\bullet-}$. Las absorciones, no claramente definidas en la figura 2, fueron obtenidas sin interferencias en medidas de alta sensibilidad realizadas sobre el $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, utilizando modulación del potencial como se mostró en la figura 3, capítulo 3. Las bandas detectadas a 526, 496 y 366 nm en este espectro, nos muestran un interesante, aunque esperado, resultado en función de lo descrito anteriormente, que es la enorme similitud entre el espectro del ligando 2,2'bipi $^{\bullet-}$ obtenido electroquímicamente y la absorción del radical $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})^{\bullet-}$ generado en experimentos de flash fotólisis por quenching reductivo del estado excitado de transferencia de carga metal a ligando, $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{bipi}}$, del $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ en presencia de una amina donora de electrones como la trietanolamina [23].

Figura 2: Espectros $[(R - R_{-0,43 \text{ V}}) / R_{-0,43 \text{ V}}]$ del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re(2,2'bipi)}$ sometido a un barrido de potencial entre $-0,43$ y $-2,03$ V.

R es la reflectancia de la solución a un dado potencial. $R_{-0,43}$ fue usado como referencia.

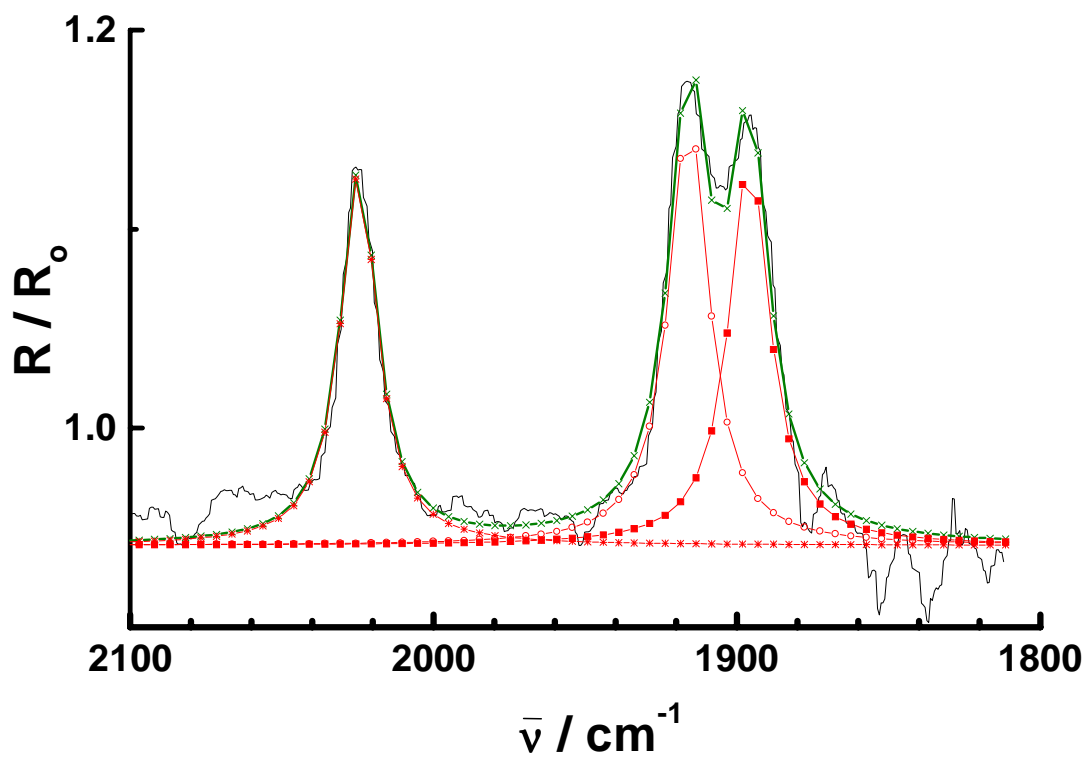


iii. Espectros IR in-situ

Los espectros IR *in-situ* fueron tomados en la región de los carbonilos, entre 1800 y 2100 cm^{-1} , con la intención de explorar la redistribución de carga dentro del complejo en respuesta a las variaciones del potencial aplicadas sobre los diferentes ligandos del mismo, mediante los procesos redox generados por la inyección de carga. Lo que se espera es que los efectos de estos reajustes en la distribución de la carga se vean reflejados en modificaciones en la frecuencia de estiramiento $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$.

En la figura 3 se muestra el espectro de una solución del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, obtenido por modulación de la intensidad de luz (“chopper”) a circuito abierto. Tres bandas características en la región de estiramiento $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ son claramente observadas a 1896, 1916 y 2025 cm^{-1} .

Figura 3: Espectro IR in-situ del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, R, tomado a circuito abierto. El espectro referencia, R_0 , corresponde al sistema sin complejo. Para la deconvolución se usaron perfiles de Lorentz. Area de electrodo: $0,95 \text{ cm}^2$.



El efecto en el estiramiento de los carbonilos fue analizado después de la reducción de los ligandos 2,2'bipi ó aq-2-CO_2^- y, en un experimento separado, de la oxidación del metal central Re^{I} . Para este fin, las medidas se llevaron a cabo independientemente sobre los complejos parientes $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ y $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ (en lo que sigue $\text{CH}_3\text{-CO}_2^- \equiv \text{Ac}$).

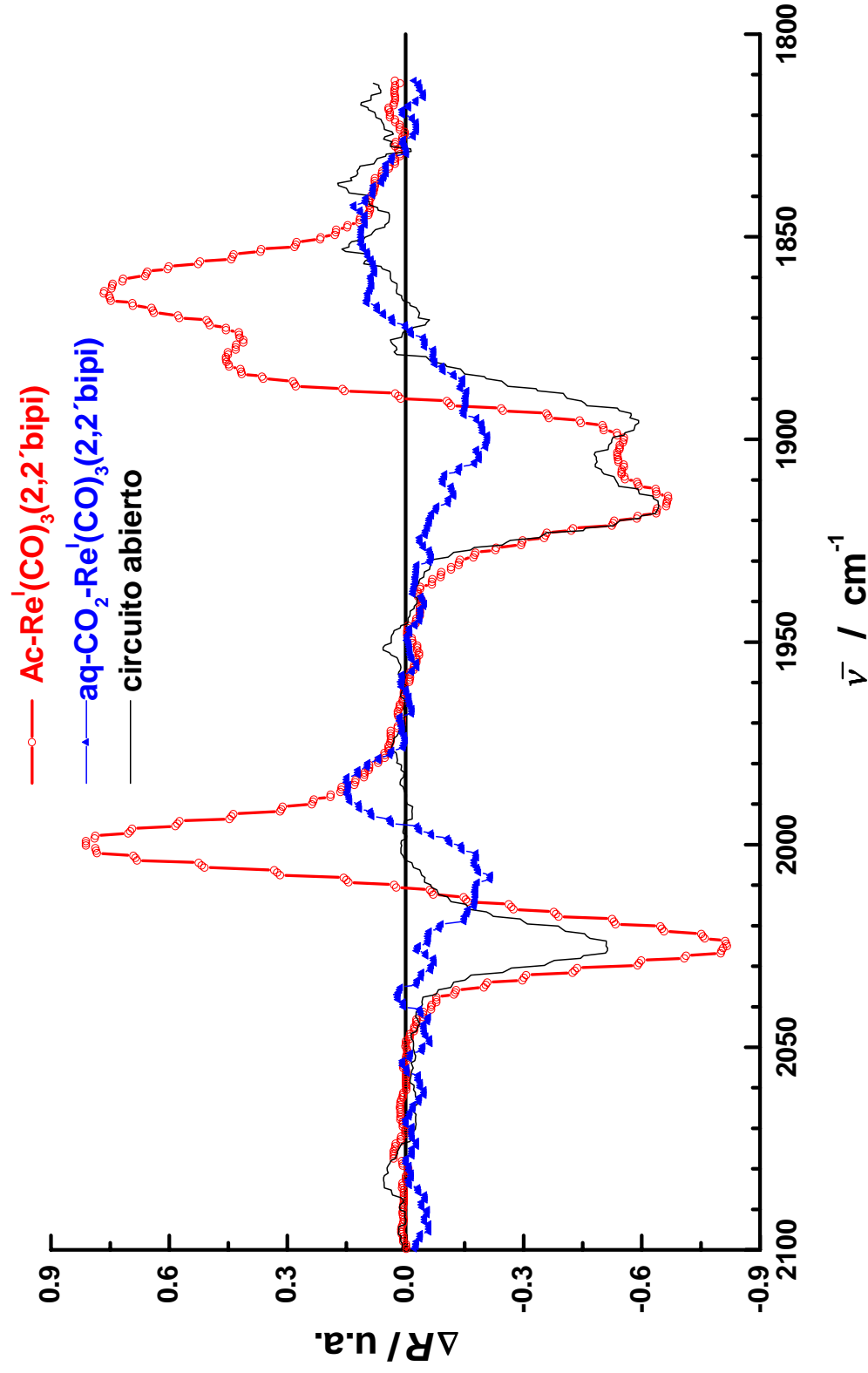
La modulación de potencial, es decir, las alteraciones de la carga debido a las reducciones, sobre las ondas redox reversibles de los ligandos 2,2'bipi y aq-2-CO_2^- en el complejo de Re^{I}

en estudio y de la 2,2'bipi en los complejos relacionados con Br y acetato, mostraron modificaciones medibles y específicas en la frecuencia e intensidad de las bandas del carbonilo, figura 4. Por el contrario, la oxidación de Re^{I} a Re^{II} por el mismo método, no produce cambio alguno observable sobre las mismas bandas. Un detalle a tener en cuenta es que la oxidación de Re^{I} fue irreversible.

Las bandas de los carbonilos luego de la modulación del potencial sobre la onda de reducción de los ligandos en el complejo con antraquinona fueron notablemente menos intensas que las obtenidas cuando se realiza la misma operación sobre la reducción de la 2,2'bipi en los complejos $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ ó $\text{Ac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$. Además, si bien la primera reducción del ligando aq-2-CO₂- coordinado en el complejo de Re^{I} en estudio, produce corrimientos medibles en la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, las intensidades resultantes de las bandas fueron más pequeñas que las observadas al reducir el ligando 2,2'bipi en el mismo complejo. En todos los casos la señal más fuerte se originaba en la modificación de la carga sobre este último ligando ya sea en el $\text{BrRe}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, $\text{Ac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ ó $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$. Así, el efecto sobre $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ es más importante cuando se coloca un electrón en la 2,2'bipi, debido, posiblemente, a la mejor conexión (solapamiento) entre los orbitales π^* del ligando y los $d\pi$ del Re^{I} . Por lo tanto, este ligando fue elegido como una especie de test indicador del fenómeno de transferencia de carga.

En la figura 4 se muestra el espectro IR del $\text{Ac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ obtenido al modular el potencial entre -1,43 y -2,03 V cubriendo la onda voltamétrica de la 2,2'bipi. La absorbancia del mismo sistema obtenida a circuito abierto fue superpuesta para comparación. En la misma figura, se muestra el espectro del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ obtenido al modular en la región del potencial de reducción de la 2,2'bipi, es decir, entre -1,73 y -1,93 V y donde se observa el rasgo distintivo de esta señal cuya intensidad es relativamente más débil que la correspondiente al complejo con acetato.

Figura 4: Espectro IR in-situ del $\text{Ac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ $5 \cdot 10^{-4}$ M modulando el potencial a 11 Hz entre -1,43 y -2,03 V y del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ $5 \cdot 10^{-4}$ M entre -1,73 y -1,93 V, zona de la 2,2'bipi. Se incluye un espectro tomado a circuito abierto para su comparación.



Cada una de las bandas del carbonilo, en la figura 4, se encuentran ahora divididas en dos lóbulos de signo opuesto mostrando un corrimiento en frecuencia como resultado de las variaciones de la carga sobre la molécula de 2,2'bipi. Los lóbulos positivos, que se observan a valores relativos de energía más bajos, denotan un incremento de la reflectancia de la radiación IR, es decir, una disminución de la absorción en la región final negativa de la modulación, -2,03 V en el caso del $\text{Ac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$. Por lo tanto, la inyección de carga en la molécula de 2,2'bipi se manifiesta en los ligandos carbonilos como un corrimiento de la frecuencia de estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ hacia valores más bajos. Este debilitamiento del enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ puede atribuirse a una retrodonación π de los electrones $d\pi$ del Re^{I} metálico hacia los orbitales vacíos $2p\pi^*$ antienlazantes del $\text{C}\equiv\text{O}$ [35]. La magnitud del corrimiento depende de la banda involucrada, observándose un corrimiento de 24 cm^{-1} para la absorción a frecuencias más altas y de 20 y 51 cm^{-1} para las bandas a menores energías.

El corrimiento observado en la frecuencia de vibración de los carbonilos, como consecuencia de la reducción de la 2,2'bipi, sugería la posibilidad de que, al oxidar al metal Re^{I} , se produjeran desplazamientos, posiblemente, de signo diferente a los observados en la reducción del ligando. Sin embargo, tales corrimientos no fueron detectados aún trabajando a altas sensibilidades. Este resultado podría indicar que la retrodonación solamente es significativa cuando el estado de oxidación formal del Re es igual a cero.

Los corrimientos en la frecuencia de los carbonilos fueron observados, no solamente para la reducción de la 2,2'bipi en el $\text{Ac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ sino también para la modulación del potencial en el complejo $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$, donde la inyección de carga fue aplicada selectivamente sobre las moléculas de aq-2-CO_2^- ó de 2,2'bipi. Para ambos ligandos en el complejo en estudio, se encontró que las bandas del $\text{C}\equiv\text{O}$ resultantes eran de menor intensidad que las obtenidas con el complejo con acetato. La diferente simetría de ambos complejos podría explicar parcialmente las diferencias observadas. Sin embargo, como

venimos sosteniendo por los resultados presentados en el capítulo 3, las propiedades desacoplantes del grupo puente carboxilato para las funciones de onda del aceptor y del donador podría también estar relacionado con la pobre conductividad relativa entre la antraquinona y el Re metálico.

De todas maneras, la razón por la cual las bandas de IR de los carbonilos son menos intensas que en los complejos con Br ó acetato, no está aún muy clara. Podría deberse al hecho de que al potencial donde la 2,2'bipi se reduce, la molécula de antraquinona ya se encuentra en el estado reducido, por lo tanto, la perturbación inducida por la inyección de carga sobre la 2,2'bipi, en el complejo de Re^I en estudio, podría ser proporcionalmente menos significativa que en los complejos con Br ó acetato (ambos sin antraquinona). Además, las posiciones de las bandas bipolares del carbonilo, fueron también diferentes al reducir a uno u otro ligando en el $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^I(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$. La perturbación generada al reducir al aq-2-CO_2 produjo desplazamientos de las bandas hacia frecuencias más altas (corrimientos más chicos) que aquellos producidos cuando la inyección de carga se realiza sobre la 2,2'bipi (la reducción de ésta se lleva a cabo a potenciales más negativos que la aq-2-CO_2).

La aislación ejercida por el puente carboxilato podría también verse reflejada aquí, en cierta manera, "congelando" la carga sobre la molécula reducida $\text{aq-2-CO}_2^{\bullet-}$ y por lo tanto, evitando una mayor retrodonación desde el Re metálico hacia el $\text{C}\equiv\text{O}$.

Los corrimientos en la frecuencia observados en las bandas de los carbonilos de estos complejos de Re^I , como resultado de la modificación indirecta de la carga sobre el metal central, son, en cierto modo, similares a los cambios, bien conocidos, que se producen en las vibraciones del estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ de especies adsorbidas sobre electrodos de metales nobles en respuesta a las variaciones de carga en experimentos de electroquímica [37]. Diferencias menores observadas podrían deberse, probablemente, a desigualdades de

simetría. Los electrodos metálicos en electroquímica y los complejos centrados en metales, Re en este estudio, han mostrado, entonces, que juegan un rol comparable en estos dos sistemas.

Conclusiones

La espectroelectroquímica in-situ UV-visible / IR del $\text{aq-2-CO}_2\text{-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipi})$ ha sido estudiada, habiéndose establecido que:

Ø Los espectros *in-situ* UV-visible de los aniones radicales reducidos electroquímicamente, $\text{aq-2-CO}_2^{\bullet-}$ y $2,2'\text{bipi}^{\bullet-}$ están en excelente concordancia con aquellos obtenidos de los productos del quenching reductivo correspondiente de los estados excitados poblados fotoquímicamente.

Ø Los corrimientos en la frecuencia de estiramiento de los ligandos $\text{C}\equiv\text{O}$ en respuesta a la inyección de carga sobre alguno de los ligandos del complejo, provee evidencia de la transferencia y reorganización de la carga dentro de la molécula. La oxidación del metal central Re^{I} mostró que no produce cambios en el estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{O}$.

Ø Se ha observado en el grupo aq-2-CO_2^- la característica de poseer una pobre conductividad electrónica adjudicada a las propiedades desacoplantes del grupo carboxilato. Este comportamiento es consistente también con la baja reactividad del estado excitado

$\text{TCML}_{\text{Re}\rightarrow\text{aq-2-CO}_2^-}$

Bibliografía consultada para la Parte II del presente trabajo de tesis

- [1] J. D. Lewis, R. N. Perutz, J. N. Moore, *Chem. Commun.* 2000, 1865.
- [2] G. Knor, M. Leirer, A. Vogler, *J. Organomet. Chem.* 2000, 610, 1 9.
- [3] J. Guerrero, S. A. Moya, M. T. Garland, R. F. Baggio, *Acta Crystallogr., Sect. C* 1999, 55, 932; S. A. Moya, J. Guerrero, R. Pastene, R. Schmidt, R. Sariego, R. Sartori, J. Sanzaparicio, I. Fonseca, M. Martinezripoll, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2341
- [4] W. D. Bates, P. Y. Chem, W. E. Jones, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 5227.
- [5] G. Ferraudi, M. R. Feliz, E. Wolcan, I. Hsu, S. A. Moya, J. Guerrero, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 4929.
- [6] L. Sacksteder, A. P. Zipp, E. A. Brown, J. Streich, J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4335.
- [7] G. Ferraudi, M. R. Feliz, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 2806.
- [8] F. West, M. B. Scotian, P. Leibnitz, H. Spies, J. A. Katzenellenbogen, B. Johannsen, *Bioorg. Med. Chem.* 1999, 7, 1827.
- [9] C. F. Shu and M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4326.
- [10] M. Félix, G. Ferraudi, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 2806.
- [11] J. Guerrero, O.E. Piro, E. Wolcan, M.R. Félix, G. Ferraudi, S.A. Moya, *Organometallics* 2001, 20, 2842.
- [12] M.S. Wrighton and D.L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5790. P.J. Giordano, S.M. Fredericks, M.S. Wrighton and D.L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2257. F. Zingales, U. Satorelli and A. Trovati, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1246. F. Zingales, M. Graziani, F. Faraone and U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 172. Wender and P. Pino (eds.), *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 1, Interscience, New York, 1987. M.S. Wrighton, D.L. Morse and L. Pdungssap, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2073.

- [13] G. Ruiz, E. Wolcan, M.R. Féliz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 101 (1996) 119-125
- [14] G. Ruiz, F. Rodriguez Nieto, E. Wolcan, M.R. Féliz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 107 (1997) 47-54.
- [15] G.Torchia, J.Tocho, O.E.Piro, P.Juliarena, G.Ruiz, E.Wolcan, M.R.Féliz. *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 2002 (10) 2194-2202.
- [16] J.V. Caspar and T.J. Meyer, *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 952-957.
- [17] L. Sackteder, A.P. Zipp, E.A. Brown, J. Streich, J.N. Demas, B.A. DeGraff, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 4335. E. Wolcan, G. Ferraudi, *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 9281.
- [18] J.C. Luong, R.A. Faltynek and M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7892-7900.
- [19] J.A. Barltrop and J.D. Coyle, "*Principles of Photochemistry*", Ed. John Wiley & Sons, Bristol, 1978. Turro, N. "*Modern Molecular Photochemistry*", Ed. University Science Books, 1991.
- [20] A.J. Bard and L.R. Faulkner, "*Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*", Ed. John Willey & Sons, New York, Inc. 1980
- [21] G. Knor, M. Leirer, A. Vogler, *J. Organomet. Chem.* 2000, 610, 19.
- [22] M.J. Snare, F.E Treloar, K.P. Ghiggino and P:J. Thistlethwaite, *J. Photchem.*, 18,335-346, 1982; T. Karstens and K. Kobs, *J. Phys. Chem.*, 84, 1871-1872, 1980; F. Lopez Arbeloa, P. Ruiz Ojeda and I. Lopez Arbeloa, *J. Liminesc.*, 44, 105-112, 1989.
- [23] C. Kotal, M.A. Weber, G. Ferraudi, D. Geiger, *Organometallics*, 1985, 4, 2161.
- [24] "*Handbook Series in Organic Electrochemistry*", Eds. L. Meites, P. Zuman, CRC Press, Cleveland, 1976, Vol. I, II.
- [25] R. G. Wilkins, "*Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*", 2nd edn., VCH Publishers, New York, 1991, pp. 263, 264.

- [26] I. Loeff, A. Treinin, H. Linschitz, *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 2536.
- [27] I. H. Leaver, in *"Photochemistry of Dyed and Pigmented Materials"*, Eds. N. S. Allen and J. F. McKellar, Applied Science Publishers, Barking, Essex, England, 1980
- [28] B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *"Organic Luminescent Materials"*, VCH Publishers, New York, 1988.
- [29] I. Loeff, J. Rabani, A. Treinin, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8933.
- [30] B. E. Hulme, E. J. Land, G. O. Phillips, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1972, 68, 1992.
- [31] K. Nakamoto, *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, 3rd ed., Wiley-Interscience John Wiley & Sons, New York, NY, 1981.
- [32] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B* 1969, 25, 925.
- [33] R.O. Lezna, S. Juanto and J.H. Zagal, *Electroanal. Chem.* 389 (1995) 197.
- [34] R. Frank, G. Greiner and H. Rau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3481.
- [35] K. Nakamoto, *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, NY, 1986, p. 219.
- [36] B. Beden, C. Lamy and J-M. Léger in *"Modern Aspects of Electrochemistry"* (Edited by J.M. Bockris, B.E. Conway and R. White), Vol. 22, p. 97. Plenum Press, New York (1992).
R.O. Lezna, *An. Asoc. Quím. Argent.* 82(4), 293 (1994).
- [37] R.O. Lezna, K. Kunitatsu, T. Ohtsuka and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3090.

PARTE III

**SINTESIS, ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS
Y FOTOFÍSICOS DEL LIGANDO DPPZ
(*dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenacina*) Y DE UN
COMPLEJO DE Re^{I} DEL TIPO
 $[\text{fac}-(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipiridina})](\text{O}_3\text{SCF}_3)$**

Introducción

En los últimos años se han estudiado la fotoquímica y fotofísica de diferentes complejos de metales de transición que contenían ligandos basados en el dipirido[3,2-a:2'3'-c]fenacina (dppz), [1] habiéndose caracterizado los estados excitados que se generan luego de la absorción de luz. En particular, para complejos del tipo $(dppz)M(L)_2^{+n}$ donde $M = Cu^I, Ru^{II}, Os^{III}, Rh^{III}, Co^{III}$, etc; y $L = dppz, 1,10$ fenantrolina, 2,2'bipiridina; se ha establecido que el estado excitado de más baja energía es un estado de transferencia de carga del metal al ligando, $TCML_{M \rightarrow L}$. De manera similar, se han examinado las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de una amplia gama de complejos de metales de transición d^6 del tipo *fac*-(diimina) $Re^I(CO)_3(L)^+$ donde diimina se refiere a un ligando diimina bidentado como la 2,2'bipiridina y L un ligando monodentado como la piridina [2]. Esta familia de complejos presenta típicamente un estado excitado de más baja energía fuertemente luminiscente y de vida moderadamente larga que está basado en una transición del tipo $d\pi(Re) \rightarrow \pi^*$ (diimina) [3].

Además, con respecto a las propiedades del estado excitado de esta familia de complejos de Re^I , se encuentran grandes similitudes con el prototipo para estados excitados TCML, el $(2,2'bipi)_3Ru^{+2}$, con excepción de pequeñas diferencias en la energía y velocidad de decaimiento no radiativo del estado excitado [3d]. A pesar de las fuertes similitudes en estos sistemas, una importante diferencia para los complejos de Re^I es que contiene solamente un simple ligando diimina "cromofórico", es decir, no existe ambigüedad con respecto al ligando aceptor que está involucrado en la transición TCML [3d].

Sin embargo, para complejos de Re^I del tipo $(dppz)Re^I(CO)_3(L)$, donde L = ligando piridínico, la asignación ha sido ambigua. Pocos trabajos se encuentran en la bibliografía para este tipo de complejos y postulan no solo la presencia del estado de TCML, sino también, la

de un estado intraligante centrado en el dppz que sería el de menor energía [4-7]. Un estudio detallado sobre las propiedades fotoquímicas y fotofísicas del ligando tiene gran importancia para esclarecer esta asignación. Los trabajos encontrados en la bibliografía son muy pobres en este sentido y por ese motivo los estudios sobre tales propiedades del dppz tienen un lugar en este trabajo de tesis. Esos resultados serán comparados posteriormente con los obtenidos para un complejo de Re^I con dppz.

Estos complejos, además, han despertado singular interés, por poseer la característica de interactuar con moléculas de ácido desoxiribonucleico, ADN, y presentar lo que se ha denominado como el efecto “light-switch”. En efecto, esta característica de metalintercaladores con el ADN abre la posibilidad de desarrollar un nuevo campo de estudio con el objetivo de diseñar moléculas de complejos pequeñas que intercalen en secuencias específicas de ADN. Algunos ejemplos han generado gran expectativa en futuras aplicaciones como agentes quimioterapéuticos, como sondas selectivas para diferentes tipos de ADN y como agentes de diagnóstico altamente sensibles [8].

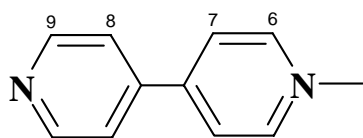
En los capítulos que siguen se describen la síntesis, caracterización y estudios fotofísicos y fotoquímicos del ligando dppz y de un complejo de Re^I de este tipo, el $[\text{fac}(\text{dppz})\text{Re}^I(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})](\text{O}_3\text{SCF}_3)^{1)}$. En un capítulo posterior se discuten los estados excitados involucrados y las propiedades redox de estos compuestos. Finalmente, estudios de “binding” con polinucleótidos sintéticos del tipo Poly[dAdT]₂ y Poly[dCdG]₂ intentan hacer

¹⁾ Abreviaturas usadas en esta parte del presente trabajo de tesis: dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenacina, dppz; 4,4'-bipiridina, 4,4'bipi; ión triflato, O_3SCF_3^- ; 1-10 fenantrolina 5,6 diona, fendiona; especie transitoria, transiente; Trietanolamina, TEOA; Trietilamina, TEA; diclorometano, DCM; acetonitrilo, ACN; éter etílico, Et_2O ; metanol, MeOH; 2-propanol, 2-PrOH; tetrahidrofurano, THF; estado excitado de transferencia de carga $\text{Re} \rightarrow \text{X}$, $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{X}}$; estado excitado intraligando, IL.

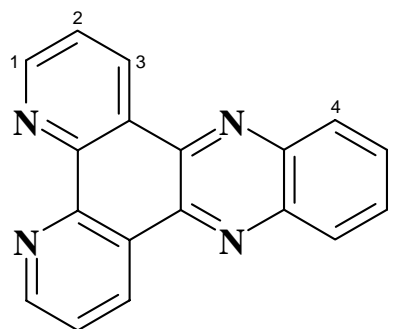
un aporte concreto en la búsqueda y aplicación de complejos de Re^I como sondas para el ADN dejando las puertas abiertas para futuras investigaciones en ese campo.

Los estructuras de los ligandos 4,4' biperidina y dppz son mostrados a continuación

4,4' biperidina



dppz



CAPITULO 5

PREPARACION Y CARACTERIZACION DEL LIGANDO DPPZ (*dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenacina*) Y DEL [*fac*-(dppz)Re^I(CO)₃(4,4'*bipiridina*)](O₃SCF₃)

Detalles Experimentales

Materiales

Todos los solventes utilizados fueron de calidad proanálisis. Los reactivos 1-10 fenantrolina, 1,2 fenilendiamina, 4,4'bipiridina y AgO_3SCF_3 , fueron adquiridos a Aldrich y se usaron sin posterior purificación. El precursor $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ fue comprado a Strem Chemicals. El gel de sílica era de Riedel-de Haën. El bromuro de sodio se obtuvo de Mallinckrodt, el hidróxido de sodio de Merck y el sulfato de sodio anhidro de BDH Chemicals Ltd.

Síntesis y caracterización de $[\text{fac}-(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})](\text{O}_3\text{SCF}_3)$

La obtención final del complejo de Re^{I} en estudio involucra una serie de pasos y etapas entre las cuales se encuentra la de la síntesis del ligando dppz. Para obtenerlo, debemos sintetizar previamente su precursor, la 1-10 fenantrolina 5,6 diona, ya que no se encuentra disponible comercialmente. Esta es una síntesis en la cual la purificación del compuesto es muy complicada y que ha sido ampliamente discutida en la bibliografía con el fin de obtener mejores rendimientos [9-11]. El procedimiento descrito en esos trabajos ha sido modificado por nosotros, convenientemente, con el fin de asegurarnos la mayor pureza y rendimiento en nuestras condiciones de trabajo. En definitiva, los compuestos orgánicos y complejos precursores obtenidos fueron los siguientes:

- i. *1-10 fenantrolina 5,6 diona*

La obtención de este ligando orgánico se realiza, básicamente, a través de una fuerte oxidación de la 1-10 fenantrolina. Para ello se disuelven 3 g de fenantrolina en 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, en caliente, agitando lentamente. Se agregan 1,5 g de bromuro de sodio e inmediatamente, 10 ml de ácido nítrico 70%. Se calienta a reflujo durante 40 min. Se deja enfriar y se vierte la mezcla sobre hielo, neutralizando con el agregado de hidróxido de sodio 10 M hasta alcanzar pH 7. Se deja decantar la solución durante 30 min. y se filtra. Luego, el precipitado se lava con agua hirviendo. Estas aguas de lavado se juntan con el filtrado y se procede a la extracción con diclorometano en ampolla de decantación. El extracto orgánico se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se evapora a presión reducida. El residuo cristalino amarillo-naranja de fendiona finalmente se recrystaliza desde tolueno o metanol. El punto de fusión y el espectro de absorción UV-visible de soluciones en DCM permitieron caracterizar el compuesto [9,10].

ii. *fac*-(1-10 fenantrolina 5,6 diona)Re^I(CO)₃Cl

Con la fendiona así obtenida se prepara una suspensión de 510 mg, 2,42 mmoles, en 20 ml de tolueno junto con 721 mg, 1,99 mmoles, de Re(CO)₅Cl. Se calienta a reflujo durante 4 hs, manteniendo la agitación y la atmósfera de N₂. Se enfría y el sólido resultante se colecta por filtración en vacío. El producto crudo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílica usando tetrahidrofurano como eluyente. El eluato se evapora a presión reducida, se redissuelve en diclorometano y se reprecipita por el agregado de isooctano obteniéndose cristales marrones de *fac*-(fendiona)Re^I(CO)₃Cl (Rto. ~ 70 %)

iii. *fac*-(dppz)Re^I(CO)₃Cl

Una solución en etanol absoluto de *fac*-(fendiona)Re^I(CO)₃Cl (400 mg en 20 ml de EtOH), se purgó con N₂ adicionando posteriormente fracciones de 1,2 fenilendiamina (103 mg en 5 ml de EtOH). En estas condiciones se produce la síntesis *in-situ* del dppz, es decir, se lo obtiene por una reacción de condensación con su precursor ya introducido en la esfera de coordinación del Re.

Esta solución se calienta a reflujo durante 1 h. Transcurrido ese tiempo se deja enfriar, se filtra y seca en vacío. Se obtienen cristales de color naranja de *fac*-(dppz)Re^I(CO)₃Cl. El producto se caracterizó por espectroscopía UV-visible determinando los coeficientes de extinción en diclorometano. Estos estuvieron en franca concordancia con los que se encuentran en la literatura [7] (Rto. ~ 80 %)

Los siguientes pasos de síntesis tienen como objetivo incorporar en la esfera de coordinación del Re^I a la 4,4'-bipiridina, por sustitución del cloruro, siguiendo una estrategia que se encuentra en la bibliografía [6,12], pero con pequeñas modificaciones que mejoran la eficiencia de la reacción.



Se disuelven cantidades equimolares del complejo *fac*-(dppz)Re^I(CO)₃Cl (330 mg, 6.10⁻⁴ moles) y de AgO₃SCF₃ (157 mg, 6.10⁻⁴ moles) en 200 ml de acetonitrilo y se calienta a reflujo y en atmósfera de N₂ durante ~ 16 hs. Se enfría, se deja reposar y se filtra el AgCl insoluble formado. A la solución concentrada de producto de síntesis, que queda como remanente retenida entre el sólido de AgCl, se la somete a una extracción por Soxhlet durante 2 días. El extracto se evapora a presión reducida y se recristaliza con DCM / isooctano obteniéndose cristales amarillos del complejo buscado. (Rto. > 90 %)



A una solución de $(dppz)Re^I(CO)_3(CH_3CN)](O_3SCF_3)$ (380 mg, 5.10^{-4} moles) en THF (200 ml) se le adiciona una cantidad 15 veces mayor en moles de 4,4'bipiridina (1,2 g, 8.10^{-3} moles) y se mantiene durante 4 hs en las mismas condiciones de reflujo anteriormente descritas. Se obtiene un precipitado amarillo-verde del complejo deseado agregando isooctano gota a gota. El sólido se recristalizó repetidas veces en DCM / isooctano hasta constancia de los coeficientes de extinción. Por cromatografía en capa delgada en gel de sílice, se verificó la eliminación gradual después de cada recristalización de la 4,4'bipiridina residual. Por último, se lava con Et_2O y se seca en vacío (Rto. > 70 %)

Análisis elemental. Calculado para $C_{32}H_{18}N_6O_6ReF_3S$, M = 857,8 g/mol: C 44,80 %, H 2,11 %, N 9,80 %, S 3,74 %. Encontrado: C 44,78 %, H 2,11 %, N 9.13 %, S 3,78 %

La síntesis del *dppz* se puede realizar también en forma separada por un procedimiento similar al descrito en el ítem *iii.*, condensando la 1,2 fenilendiamina (20 % en exceso) con la fendiona en etanol a reflujo y en atmósfera de N_2 . El procedimiento es rápido, sencillo y de buen rendimiento (≈ 50 %). El sólido amarillo-anaranjado se recristaliza desde metanol [10]. Mejores rendimientos se obtuvieron calentando la mezcla en tolueno durante 2 horas y recristalizando desde EtOH. Luego, el complejo precursor de $Re^I fac-(dppz)Re^I(CO)_3Cl$ puede obtenerse por combinación directa entre el *dppz* y el $Re(CO)_5Cl$, como se ha descrito para la obtención de complejos similares [4,7]. Este complejo precursor se ha obtenido también por esta vía, en el presente trabajo de tesis, con resultados positivos.

Técnicas y equipamiento utilizados

Las especificaciones de los equipos utilizados para la obtención de los espectros UV-visible y voltametría cíclica, ya fueron descriptos anteriormente (ver Parte I, capítulo 1 y Parte II, capítulo 2). En el caso en que las condiciones difieran, se aclarará convenientemente para cada caso en particular.

Los espectros IR con transformada de Fourier (FTIR) fueron tomados entre 550 y 4000 cm^{-1} usando soluciones concentradas del complejo de Re^{I} en estudio en ACN para observar bien, fundamentalmente, las bandas de absorción de los carbonilos. El equipo utilizado fue un Bruker IFS 113v.

La resonancia magnética nuclear de hidrógeno, ^1H -RMN, se llevó a cabo en un equipo Bruker, AC 250, que corresponde a una frecuencia de 250 MHz, a 296 K. Para preparar las soluciones se utilizó ACN deuterado, CD_3CN .

El análisis fotofísico detallado de los espectros de absorción UV-visible será realizado en el capítulo 6 y 7. El objetivo, en este capítulo, es el de identificar las transiciones observadas en las bandas de absorción y utilizar las asignaciones correspondientes de manera similar a lo descrito en el capítulo 2. Aquí, simplemente, intentamos, entonces, encontrar en el espectro de absorción del complejo de Re^{I} en estudio, transiciones previamente observadas en los espectros correspondientes a los ligandos libres, con el fin de caracterizar al complejo, interpretando que la presencia de esas bandas de absorción sugerirían que los ligandos estarían coordinados, formando parte integrante del complejo.

Las consideraciones tenidas en cuenta para el análisis del espectro IR también fueron establecidas en el capítulo 2 y, por lo tanto, los detalles de la interpretación se omitirán en este capítulo.

Resultados

Síntesis

La ruta de síntesis utilizada para la obtención del complejo de Re^{I} se ilustra en el esquema I.

El primer paso consiste en la oxidación de la fenantrolina para dar fendiona. La reacción en sí es muy sencilla pero la formación de compuestos intermedios nitrados en las posiciones 5 y 6 de la fenantrolina complican la purificación posterior. Esta es la principal causa del bajo rendimiento de esta reacción. Los primeros trabajos sobre la síntesis de este compuesto obtenían sólo un 15 % de rendimiento [10]. Posteriormente, el agregado de BrNa , mejoró las condiciones de oxidación, aunque los rendimientos finales seguían siendo bajos [9,13,14]. Trabajos posteriores exploraron nuevas vías de síntesis logrando mejorar notablemente los rendimientos llevándolos a valores del orden del 80 % [11,15]. El procedimiento utilizado para la síntesis de la fendiona estuvo condicionado a los materiales y equipos disponibles en nuestro laboratorio y, aunque el procedimiento seguido involucraba rendimientos bajos, ajustando algunos detalles experimentales, se consiguió mejorar el rendimiento y, además, se obtuvo el producto con alto grado de pureza.

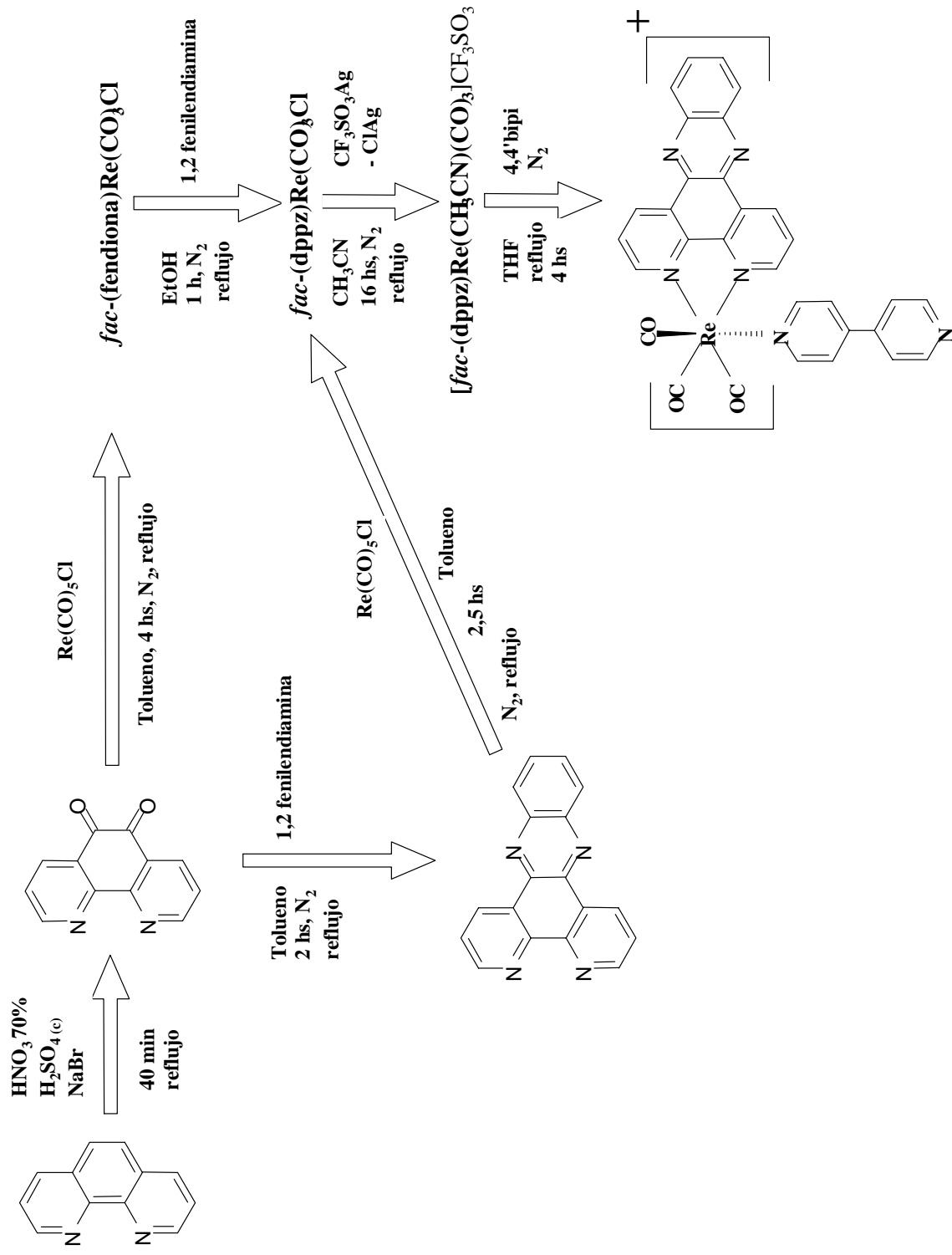
Una vez obtenido este precursor orgánico, la síntesis del dppz no presentaba mayores complicaciones [10,15]. Este pudo sintetizarse por condensación de la base de Schiff con el compuesto diamino apropiado, es decir la 1,2 fenilendiamina (de esta forma se obtienen también los diferentes dppz sustituidos utilizando la correspondiente diamina). Sucesivas recristalizaciones hasta constancia de los ϵ , permitieron comprobar por comparación con lo encontrado en la bibliografía, que el compuesto había sido obtenido libre de impurezas. La caracterización del ligando libre, se complementó con la obtención de los potenciales redox,

espectroscopía IR y ^1H -RMN (ver más adelante). El ligando así obtenido fue utilizado para las medidas fotoquímicas y fotofísicas presentadas en el capítulo 6.

A partir de aquí podíamos introducir el dppz en la esfera de coordinación del Re siguiendo el procedimiento clásico, ampliamente utilizado para obtención de complejos de Re^{I} diiminos relacionados [12]. Con este procedimiento tuvimos resultados positivos, no obstante, decidimos intentarlo coordinando la fendiona primero, para producir el complejo de Re^{I} correspondiente, y generar, en un paso posterior, el dppz *in-situ*. Ambas alternativas mostraron ser efectivas para la generación del precursor buscado [5].

La coordinación de una piridina sustituida en complejos de Re^{I} con ligandos bidentados requiere la eliminación del ión Cl^- . Para ello, generalmente, se hace precipitar el Cl^- con una sal de Ag^+ , como el AgO_3SCF_3 , y en el mismo balón se adiciona solución de la piridina a introducir con un exceso mayor al 20 % en moles para asegurar la sustitución. Así se ha hecho para complejos relacionados en donde la piridina a incluir fue piridina [4], 4 metilpiridina [5] ó 4 etilpiridina [15]. En otros trabajos se producía la precipitación del AgCl sustituyendo al Cl^- por el ión lábil O_3SCF_3^- y en una etapa posterior se introducía la piridina elegida [6,15]. Si la eliminación del Cl^- , siguiendo esa estrategia, se realiza en acetonitrilo, se obtiene un complejo que tiene en su esfera de coordinación, una molécula de CH_3CN . Este ligando es fácilmente reemplazado por piridinas en soluciones de solvente adecuado. Este último procedimiento permitió la inclusión de la 4,4' bipiridina en un tiempo de síntesis más corto, y el uso de menor cantidad de ligando en exceso. Adicionalmente, se obtuvo un alto rendimiento.

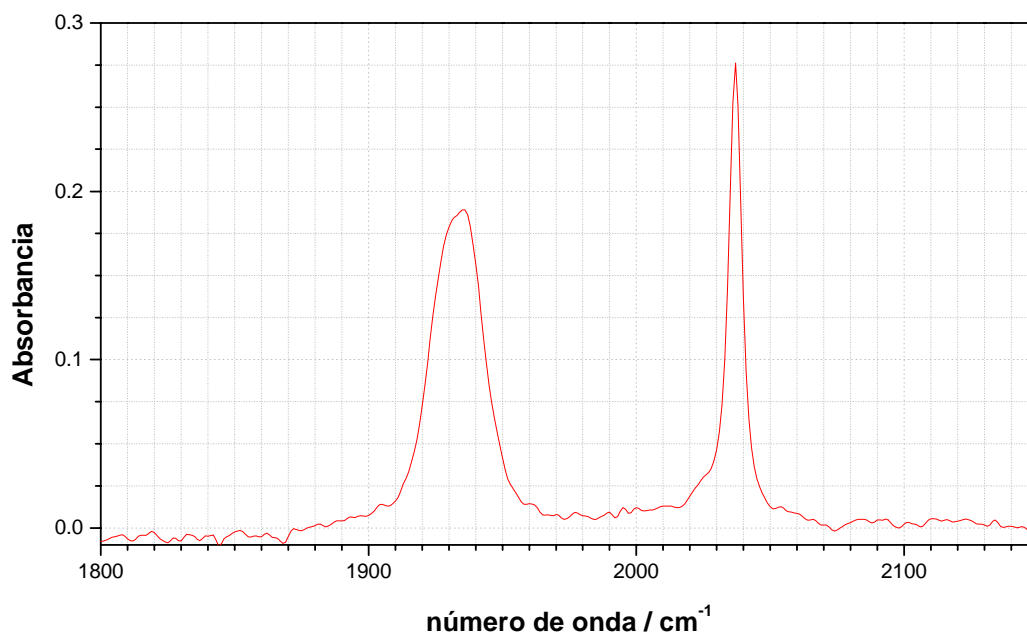
Esquema I: Etapas involucradas en la síntesis del ligando dppz y del complejo de Re^I en estudio



Espectros de absorción infraroja

En forma similar a lo descrito en el capítulo 2, existen varios ejemplos en la literatura de complejos parientes del complejo de Re^{I} en estudio a los cuales se les ha podido determinar su estructura cristalina. En particular, para el $(\text{L})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{py})^+$ donde $\text{L} = \text{dppz}$; $\text{dppn} =$ benzodipiridofenacina y $\text{py} =$ piridina [4], se ha determinado que el Re^{I} está en el centro de una estructura octahédrica distorsionada con los grupos carbonilos coordinados en una disposición facial. Del análisis del espectro de absorción IR, figura 1, y ^1H -RMN (ver más adelante), para el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$, la interpretación de los mismos indicarían que se adopta una conformación similar. El patrón de bandas observado en la zona de absorción IR de los carbonilos es típica de complejos de Re^{I} similares con los 3 $\text{C}\equiv\text{O}$ ubicados en la esfera de coordinación de manera facial. La presencia de solo 2 bandas, a 2037 y 1934 cm^{-1} , producto del estiramiento del enlace CO, revelan la mayor simetría observada en este complejo debido a que presenta 3 $\text{C}\equiv\text{O}$ y 3 N piridínicos equivalentes coordinados, siendo, de esta manera menor la distorsión del octaedro para este complejo, que para el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}$. En éste, se observaron 3 bandas características a 2025, 1924 y 1901 cm^{-1} [15] certificando la menor simetría debido a la coordinación del Cl.

El espectro IR obtenido para el ligando dppz coincide con el publicado por otros autores [15].

Figura 1: Espectro IR de una solución en ACN del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ 

Espectros ^1H -RMN

Los espectros ^1H -RMN del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ y del dppz , se obtuvieron disolviendo la muestra (~ 20 mg) en 0,7 ml de ACN deuterado, aunque solo parte se logró disolver teniendo que filtrar antes de la medición, figuras 2 y 3. Se obtuvo un buen barrido utilizando un total de aproximadamente 150 pulsos. El registro de los espectros está realizado en valores de desplazamiento (δ) en ppm, referido a la señal del solvente.

El espectro del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ muestra un grupo de 8 señales intensas con razones de integración de los picos de (1:1:1:2:1:1:1:1), lo que se corresponde con lo esperado para los 18 protones de ambos ligandos en el complejo. Otras señales de menor intensidad podrían corresponder a pequeñas impurezas de mayor solubilidad que el complejo en el solvente utilizado y que se acentúan en nuestras condiciones de trabajo, aunque no se descarta que

provengan del mismo solvente. Aún así, el espectro refleja un grado de pureza aceptable para este tipo de compuestos.

En la molécula del complejo se encuentran 2 grupos de protones, compuesto por los que corresponden a cada uno de los ligandos que la conforman. A su vez, se generan una serie de subsistemas en relación con las interacciones mutuas que experimentan. Para el ligando dppz existen 2 grupos de protones aislados entre sí formados por (H1, H2, H3) y (H4, H5)²⁾. Para la 4,4'bipi, también se encuentran 2 grupos que están formados por (H6, H7) y (H8, H9). En la tabla I se muestra los desplazamientos asignados para cada protón.

Tabla I: Asignación de los desplazamientos protónicos del ligando dppz y del (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)⁺

	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
dppz	9,203	7,867	9,597	8,366	8,004				
	dd	dd	dd	dd	dd				
complejo	9,702	8,286	9,886	8,432	8,118	8,592	7,449	7,526	8,442
	dd	dd	dd	superp. con H9	dd	dd	dd	dd	dd

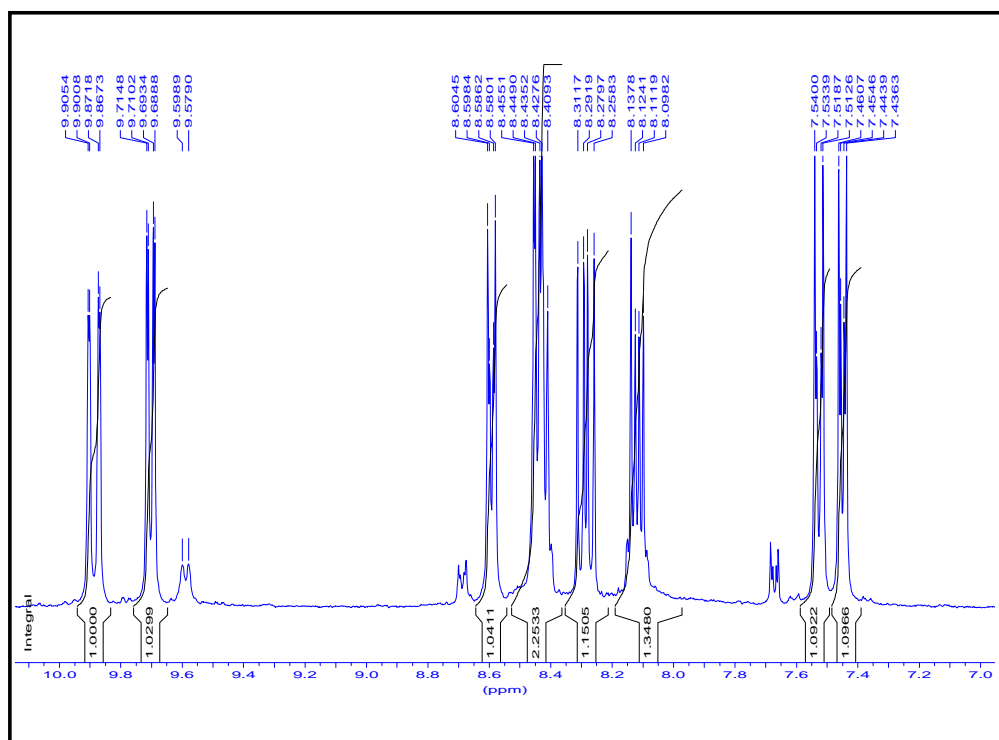
Los subsistemas de la 4,4'bipi presentan señales con las características esperadas para este sistema. Se ven claramente tres señales en el espectro que son doblete doblete (cuatro picos) y una cuarta señal que está superpuesta con la correspondiente a H₄. La señal a más bajo campo de estas cuatro, corresponde al protón H₆, ya que por estar cerca del centro metálico, queda expuesto a efectos electrónicos y estéricos desprotectores del resto del complejo. La señal acoplada con ésta es aquella que posee el mismo valor de la constante de acoplamiento, J,

²⁾ Los protones del dppz fueron numerados desde H1 hasta H6 solo una vez ya que por simetría de la molécula son equivalentes con los que no aparecen numerados. En el caso de la 4,4'bipi, los protones se mencionan desde H6 hasta H9 por consideraciones similares (ver estructura de los ligandos, Introducción Parte III)

correspondiendo al protón H7. Las dos señales restantes corresponden entonces al subsistema (H8, H9) y de ambos protones, se presume que la señal para H9 está menos protegida por la cercanía con el nitrógeno no coordinado.

El sistema de los protones del ligando dppz en el complejo presenta interacciones similares a las mostradas cuando está libre y su asignación se basa en lo explicado a continuación.

Figura 2: Espectro ^1H -RMN del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en CD_3CN

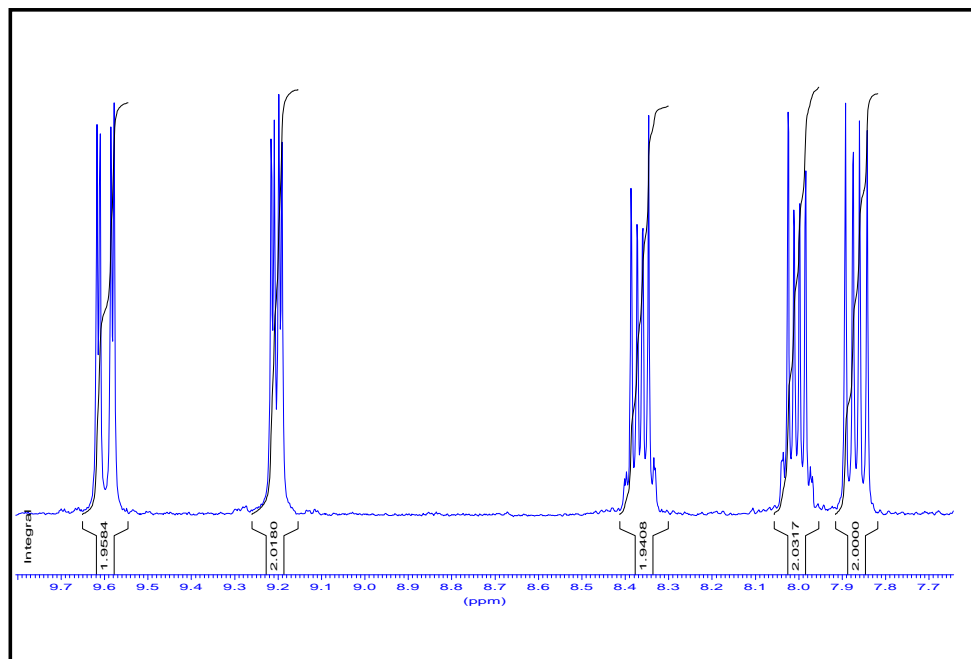


El espectro ^1H -RMN del dppz presenta 5 grupos de señales y las razones de integración (1:1:1:1:1) se corresponde con los 10 protones de la molécula [15].

En el subsistema (H4, H5), la señal desplazada a más bajos campos, fue asignada al protón H4 ya que se encuentra más desprotegido al estar más cerca del nitrógeno (interacción con el par de electrones) y de las corrientes paramagnéticas del resto de los anillos aromáticos.

El protón H2 del subsistema (H1, H2, H3), fue asignado considerando que solo se acopla a tres enlaces con los protones H1 y H3 y por lo tanto los correspondientes valores de J deben ser grandes. Por el contrario, el acoplamiento a cuatro enlaces entre H1 y H3 debe ser más débil. La señal a más bajo campo fue asignada al protón H3 haciendo consideraciones similares a las planteadas para H4.

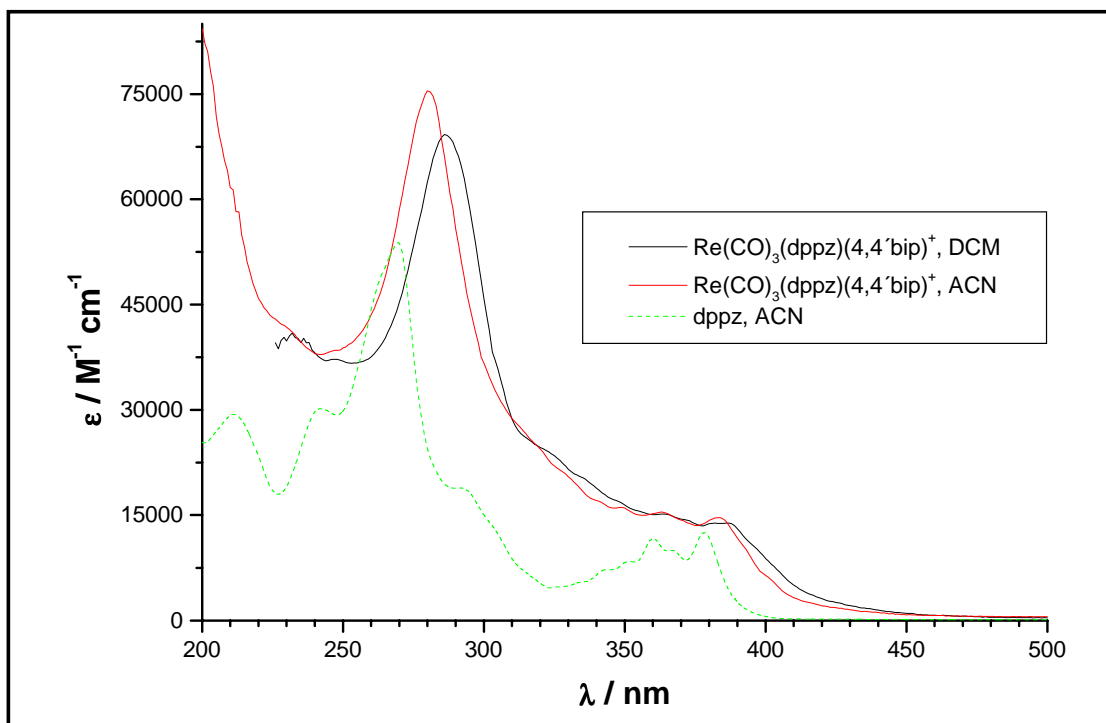
Figura 3: Espectro ^1H -RMN del ligando dppz en CD_3CN



Espectros de absorción UV-visible

En la figura 4 se observan los espectros de absorción UV-visible del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en ACN y DCM junto con el espectro del ligando dppz en ACN. En el complejo, pueden verse los rasgos de absorciones compatibles con la de los ligandos que contiene. La banda de menor energía, $\lambda_{\text{máx}} \approx 400$ nm y que se extiende hasta los 500 nm, correspondería a una transferencia de carga $d\pi(\text{Re}^{\text{I}}) \rightarrow \pi^*(\text{dppz})$. Esta transición es típica de complejos de Re^{I} con ligandos bidentados polipiridínicos [12] y no se encuentra en el ligando solo. En la zona hacia energías mayores, λ comprendida entre 350 y 400 nm, esta banda se encuentra solapada con los componentes vibrónicos típicos de las transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando dppz. La zona del máximo de absorción, $\lambda \approx 280$ nm, está dominada por este tipo de transiciones las cuales comienzan a solapar, con transiciones IL de la 4,4'bipi, a energías mayores, λ entre 200 y 250 nm [16].

Figura 4: Espectros de absorción UV-visible del complejo y del ligando dppz



En los capítulos posteriores se analizarán con mayor detalle las transiciones involucradas.

En la tabla II se resumen las bandas de absorción del complejo y del ligando.

Tabla II: Bandas de absorción presentes en el complejo de Re^{I} y en el ligando dppz

Compuesto	λ^{a} / nm; ϵ / $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación
(dppz)Re^{I}(CO)$_3$(4,4'bipi)$^+$	≈ 240 , 38800	$\pi \rightarrow \pi^*$
	281, 75267	
	349, 16085	
	363, 15440	
	370, 14294	
	383, 14655	
	≈ 400 , 6419	$d\pi \rightarrow \pi^*$
	$\approx 238^{\text{b}}$, 39607	$\pi \rightarrow \pi^*$
	286, 69213	
	348, 16921	
	364, 15155	
	373, 14193	
	387, 13890	
	≈ 404 , 7288	$d\pi \rightarrow \pi^*$
	dppz	211, 29430
242, 30187		
270, 53904		
293, 18813		
343, 7230		
351, 8423		
360, 11767		
367, 10004		
379, 12472		

a. Todos los valores corresponden a espectros a temperatura ambiente en acetonitrilo.

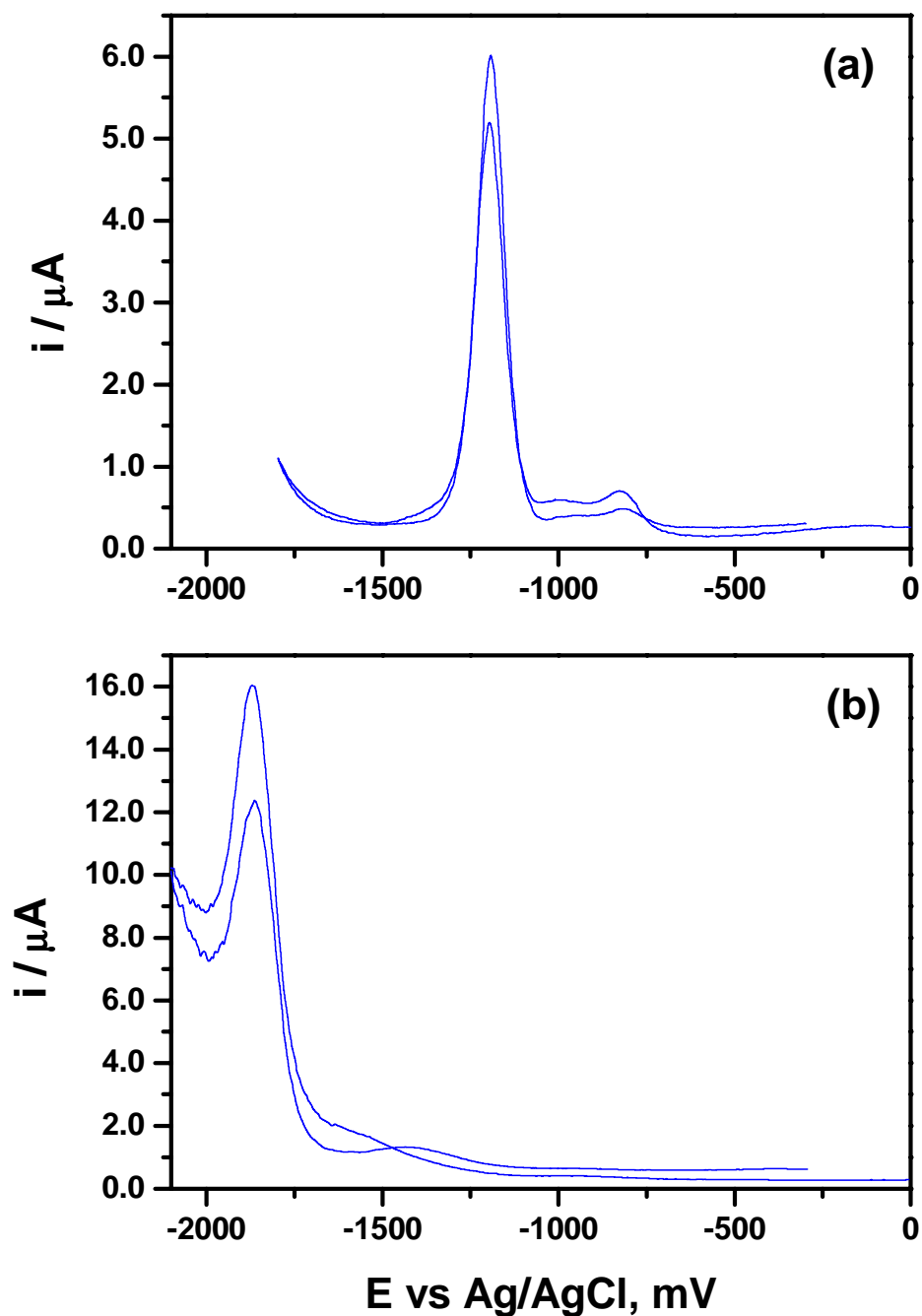
b. En diclorometano

Medidas electroquímicas

Los potenciales electroquímicos de reducción del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ y de los ligandos fueron determinados por voltametría cíclica de alterna. En la figura 5 se muestra el barrido catódico correspondiente a los ligando libres, dppz y 4,4' bipiridina. Para una solución $3,3 \cdot 10^{-4}$ M del ligando dppz, el primer pico de reducción corresponde a un proceso reversible con un E_p de -1193 mV medido contra el electrodo de referencia $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, figura 5a. El barrido anódico no mostró ningún proceso detectable en el intervalo de potencial entre 0 y 1,5 V. El sistema electroquímico de trabajo estuvo compuesto, además, por un electrodo indicador y un contraelectrodo de Pt. Todas las soluciones utilizadas fueron en ACN y medidas con una solución 0,1 M de NBu_4PF_6 como electrolito soporte, a 3 mV/s y con una frecuencia de 6 Hz. En estas condiciones de trabajo, el voltamperograma de una solución $1,4 \cdot 10^{-4}$ M de 4,4' bipiridina presenta una onda de reducción reversible e intensa con un E_p de -1862 mV, figura 5b.

En condiciones similares a las descritas anteriormente, se obtuvo el voltamperograma correspondiente a una solución $1,8 \cdot 10^{-4}$ M del complejo de Re^{I} en estudio cuyos valores de potenciales de media onda permitieron su caracterización desde el punto de vista electroquímico, figura 6. La comparación directa con los potenciales obtenidos para los ligandos por separado, permite observar claramente la excelente concordancia entre el pico de reducción a valores muy negativos de potencial, $E_p = -1873$ mV vs Ag/AgCl , y el obtenido para la 4,4' bipiridina sola. Por lo tanto, asignamos este pico de reducción a la cupla $4,4'\text{bipi} / 4,4'\text{bipi}^{\bullet-}$.

Figura 5: Voltametría cíclica ac de los ligandos a) dppz y b) 4,4'bipi en ACN

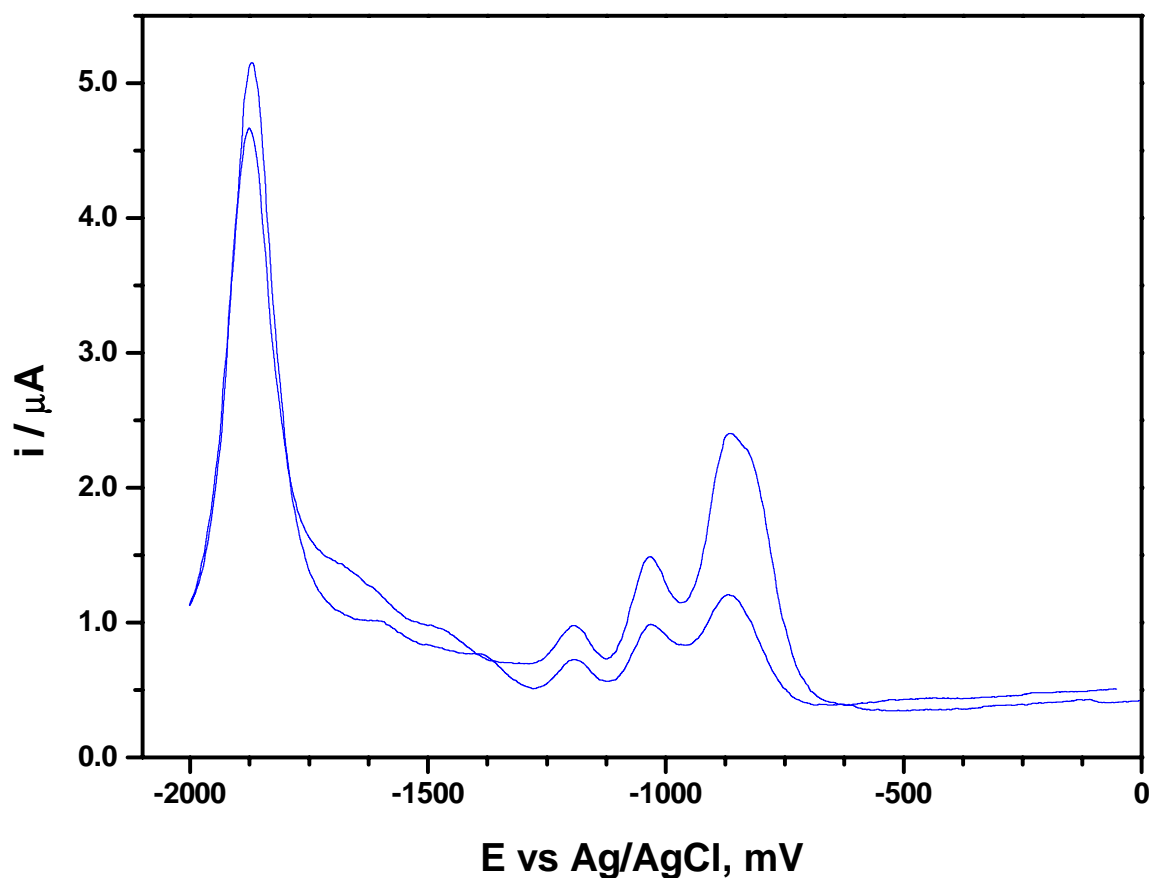


La onda de reducción observada a -860 mV en el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$, se encuentra a potenciales significativamente más altos (menos negativos) comparados con el potencial de

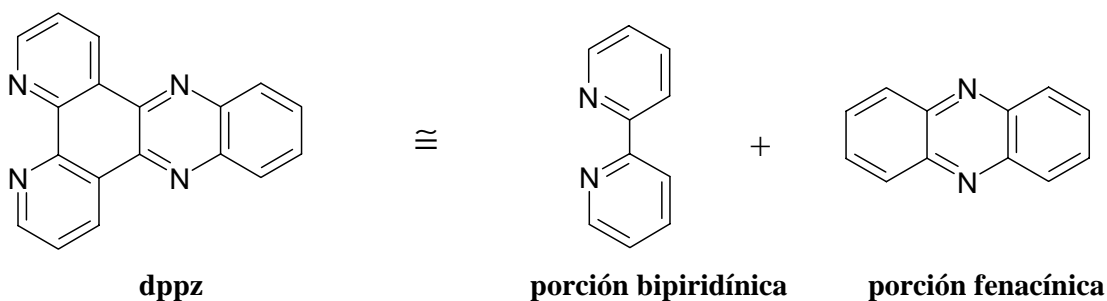
reducción que se observa en el dppz solo. Es decir, el complejo es más fácil de reducir que el ligando libre.

Por otra parte, en el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}$ el potencial de reducción se encuentra a $-1,01$ V vs SCE y esta mayor facilidad de reducción es similar a lo observado para complejos con diferentes derivados del dppz [7,15]. Por lo tanto, estamos en condiciones de asegurar que el proceso de reducción a $-0,86$ V está ocurriendo sobre el ligando dppz coordinado. Que los valores de potencial sean menos negativos en los complejos, se debe a que la situación en que se encuentra el ligando cuando está coordinado, permite reacomodar carga con mayor facilidad, por compartir con los orbitales del metal la redistribución electrónica global.

Figura 6: Voltametría cíclica del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en ACN



En realidad en la reducción del dppz coordinado se observan tres ondas correspondientes a las distintas posibles ubicaciones del electrón en los diferentes sectores de la estructura molecular del dppz. Muchos trabajos, que se encuentran en la bibliografía, muestran complejos con dppz que presentan este desdoblamiento de la onda de reducción [17-19]. Por otro lado, cálculos teóricos han mostrado que el valor $E_{1/2} = -860$ mV corresponde a la reducción del dppz cuando el electrón se encuentra alojado en un orbital molecular antiligante de más baja energía, ($b_1(phz)$), ubicado sobre la porción fenacínica del mismo y que sería el responsable de la mayor facilidad para la reducción observada cuando el ligando se encuentra coordinado [18]. Estos estudios teóricos determinaron también que otros orbitales moleculares de baja energía localizados sobre la porción bipyridínica de la molécula del dppz coordinado, ($b_1(\psi)$ y $a_2(\chi)$), pueden, además, alojar otro electrón en procesos de reducción posteriores; fenómeno que aparentemente, no ocurre en la molécula aislada. Las porciones fenacínica y bipyridínica del dppz se refieren al siguiente desdoblamiento imaginario de la molécula del ligando:



En un barrido anódico de potencial en el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$, el pico observado a +1,45 V con respecto al $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ fue asignado a la cupla $\text{Re}^{\text{II}} / \text{Re}^{\text{I}}$.

Los resultados de las medidas electroquímicas se muestran en la tabla III

Tabla III: Potenciales electroquímicos de los ligandos y del complejo de Re^I

	^a E _{1/2} / V vs Ag/ClAg				
	+ 4e	+3e	+ 2e	+ 1e	- 1e
4,4'bipi				- 1,86	
(dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)⁺	- 1,87	- 1,19	- 1,03	- 0,86	+ 1,45 ^b irr.
dppz				- 1,19	

a. Medidos a temperatura ambiente en CH₃CN y 0,1 M de Bu₄NPF₆

b. Medido utilizando C vítreo como electrodo de trabajo

Conclusiones

El conjunto de los resultados mostrados en la caracterización del (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)⁺ y del ligando dppz nos revela que el complejo fue obtenido con éxito y con un alto grado de pureza. La conformación de tipo *facial* para los 3 C≡O presentes en la esfera de coordinación del Re y la presencia del resto de los ligandos se pudo deducir del análisis de los datos de espectroscopía IR, RMN y UV-visible.

Evidencia adicional de la presencia de los ligandos en el complejo de Re^I obtenido lo aportan los picos de reducción obtenidos por técnicas electroquímicas.

Con el fin de facilitar la interpretación de los resultados que se presentarán en los próximos 2 capítulos, se describen la fotofísica y fotoquímica del ligando dppz y del complejo de Re^I en estudio, separadamente. La comparación de ambos resultados será utilizada facilitando la identificación de los estados excitados involucrados en el complejo.

CAPITULO 6

ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS Y FOTOFÍSICOS REALIZADOS SOBRE EL LIGANDO DPPZ

Resultados experimentales y Discusión

Materiales

El ligando dppz fue obtenido como se describe en el capítulo 5 y todos los solventes utilizados fueron de calidad pro-análisis. Las aminas alifáticas trietanolamina y trietilamina fueron compradas a Aldrich y se usaron sin posterior purificación. El $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ fue comprado a Malinckrodt.

Equipos y métodos

La luminiscencia del ligando dppz en estado estacionario fue obtenida de manera similar a las descritas en los capítulos 1 y 3 al igual que la determinación de los rendimientos cuánticos de emisión, experimentos de láser flash fotólisis, espectroelectroquímica, etc.

Otros detalles se mencionarán convenientemente en cada caso.

Espectros de absorción y de emisión UV-visible

Los espectros de absorción UV-visible obtenidos en solventes de diferente polaridad y a temperatura ambiente, se muestran en la figura 1. El espectro consiste en un conjunto de ~13 bandas mostrando la estructura vibrónica característica en el rango de λ s comprendido entre 340 y 380 nm. La primer banda en ACN se encuentra aproximadamente a 26385 cm^{-1} (379 nm) y concuerda bastante bien con el espectro de absorción descrito recientemente para un compuesto relacionado, el dipirido[3,4-b:2'3'-c]fenazina (**I**), y cuya banda fue asignada al estado excitado singlete de menor energía $^1(\pi, \pi^*)$ [20].

Trabajando con soluciones concentradas, es posible observar otra banda, de más baja energía, que se extiende hacia $\lambda > 400$ nm con un coeficiente de extinción de $650 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 430 nm (23256 cm^{-1}), insertado de la figura 1. Esta banda a baja energía y con un valor de ϵ pequeño, puede ser inmediatamente atribuida a una transición $S_0 \rightarrow {}^1(n,\pi^*)$ [21].

El valor calculado para la energía del estado $S_1(n,\pi^*)$ para el compuesto relacionado, **I**, fue de 21284 cm^{-1} . Sin embargo, el valor observado para este compuesto fue de 22800 cm^{-1} que compara muy bien con el correspondiente al del ligando dppz.

Las absorciones restantes han sido asignadas, fundamentalmente, a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$

Los espectros de emisión obtenidos muestran fuerte dependencia con la λ_{exc} y con el solvente, a temperatura ambiente, figura 2. En acetonitrilo y metanol los cambios son menores que en diclorometano donde el máximo de emisión se corre ~ 120 nm hacia energías menores cuando variamos la longitud de onda de excitación en forma gradual desde 350 a 420 nm. También se verifican cambios con la polaridad del solvente. Sin embargo, para todos los solventes estudiados, se observa el efecto de la longitud de onda de excitación. Es decir, la desaparición de la banda a $\lambda \approx 430$ nm y el crecimiento de una nueva a $\lambda \approx 520$ nm, cuando aumenta λ_{exc} . En diclorometano, esta banda de emisión levemente estructurada, aparece centrada en 550 nm. Por otro lado, espectros de emisión tomados a 77 K, en mezclas EtOH/MeOH 4:1 (v/v), no mostraron modificaciones importantes. El comportamiento observado al variar el solvente y la longitud de onda de irradiación sugiere fuertemente la presencia de dos emisiones.

Figura 1 : Espectros de absorción UV-visible del ligando dppz en distintos solventes a temperatura ambiente.

Insertado: banda de menor energía en ACN

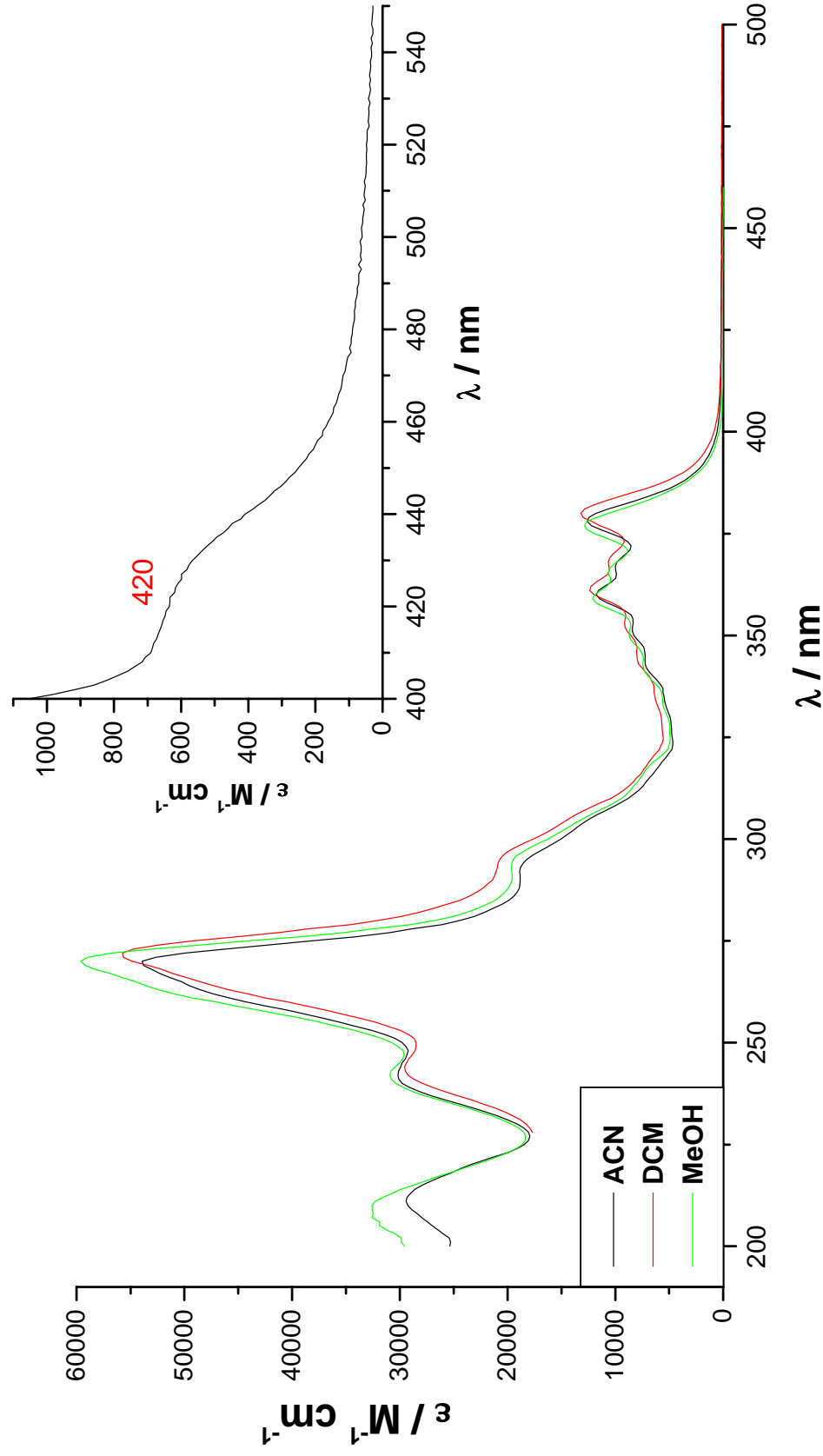
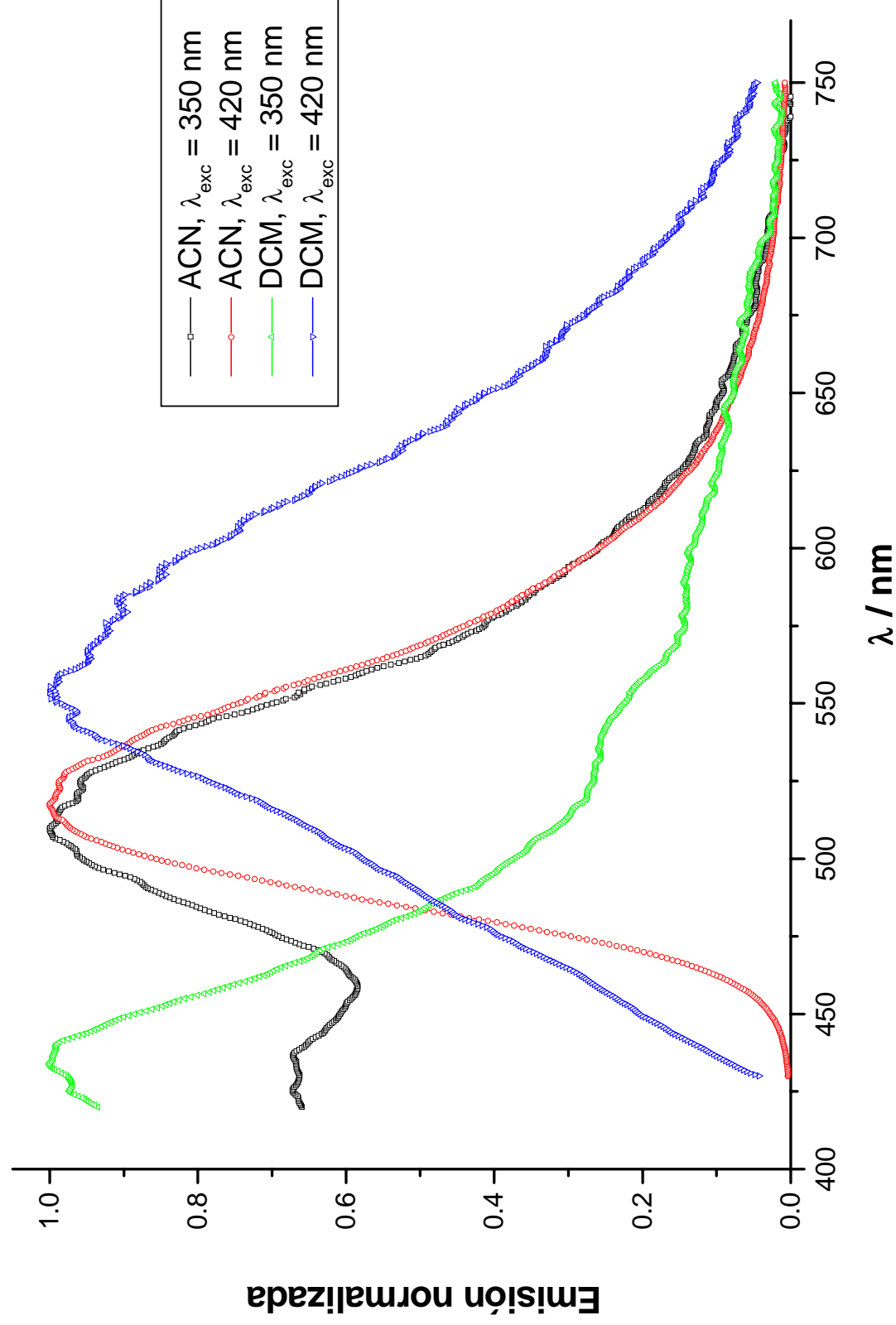


Figura 2: Espectros de emisión corregidos del ligando dppz. Dependencia con el solvente y λ_{exc} .



Por otro lado, en la figura 3 se muestra el espectro de excitación, corregido por absorción, del ligando dppz donde puede observarse que la banda activa corresponde a la transición de energía más baja $S_0 \rightarrow {}^1(n,\pi^*)$. Sin embargo, también se observa otra banda más débil a energías más altas, probablemente correspondiente al estado excitado ${}^1(\pi,\pi^*)$. Estos datos indican que la emisión proviene principalmente del estado excitado ${}^1(n,\pi^*)$ y los rendimientos cuánticos de emisión mostrados en la tabla I son consistentes con esta observación.

Figura 3: Espectros de excitación del ligando dppz en DCM.

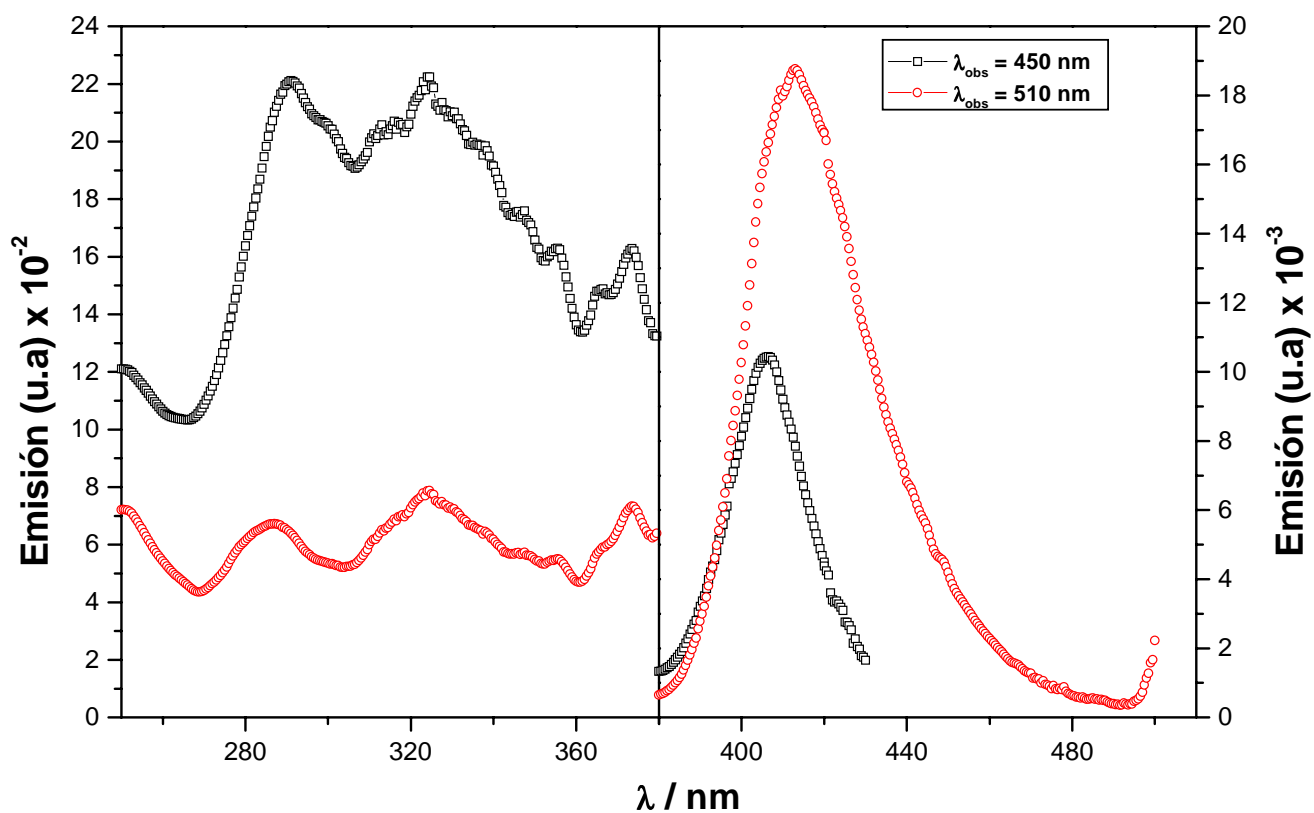


Tabla I: Rendimientos cuánticos de emisión del ligando dppz

Solvente	ϕ^{350}	ϕ^{400}
CH ₂ Cl ₂	$2,5 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-3}$
CH ₃ OH	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-2}$
CH ₃ CN	$2,3 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-2}$

En experimentos de fluorescencia flash llevadas a cabo en un equipo PTI ($\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$) en ausencia de oxígeno, los tiempos de vida de la emisión, en todos los solventes usados, fueron menores a 15 ns lo que está de acuerdo con la presunción de que la emisión observada, dada su corta vida, pueda atribuirse a la fluorescencia originada en la desactivación de un estado $^1(n,\pi^*)$ y/o $^1(\pi,\pi^*)$.

Sin embargo, dado que no se observó modificación en los τ al acidificar con CH₃SO₃H y tampoco se observan diferencias excitando $\lambda = 420 \text{ nm}$ (usando el PTI como excitación de una solución metanólica del colorante estilbeno que emite, a su vez, a 420 nm), no fue posible poner en evidencia, con estos experimentos resueltos en el tiempo, la participación del estado $^1(n,\pi^*)$.

Experimentos de láser flash fotólisis

En las figuras siguientes se muestran los espectros de absorción de las especies transitorias, en solventes de distinta polaridad, generadas con un láser de excímero (XeF) de 351 nm. La concentración de las soluciones fue, en la mayoría de los casos, de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y todos los espectros fueron tomados en ausencia de oxígeno.

En CH_3CN , figura 4a, se observan absorciones entre 375 nm y 720 nm. Se distinguen claramente tres máximos de absorción a 390, 460 y 550 nm, que decaen en el rango de los microsegundos. La especie transitoria, monitoreada por absorción, desaparece a través de un proceso bi-exponencial ($\tau_1 = 2,1 \mu\text{s}$; $\tau_2 = 10,1 \mu\text{s}$) observándose una absorción residual (dentro del rango de observación del equipo utilizado) cuyo espectro presenta un máximo a 390 nm.

Experimentos similares llevados a cabo con una solución $2,3 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 , mostraron espectros de absorción de la especie transitoria similares a los obtenidos en ACN aunque los decaimientos fueron más lentos ($\tau_1 = 2,7 \mu\text{s}$; $\tau_2 = 14,6 \mu\text{s}$, respectivamente) y el máximo del producto residual estaba en 400 nm, figura 4b.

No se observan especies transitorias de vida corta del orden de las que se observan para la emisión. Cuando se fotolizaron soluciones $8,5 \cdot 10^{-5}$ M del ligando dppz que contenían $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $5,3 \cdot 10^{-2}$ M en ACN, el espectro de absorción de la especie transitoria producido tenía rasgos similares a los observados en ausencia de Zn^{+2} , con bandas a 390, 460 y 560 nm, figura 5. Sin embargo, es bien notable que la banda de absorción centrada en 390 nm ha sufrido una disminución apreciable con respecto a la banda en 460 nm. En efecto, mientras que en ACN puro la relación $\text{Abs}(460 \text{ nm}) / \text{Abs}(390 \text{ nm}) = 0,7$, en presencia de Zn^{+2} la relación se hace igual a 1,5 debido al decrecimiento de la banda en 390 nm.

Se observa que el decaimiento de la especie transitoria es, también, de tipo bi-exponencial cuando los tiempos de vida se calcularon usando los decaimientos de las trazas correspondientes a λ entre 380 y 430 nm ($\tau_1 = 2,7 \mu\text{s}$; $\tau_2 = 13,3 \pm 5,2 \mu\text{s}$). Sin embargo, para $\lambda \geq 430$ nm, el decaimiento fue mono-exponencial con $\tau = 3,8 \mu\text{s}$.

Figura 4: Espectros de absorción de la especie transitoria obtenida irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones deaeradas del ligando dppz:

a) $1,2 \cdot 10^{-4}$ M en ACN y b) $2,3 \cdot 10^{-5}$ M en DCM.

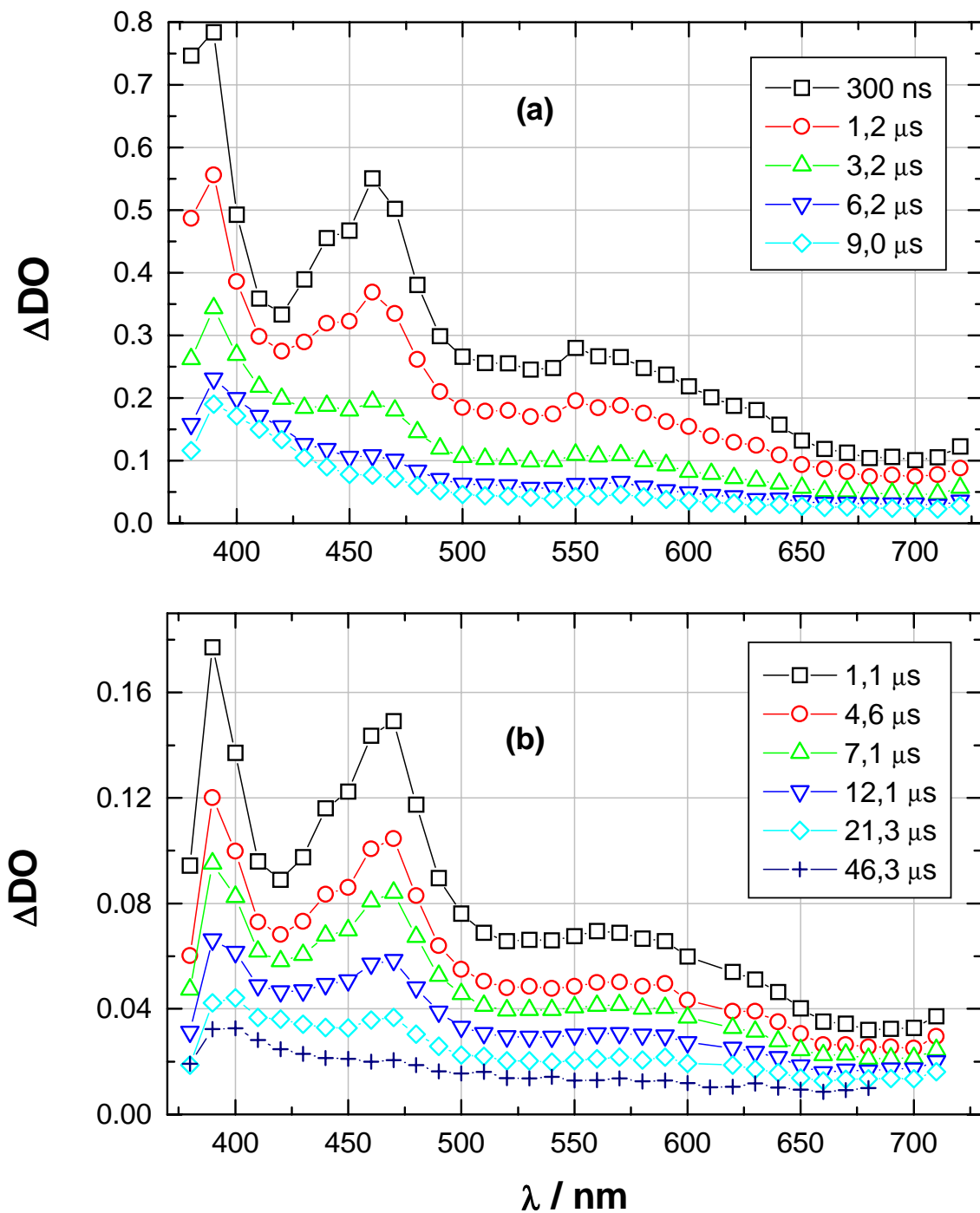
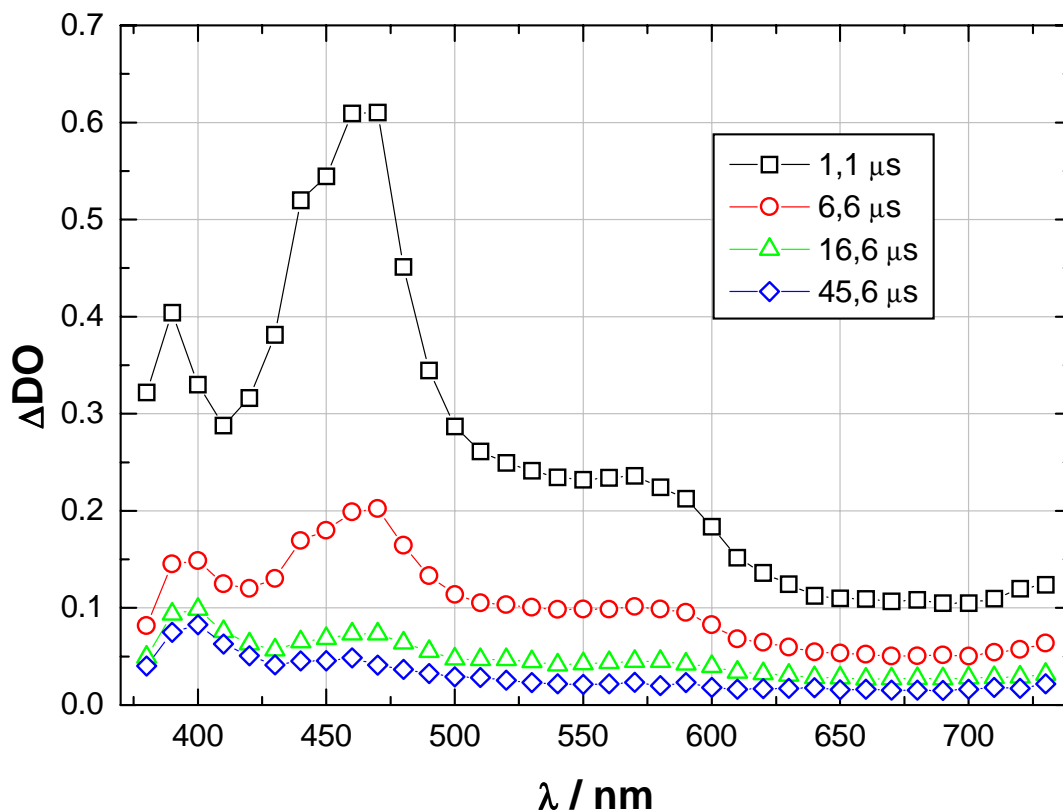


Figura 5: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando, con pulsos de luz de 351 nm, soluciones deaereadas del ligando dppz $8,5 \cdot 10^{-5}$ M conteniendo Zn^{+2} $5,3 \cdot 10^{-2}$ M en ACN.

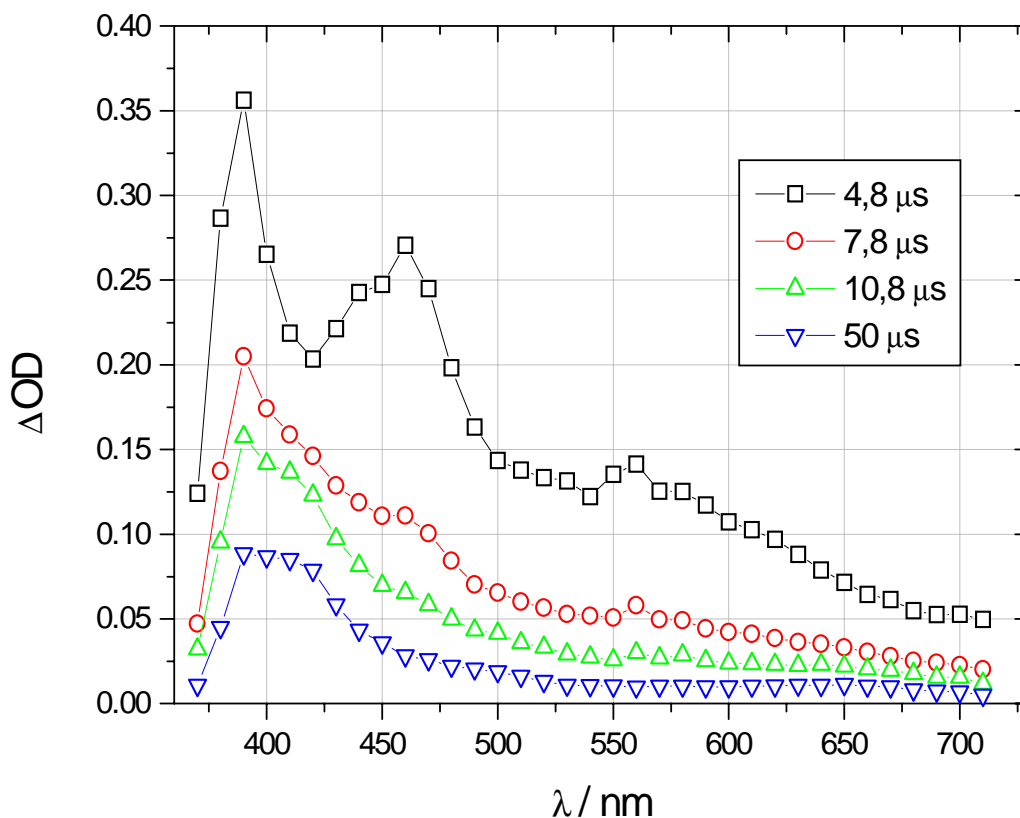


En concordancia con lo sugerido en la literatura [5-7], las absorciones observadas en los experimentos precedentes corresponderían a dos posibles estados excitados del dppz: los tripletes $^3(n,\pi^*)$ y $^3(\pi,\pi^*)$, respectivamente. El máximo de absorción en ~ 460 nm es asignada como característica del estado $^3(\pi,\pi^*)$ ya que se observa también en el espectro del estado triplete de la fenacina [5, 22]. Por lo tanto, cuando se introduce el ión Zn^{2+} , éste coordina con los nitrógenos de la porción bipyridínica del dppz impidiendo algunas transiciones $n \rightarrow \pi^*$.

Considerando esta observación, se puede inferir que la banda de absorción de las especies transitorias, centrada en los 390 nm, estaría relacionada con el estado $^3(n,\pi^*)$ lo cual explica que cuando nos alejamos de ese máximo de absorción, en el análisis cinético de las trazas de los experimentos en presencia de Zn^{2+} , sólo se observe el estado $^3(\pi,\pi^*)$ ($\tau = 3,8 \mu s$).

Sin embargo, otra posibilidad sería que dichos espectros correspondieran a algún intermediario de reacción. Con el objetivo de determinar la reactividad de estas especies transitorias, se realizó un experimento en ausencia de oxígeno con soluciones $1,2 \cdot 10^{-4}$ M del ligando dppz, en acetonitrilo, conteniendo 2-propanol 0,93 M, figura 6.

Figura 6: Espectros de absorción de la especie transitoria obtenida irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones deaeradas del ligando dppz $1,2 \cdot 10^{-4}$ M conteniendo 2-PrOH 0,93 M en ACN



Es conocido que este alcohol es un fuerte donador de H y por lo tanto cabría esperar una reacción de abstracción de H con alguno de los estados tripletes involucrados. Sin embargo, el espectro de la especie transitoria obtenido, no presenta mayores diferencias con respecto al espectro en ACN.

Por otra parte, experimentos similares llevados a cabo con soluciones en acetonitrilo del dppz que contenían, además, trietanolamina 0,93 M aportaron evidencia concreta sobre la reactividad de uno de los estados involucrados.

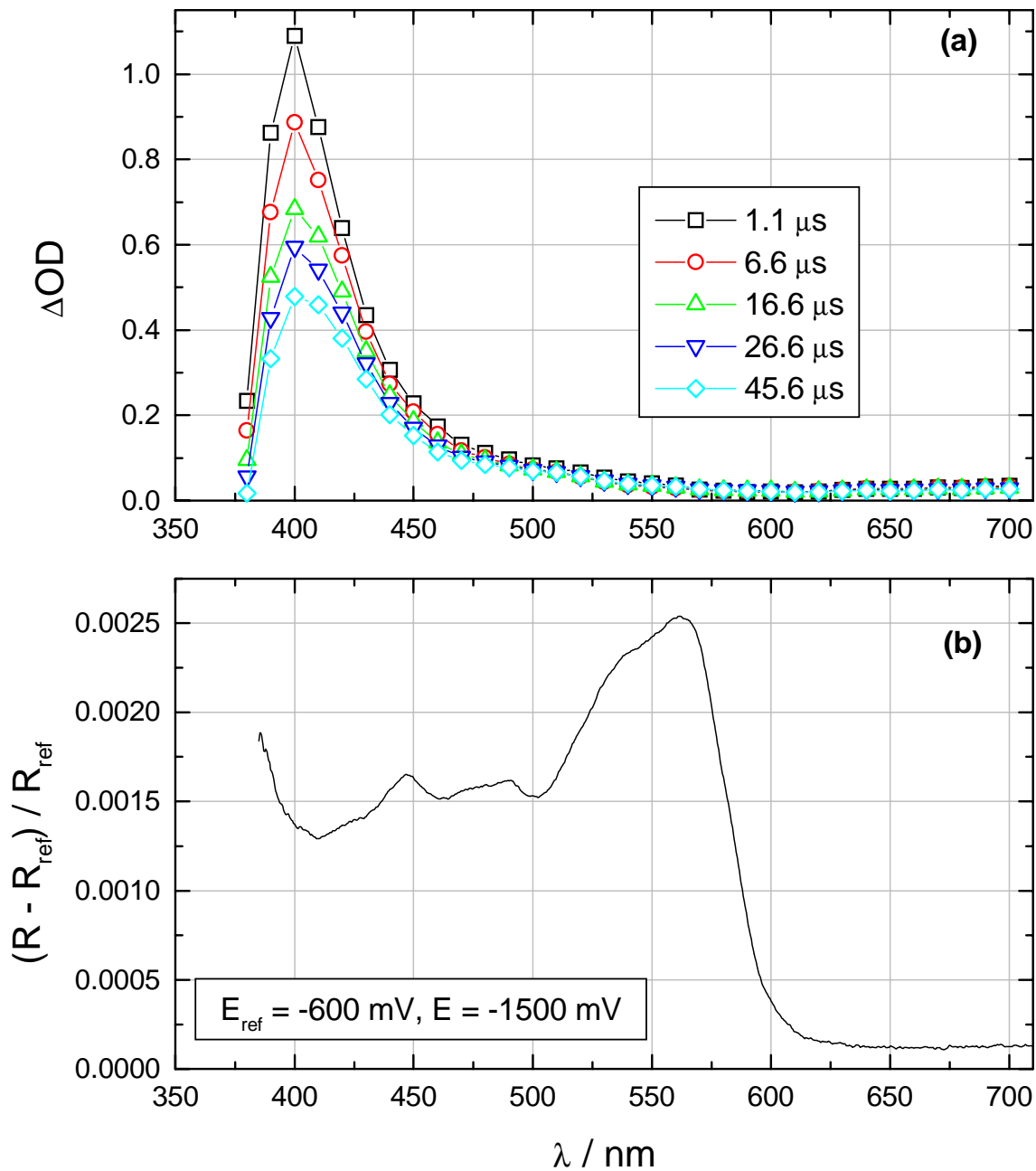
El espectro inicial, figura 7a, carece de los rasgos atribuidos al estado $^3(\pi,\pi^*)$, lo cual indicaría que este ha reaccionado con la TEOA. Se observa, por lo tanto, el decaimiento de la banda de absorción con máximo a 400 nm, atribuible al $^3(n,\pi^*)$, en forma mono-exponencial ($\tau = 18 \mu\text{s}$), hasta un producto con máximo de absorción en esa misma longitud de onda.

En principio, la posibilidad de abstracción de hidrógeno de la TEOA por alguno de los tripletes no debería ser descartada. Sin embargo, la ausencia de tal reacción con el 2-propanol obliga a descartarla. Además, los estados $^3(n,\pi^*)$ son los que generalmente están involucrados en este tipo de reacciones y siendo la energía de estos estados, en este caso, suficientemente baja es posible que ello sea la causa de que la reacción no ocurra.

Las aminas como la TEOA son buenos donores de electrones y, en tal sentido, hay mucha información sobre la reducción de estados excitados por aminas, para dar un radical cargado negativamente y la especie oxidada de la amina. Es decir, una reacción bi-molecular de transferencia de electrones. En nuestro caso, el espectro residual de absorción mostrado en la figura 7a debería corresponder a la especie $\text{dppz}^{\bullet-}$, consistente con :



Figura 7: a) Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando, con pulsos de luz de 351 nm, soluciones deaereadas del ligando dppz $1,2 \cdot 10^{-4}$ M conteniendo TEOA 0,93 M en ACN y b) Espectro del radical dppz $^{\bullet}$ electrogenerado, en ACN



Con el objetivo de confirmar esta proposición, se llevaron a cabo experimentos de espectroelectroquímica de alta sensibilidad, para obtener el espectro de reflectancia relativa, $\Delta R/R$, UV-visible de la especie reducida $\text{dppz}^{\bullet-}$ generada electroquímicamente, modulando el potencial entre -600 y -1500 mV vs Ag/AgCl/KCl_{sat.}, es decir, entre un potencial anterior y otro posterior a la onda de reducción (ver capítulo 5, figura 5), a 11 Hz y en un sistema electroquímico compuesto por Pt / ACN / 0,1 M Bu₄NPF₆³⁾.

Sorprendentemente el espectro obtenido, figura 7b, presenta pocas similitudes con el espectro de la figura 7a, lo que en principio descartaría la posibilidad de que la reacción con TEOA sea de transferencia de electrones. Cabe destacar que el espectro mostrado en la figura 7b obtenido en nuestro laboratorio coincide plenamente con el publicado por otros autores en diferentes trabajos [7,15,18,19].

Es probable que la discrepancia entre los espectros se deba a la naturaleza estructural del dppz y a la consecuente existencia de varios orbitales desocupados de energías similares capaces de recibir un electrón en el proceso de reducción, lo cuál daría lugar a la posibilidad de obtener radicales $\text{dppz}^{\bullet-}$ con características espectrales diferentes. Sobre este tema se han hecho algunas consideraciones en el capítulo 5. Básicamente, en la bibliografía se ha planteado la existencia de orbitales “redox” y orbitales “ópticos” en donde se alojaría el electrón dependiendo en qué condiciones ocurre la reducción. La participación de diferentes orbitales en un proceso fotoquímico de reducción frente a la reducción electroquímica podría justificar las diferencias observadas en los espectros [18,19].

³⁾ $\Delta R / R = (R - R_{\text{ref}}) / R_{\text{ref}}$, donde R = reflectancia a un potencial E = -1,5 V y R_{ref} = reflectancia de referencia a E_{ref} = -0,6 V

Experimentos de fotólisis estacionaria

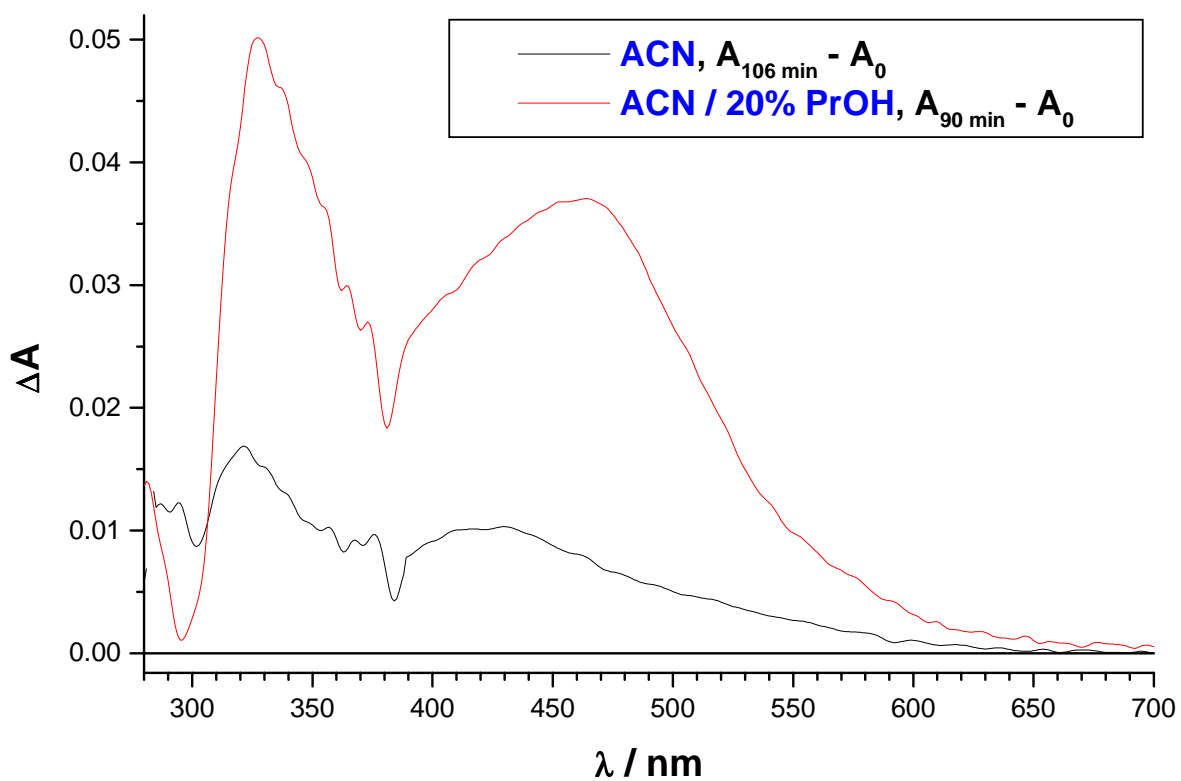
Con el objetivo de caracterizar los posibles productos de reacción generados durante la fotólisis, se irradió con luz de 350 nm ($I_0 = 6,5 \cdot 10^{-4}$ Einstein $l^{-1} \text{ min}^{-1}$) una solución deaerada del ligando dppz en ACN, siguiendo los cambios en los espectros de absorción UV-visible a distintos tiempos de fotólisis. Esta solución fue lo suficientemente concentrada como para asumir la absorción total de la luz incidente durante todo el experimento. Los resultados de la fotólisis estacionaria muestran la formación de foto-productos luego de 106 minutos de irradiación. Si el mismo experimento se lleva a cabo adicionando un 20% de 2-propanol, se observan cambios espectrales similares pero mayores indicando un incremento en la cantidad de los productos formados. En la figura 8 se muestran los espectros diferencia, ΔA , en las dos condiciones de fotólisis. Estos espectros se obtuvieron haciendo la diferencia entre el espectro de absorción de la solución fotolizada a tiempo final y el de la solución sin fotolizar.

Los cambios espectroscópicos observados aquí sugerirían que el 2-PrOH favorece la formación de los productos. Sin embargo, como hemos visto en los experimentos de fotólisis flash, no se espera una reacción con el solvente.

Con el propósito de analizar la naturaleza de los productos se realizaron experimentos similares pero a escala preparativa irradiando soluciones adecuadas durante más de 14 horas. Las soluciones irradiadas fueron analizadas por espectroscopía IR, CG-masa y HPLC. Con ninguno de estos procedimientos fue posible detectar productos dentro de los límites de detección de las técnicas utilizadas. Estos resultados sugerirían que la transformación fotoquímica observada posee un rendimiento cuántico muy bajo. La naturaleza del producto residual observado en la escala de tiempo del láser se ha propuesto, en la literatura, que puede ser del tipo de un isómero de valencia del dppz [5]. Los resultados obtenidos no permiten avalar esta hipótesis. Otros experimentos serán necesarios llevar a cabo para verificar esta

presunción. De todas maneras, de lo observado en los experimentos de flash fotólisis se puede inferir que, de ocurrir lo anterior, las especies intermediarias generadas, desaparecen regenerando el reactivo original.

Figura 8: Fotólisis estacionaria irradiando con luz de 350 nm soluciones deareadas del ligando dppz: espectros diferencia



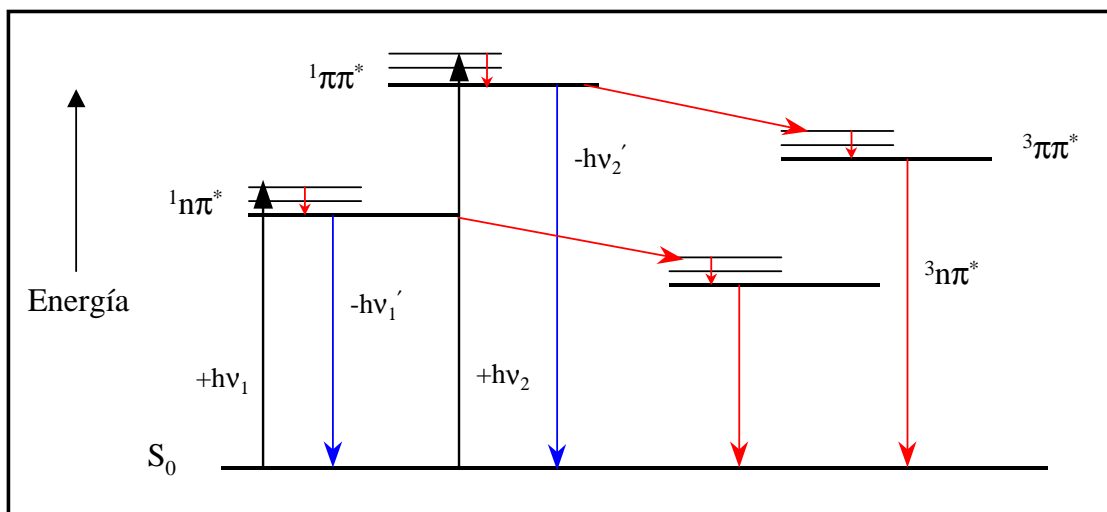
Conclusiones

Los resultados obtenidos pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

Ø cuando el ligando dppz se irradia con energías comprendidas entre 33.300 cm^{-1} y 22.200 cm^{-1} se pueblan los estados singletes $^1(n,\pi^*)$ y $^1(\pi,\pi^*)$ que desaparecen por dos vías:

- retornando al estado fundamental emitiendo luz (fluorescencia)
- poblando por cruzamiento intersistemas los tripletes correspondientes, que a su vez regresan al estado fundamental por desactivación no radiativa.

De las observaciones realizadas se puede inferir que este comportamiento es posible si los estados excitados $n\pi^*$ y $\pi\pi^*$ no están conectados entre sí dando lugar a dos conjuntos independientes. La energía relativa de los estados involucrados se puede representar, en forma aproximada, en el siguiente diagrama de Jablonski donde las flechas azules representan caminos radiativos y las rojas a los no radiativos:



Ø los estados excitados tripletes del dppz pueden reaccionar con aminas reductoras en una reacción bimolecular de transferencia de electrones dando lugar a la formación del radical $dppz^{\bullet}$. El espectro de esta especie así obtenido no se asemeja al espectro del radical obtenido

electroquímicamente. Esta discrepancia puede ser racionalizada teniendo en cuenta la existencia de orbitales “redox” y orbitales “ópticos”.

Ø la reactividad de estos estados excitados frente a reacciones de abstracción de H no ha podido ser verificada. Esto es coincidente con estudios previos realizados en solventes con distinta capacidad donora de H [5]. Aunque una reacción de este tipo podría justificar los pequeños cambios fotoquímicos observados en los experimentos de fotólisis estacionaria, tal reacción ocurriría con un rendimiento cuántico muy bajo. Además, en experimentos de fotólisis continua en escala preparativa no se ha podido verificar la formación de fotoproductos en cantidades detectables, descartando cualquier otro proceso fotoquímico posible.

CAPITULO 7

PROPIEDADES FOTOQUIMICAS Y FOTOFISICAS DE

[fac-(dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipiridina)](O₃SCF₃)

Resultados experimentales y Discusión

Materiales

El complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ fue preparado como se describe en el capítulo 5. Las especificaciones de los solventes, aminas y otros reactivos utilizados de uso común, ya fueron señaladas en capítulos anteriores.

Equipos y métodos

Los espectros de luminiscencia del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en estado estacionario fueron tomados de manera similar a las descritas en los capítulos 1 y 3 así como la determinación de los rendimientos cuánticos de emisión, experimentos de láser flash fotólisis, espectroelectroquímica, etc. Los espectros de emisión a 77 K se tomaron de soluciones del complejo, transformadas en una matriz rígida de vidrio, en EtOH/MeOH (4:1), utilizando celdas de geometría cilíndrica. Las celdas fueron colocadas en el accesorio de baja temperatura del espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS 50B. Los espectros UV-visible fueron tomados en un espectrofotómetro de doble haz Cary 3 utilizando celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico. Para algunos experimentos de láser flash fotólisis se utilizó un láser de nitrógeno Laseroptics con pulsos de luz de 337 nm y 10 ns de duración.

Otros detalles se mencionarán convenientemente en cada caso.

Espectros de absorción y de emisión UV-visible

La naturaleza de las diferentes bandas presentes en el espectro de absorción UV-visible del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en distintos solventes fue analizada anteriormente (ver capítulo 5). Básicamente, posee un máximo de absorción a $\lambda_{\text{max}} \approx 280$ nm, transición intraligando, y absorciones en la zona comprendida entre 350 y 500 nm correspondientes a la absorción solapada de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando dppz, IL, con una transición correspondiente a una transferencia de carga $d\pi(\text{Re}^{\text{I}}) \rightarrow \pi^*(\text{dppz})$, $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$.

La presencia de esta banda de absorción se observa claramente en el espectro diferencia entre los espectros de absorción del complejo con dppz y el ligando dppz libre, $\lambda_{\text{max}} \approx 420$ nm. En la figura 1 se muestran, para su comparación, los espectros de absorción de estos compuestos y en el insertado el espectro diferencia. El solapamiento entre las bandas de absorción del estado IL y del $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$ es evidente y es un punto clave en el análisis de los estados excitados puestos en juego luego de la excitación con luz de λ adecuada.

Los espectros de luminiscencia fueron tomados utilizando soluciones deaeradas con N_2 del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ a temperatura ambiente, y excitando a $\lambda = 350, 380, 400$ y 420 nm en CH_3CN y CH_2Cl_2 . Los espectros corregidos, mostrados en la figura 2, presentan máximos de emisión en la zona comprendida entre 550 y 610 nm que se desplazan ligeramente cuando cambia la polaridad del solvente. La longitud de onda de irradiación no tiene un efecto significativo sobre la forma del espectro. Sin embargo, en DCM, la intensidad del máximo local en $\lambda \sim 600$ nm se incrementa cuando crece el λ_{exc} . Los espectros presentan rasgos de emisión estructurada típica de estados tripletes intraligando, emisión $^3(\pi^* \rightarrow \pi)$.

La forma de los espectros tomados a temperatura ambiente no difieren significativamente de los espectros de emisión tomados a 77 K, condiciones bajo las cuales la emisión estructurada de tipo $^3(\pi^* \rightarrow \pi)$ se observa, normalmente, en forma más acentuada, figura 3.

Figura 1 : Espectros de absorción UV-visible del ligando dppz y del complejo (dppz)Re(CO)₃(4,4'-bipi)⁺ en ACN a temperatura ambiente. Insertado: espectro diferencia, $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{complejo}} - \epsilon_{\text{dppz}}$.

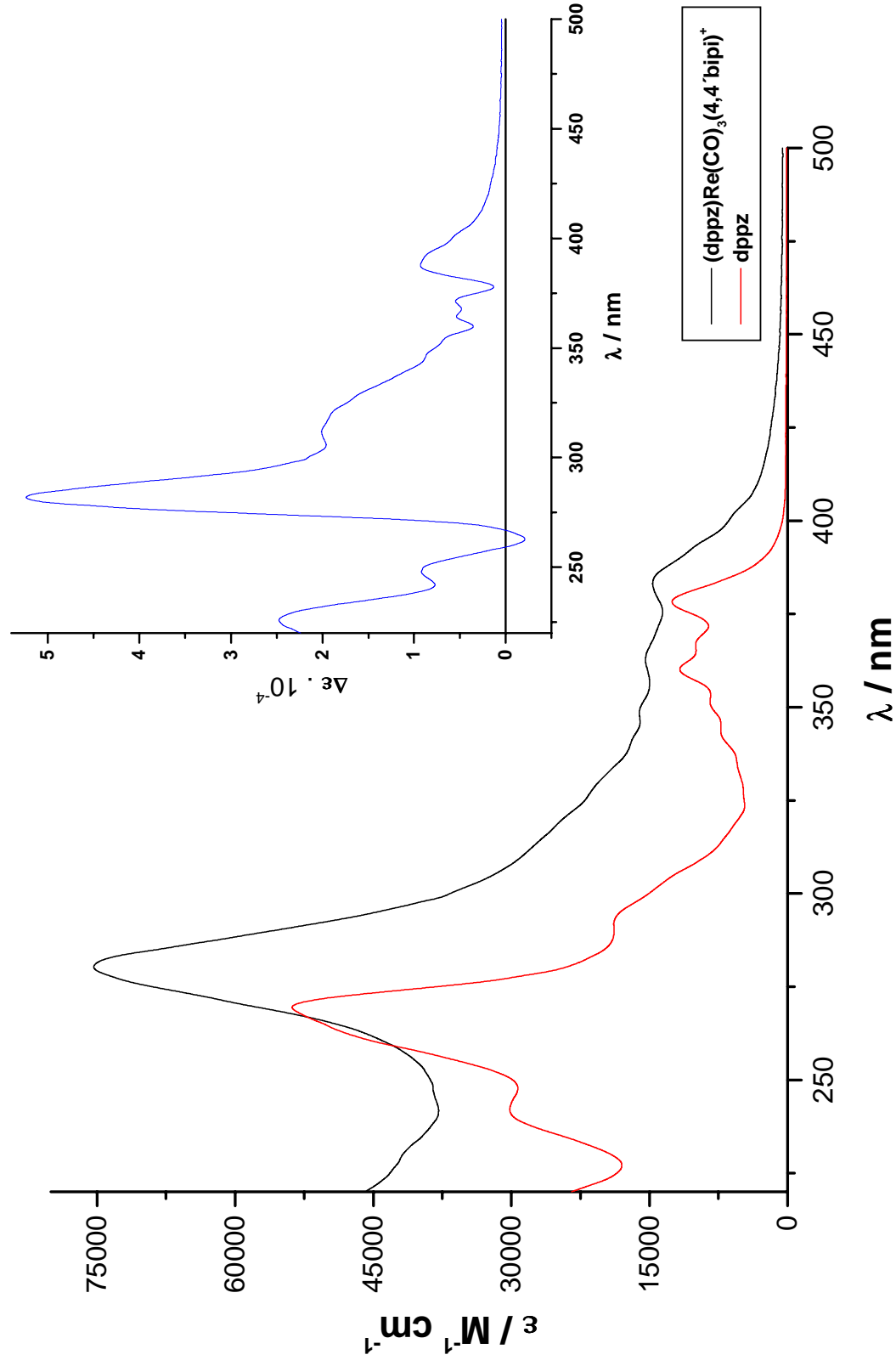
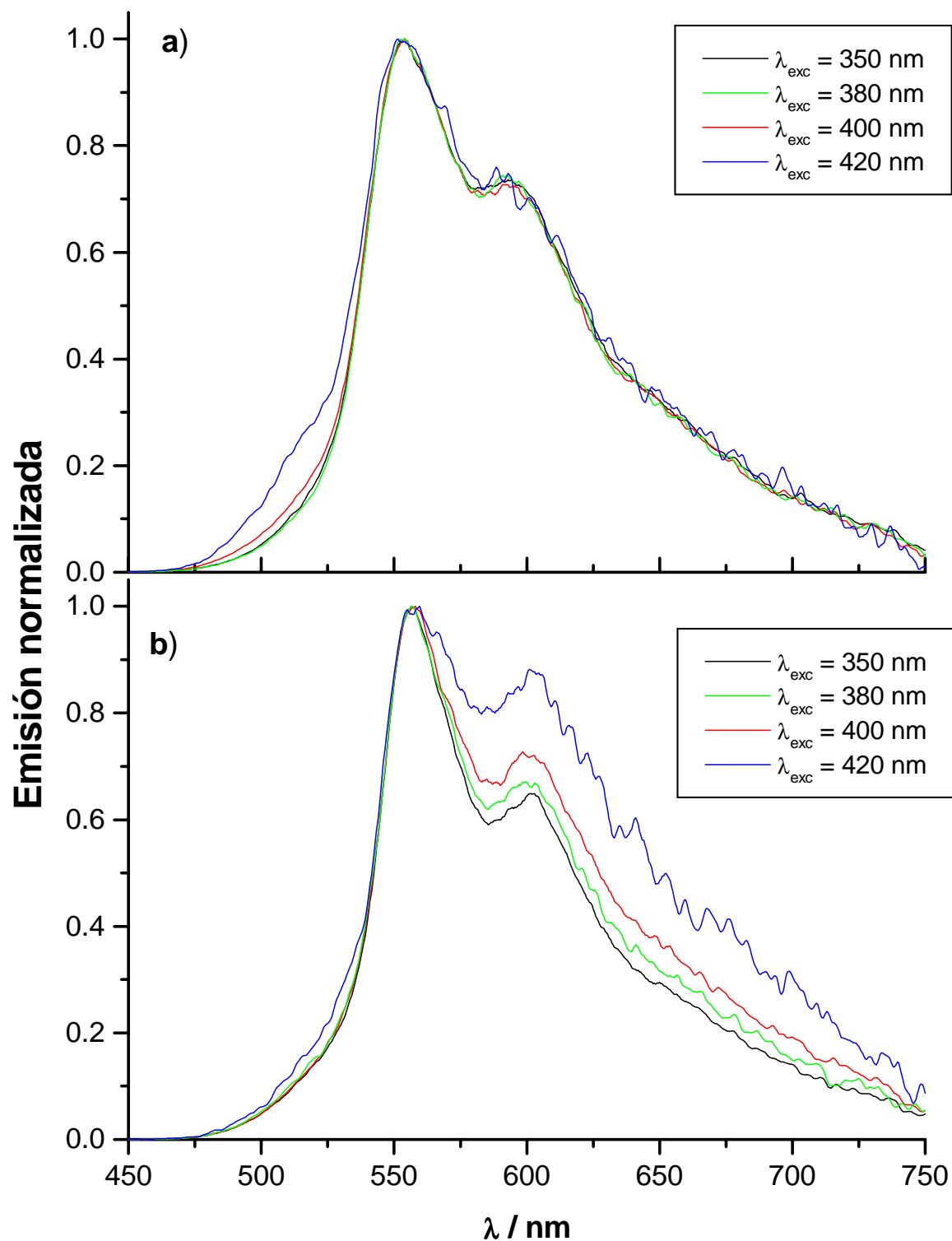


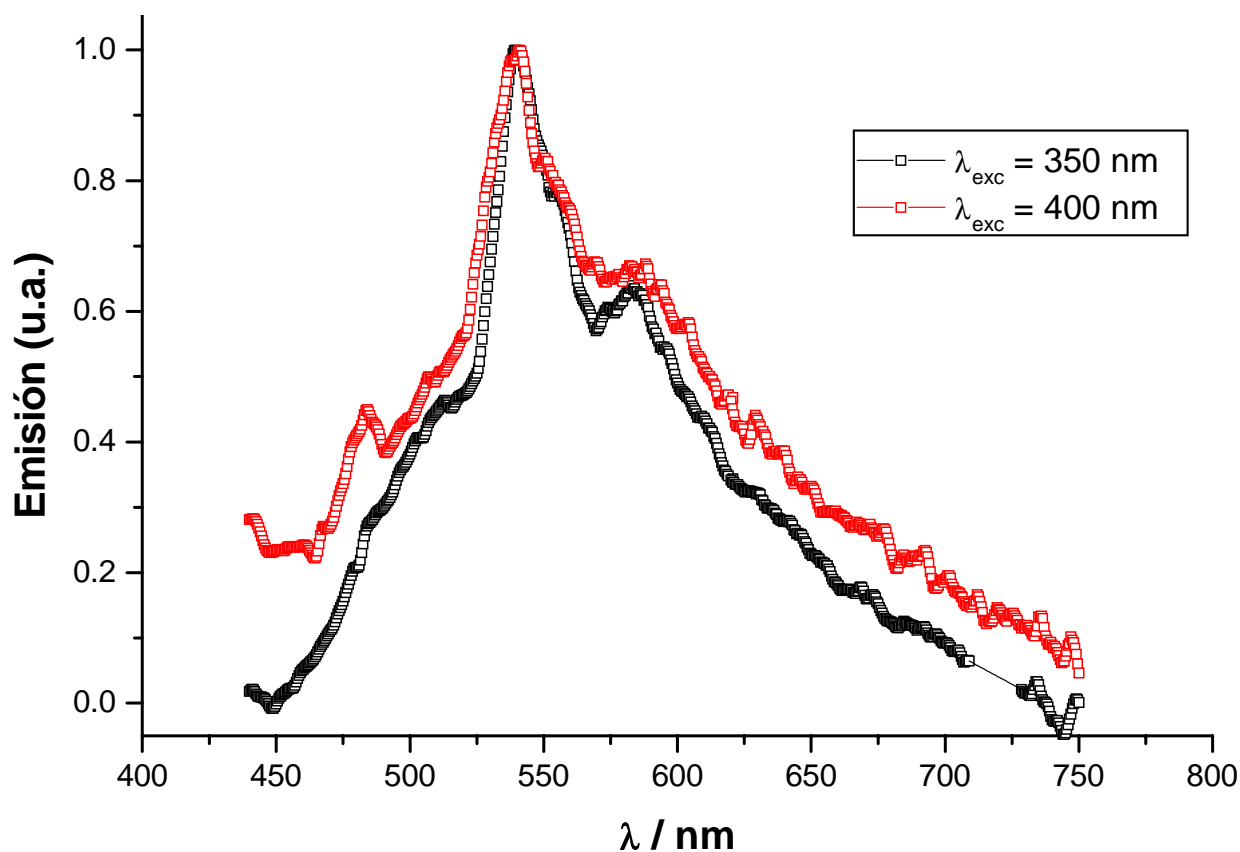
Figura 2: Espectros de emisión corregidos tomados a temperatura ambiente del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en los solventes, a) ACN y b) DCM



Estos resultados sugieren que la emisión predominante en el complejo de Re^{I} proviene de un estado triplete intraligando del dppz, ^3IL .

Tal asignación de la luminiscencia observada, coincide con resultados similares obtenidos para sistemas relacionados [4,5,6,15]. Además, los rasgos de la emisión en la zona de los 600 nm podrían corresponder a una emisión proveniente de un estado excitado $^3\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$ solapada con la emisión ^3IL del dppz. Este estado de transferencia de carga puede ser poblado con mayor eficiencia excitando a $\lambda \geq 400$ nm debido a que en esta región se encuentra la banda de absorción correspondiente a la transición estado fundamental $\rightarrow ^1\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$

Figura 3: Espectros de emisión corregidos tomados a 77 K del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en EtOH/MeOH (4:1)



Por otro lado, el espectro de excitación, corregido por absorción, y los rendimientos cuánticos de emisión muestran evidencia adicional para esta apreciación. El máximo de excitación encontrado excitando a $\lambda \geq 400$ nm, figura 4, es consistente con los ϕ_{emi} calculados excitando a 350, 400 y 436 nm en CH_3CN y CH_2Cl_2 mostrados en la tabla I.

Figura 4: Espectro de excitación corregido obtenido con una solución deaerada del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en acetonitrilo. $\lambda_{\text{obs}} = 550$ nm

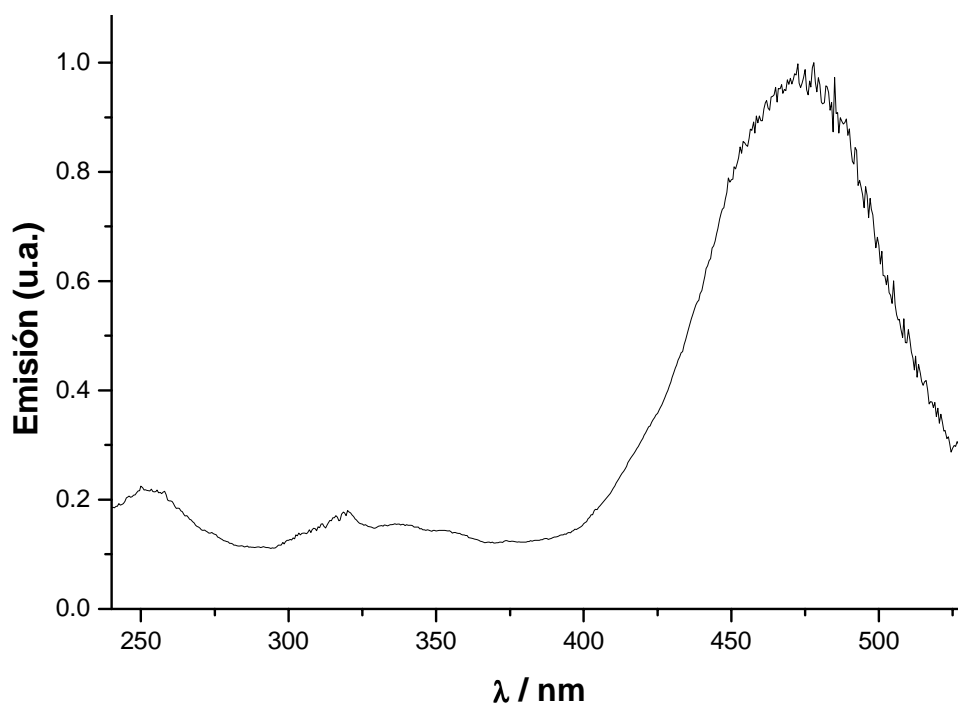


Tabla I: Rendimientos cuánticos de emisión, en acetonitrilo y diclorometano, del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ excitando con $\lambda = 350, 400$ y 436 nm

Solvente	^a ϕ_{350}	^a ϕ_{400}	^b ϕ_{436}
CH_2Cl_2	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-3}$
CH_3CN	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-3}$

Calculados a T_{amb} . usando como referencia: a. Rodamina B en EtOH $\phi = 0,69$. b. $\text{Ru}(\text{bipi})_3^{+2}$ en ACN $\phi = 0,062$

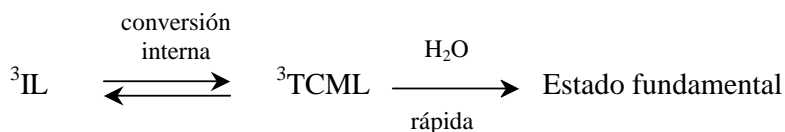
Estudio del quenching de la emisión por agua

Con el objetivo de sumar información para dilucidar cuáles son los estados excitados involucrados en el complejo de Re^{I} en estudio, se realizaron experimentos de quenching de la emisión en estado estacionario usando H_2O como quencher. Previamente, se había observado que el complejo en medio acuoso no presentaba emisión significativa.

En complejos similares de Ru^{II} , Os^{II} , Rh^{III} , etc, que poseen el ligando dppz, se ha establecido que el estado excitado emisor de más baja energía es del tipo ${}^3\text{TCML}_{\text{M} \rightarrow \text{dppz}}$. Este estado excitado es fuertemente desactivado en contacto con el H_2O por un mecanismo de puentes de hidrógeno del estado excitado y/o transferencia de protones hacia los nitrógenos de la porción fenacínica del dppz [1,8-9,14,17,24].

En los complejos de Re^{I} que poseen el ligando dppz la naturaleza del estado excitado de menor energía no está clara todavía, aunque algunos trabajos postulan que es del tipo ${}^3\text{IL}$ del dppz [5,15,23]. Estudios espectroscópicos realizados sobre soluciones del ligando dppz libre en acetonitrilo en presencia y en ausencia de agua no mostraron grandes diferencias en sus propiedades fotofísicas. Por lo tanto, el estado IL , en principio, no se vería afectado directamente por la presencia de H_2O , sin embargo, en el complejo de Re^{I} en estudio, los experimentos de emisión en estado estacionario llevados a cabo en soluciones en acetonitrilo deaeradas del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ con cantidades crecientes de agua muestran que el quenching acuoso de la emisión se verifica, figura 4a. Esto ha sido racionalizado en un complejo similar asumiendo que en medio acuoso los dos estados están lo suficientemente próximos en energía como para proveer un camino adicional para la desactivación del estado ${}^3\text{IL}$ vía un proceso de conversión interna [5]. El quenching de la emisión, en este tipo de complejos, es consecuencia de la rápida desactivación ejercida por el agua sobre el estado ${}^3\text{TCML}$ desplazando el sistema hacia una condición de despoblamiento del estado ${}^3\text{IL}$

produciendo, en definitiva, el quenching indirecto de la emisión predominante del complejo de Re^{I} :

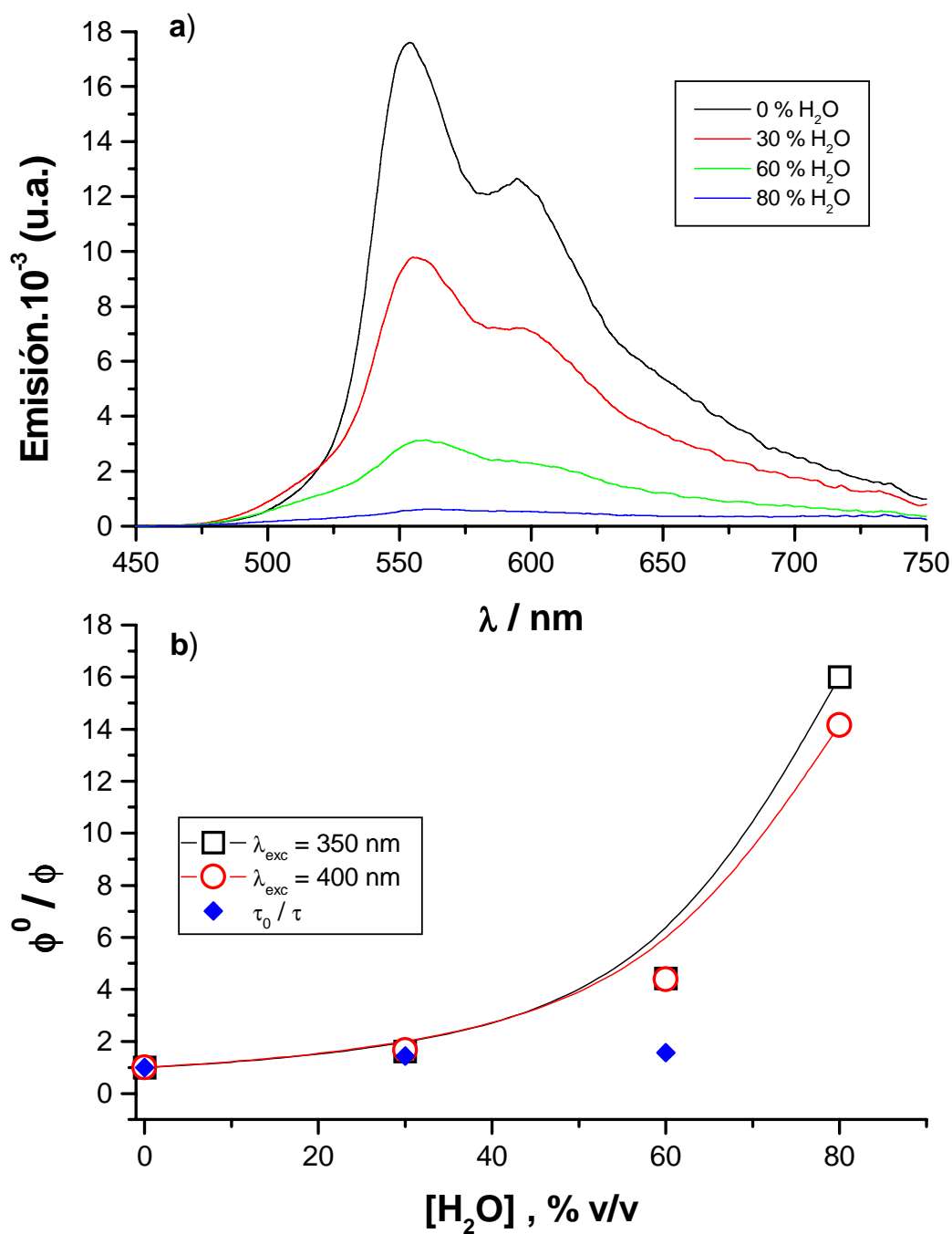


Los gráficos de Stern-Volmer construidos con los datos experimentales obtenidos para el complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$, ϕ^0/ϕ vs $[\text{H}_2\text{O}]$, (donde ϕ^0 y ϕ corresponden a los rendimientos cuánticos de emisión en ausencia y en presencia de H_2O , respectivamente) presentan un comportamiento atípico, siendo no lineales y con curvatura hacia arriba, figura 4b. Además, el quenching se verifica en forma apreciable cuando la $[\text{H}_2\text{O}]$ es suficientemente alta sugiriendo un mecanismo de desactivación en donde la solvatación debe ser total. Los tiempos de vida de la emisión obtenidos para cada solución no parecen ser afectados, dentro del error experimental. Esto implica que el mecanismo de quenching no es solamente difusional y que existe una contribución importante al proceso del quenching estático. Estos resultados son consistentes con el modelo de quenching denominado de esfera de Perrin [21]. Este mecanismo asume que las moléculas emisoras son desactivadas solo si la molécula quencher se encuentra dentro de un volumen esférico, V , de radio r alrededor de la misma. De esta manera, las moléculas de H_2O que estén a una distancia $d > r$ de una molécula emisora no podrán desactivarla.

La ecuación para el tratamiento de los datos experimentales, acorde con el modelo de esfera de Perrin es la siguiente:

$$\ln(\phi^0/\phi) = V N [\text{H}_2\text{O}]$$

Figura 4: a) Espectros de emisión en estado estacionario de soluciones deaeradas del complejo $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$ en ACN con cantidades crecientes de H_2O , $\lambda_{exc} = 350$ nm. b) Gráficos de Stern - Volmer.



donde ϕ y ϕ^0 son, respectivamente, los rendimientos cuánticos de emisión con y sin H_2O , V es el volumen de la esfera y N es el número de Avogadro.

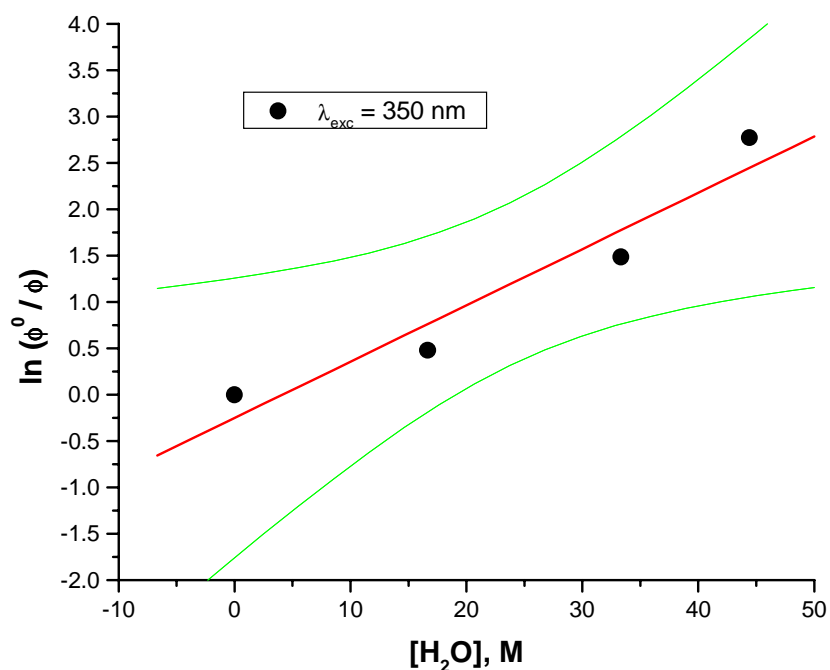
De esta expresión se puede inferir que una gráfica de $\ln(\phi^0/\phi)$ vs $[\text{H}_2\text{O}]$ debe ser una recta y de la pendiente se puede obtener el valor de V .

Los valores experimentales obtenidos para el quenching de la emisión del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ por $[\text{H}_2\text{O}]$ pudieron ajustarse mejor usando esta expresión, figura 5.

Asumiendo que el volumen de la esfera $V = 4/3 \pi r^3$ se obtuvo un valor de $r = 2,9 \text{ \AA}$.

El modelo de esfera de Perrin ha sido propuesto para el quenching acuoso de la emisión del complejo pariente $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})^{+2}$ [25], por lo tanto asumiremos que el complejo de Re^{I} en estudio es un nuevo sistema que verifica este atípico mecanismo.

Figura 5: Gráfico correspondiente al ajuste de los datos experimentales usando el modelo de esfera de Perrin para la desactivación de la emisión del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ por agua



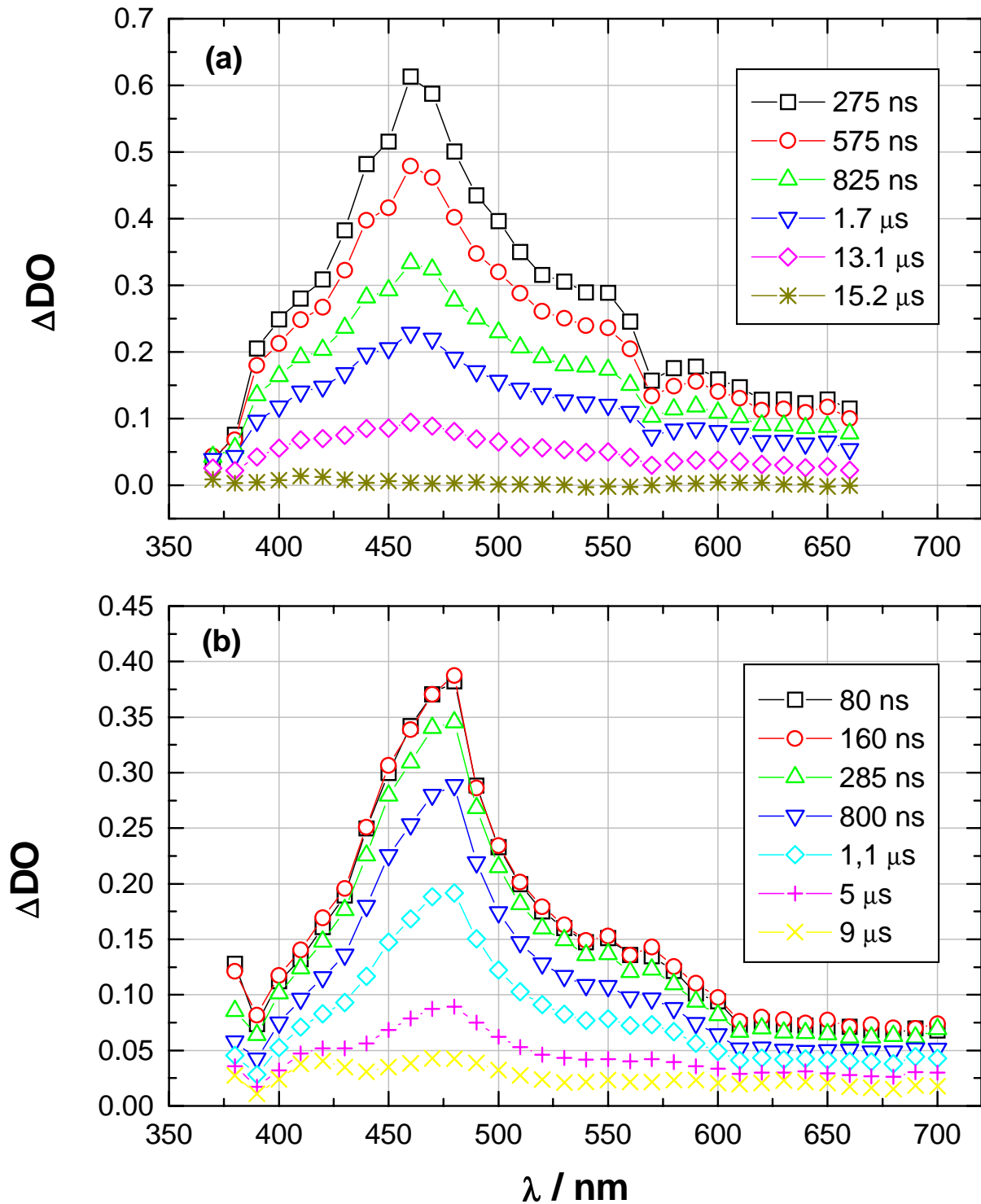
Experimentos de láser flash fotólisis

i. Estudio de las especies transitorias generadas en distintos solventes

Con el objeto de caracterizar las especies transitorias generadas luego de la excitación láser, se llevaron a cabo experimentos de flash fotólisis utilizando un láser de excímero de XeF, $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$, en soluciones deaeradas con N_2 , del complejo de Re^{I} en estudio del orden de 10^{-4} - 10^{-5} M en solventes de distinta polaridad. En la figura 6 se muestran los rasgos del espectro de absorción UV-visible de la especie transitoria obtenida de soluciones del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en acetonitrilo y diclorometano. Estos espectros son muy similares a los obtenidos para el ligando dppz en los mismos solventes (ver capítulo 6, figura 4). El máximo de absorción observado en $\lambda \approx 470 \text{ nm}$ es un rasgo característico del estado excitado $^3(\pi, \pi^*)$ del ligando dppz, y también fue observado en el espectro del estado triplete de la fenacina [5, 22]. Por otro lado, en los espectros no se observa un pico de absorción en $\lambda \approx 390 \text{ nm}$. Esta banda de absorción observada en el ligando dppz libre ha sido relacionada con el estado excitado $^3(n, \pi^*)$. La ausencia de ella cuando el ligando dppz está coordinado al metal se puede atribuir a la imposibilidad de los nitrógenos de la porción biperidínica del dppz (involucrados en la unión) para participar en una transición del tipo $n \rightarrow \pi^*$. Sin embargo, otras transiciones $n \rightarrow \pi^*$ podrían ser posibles involucrando los nitrógenos de la porción fenacínica del ligando dppz, aunque no parecen jugar un rol importante al menos a estos niveles de energía de irradiación.

Los espectros obtenidos son también muy similares a los encontrados en la bibliografía para complejos de Re^{I} parientes y asignados al estado intraligante $^3(\pi, \pi^*)$ [5,6,15]. Por lo tanto, el espectro de absorción observado para la especie transitoria generada en el complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ puede ser asignada al estado excitado $^3(\pi, \pi^*)$.

Figura 6: Espectros de absorción de la especie transitoria obtenida irradiando soluciones de aeradas del complejo $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$ con pulsos de luz de 351 nm: a) $5,1 \cdot 10^{-5}$ M en ACN y b) $3,3 \cdot 10^{-5}$ M en DCM



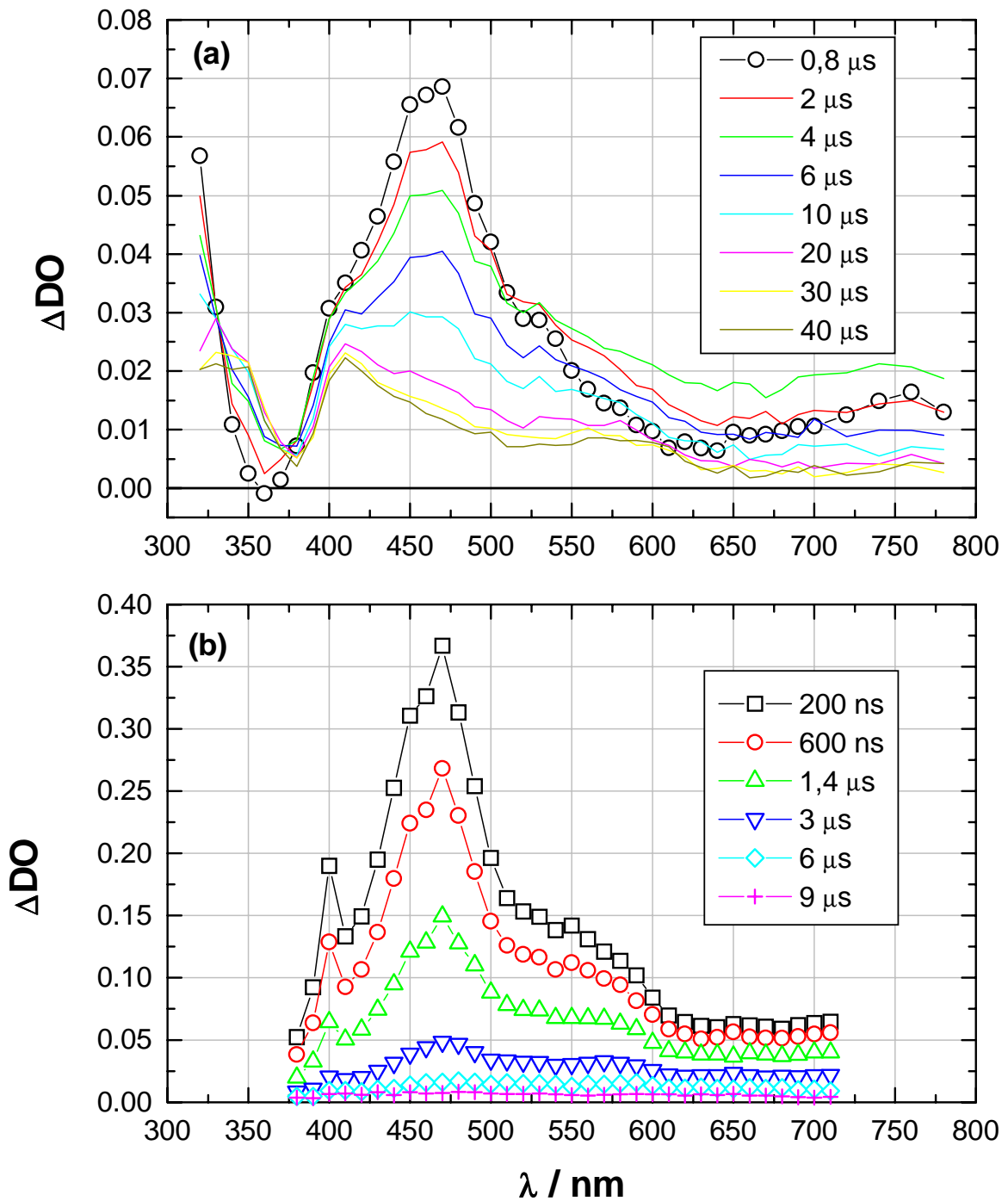
En los espectros de las especies transitorias obtenidas no se observan rasgos atribuibles a algún estado excitado de transferencia de carga, aún a escalas tiempos cortos luego del pulso del láser. Sin embargo no se descarta la formación del estado $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$ y posterior desaparición rápida, no detectable en nuestras condiciones de trabajo. Otra posibilidad es que coexista con el estado ${}^3(\pi, \pi^*)$ desapareciendo ambos en forma paralela, con absorciones similares pero prevaleciendo el espectro de absorción del ${}^3(\pi, \pi^*)$ por poseer coeficientes de extinción mayores a los del $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$. Ambas opciones serán evaluadas a continuación analizando las cinéticas de desaparición de las especies transitorias en ACN, ACN/H₂O, DCM, MeOH y 2-PrOH junto con los espectros de absorción en estos solventes.

En acetonitrilo, la banda de absorción en $\lambda \approx 470$ nm desaparece en forma monoexponencial. Sin embargo, los tiempos de vida varían con la longitud de onda siendo $\tau \sim 5$ μs a 400 nm y $\tau \sim 15$ μs a 650 nm, cuando las medidas se llevaron a cabo en una escala de tiempo de 10 $\mu\text{s}/\text{div}$. Del análisis de experimentos realizados a escalas de tiempo diferentes fue posible obtener dos exponenciales $\tau_1 = 5,2$ μs y $\tau_2 = 13,0$ μs . La absorción residual que se mantiene a tiempos largos no presenta rasgos similares a los observados en la fotólisis del ligando dppz en las mismas condiciones experimentales. Por otro lado, en diclorometano, el decaimiento fue biexponencial con $\tau_1 = 0,230$ μs y $\tau_2 = 3,1$ μs cuando la escala de tiempo del experimento fue de 2 $\mu\text{s}/\text{div}$. A escala de tiempos más largos (10 $\mu\text{s}/\text{div}$) la desaparición de la especie transitoria fue de tipo monoexponencial con $\tau = 8,6$ μs y los espectros a distintos tiempos mostrados en la figura 6b no difieren en forma apreciable. Sin embargo, en este caso, el producto residual muestra un máximo en $\lambda \approx 420$ nm muy similar al observado en la fotólisis del dppz libre. Experimentos realizados en solventes donores de H como el metanol y el 2-propanol acentúan la presencia de este producto final que perdura aún a tiempos mayores a los 100 μs luego del pulso del láser. En la figura 7a se muestra el espectro de la especie

transitoria obtenido de soluciones en metanol del complejo de Re^{I} en estudio, excitando a 355 nm donde se observa la desaparición gradual de la banda de absorción en $\lambda \approx 470$ nm y la banda de absorción residual en $\lambda \approx 410$ nm. El espectro obtenido inicialmente en este solvente fue igual al obtenido trabajando a escala de tiempos más cortos, mostrando un decaimiento con tiempos de vida de 1 a 2 μs . Cuando experimentos similares se llevaron a cabo con soluciones $5 \cdot 10^{-5}$ M del complejo en ACN / H_2O (15 ml / 35 ml) la especie transitoria formada posee rasgos de absorción similares a los observados en ACN y DCM, figura 7b. Sin embargo, los tiempos de vida son más cortos, $\tau \sim 1$ a 2,5 μs , comparables a los observados en MeOH. Estos tiempos de vida más cortos pueden estar relacionados con el quenching de la luminiscencia ejercido por el agua, como vimos anteriormente, y probablemente signifique que la emisión proviene de las mismas especies. Si el mecanismo de quenching está basado en la formación de puentes de H entre las moléculas de agua y los nitrógenos de la porción fenacina del ligando dppz, el efecto producido en metanol podría explicarse de manera similar.

Los experimentos de luminiscencia flash resuelta en el tiempo se llevaron a cabo en soluciones, libres de O_2 , del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en ACN y DCM a temperatura ambiente, en un equipo PTI ($\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm), en un láser de excímero ($\lambda_{\text{exc}} = 351$ nm) y en un láser de N_2 Laseroptics. Los tiempos de vida de la luminiscencia fueron complicados de determinar debido, tal vez, a los bajos rendimientos cuánticos de emisión. Sin embargo, se pudo obtener un valor de $\tau_{\text{emi}} \sim 2$ a 3 μs . Este valor del τ_{emi} , es del orden de los tiempos de vida de las especies transitorias obtenidas en las medidas de absorción y asignadas al estado excitado $^3(\pi, \pi^*)$, avalando esta asignación

Figura 7: Espectros de absorción de la especie transitoria obtenida irradiando soluciones deaeradas del complejo $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$: a) en MeOH, $\lambda_{exc} = 355$ nm y b) en ACN / H₂O, $\lambda_{exc} = 351$ nm

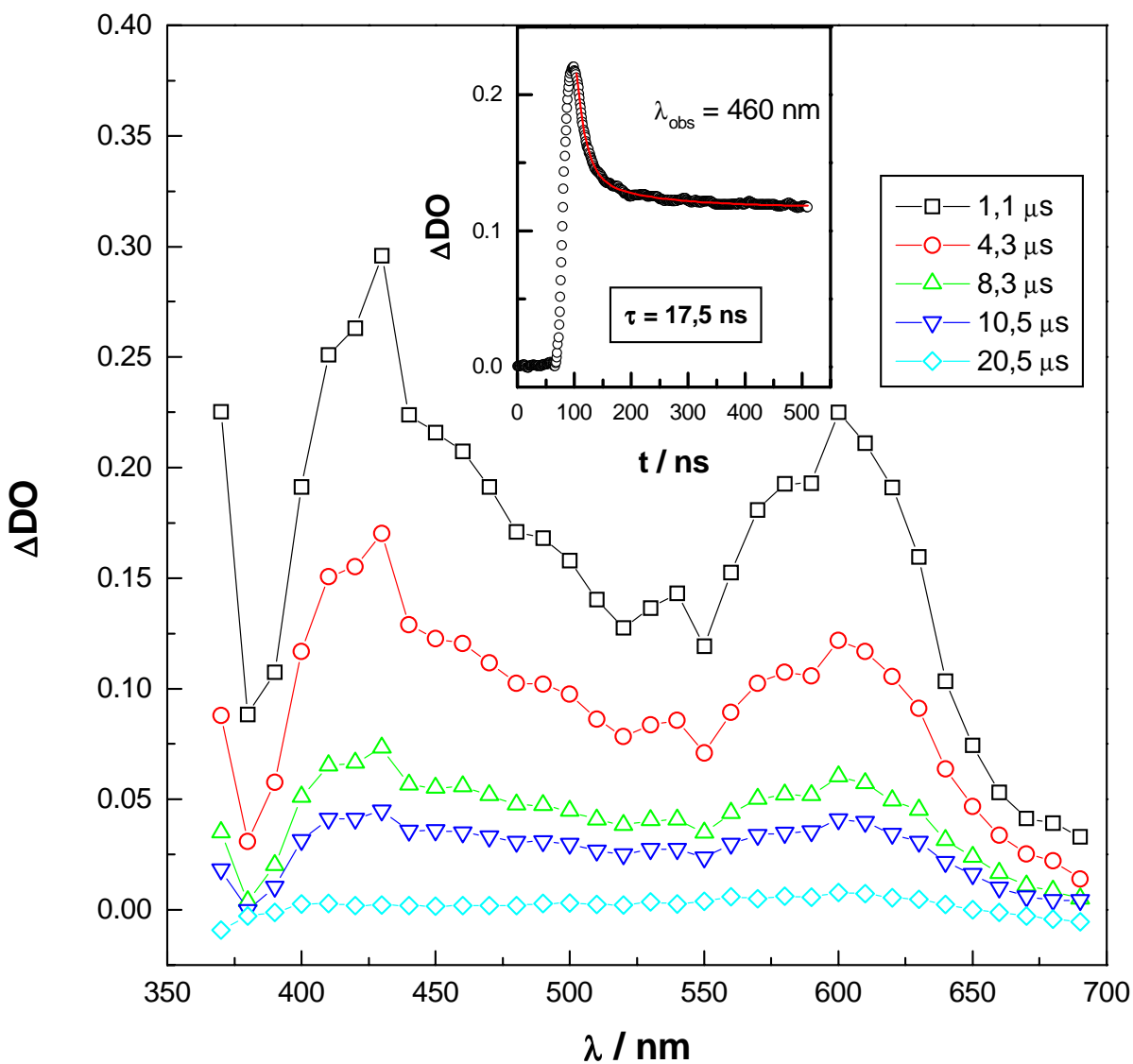


ii. *Quenching bimolecular del estado excitado*

Se llevaron a cabo experimentos de láser flash fotólisis, en condiciones similares a las anteriores, con soluciones del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en presencia de trietilamina (TEA) 10^{-2} M en ACN. El espectro de absorción de la especie transitoria, figura 8, es muy diferente al obtenido en ausencia de TEA y muestra que uno ó más estados excitados han reaccionado con la amina. La amina donora de electrones, TEA, comúnmente es utilizada para reducir al estado excitado, generalmente de TCML y aceptor de electrones, para dar una especie radical de Re^{\bullet} , aunque, como vimos en el capítulo 6, también reduce al estado $^3(\pi,\pi^*)$ del dppz. El espectro observado no presenta una completa analogía con el obtenido, en condiciones similares, para el ligando dppz en presencia de TEOA (ver capítulo 6, figura 7a). Sin embargo, la absorción de $\lambda_{\text{max}} \approx 420$ nm podría, de todas maneras, corresponder a la especie reducida del dppz coordinado, similar a la generada en el ligando libre, fruto de la reacción entre el estado excitado $^3(\pi,\pi^*)$ con la amina reductora. La otra banda ancha e intensa, ubicada entre 550 y 630 nm, puede ser asignada al radical $\text{dppz}^{\bullet-}$ generado, ahora, en la reacción de transferencia de electrones entre el estado excitado de transferencia de carga $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{dppz}}$ y la TEA. Aunque no teníamos evidencia espectroscópica de la presencia del estado TCML, este experimento, en donde se verifica la formación de dos radicales basados en el dppz, indicaría que ese estado excitado también está presente.

Las diferentes formas reducidas del ligando dppz, generadas por la reacción de los distintos estados excitados del complejo con TEA, podrían corresponder a especies en las cuales el electrón se encuentra localizado en orbitales de naturaleza diferente, energéticamente cercanos [18,19]. Como complemento a lo mencionado en los párrafos anteriores, existe también la posibilidad de que el $\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow 4,4'\text{bipi}}$, pudiera estar presente y reaccionar con la amina para dar un radical donde el electrón estuviera ubicado en la 4,4'bipi.

Figura 8: Espectros de absorción de la especie transitoria obtenida irradiando soluciones deaeradas del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en presencia de TEA 10^{-2} M en ACN. En el insertado: traza que muestra el decaimiento rápido de la DO hacia una situación de equilibrio entre las especies de vida larga

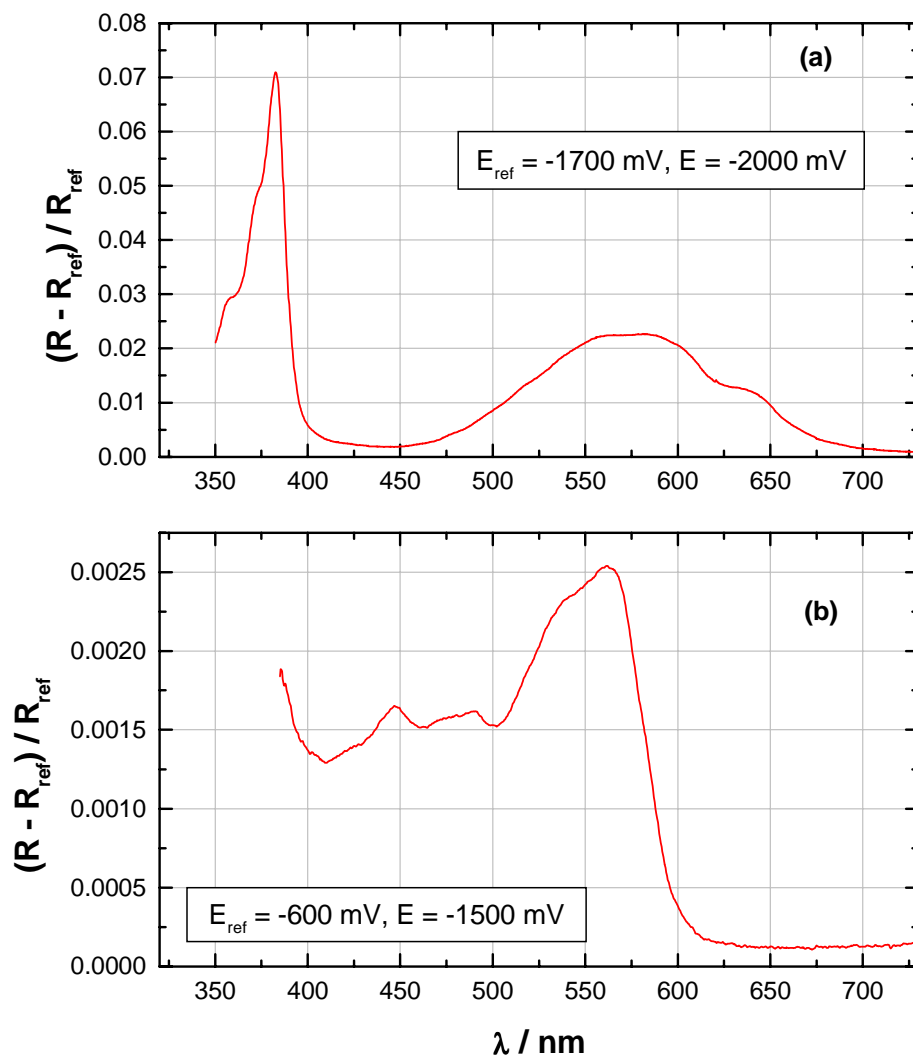


La espectroelectroquímica UV-visible de cada uno de los ligandos por separado aporta evidencia experimental que ayuda a evaluar las posibilidades expuestas. En la figura 9 se muestra el espectro de reflectancia relativa, $\Delta R / R$, del radical dppz^{\bullet} obtenido en las

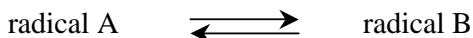
condiciones descritas en el capítulo 6, junto con el de la 4,4'bipi^{•-}, obtenido en condiciones similares por modulación del potencial entre -1,7 y -2,0 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}

El espectro de absorción del dppz^{•-} electrogenerado presenta rasgos comparables con los que se observan en la figura 8. Este hecho avala lo propuesto anteriormente. Además, el ensanchamiento de la banda en $\lambda \approx 600$ nm podría deberse a contribuciones a la absorción aportadas por el radical (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi^{•-}) como sugiere el espectro de la figura 9a, aunque la presencia de esta especie no se puede confirmar.

Figura 9: Espectros obtenidos en experimentos de espectroelectroquímica con soluciones a) $4,5 \cdot 10^{-4}$ M de 4,4'bipi y b) $3,3 \cdot 10^{-4}$ M de dppz, en ACN deaerado



El espectro de las especies generadas por la reacción de la amina con los estados excitados del complejo decae en forma monoexponencial. Ello puede ser explicado considerando que las especies reducidas se encuentran en equilibrio, representadas como:



donde la situación más probable correspondería al caso en que los radicales A y B fueran las diferentes especies reducidas del ligando dppz en el complejo de Re^{I} en estudio.

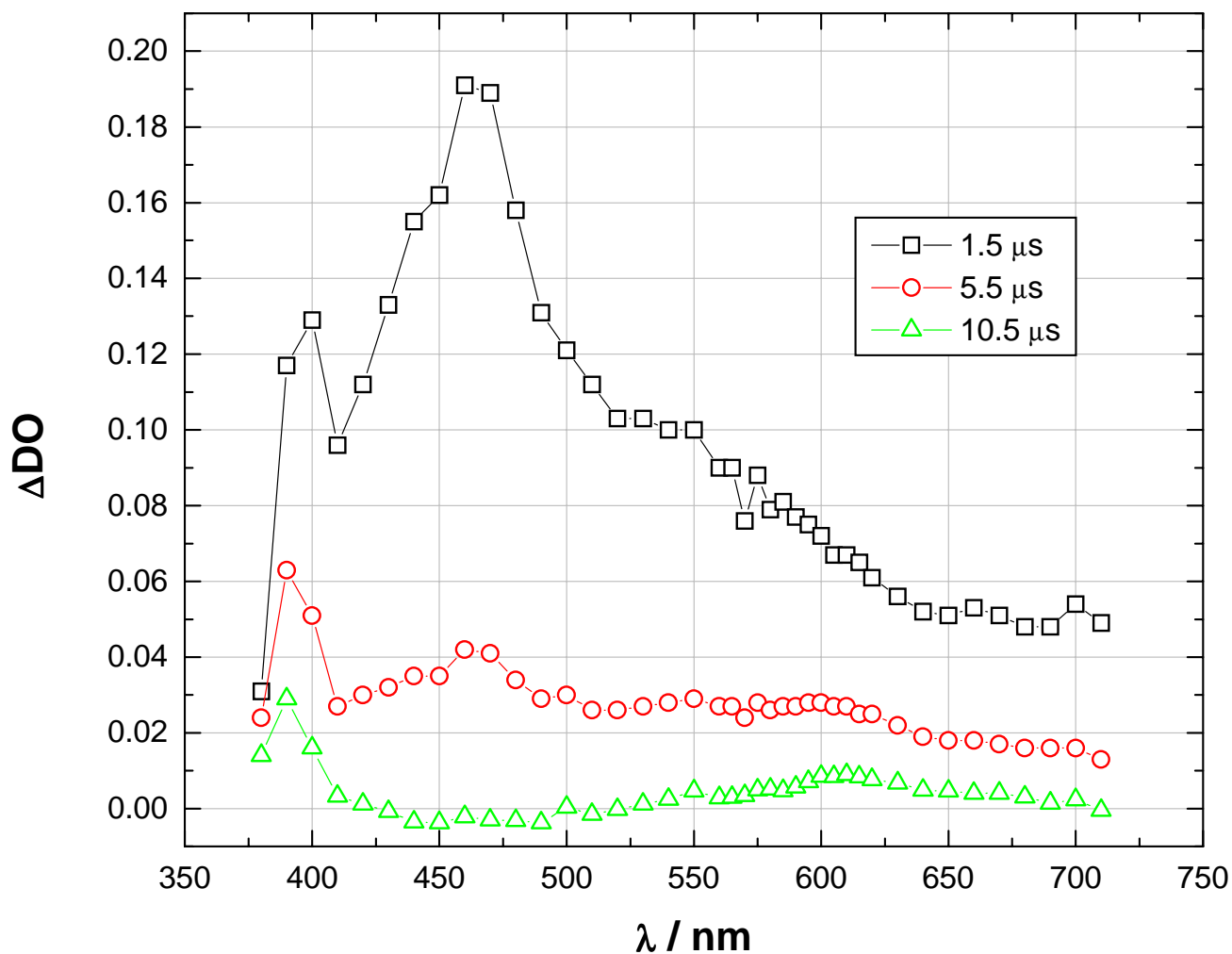
Además se puede considerar, como se observa en el insertado de la figura 8, que los radicales una vez formados relajan desde las concentraciones iniciales hasta alcanzar el equilibrio. Se puede, entonces, obtener la constante de velocidad específica $k = \tau^{-1}$ para el establecimiento del equilibrio, cuyo valor calculado fue $k = 5,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Del análisis cinético de las trazas obtenidas usando una escala de tiempo de $10 \mu\text{s}/\text{div}$ se obtiene un $\tau = 5,5 \mu\text{s}$ para la desaparición simultánea de las especies transitorias en equilibrio.

Por otro lado, se llevaron a cabo experimentos similares en soluciones $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en presencia de metilviológeno (MV^{++}) 10^{-2} M , en acetonitrilo deaereado. El MV^{++} es una molécula de 4,4'bipiridina cuyos nitrógenos piridínicos se encuentran metilados. Es un compuesto muy utilizado en fotoquímica de complejos de metales de transición para caracterizar las propiedades redox de estados excitados, en particular, de los TCML. Como consecuencia de la reacción entre ambos, el MV^{++} oxida al estado excitado TCML obteniéndose la especie reducida MV^+ . Esta última especie posee un espectro de absorción conocido y característico que puede ser monitoreado para verificar que la reacción de quenching bimolecular del estado excitado ha ocurrido.

En la figura 10 se muestra el espectro de absorción obtenido luego del pulso del láser de 351 nm. Los rasgos generales del espectro son similares a los observados en ausencia de MV^{++} , aunque con leves diferencias. La más notable es la aparición de un pico bien definido e intenso a 390 nm, que perdura en el tiempo. Posteriormente este pico se transforma en el

máximo del espectro a medida que desaparece la absorción a 460 nm, apareciendo, además, otra banda centrada en 610 nm. El espectro final, que permanece hasta los 40 μs , posee los rasgos típicos del MV^+ : el máximo de absorción a 390 nm y una banda ancha centrada en 610 nm [26].

Figura 10: Espectros de absorción de la especie transitoria obtenida irradiando soluciones deaeradas del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en presencia de $\text{MV}^{++} 10^{-2} \text{ M}$ en ACN

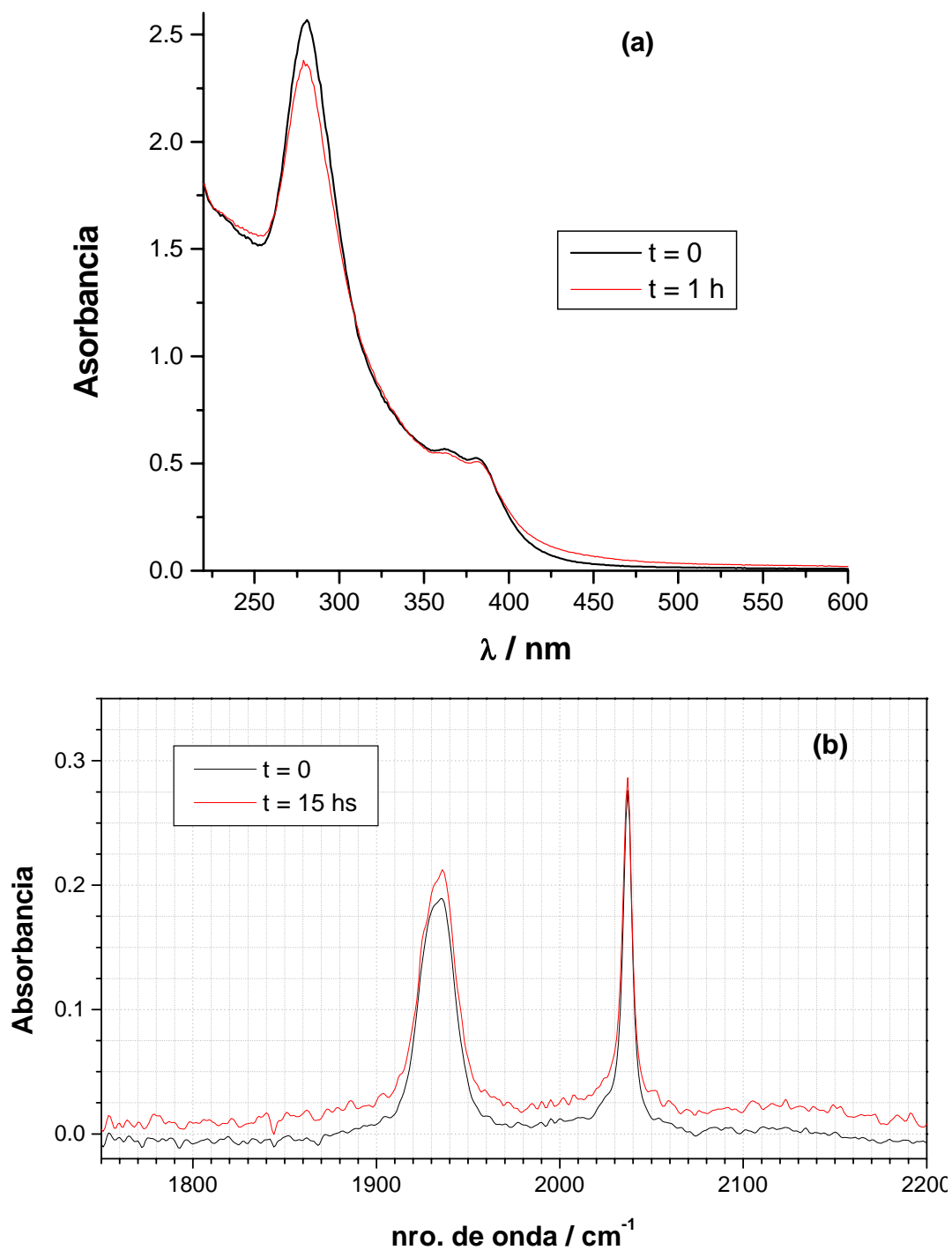


El espectro obtenido aporta evidencia concreta de que el estado excitado TCML participa en una reacción bimolecular de transferencia de electrones con este compuesto, en este caso como donador de electrones. Además, la presencia de los rasgos típicos del espectro de absorción del estado $^3(\pi, \pi^*)$, solapados con el del MV^+ a tiempos cortos, sugiere que este estado no estaría involucrado en la reacción. La desaparición simultánea de ambos intermediarios es de tipo monoexponencial y los tiempos de vida dependen de la longitud de onda. En la zona de $420 < \lambda < 580$ nm el $\tau = 2,6 \mu s$ en $\lambda = 390$ nm el $\tau \sim 6,8 \mu s$.

Experimentos de fotólisis estacionaria

Con el objetivo de caracterizar los posibles productos de reacción generados durante la fotólisis, se irradió con luz de 350 nm ($I_0 = 6,5 \cdot 10^{-4}$ Einstein $l^{-1} \text{ min}^{-1}$) una solución del complejo $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$ en ACN deaerado, en condiciones similares a las descritas en el capítulo 6 para la fotólisis estacionaria del ligando dppz. Los pequeños cambios espectrales observados en el UV-visible luego de 1 h de fotólisis son análogos a los obtenidos para el ligando libre, figura 11a. De la misma manera, experimentos de fotólisis estacionaria a escala preparativa y fotolizando en forma continua durante 15 hs, no permitieron observar cambios apreciables en los espectros de absorción IR antes y después de la irradiación, figura 11b. Esto sugiere rendimientos cuánticos de reacción muy bajos de los intermediarios fotogenerados, regenerando finalmente el reactivo original. Adicionalmente se puede observar la ausencia de nuevas bandas de absorción, típicas de especies diméricas, en el espectro IR de la solución fotolisada. En experimentos similares llevados a cabo en otros complejos de Re^I ha sido observado el crecimiento de bandas entre 1840 y 1880 cm^{-1} atribuidas a la formación de dímeros por recombinación de radicales de Re generados por pérdida de ligandos [27,28].

Figura 11: Fotólisis estacionaria irradiando con luz de 350 nm soluciones deaereadas del complejo $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$ en ACN antes y después de la irradiación. a) espectros UV-visible y b) espectros IR



La aparición de otra banda $\sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ ha sido descrita, también, como característica de especies con puentes CO cuando soluciones del complejo $\text{ClRe}(\text{CO})_3(4\text{-fenilpiridina})_2$ en ACN fueron fotolizadas [28]. En este caso los dímeros unidos por puentes CO son formados por pérdida de otras moléculas de carbonilo del complejo de Re^{I} . En estos trabajos, se describe la desaparición simultánea de las bandas de absorción de los carbonilos presentes en la solución sin fotolizar. El espectro IR de las soluciones del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ antes y después de la fotólisis sugiere que el complejo de Re^{I} en estudio presenta una alta fotoestabilidad.

Conclusiones

El análisis de los resultados permite ahora describir las propiedades fotoquímicas y fotofísicas del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en función de las propiedades de los estados excitados. Para ello, mencionaremos previamente, algunas generalizaciones que normalmente se tienen en cuenta, concernientes a la naturaleza de los estados excitados de más baja energía y a las propiedades de la luminiscencia en complejos del tipo *fac*-(diimina) $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{L})^+$, donde diimina se refiere a un ligando piridínico bidentado como la 2,2' bupiridina ó 1,10-fenantrolina y L un ligando monodentado como la piridina y piridinas sustituidas, haluro, nitrilo ó isonitrilo [5]. La fotofísica de esta familia de compuestos ha sido intensamente estudiada y se ha determinado que, excepto en casos poco usuales, el estado excitado energéticamente más bajo corresponde a un ${}^3\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{diimina}}$ [2,3]. Estos estados excitados se caracterizan por poseer los siguientes rasgos: (1) la luminiscencia en solución a temperatura ambiente presenta una banda ancha, sin estructura, con un λ_{max} de emisión entre 500 y 650 nm; (2) los rendimientos cuánticos de emisión son moderados ($0,01 < \phi_{\text{emi}} < 0,3$); (3) los tiempos de vida del estado excitado van desde 0,02 a 2 μs ; y (4) la constante de velocidad para el decaimiento

radiativo, k_r , tiene un valor del orden de $10^5 - 10^6 \text{ s}^{-1}$ mientras que la constante de velocidad para el decaimiento no radiativo, k_{nr} , del orden de $10^6 - 10^7 \text{ s}^{-1}$.

En los casos en que se ha determinado que el estado excitado de más baja energía correspondía a un estado centrado en el ligando diimina, (${}^3\pi\pi^*$), se pudo establecer que ese estado intraligando poseía una energía más baja que el estado excitado ${}^3\text{TCML}_{\text{Re} \rightarrow \text{diimina}}$ [29,30]. En estos casos, los rasgos característicos observados para la identificación del estado (${}^3\pi\pi^*$) fueron: (1) la luminiscencia en solución se observa con una estructura vibrónica bien resuelta; (2) la constante de velocidad radiativa es anormalmente baja; y (3) el espectro de absorción de la especie transitoria no posee los rasgos característicos del anión radical de la diimina.

Sobre la base de esta información y en función de los resultados obtenidos llegamos a la conclusión de que el estado excitado de más baja energía en el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bipi})^+$ es un estado excitado del tipo (${}^3\pi\pi^*$) centrado en el ligando dppz. Esta asignación está basada en las siguientes observaciones: (1) la luminiscencia de las soluciones del complejo en solventes orgánicos tomados a temperatura ambiente se observa como una banda que posee estructura vibrónica resuelta. Los mismos rasgos de luminiscencia se observan a 77 K, junto con una más acentuada estructuración de la emisión. El espaciamiento entre estos dos componentes vibrónicos de la emisión es similar al espaciamiento entre las dos bandas vibrónicas que se observan en los espectros de absorción del complejo en el UV-cercano asignadas a transiciones centradas en el ligando dppz; (2) el ϕ_{emi} es ~ 150 veces más bajo que el valor promedio encontrado para esta familia de complejos y considerando un $\tau_{\text{emi}} = 3 \mu\text{s}$ en ACN y de $2,5 \mu\text{s}$ en DCM las k_r toman un valor de $4,3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ y $5,6 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para cada uno de los solventes⁴⁾. Este valor bien bajo de k_r es similar a los observados en otros

⁴⁾ Las constantes k_r y k_{nr} se calcularon teniendo en cuenta las siguientes consideraciones: $\tau_{\text{emi}} = (k_r + k_{nr})^{-1} \sim 1 / k_{nr}$ y $\phi_{\text{emi}} = k_r \tau_{\text{emi}}$

complejos de metales de transición d^6 cuyas soluciones a temperatura ambiente presentan luminiscencia de estados 3IL [29,30]; y (3) los espectros de absorción de la especie transitoria obtenida en los experimentos de láser flash fotólisis del complejo son muy similares a los del ligando dppz libre, el cual ha sido asignado al estado excitado triplete del dppz.

La asignación del estado excitado de menor energía en el $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$ como de naturaleza $(^3\pi\pi^*)$ intraligante ha sido también usada en los pocos ejemplos de esta nueva familia de complejos de Re^I que poseen el ligando dppz [5-8,15,23]. Sin embargo, en nuestro caso, no descartamos la coexistencia del estado excitado de transferencia de carga $^3TCML_{Re \rightarrow dppz}$ que se pone en evidencia en los experimentos de quenching bimolecular llevados a cabo en presencia de aminas reductoras como la TEA y compuestos reducibles como el MV^{+2} . La energía de este estado $^3TCML_{Re \rightarrow dppz}$ estaría por encima y próxima a la del estado 3IL , pero no lo suficiente como para ser poblado térmicamente desde el estado $(^3\pi\pi^*)$ y proveer un paso más eficiente de desactivación radiativa. Esto es lo que ocurre en el caso del $ClRe(CO)_3(dppz)$, donde la emisión observada a temperatura ambiente corresponde al estado excitado $^3TCML_{Re \rightarrow dppz}$ (emisión centrada en 600 nm), mientras que el estado excitado de menor energía es el $(^3\pi\pi^*)$. La emisión estructurada correspondiente a este estado IL pudo ser caracterizada trabajando con soluciones del complejo a 77 K [15,23].

Por lo tanto, las propiedades fotofísicas del $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$ en solventes orgánicos pueden ser resumidas en un diagrama de Jablonski donde las energías relativas de los diferentes estados involucrados han sido estimadas de la siguiente forma: de los espectros de absorción se observa que al excitar el complejo con energías fotónicas $E_{hv} \leq 28,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) se pueblan inicialmente estados excitados de carácter singletes del tipo transferencia de carga 1TCML , $^1[(dppz^{\bullet-})Re^{II}(CO)_3(4,4'bipi)]^{+*}$ y $(^1\pi\pi^*)$, $[(^1dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)]^{+*}$ centrados en el ligando dppz, figura 12. Cada uno de estos estados se desactivan por caminos no radiativos de conversión interna y de cruzamiento entre

sistemas exclusivamente hacia el estado de energía más baja que es de naturaleza (${}^3\pi\pi^*$), $[({}^3\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})]^{+*}$, el cual relaja hacia el estado fundamental por caminos radiativos y no radiativos. Basado en la banda de absorción de energía más baja, del espectro diferencia del insertado de la figura 1, y de los potenciales redox asignados en el complejo a las cuplas $\text{Re}^{\text{II}} / \text{Re}^{\text{I}}$, $\text{dppz} / \text{dppz}^{\bullet-}$, pudo ser estimada la energía del estado ${}^1\text{TCML}$, $E_{00} = 2,7$ eV. La conversión desde este estado hacia el correspondiente estado triplete, ${}^3\text{TCML}$, ${}^3[(\text{dppz}^{\bullet-})\text{Re}^{\text{II}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})]^{+*}$ es, presumiblemente, muy rápida debido al alto estado de mezcla singlete-triplete inducido por el acoplamiento spin-orbital del centro $d\pi^5(\text{Re}^{\text{II}})$, permitiendo acotar el valor de la constante de velocidad para este proceso en $k_{\text{isc}} > 2.10^8 \text{ s}^{-1}$ [6]. La emisión está dominada, predominantemente, por la transición radiativa desde el estado (${}^3\pi\pi^*$) hacia el estado fundamental. Por lo tanto la energía de este estado excitado puede ser estimada de los espectros de emisión del complejo, $E_{00} = 2,4$ eV.

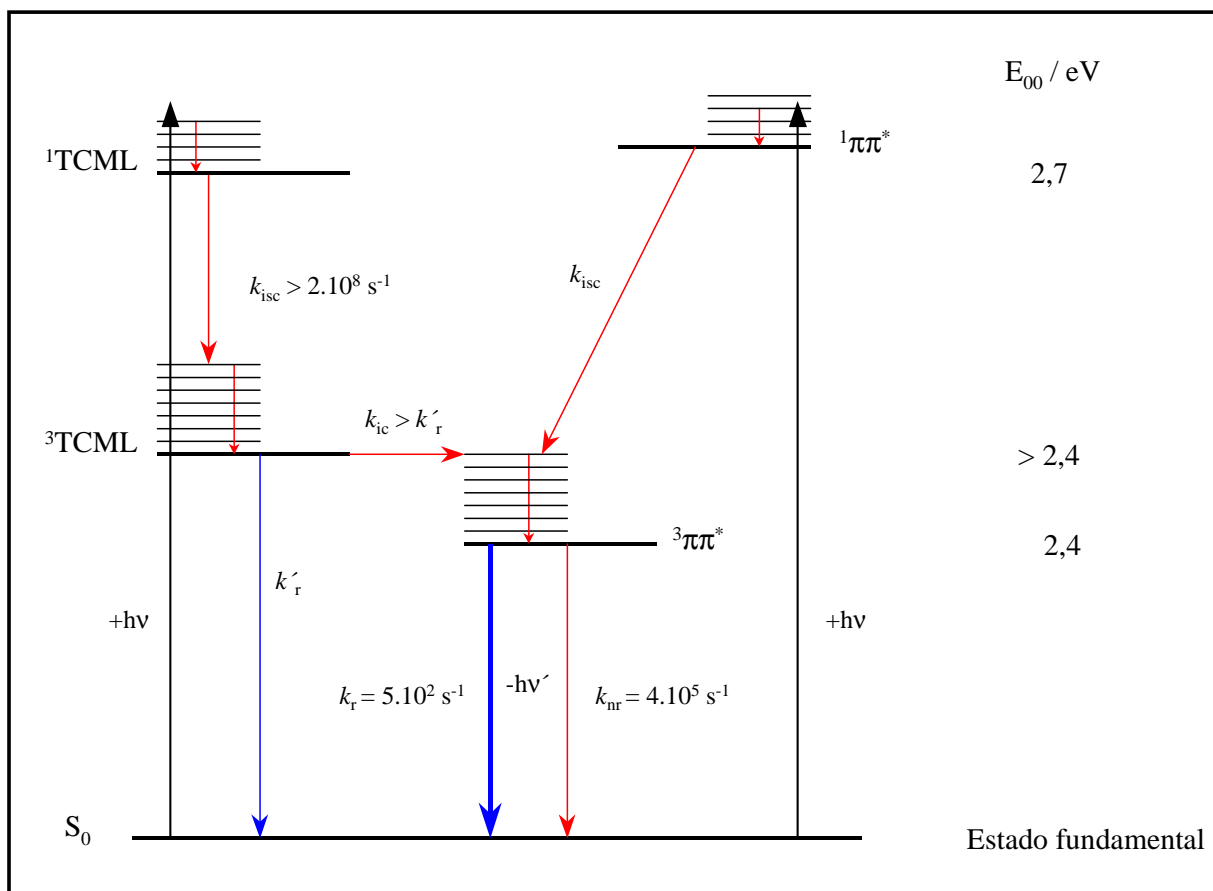
En solventes orgánicos el estado excitado ${}^3\text{TCML}$ tiene una energía más alta que el (${}^3\pi\pi^*$), $E_{00} > 2,4$ eV, pero en un medio acuoso estos estados pueden estar, energéticamente, lo suficientemente cercanos como para permitir el establecimiento de un estado de equilibrio entre ambos [5]. La desactivación del estado de TCML ejercida por las moléculas de H_2O , en soluciones del complejo en ACN, producen la desactivación indirecta del estado excitado luminiscente intraligando. El mecanismo de la desactivación ha sido satisfactoriamente ajustado al modelo de esfera de Perrin. El valor obtenido para el radio de la esfera, $r = 2,9 \text{ \AA}$, fue menor al encontrado para el complejo pariente $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})^{+2}$ [25]. Este resultado correlaciona con las más altas $[\text{H}_2\text{O}]$ necesarias, en nuestros experimentos, para obtener un mismo grado de desactivación de la luminiscencia, y con la baja capacidad del ACN para generar enlaces por puentes de hidrógeno.

El efecto desactivador de la luminiscencia llevado a cabo por moléculas de agua podría ser aplicado, con el desarrollo de nuevos compuestos de esta familia de complejos de Re^{I} , como

sensores de humedad ó como sondas luminiscentes de compartimentos hidrofóbicos en sistemas biológicos. Algunos de estos aspectos ya han sido desarrollados en compuestos similares de Ru^{II} [31].

Figura 12: Diagrama de Jablonski que representa las energías relativas de los niveles electrónicos relevantes en la fotólisis del (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)⁺

(—) caminos radiativos (—) caminos no radiativos



CAPITULO 8

ESTUDIO DE INTERACCIÓN DEL $[fac-(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipiridina)](O_3SCF_3)$ CON POLINUCLEÓTIDOS SINTÉTICOS

Resultados experimentales y Discusión

Materiales y equipos utilizados

Los espectros de absorción UV-visible se tomaron con un espectrofotómetro de doble haz Cary3 (Varian), usando celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

Los espectros de emisión se tomaron con un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS 50B a temperatura ambiente y se corrigieron por la diferente respuesta del instrumento y por la luz dispersada.

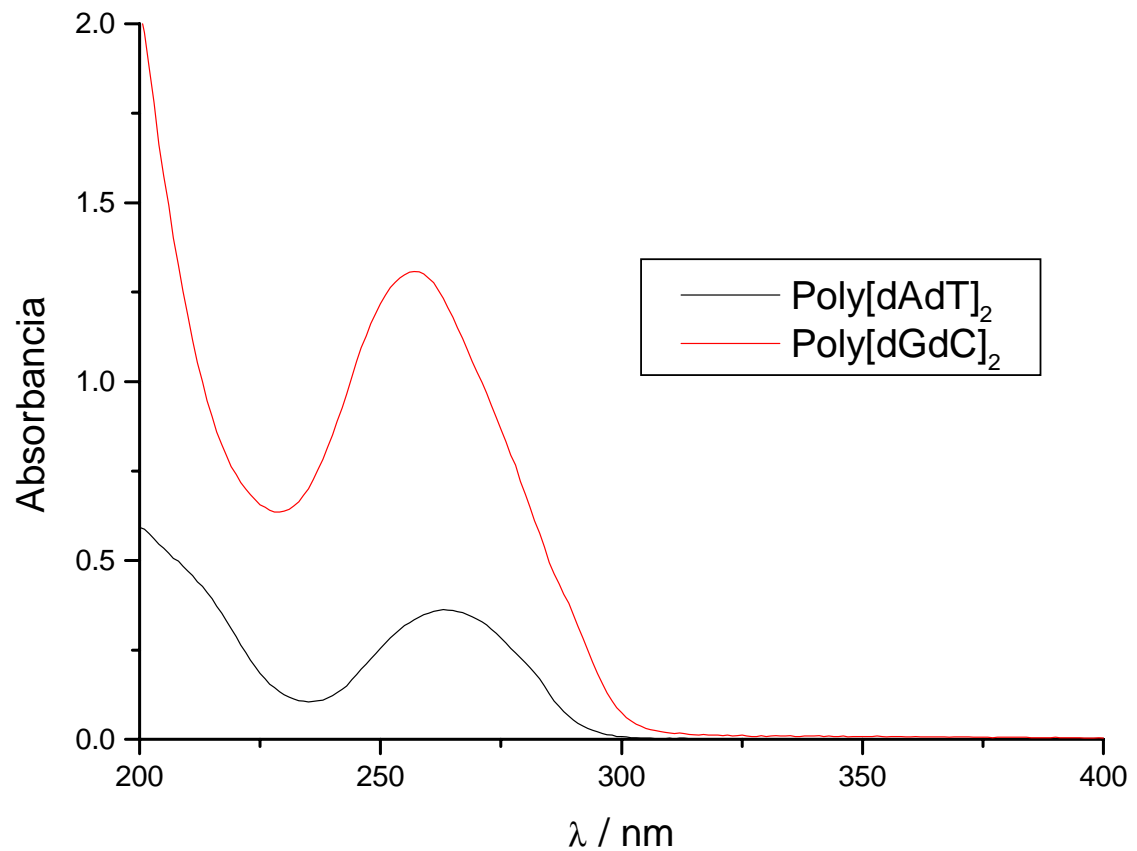
Se utilizaron soluciones de los polinucleótidos sintéticos Poly[dAdT]•Poly[dAdT] y Poly[dGdC]•Poly[dGdC] (Poly[dAdT]₂ y Poly[dGdC]₂), doble hélice de bases alternante, comprados a Pharmacia Biotech⁴⁾. Estos polinucleótidos son cadenas de ácido desoxiribonucleico (ADN) sintético cuya composición y secuencia de bases nitrogenadas corresponde, respectivamente, a ATATATAT...y GCGCGCGC... La otra cadena, necesaria para la formación de la doble hélice, es la correspondiente cadena complementaria. La unión de las cadenas se produce entre las bases nitrogenadas de cada una de ellas por formación de enlaces de hidrógeno. Estos puentes de H solamente se forman si en el enlace participa una base con su complementaria, es decir las uniones sólo se producen entre los pares de bases adecuados. Estos son adenina-timina y guanina-citosina que establecen una unión de forma específica.

Las soluciones se prepararon disolviendo cantidad suficiente del sólido liofilizado en solución fresca de un buffer acuoso TRIS 20 mM-HCl, 10 % de MeOH, ph = 7 (TRIS =

⁴⁾ Un polinucleótido es un polielectrolito compuesto por monómeros de desoxiribonucleótidos (mononucleótidos) unidos covalentemente. Cada monómero está constituido por un azúcar desoxiribosa unido a un grupo fosfato cargado negativamente y a una de las cuatro bases nitrogenadas posibles: adenina (A), guanina (G) (ambas bases purinas), citosina (C) y timina (T) (ambas bases pirimidinas) [1,32]

Tris(hidroximetil)aminometano). El agua utilizada fue bidestilada en un equipo Milli-Q. En la figura 1 se muestran los espectros de absorción de una solución en buffer TRIS de cada uno de los polinucleótidos utilizados, donde no se observa, ó es despreciable, la absorción a $\lambda > 320$ nm. La concentración de los polinucleótidos en pares de base (pb) se determinó midiendo la absorción de la solución madre a 262 nm ($\epsilon = 6,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para el Poly[dAdT]₂ y a 254 nm ($\epsilon = 8,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para el Poly[dGdC]₂ recalculando luego la concentración final en cada solución [9,33,34].

Figura 1: Espectros de absorción de una solución en buffer TRIS 20 mM-HCl, 10 % de MeOH, ph = 7, de los polinucleótidos utilizados



Las soluciones para los experimentos de interacción ('binding') fueron preparadas en forma tal que la concentración del complejo de Re^{I} fuera siempre la misma e igual a $19,8 \mu\text{M}$, mientras que la concentración del polinucleótido en cada solución aumentaba (adicionando volúmenes crecientes de solución madre) de manera de obtener un aumento gradual, también, de la relación $[\text{polinucleótido}] / [\text{complejo de } \text{Re}^{\text{I}}]$ (ó $[\text{Poly}] / [\text{Re}]$) para cada solución. El volumen final de cada solución fue de 1 ml.

Los espectros de emisión se obtuvieron usando celdas de cuarzo de cuatro ventanas de 1 cm de camino óptico x 0,4 cm de ancho con tapa de teflon y las soluciones fueron deaereadas con N_2 durante 20 minutos antes de cada barrido.

Estudios de interacción realizados entre el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ y el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$

i. Espectros de absorción UV-visible

Con el objetivo de determinar la forma en que el complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ interacciona con la doble hélice del $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$, se prepararon soluciones del complejo y del polinucleótido con diferentes relaciones $[\text{Poly}] / [\text{Re}]$ y se tomaron los espectros de absorción UV-visible para determinar cómo afecta, tal proceso, los rasgos del espectro.

Al aumentar en forma gradual la relación $[\text{Poly}] / [\text{Re}]$ se observa una disminución en la absorbancia (hipocromismo) en la región de longitudes de onda comprendida entre 360 y 400 nm que comprende el conjunto de bandas vibrónicas asignadas al ligando dppz (ver capítulo 5). Estas bandas, además, sufren un pequeño corrimiento hacia el rojo (efecto batocrómico), hasta llegar a un valor en la relación $[\text{Poly}] / [\text{Re}]$ a partir del cual estos dos efectos ya no se observan al seguir aumentando la concentración del polinucleótido.

El hipocromismo y el corrimiento de la absorción hacia el rojo no fueron lo suficientemente importantes como para poder determinar una constante de interacción que caracterizara ese proceso por análisis de aquellos resultados.

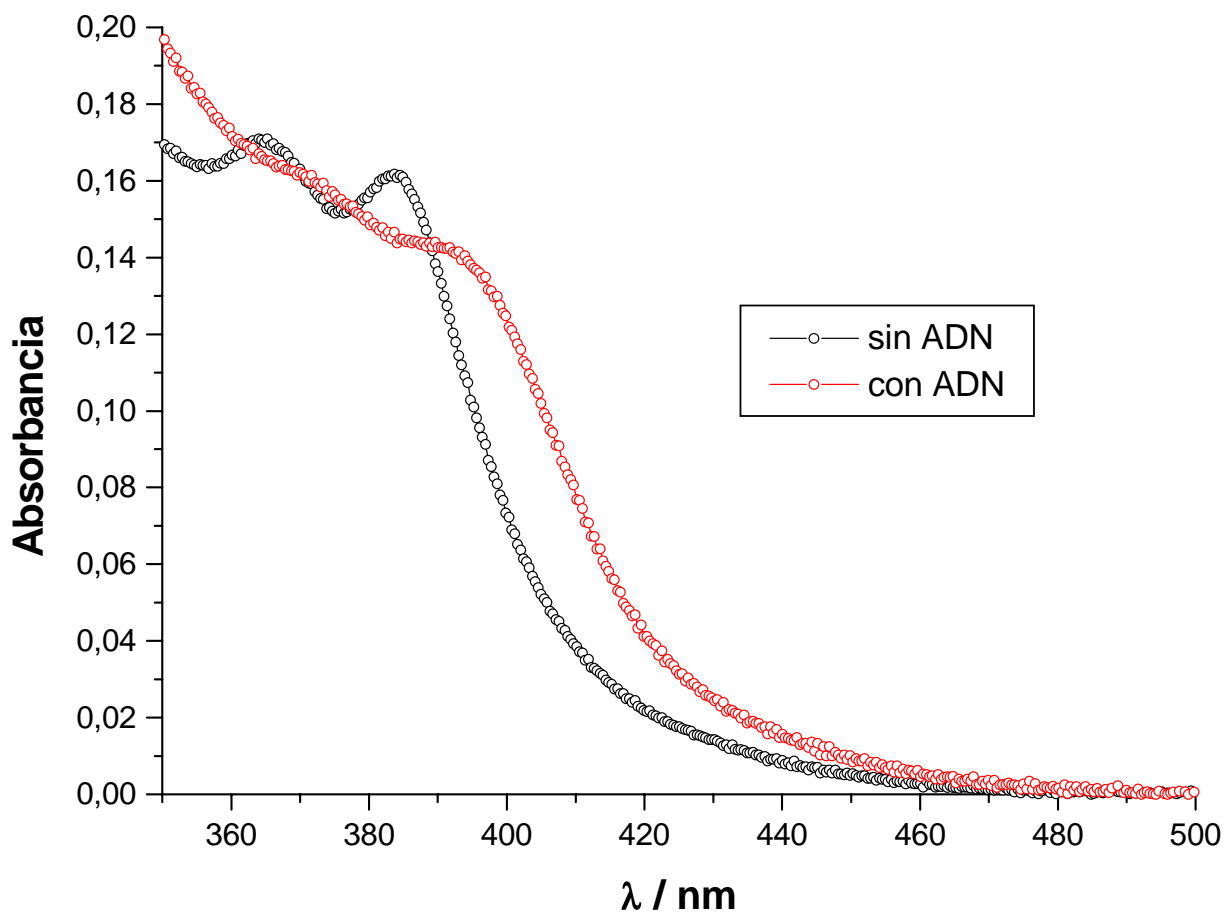
Sin embargo, el efecto neto encontrado de hipocromismo y corrimiento batocrómico al comparar los espectros de las soluciones en presencia y ausencia de ADN sugiere algunos aspectos importantes de la interacción, figura 2.

En la literatura se pueden encontrar las diferentes formas observadas de interacción entre complejos de metales de transición con ligandos polipiridínicos y ácidos nucleicos [1,35]. En general, estos modos de interacción pueden ser de tres tipos: *electrostática (binding externo)*, *binding de superficie en los surcos de la doble hélice del ADN e intercalación*. La interacción de tipo electrostática está fuertemente determinada por la carga positiva del metal central y la naturaleza de los ligandos que son los que definen la carga neta del complejo. Los complejos del tipo $M(L_1)(L_2)_2^{+n}$ donde $M = Ru^{II}, Os^{II}, Rh^{III}$, etc. $L_1 =$ diimina bidentada y $L_2 =$ 2,2' bipiridina, 1,10 fenantrolina, etc. y que poseen carga +2 ó +3 son fuertemente atraídos por el esqueleto de fosfatos, cargados negativamente, periféricos de la doble hélice del ácido nucleico. Este tipo de interacción se verifica en varios de estos complejos. Sin embargo, para complejos tricarbónfilos de Re^I , con carga +1 la atracción electrostática es menor y por lo tanto este modo de interacción es menos probable. La unión de superficie ocurre en los surcos mayor y menor de la doble hélice y generalmente está relacionado con interacciones por puente de hidrógeno entre especies que tienen grupos aceptores de enlace de H ó grupos donores, y los heteroátomos de las bases. Los surcos mayor y menor son formas espaciales que quedan definidas por el ángulo y tipo de torción de la hélice. El tamaño y otras características de los mismos, dependen del tipo de conformación espacial adoptado por el ADN (condicionada, a su vez, por el medio) y de la composición de las bases que lo constituyen [1,32,35]. Los complejos metálicos que se unen al ADN por intercalación se

denominan metalintercaladores. Estos complejos contienen ligandos aromáticos heterocíclicos planos y espacialmente extendidos los cuales pueden insertarse y anclarse en el espacio existente entre los pares de bases nitrogenadas apiladas de la doble hélice. El ligando dppz reúne todas las condiciones necesarias para introducirse entre las bases y, por lo tanto, muchos complejos de metales de transición que poseen este ligando interactúan con el ADN por intercalación [1,8]. Este tipo de interacción se caracteriza por presentar en los espectros de absorción, una disminución de la absorbancia y corrimiento hacia el rojo cuando el complejo está unido al ADN. Cabe aclarar que si a $\lambda \geq 320$ nm el ADN no absorbe, los cambios en la absorción están relacionados con los cambios en el microambiente del ligando dppz del complejo. Luego de la intercalación entre las bases nitrogenadas los orbitales π^* del ligando intercalado podrían acoplarse con los orbitales π de los pares de bases disminuyendo la energía de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ produciendo el efecto batocrómico observado. Por otro lado, los orbitales π acoplados estarían, ahora, parcialmente ocupados por electrones, disminuyendo la probabilidad de transición y, consecuentemente, dando como resultado el hipocromismo observado [36].

Por este motivo, asumiremos que el hipocromismo y el corrimiento batocrómico observados en la figura 2, para el complejo de Re^{I} en estudio y el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$, es indicio inequívoco, no solamente de que efectivamente el complejo interactúa con el polinucleótido, sino también que el modo de esta interacción es por intercalación.

Figura 2: Espectros de absorción de soluciones del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en presencia y ausencia del $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$ en buffer TRIS 20 mM-HCl, 10 % de MeOH, ph = 7. $[\text{Re}] = 19,8 \mu\text{M}$



ii. *Espectros de emisión*

Como vimos en el capítulo anterior, la intensidad de la emisión del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ (solución orgánica) disminuye fuertemente ante el agregado de cantidades creciente de agua. Esto se debe a la desactivación del estado excitado emisor

producida por las moléculas de H₂O y por lo tanto, las soluciones del complejo de Re^I en estudio, en medio acuoso, presentan una luminiscencia muy débil.

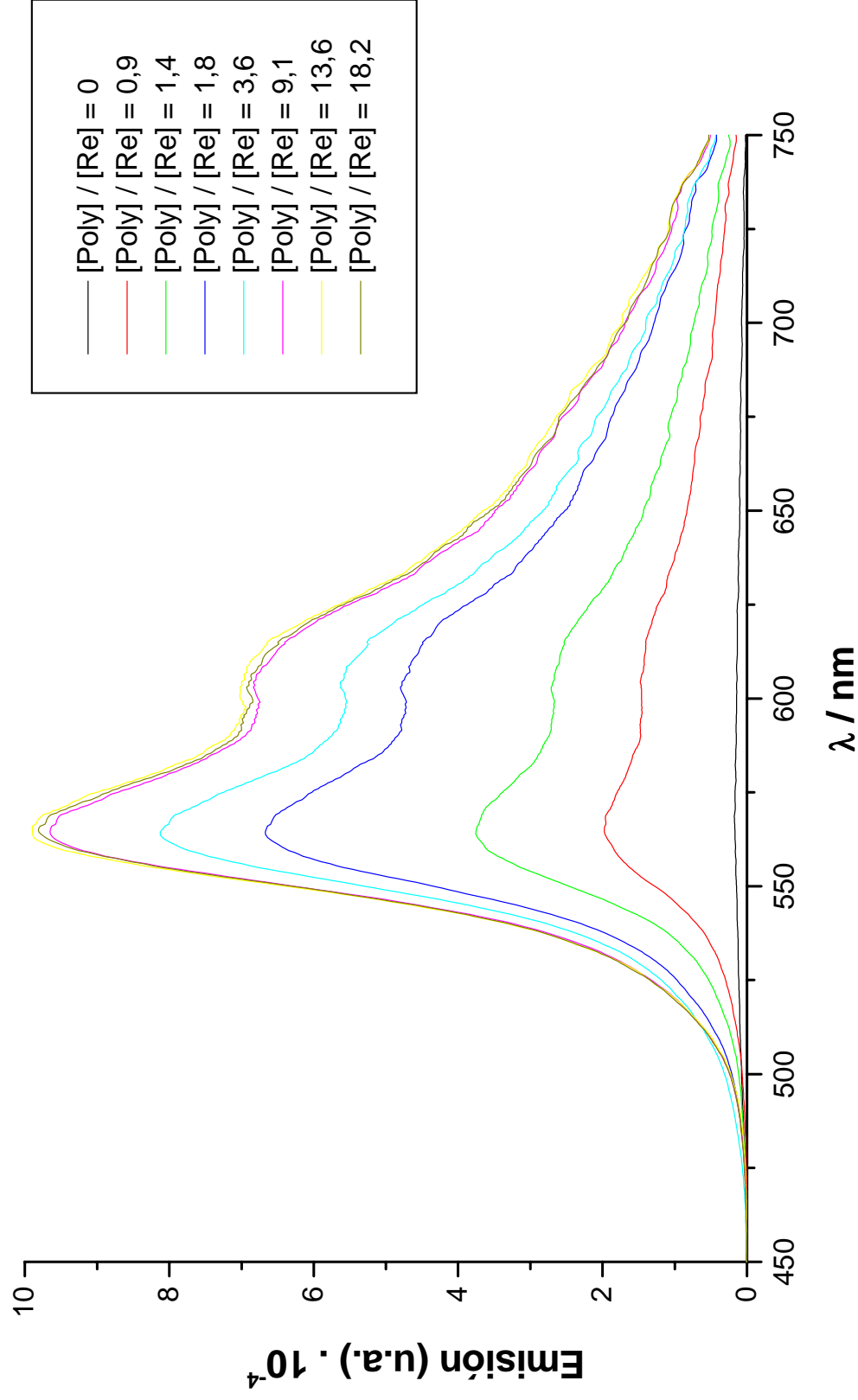
Se llevaron a cabo experimentos de emisión en estado estacionario en las soluciones acuosas del complejo (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)⁺ con Poly[dAdT]₂ usadas en los experimentos de absorción tomando el espectro de emisión de cada una de ellas. Los espectros de emisión corregidos se obtuvieron entre 450 y 750 nm, excitando con $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm. Además, las soluciones fueron deaereadas con N₂ antes de cada medida. En la figura 3 se muestra una serie de espectros de luminiscencia del complejo de Re^I en estudio como función de la relación [Poly] / [Re] donde [Re] = 19,8 μ M y 0 \leq [Poly] / [Re] \leq 18,2.

Se observa claramente que la adición de cantidades crecientes de polinucleótido provoca un incremento dramático de la intensidad de emisión del complejo. Esta recuperación de la luminiscencia se detiene, permaneciendo la emisión constante, para soluciones con concentraciones de polinucleótido suficientemente altas (es decir con [Poly] / [Re] \geq 18,2), lo cual implica que a esa [Poly], ó menor, el (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)⁺ está completamente unido al Poly[dAdT]₂.

El efecto de desaparición del quenching por agua y la recuperación de la emisión ha sido ampliamente caracterizado en complejos de Ru^{II}, Os^{II}, Rh^{III}, etc., y se lo ha denominado como “*molecular lighth-switch*” [8]. Aunque existen varios ejemplos en la bibliografía de este fenómeno en complejos de los metales mencionados, solo unos pocos se encuentran descritos para complejos de Re^I [4,5,37] de los cuales el último citado corresponde a un complejo que no posee al ligando dppz .

Figura 3: Espectros de luminiscencia del $(dppz)Re(CO)_3(4,4'bipir)^+$ en función del aumento en la concentración del Poly[dAdT]₂ tomados de soluciones deaeradas en buffer TRIS 20 mM-HCl, 10 % de MeOH, ph = 7. $[Re] = 19,8 \mu M$ y $0 \leq [Poly] / [Re] \leq 18,2$

$\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$

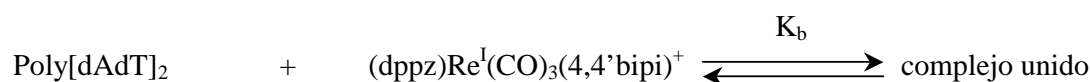


Este efecto se ha determinado que ocurre como resultado de la intercalación del ligando dppz del complejo en la doble hélice del polinucleótido imposibilitando el contacto de éste con las moléculas de H₂O del solvente y, por consiguiente, evitando la desactivación del estado excitado emisor. Además, el complejo se encontraría ahora en una posición con un entorno hidrofóbico local similar al de un solvente orgánico y por lo tanto, la luminiscencia observada posee los mismos rasgos que la emisión estudiada en estos solventes.

En el caso del (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'bipi)⁺ la observación del efecto “molecular lighth-switch” aporta mayor evidencia para asumir, en función de lo explicado anteriormente, que el complejo interactúa con el Poly[dAdT]₂ por intercalación. La luminiscencia observada presenta los mismos rasgos que los observados para la emisión del complejo en acetonitrilo y diclorometano (ver Parte III, capítulo 7). El incremento en la intensidad de la emisión del complejo con el aumento en la relación [Poly] / [Re] pudo ser utilizado para la determinación de la constante de asociación del proceso, como se describe a continuación.

iii. Determinación de la constante de asociación ó constante de binding K_b

Los datos obtenidos de los espectros de emisión correspondientes a las soluciones anteriores del complejo de Re^I en presencia del Poly[dAdT]₂ fueron empleados para determinar la constante de binding, K_b, utilizando la ecuación de Scatchard modificada por McGhee-von Hippel [38]. El tratamiento de la asociación plantea el establecimiento de un equilibrio entre una especie con un determinado número de sitios de unión para el ligando libre, y el ligando libre. Es decir, en nuestro caso sería:



Además, para obtener la expresión que vincula las concentraciones de cada especie con la K_b se efectúan consideraciones de tipo estadísticas para describir un tipo de unión aleatoria a uno ó más sitios de unión. El tratamiento utilizado considera también que todos los sitios de unión son equivalentes y que el complejo interactúa de manera no-cooperativa. Para el cálculo de K_b es necesario determinar, utilizando los datos experimentales, la concentración del complejo libre, C_f , y la concentración del complejo unido C_b , para cada una de las soluciones. Estas concentraciones fueron calculadas utilizando las siguientes ecuaciones [4], que se obtienen asumiendo que la luminiscencia, en todo momento, corresponde a la emisión del complejo libre y unido:

$$C_f = C_T \frac{\left[\left(\frac{A}{A_0} \right) - P \right]}{(1-P)} \quad \text{y} \quad C_b = C_T - C_f$$

donde C_T es la suma de las concentraciones del complejo libre y unido, A y A_0 son las áreas de los espectros de emisión del complejo en presencia y ausencia de ADN y P es la relación límite de A/A_0 , es decir, cuando todo el complejo se encuentra unido al polinucleótido.

La expresión de la ecuación de Scatchard modificada por McGhee-von Hippel es la siguiente:

$$\frac{r}{C_f} = K_b (1 - nr) \left\{ \frac{(1 - nr)}{[1 - (n - 1)r]} \right\}^{n-1}$$

donde $r = \frac{C_b}{[Poly]}$, K_b es la constante intrínseca de binding del complejo de Re^I al ADN y n es

el tamaño promedio del sitio de unión en pares de bases. Esto quiere decir que se asume que

cuando el complejo está unido al ADN cubre (es decir, hace inaccesible para otra molécula de complejo) n sitios de unión consecutivos. Por lo tanto el valor de n nos dice cuantos pares de bases dejan de estar disponibles cuando se produce la interacción de una molécula del complejo. Este tratamiento es de aplicación general y ha sido ampliamente utilizado para sistemas donde el ligando libre no sólo era un complejo de metal de transición [4,39], sino también para estudiar la interacción de proteínas, porfirinas con iones metálicos, diferentes tipos de moléculas orgánicas como drogas, antibióticos, viológenos, etc. [38] con ácidos nucleicos.

En función de esta ecuación se realiza una gráfica de r / C_f vs r obteniéndose los parámetros K_b y n por ajuste de los datos experimentales. En las figuras 4 y 5 se muestra el cambio en la relación de áreas de los espectros de emisión con el aumento en la relación $[\text{Poly}] / [\text{Re}]$ y el mejor ajuste de los datos utilizando los parámetros calculados. El máximo incremento de la emisión se produce para un valor en la relación $[\text{Poly}] / [\text{Re}] \sim 8$ permaneciendo constante luego de la adición de más polinucleótido.

Los valores obtenidos fueron: $K_b = 1,8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ y $n = 2,4$ que están en franca concordancia con los informados en trabajos publicados sobre complejos similares (ver más adelante).

Este valor en la constante de asociación refleja una alta afinidad del complejo por las bases nitrogenadas adenina y timina. El valor de n , además, nos está indicando que luego de la unión de una unidad simple de $(\text{dppz})\text{Re}^I(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ son ocupados un poco más de 2 pares de bases del polinucleótido.

Figura 4: Incremento de la emisión relativa en función del aumento en la concentración del Poly[dAdT]₂. A = área de emisión en presencia de ADN y A₀ = área de emisión en ausencia de ADN

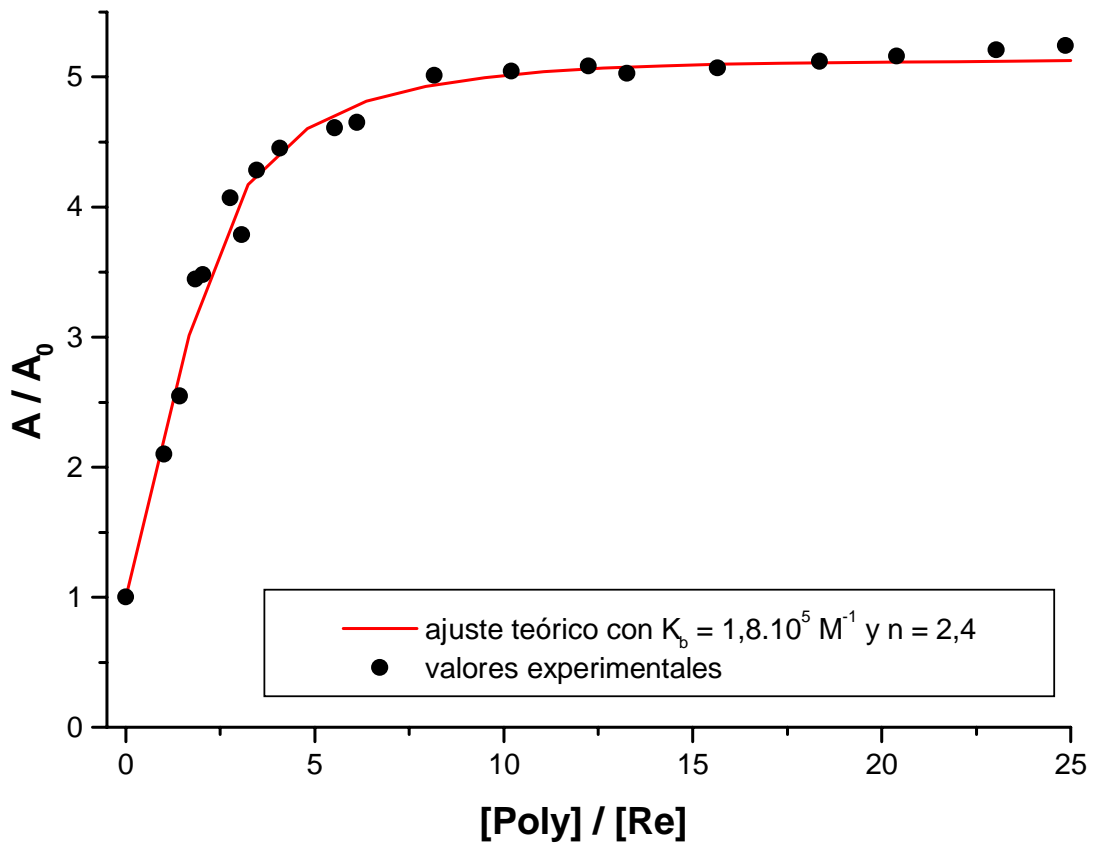
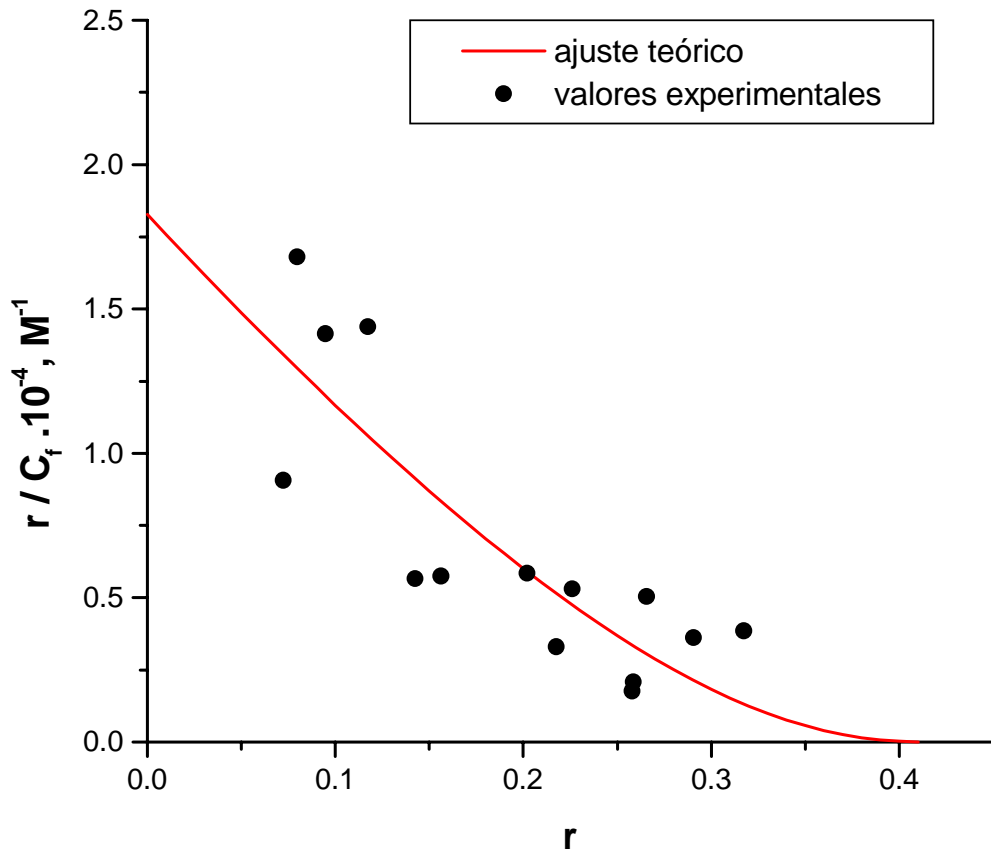


Figura 5: Representación de la ecuación de Scatchard modificada por McGheevon Hippel correspondiente a la interacción entre el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ y el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$. Ajuste de los valores experimentales realizado para el cálculo de K_b y n



Estudios de interacción realizados entre el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ y el $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$ *i. Espectros de absorción UV-visible*

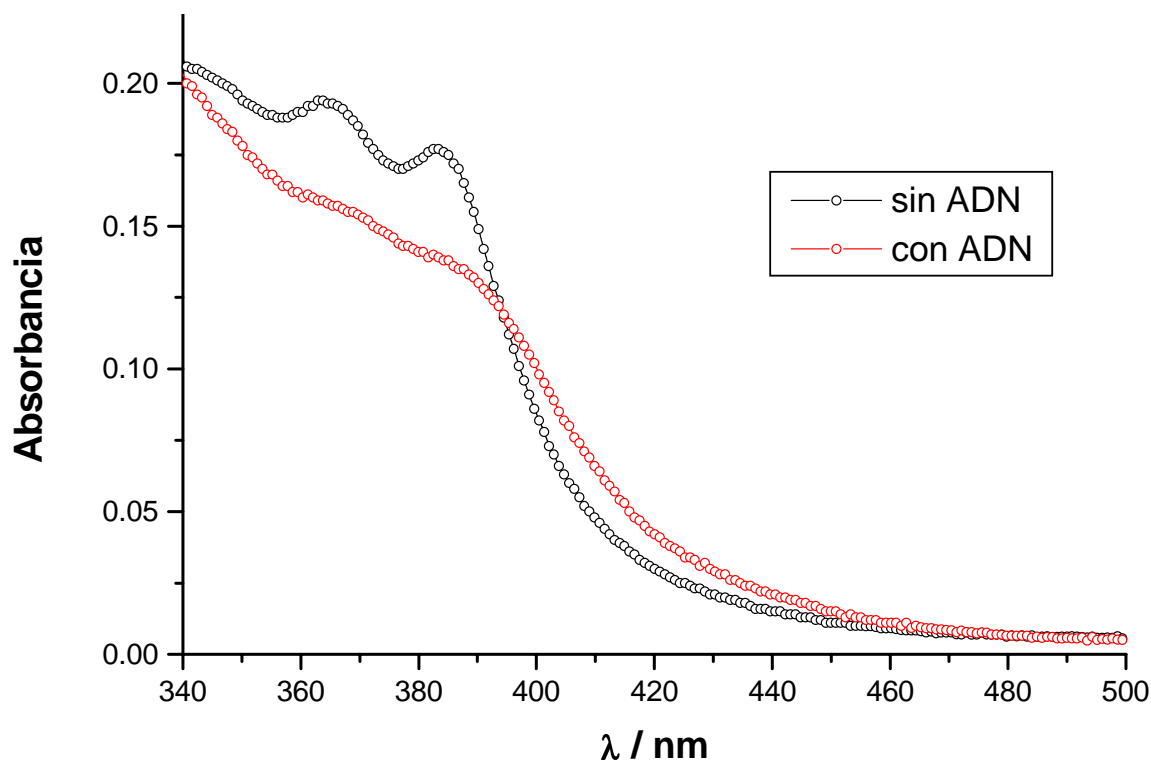
Las soluciones utilizadas se prepararon de manera similar a las descritas anteriormente para el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$, es decir, mezclando cantidades crecientes tomadas de una solución madre del polinucleótido $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$ con un volumen constante de una solución del complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ en un volumen final de 1 ml utilizando el buffer TRIS 20 mM-HCl, 10 % de MeOH, $\text{pH} = 7$ como solvente.

Se tomaron los espectros de absorción en presencia y ausencia del $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$ y en ellos se observó, también, el efecto hipocrómico y un suave corrimiento hacia el rojo de las bandas de absorción que se encuentran en la zona comprendida entre 350 y 400 nm, figura 6.

Estas observaciones indican que el complejo de Re^{I} en estudio también interactúa con este polinucleótido y sugiere, también, que el modo de unión es por intercalación.

En forma similar a lo ocurrido con el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$, tampoco se pudo calcular, con estos datos experimentales, una constante de asociación que caracterizara el proceso debido a la alta dispersión encontrada en el análisis de los espectros.

Figura 6: Espectros de absorción de soluciones del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^{\text{+}}$ en presencia y ausencia del $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$ en buffer TRIS 20 mM-HCl, 10 % de MeOH, ph = 7. $[\text{Re}] = 19,8 \mu\text{M}$



ii. *Espectros de emisión*

De manera similar a los experimentos realizados con el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$ se tomaron los espectros de emisión para las soluciones deaeradas del $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^{\text{+}}$ que contenían $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$, figura 7.

A diferencia con lo observado con el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$, no se observa un incremento importante en la intensidad de emisión en función del aumento en la relación $[\text{Poly}] / [\text{Re}]$. Todas las soluciones muestran bajas intensidades de emisión. Esto se refleja en el alto ruido de las curvas, a pesar de ser el resultado del promedio de 3 espectros tomados en forma consecutiva.

Del análisis de la emisión relativa, A/A_0 , en función de $[Poly] / [Re]$ se puede observar que se produce un pequeño incremento en la intensidad de la emisión a bajas concentraciones del polinucleótido, figura 8. Este aumento de la emisión se verifica cuando $0 \leq [Poly] / [Re] \leq 1,6$. Posteriormente, al aumentar la relación $[Poly] / [Re]$ se produce una disminución de la emisión hasta alcanzar un valor final constante prácticamente igual al de la solución en ausencia del Poly[dGdC]₂ ($1,6 \leq [Poly] / [Re] \leq 21,8$).

Figura 7: Espectros de luminiscencia del $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$ en función del aumento en la concentración del Poly[dGdC]₂ tomados de soluciones deaereadas en buffer TRIS 20 mM-HCl, 10 % de MeOH, ph = 7; $\lambda_{exc} = 350$ nm. $[Re] = 19,8 \mu M$ y $0 \leq [Poly] / [Re] \leq 21,8$.

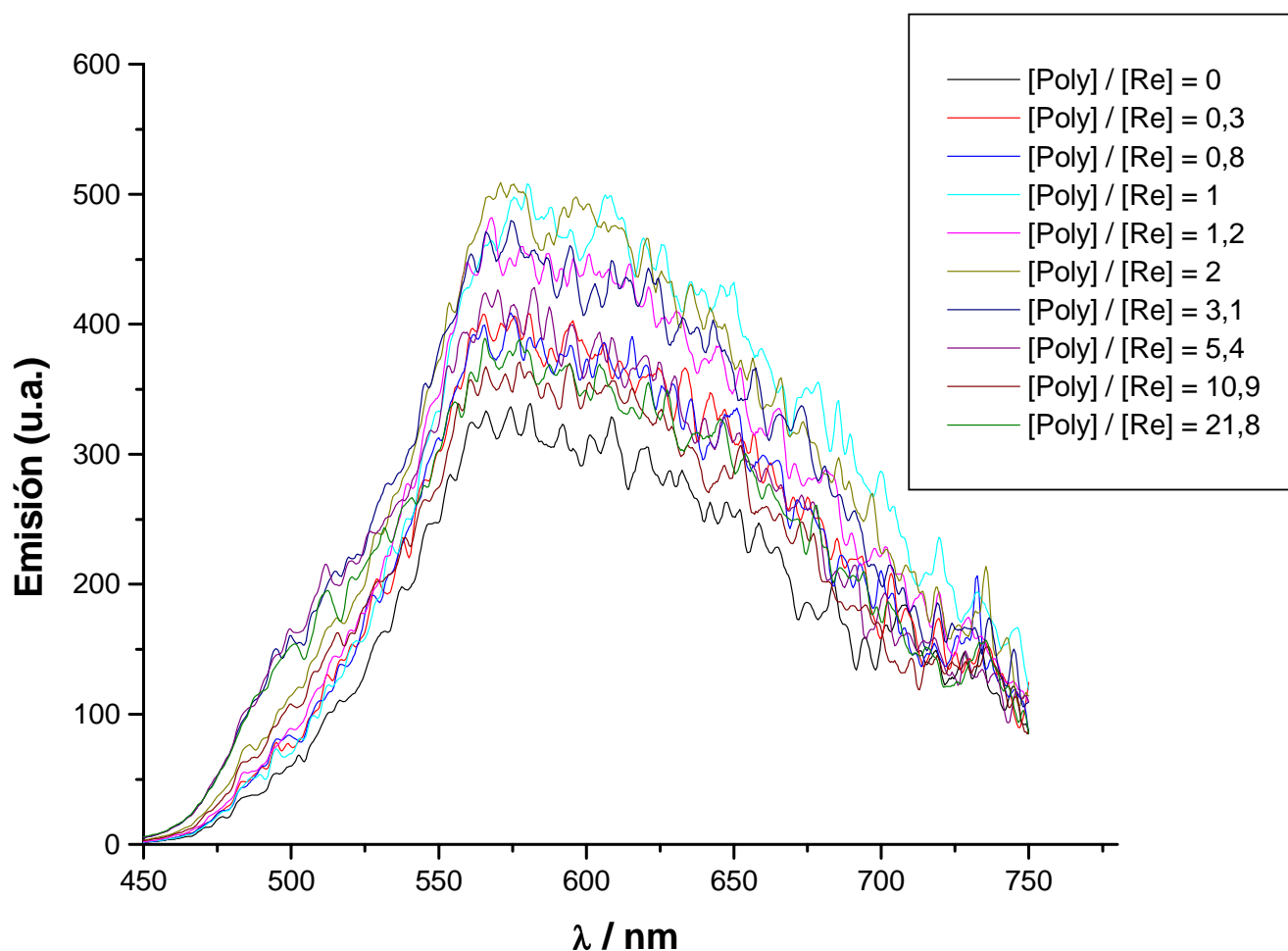
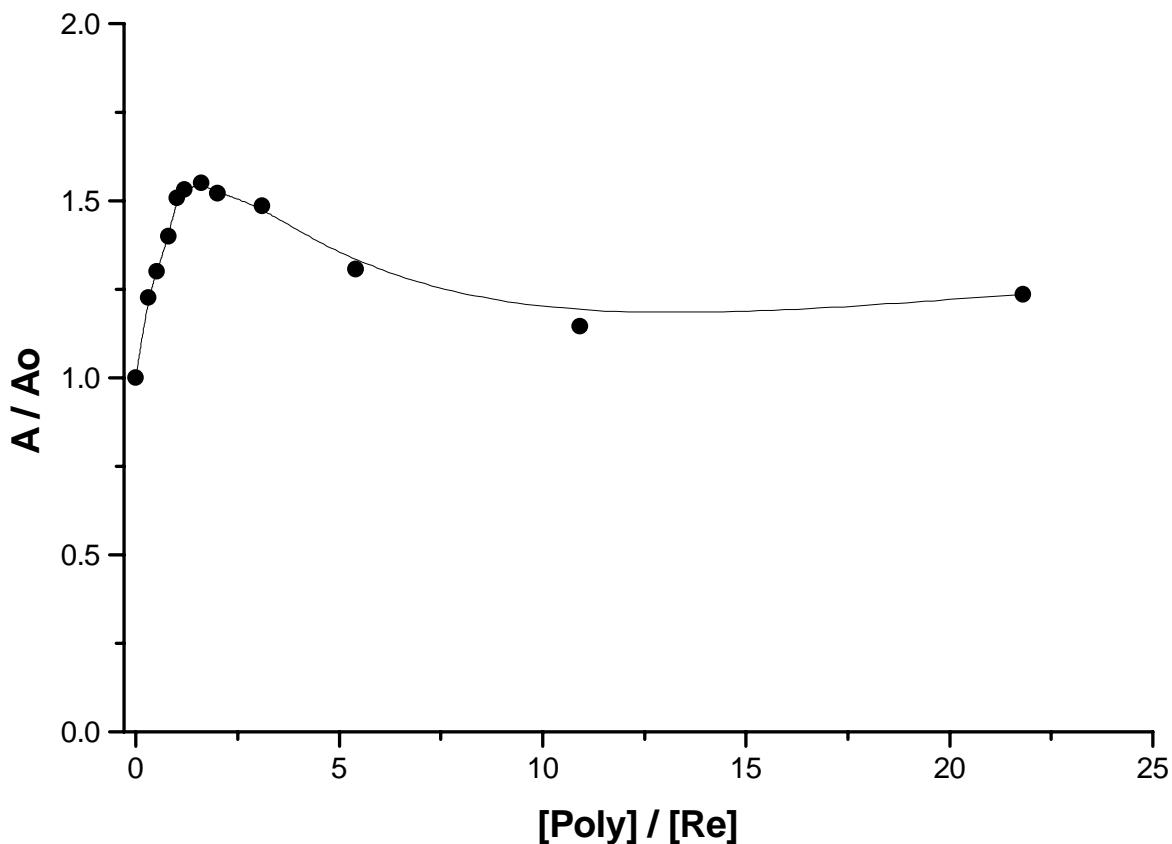


Figura 8: Incremento de la emisión relativa en función del aumento en la concentración del Poly[dGdC]₂. A = área de emisión en presencia de ADN y A₀ = área de emisión en ausencia de ADN



Estos resultados sugieren que, si bien el complejo interactúa con el Poly[dGdC]₂, probablemente, por intercalación entre las bases guanina y citosina, la afinidad del (dppz)Re^I(CO)₃(4,4'-bipi)⁺ por este polinucleótido sería muy baja. La baja intensidad de emisión y la disminución de la luminiscencia observada a concentraciones mayores de ADN podrían estar relacionados con procesos de quenching que se discutirán más adelante.

Conclusiones

Los estudios de interacción en buffer acuoso llevados a cabo utilizando técnicas espectroscópicas entre el complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ y los polinucleótidos sintéticos $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$ y $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$ sugieren que el complejo de Re^{I} interactúa con el polinucleótido por intercalación, entre las bases nitrogenadas, del ligando dppz. Este modo de unión parece ser más efectiva con el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$ que con el $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$. Estos resultados sugieren cierta “preferencia” en la interacción del complejo por las bases A y T. Observaciones similares sobre la mayor afinidad por los pares de bases adenina-timina fueron realizadas anteriormente para el complejo pariente $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{py})^+$ (py = piridina) [4]. En ese caso, la unión preferencial por el polinucleótido $\text{Poly}(\text{dA})\cdot\text{Poly}(\text{dT})$ pudo ser explicada por el hecho de que la posibilidad de torción de la hélice de los pares de bases está relativamente favorecida para la secuencia $\text{dA}\cdot\text{dT}$ y esto podría aliviar efectos estéricos asociados con los ligandos coordinados al metal central que no participan de la intercalación [4]. Similar especificidad por los pares de bases AT también ha sido observada para otros complejos de metales de transición como $\text{Cu}(\text{bcp})_2^+$ (bcp = 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) y $\text{Ru}(\text{phen})_3^{+2}$ (phen = 1,10-fenantrolina) [40], así como también para otros complejos de Ru^{II} con ligandos de bipyridinas y fenantrolinas y que poseen el ligando intercalador dppz [8].

El valor de la constante intrínseca de binding, calculada de los experimentos donde se producía un incremento notable en la intensidad de emisión para el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$, también sugiere una alta afinidad por los pares de base AT. En la tabla I se muestran los valores de K_b encontrados en la literatura para complejos de Re^{I} parientes al complejo Re^{I} en estudio y diferentes tipos de ácidos nucleicos:

Tabla I: Constante intrínseca de binding, K_b , del $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$ y de complejos parientes

	K_b, M^{-1}	n	ADN	Ref.
$(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$	$1,8 \cdot 10^5$	2,4	Poly[dAdT] ₂	este trabajo
	---	---	Poly[dGdC] ₂	este trabajo
$(dppz)Re^I(CO)_3(4-Mepy)^{+a}$	$6,0 \cdot 10^5$	3,2	Timo de ternero	[5]
$(dppz)Re^I(CO)_3(py)^{+b}$	$4,2 \cdot 10^4$	2	Timo de ternero	[4]
$(benzo-dppz)Re^I(CO)_3(py)^{+b}$	$6,4 \cdot 10^4$	---	Timo de ternero	[4]
$(2,2'bipi)Re^I(CO)_3(py-R_1)^{+b,c}$	$4,6 \cdot 10^5$	2	Timo de ternero	[37]
$(2,2'bipi)Re^I(CO)_3(py-R_2)^{+b,c}$	sin interacción		Timo de ternero	[37]
$(dppz)Ru^{II}(2,2'bipi)_2^{+2}$	---	---	Poly[dGdC] ₂	[5]
	$4 \cdot 10^6$	---	Timo de ternero	

a) 4-Mepy = 4-metilpiridina.

b) py = piridina

c) $R_1 = -CH_2-NH-CO(CH_2)_3NH-CH_2-(9-An)$ donde 9-An = 9antraceni. $R_2 = -CH_2-NH-CO-Ph$ donde Ph = fenil.

El valor calculado para la K_b del $(dppz)Re^I(CO)_3(4,4'bipi)^+$ se encuentra en franca concordancia con los informados para complejos parientes de Re^I . Si bien la intercalación parece ser el mecanismo principal para el binding de este complejo al ADN, podría no ser el

único. El alto valor de K_b , podría estar relacionado con un efecto de atracción electrostática previo a la intercalación debido a la posible protonación del N libre del ligando 4,4'bipi en medio acuoso que fortalecería la unión por aumento de la densidad de carga positiva del complejo. No se pueden descartar, además, efectos estéricos adicionales que pueden jugar un rol importante en este tipo de interacción.

El valor de K_b para los complejos de Re^{I} , además, es notablemente inferior que la constante de binding del $(\text{dppz})\text{Ru}^{\text{II}}(2,2'\text{bipi})_2^{+2}$, que es representativa de las obtenidas para la mayoría de los complejos de Ru^{II} ($K_b > 10^6$). Esto se debe, como señalamos anteriormente, fundamentalmente, a que el complejo de Ru^{II} es un dicatión mientras que el complejo de Re^{I} es un monocatión. Por lo tanto, de la combinación de modos diferentes de interacción se pueden obtener, como resultado, uniones más fuertes.

Los experimentos de emisión en estado estacionario llevados a cabo entre el complejo de Re^{I} en estudio y el $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$ no posibilitaron el cálculo de K_b en este caso. En efecto, el fuerte incremento de la emisión observada con el $\text{Poly}[\text{dAdT}]_2$ contrasta notablemente con el pequeño, y posterior insignificante, aumento de la luminiscencia observada para el $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$. El único experimento equivalente encontrado en la bibliografía para un complejo similar corresponde a la interacción estudiada entre el complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{py})^+$ y el polinucleótido $\text{Poly}(\text{dG})\bullet\text{Poly}(\text{dC})$ en el cual una cadena posee la secuencia GGGGGG...y la cadena complementaria la secuencia CCCCCC... [4]. En este caso no se observó un aumento de la emisión sino una disminución gradual de la misma a bajas concentraciones del polinucleótido. Luego, la emisión permaneció constante (y en un valor inferior a la emisión del complejo en ausencia de ADN) cuando se adicionó más polinucleótido. Este proceso de quenching de la luminiscencia fue atribuido a la posible fotooxidación de la base nitrogenada guanina por el estado excitado del complejo. Similares observaciones han sido realizadas para el complejo $\text{Ru}(\text{tap})_3^{+2}$ ($\text{tap} = 1,4,5,8-$

tetraazafenantreno) y relacionadas con el poder oxidante del estado excitado del complejo frente a la base más fácilmente oxidable como lo es la guanina [41] en un proceso de transferencia de electrones donador-aceptor. En el $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ el proceso de quenching por la guanina también se pone en evidencia. A bajas concentraciones del $\text{Poly}[\text{dGdC}]_2$, el efecto protector sobre el quenching de la emisión producido por el agua, producto de la intercalación, parece ser suficiente para compensar levemente la pérdida de la intensidad de la luminiscencia debido al quenching de la guanina dando como resultado un incremento leve de la emisión. Posteriormente, al aumentar la cantidad de polinucleótido, un incremento en el número de moléculas de complejo unidas podría favorecer la orientación entre el complejo excitado aceptor y la guanina donador para un proceso de quenching óptimo, lo que justificaría la disminución de la emisión observada para $[\text{Poly}] / [\text{Re}] > 1,6$.

Los resultados de este trabajo sugieren que el complejo $(\text{dppz})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{bipi})^+$ podría presentar cierta selectividad de base al interactuar con ADN en cuya composición estén presentes las cuatro bases nitrogenadas, A, T, G y C, privilegiando la unión en secuencias ricas en pares de bases AT. Esta interesante propiedad permitiría la posibilidad de desarrollar sondas fluorescentes para la identificación de determinadas secuencias de base para biomoléculas tan importantes como los ácidos nucleicos. Esto ha sido sugerido para complejos similares que poseen el ligando dppz y en la actualidad ya se ha mostrado cierto grado de avance en ese sentido, siendo un área de investigación a abordar en el futuro [1,8,31,35].

Bibliografía consultada para la Parte III del presente trabajo de tesis

- [1] A. Kirsch-De Mesmaeker, J-P Lecomte and J.M. Kelly, *Topics en Current Chemistry* 1996, 177, 25-76.
- [2] K:S. Shanze, D.B. MacQueen, T.A. Perkins and L.A. Cabana, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, 122, 63.
- [3] **a)** Wrighton M and Morse D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 998. **b)** P.J. Giordano and M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2888. **c)** Worl L.A., Duesing R., Chen P., Della Ciana L. and Meyer T.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 849. **d)** Striplin D.R. and Crosby G.A., *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 221, 426.
- [4] **a)** V.W. Yam, K.K Lo, K. Cheung and R.Y. Kong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1191. **b)** V.W. Yam, K.K Lo, K. Cheung and R.Y. Kong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2067-2072
- [5] H.D. Stoeffler, N.B. Thornton, S.L. Temkin and K. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 7119-7128
- [6] W.D. Bates, P. Chen, D.M. Dattelbaum, W.E. Jones Jr., and T.J. Meyer. *J. Phys.Chem. A* 1999, 103, 5227-5231.
- [7] M.R. Waterland, K.C. Gordon, J.J. Mcgarvey and P.M. Jayaweera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 609-616
- [8] K.E. Ekkila, D.T. Odom and J.K. Barton, *Chem. Rev.* 1999, 99, 2777-2795.
- [9] C Hiort, P. Lincoln and B. Nordén. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 3448-3454.
- [10] Dickeson, J. E; Summers, L.A. *Aust. J. Chem.* 1970, 23, 1023.
- [11] Yamada, Masaki; Tanaka, Yoshihito; Yoshimoto, Yasuyuki; Kuroda, Shigeyasu and Shima, Ichiro. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992, 65 (4), 1006-11.
- [12] J.V. Caspar and T.J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 952

- [13] R.D. Gillard, R.E.E. Hill and R. Maskill, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 1447.
- [14] E. Amouyal, A. Homsí, J.-C. Chambron and J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1841.
- [15] Bates, W.D. Ph.D. Dissertation, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC, 1995.
- [16] M. R. Féliz, F. Rodríguez Nieto, G. Ruiz and E. Wolcan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 117 (1998) 185-192.
- [17] M.N. Ackermann and L.V. Interrante, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 3904.
- [18] J. Fees, M. Ketterle, A. Klein, J. Fiedler and W. Kaim. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2595-2599
- [19] J. Fees, W. Kaim, M. Moscherosch, W. Matheis, J. Klíma, M. Krejčík and S. Zálíš. *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 166-174.
- [20] A. Lewanowicz and J. Lipinski. *J. Mol. Struct.*, 450 (1998) 163-169
- [21] Joseph R. Lakowicz "*Principles of Fluorescence Spectroscopy*", Plenum Press Ed., New York 1983. Turro, N. "*Modern Molecular Photochemistry*", Ed. University Science Books, 1991.
- [22] I. Carmichael and G.L. Hug. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 15, No. 1, 1986
- [23] J.R. Schoonover, G.F. Strouse, R.B. Dyer, W.D. Bates, P. Chen, and Thomas J. Meyer. *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 273-274
- [24] C. Turro, S.H. Bossmán, Y. Jenkins, J.K. Barton and N.J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 9026.
- [25] R.B. Nair, B.M. Cullum and C.J. Murphy, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 962-965.
- [26] Kosower E.M. and Cotter J.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 5525. V. Ramamurthy and K.S. Schanze, "*Molecular and Supramolecular Photochemistry. Vol. 2: Organic and Inorganic Photochemistry*" Marcel Dekker, Inc., New York 1998.

- [27] C.J. Kleverlaan and D.J. Stufkens, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, 284, 61.
- [28] M. Félix, G. Ferraudi, H. Altmiller, *J.Phys.Chem.*, 1992, 96, 257. G. Ruiz, E. Wolcan and M. R. Félix, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 101 (1996) 119-125
- [29] Shaw, J.R. and Schmehl, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 389.
- [30] Shaw, J.R., Webb, R.T. and Schmehl, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1117.
- [31] J.N. Demas and B.A. DeGraff, “*Applications of Inorganic Photochemistry*”, *J. Chem. Educ.* 1997, Vol 74, Nro.6, 690-695. G. Orellana, Conferencia Plenaria, “*VII ELAFOT*”, Viña del Mar, Chile, 2002.
- [32] L. Stryer, “*Biochemistry*”, Freeman, Ney York, 1988.
- [33] Wells, R.D., et al., *J. Mol. Biol.* 54, 465 (1970).
- [34] R.E. Holmlin, E.D.A. Stemp and J.K. Barton, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 29-34
- [35] P.J. Carter, S.A. Ciftan, M.F. Sistare and H. Holden Thorp, “*Applications of Inorganic Photochemistry*”, *J. Chem. Educ.* 1997, Vol 74, Nro.6, 641-645 .
- [36] Q-L. Zhang, J-H Liu, X-Z Ren, H. Xu, Y. Huang, J-Z Liu and L-N Ji, *J. Inorg. Biochem.* 95, 2003, 194-198. A.M. Pyle, J.P. Rehmman, R. Meshoyrer, C.V. Kumar, N.J. Turro and J.K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1989, 3053.
- [37] a) N.B. Thornton and K. Schanze, *New J. Chem.*, 1996, 20, 791-800. b) N.B. Thornton and K. Schanze, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 4994-4995
- [38] J.D. McGhee y P.H. von Hippel, *J. Mol. Biol.* 1974, 86, 469-489
- [39] F. Pierard, A. Del Guerzo, A. Kirsch-De Mesmaeker, M. Demeunynck and J. Lhomme, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 2911-2920.
- [40] R. Tamilarasan, S. Ropartz and D.R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 2798. A.B. Tossi and J.M. Kelly, *Photochem. Photobiol.*, 1989, 49, 545.
- [41] C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker and J.M. Kelly, *J. Photochem. Photobiol. B*, 1997, 40, 91-106.