



**FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA DE COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN: INTERACCIÓN CON PROTEÍNAS  
PEQUEÑAS Y ESTUDIOS BÁSICOS DE TRANSFERENCIA DE  
ELECTRONES**

**Héctor H. Martínez-Saavedra<sup>♥</sup> y Ezequiel Wolcan.**

*Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP, CCT La Plata-  
CONICET). Diag. 113 y 64, sucursal 4, CC. 16, 1900 La Plata, Argentina.*

*hectorhernandom@inifta.unlp.edu.ar*

*Recibido el 4 de Marzo de 2013. Aceptado el 4 de Junio de 2013.*

---

**Abstract**

Metal complexes of the third transition series of tricarbonyl Re (I) coordinated mono or bidentate azines, general formula fac-XRE (CO) 3L (where X = halide and /or substituted azine and L2 = bidentate azine and fac indicates that the three carbonyls are in the same face of the octahedron) show an extraordinarily rich behavior in their excited states at their redox reactions, as well as

---

<sup>♥</sup> Corresponding author: E-mail: *hernandom@inifta.unlp.edu.ar*

good thermal stability and photochemistry [1]. Because of this have attracted great interest recent research in the field of coordination compounds.

It can vary widely spectroscopic, photophysical, photochemical and electrochemical properties of Re chromophore when using different ligands L and X in the synthesis of these complexes. In order to tune the photophysical and photochemical properties of these metal complexes, a rational design azines bidentate ligands has been development, so they can be used in studies of electron transfer reactions [2] solar energy conversion [3-5] and technological implementation studies for catalytic processes [6]. It has recently become possible to use these compounds in the luminescent sensor design, [7-9] as materials for non-linear optical [10-11] and as optical switches [12].

**Key words:** azines, fotochemistry, coordination compounds, chromophore.

### Resumen

De los complejos metálicos de la tercera serie de transición, los tricarbónicos de Re(I) coordinados a azinas mono ó bidentadas de fórmula general fac-XRe(CO)<sub>3</sub>L (en donde X= haluro y/ó azina sustituida y L<sub>2</sub> = azina bidentada y fac indica que los tres carbonilos se encuentran en la misma cara del octaedro) muestran un comportamiento extraordinariamente rico en sus estados excitados, en sus reacciones redox, así como también una buena estabilidad térmica y fotoquímica [1]. Debido a esto han suscitado un gran interés en las investigaciones recientes en el campo de los compuestos de coordinación.

Se pueden variar ampliamente las propiedades espectroscópicas, fotofísicas, fotoquímicas y electroquímicas del cromóforo de Re cuando se utilizan diferentes ligandos L y X en la síntesis de estos complejos. Se ha llevado a cabo un diseño racional de los ligandos azinicos bidentados con el objetivo de sintonizar las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de estos complejos metálicos de modo de que puedan ser utilizados en estudios de reacciones de transferencia de electrones, [2] conversión de la energía solar [3-5] y en estudios de aplicación tecnológica a procesos catalíticos. [6]. Últimamente ha surgido la posibilidad de utilizar estos compuestos en el diseño de sensores luminiscentes, [7-9] como materiales para óptica no-lineal [10-11] y como interruptores ópticos. [12]

**Palabras clave:** azinas, fotoquímica, compuestos de coordinación, cromóforos.

## RESULTADOS PRELIMINARES

Dos nuevos complejos organometálicos de Renio (I) tales como el Re(CO)<sub>3</sub>(2,2' bpy-(COOTBA)<sub>2</sub>)(4,4' bpy)<sup>+</sup> (en donde 2,2' bpy-(COOTBA)<sub>2</sub> = 2,2'- Bipyridina -5,5'- dicarboxilato de tatrabutyl amonio y 4,4' bpy = 4,4' - bipyridina) y el ClRe(CO)<sub>3</sub>(batocuproin disulfato disodio), recientemente sintetizados, están siendo caracterizados por métodos analíticos como espectroscopía RMN, ESI, MALDI, análisis elemental etc. Se han medido los rendimientos cuánticos de fluorescencia y tiempos de vida de emisión de sus estados excitados en agua y en diferentes solventes orgánicos (Etanol, metanol, cloroformo, diclorometano y acetonitrilo), intentándose establecer correlaciones entre los parámetros de polaridad de los solventes y los máximos de emisión, rendimientos y vidas medias de la misma. También estamos llevando a cabo los estudios de protonación, en solución acuosa, de los complejos Re(CO)<sub>3</sub>(2,2' bpy-(COOTBA)<sub>2</sub>)(4,4' bpy)<sup>+</sup> y ClRe(CO)<sub>3</sub>(batocuproin disulfato disodio), para calcular los pK<sub>a</sub> respectivos correspondientes a los equilibrios ácido-base presentes en esos complejos.

Nosotros hemos estudiado en trabajos anteriores las propiedades fotofísicas (rendimientos cuánticos y vidas de emisión) de una serie de complejos fac-L<sub>S</sub>-CO<sub>2</sub>-Re(CO)<sub>3</sub>L [13-14] (con L<sub>S</sub> = 2-piracina, 2-naftaleno, 9-antraceno, 1-pireno) y del complejo CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Re(CO)<sub>3</sub>(bpy) [15].

## DISCUSIÓN

La caracterización fotofísica de los complejos  $\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bpy}-(\text{COOTBA})_2)(4,4'\text{bpy})^+$ ,  $\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{batocuproin disulfato disodio})$ ,  $\text{fac-L}_S\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3\text{L}$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})$  se está completando mediante medidas optoacústicas como el LIOAS (Laser Induced Optoacoustic Spectrometry). De estas medidas podemos calcular la cantidad de energía emitida por medios no radiativos como calor. Las técnicas optoacústicas pulsadas, en particular la LIOAS, se basan en la medición de la onda acústica generada por la expansión del medio, luego de la interacción con un pulso de excitación láser. Dicho fenómeno tiene contribución de dos procesos al cambio de volumen en la solución: (a) uno térmico,  $\Delta V_T$ , debido al calor liberado en las conversiones internas y/o al cruce intersistemas y (b) uno estructural,  $\Delta V_S$ , relacionado con los cambios químicos generados.

## CONCLUSIONES

Todos estos complejos tienen rendimientos cuánticos de emisión que son muy pequeños (entre el 0.1 y el 2%). Por lo tanto, son apropiados para ser estudiados por las técnicas optoacústicas pulsadas, en particular la LIOAS. La técnica proporciona información sobre las vías de decaimiento no radiativas a través de las cuales se desactivan los estados excitados y/o especies transientes generados al absorber la radiación electromagnética. Se completa la caracterización fotofísica de estos complejos mediante la medida del rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete. Con los complejos  $\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bpy}-(\text{COOTBA})_2)(4,4'\text{bpy})^+$  y el  $\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{batocuproin disulfato disodio})$ , que son solubles en agua, se han comenzado los estudios de interacción con la proteína Citocromo C.

## REFERENCIAS

- [1] Vlček, A. In *Photophysics of Organometallics*; Lees, A. J., Ed.; Springer Berlin / Heidelberg: 2010; Vol. 29, p 73.
- [2] Fox, M. A.; Chanon, M. *Photoinduced Electron Transfer*; Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [3] Balzani, V.; Bolletta, F.; Gandolfi, M.; Maestri, M. In *Organic Chemistry and Theory*; Springer Berlin / Heidelberg: 1978; Vol. 75, p 1.
- [4] Grätzel, M. *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York, 1983.
- [5] Kalyanasundaram, K. *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 159.
- [6] Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- [7] Sacksteder, L.; Lee, M.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8230.
- [8] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Lee, V. W.-M.; Lo, K. K.-W.; Cheung, K.-K. *Organometallics*, **1995**, 14, 4034.
- [9] Yoon, D. I.; Berg-Brennan, C. A.; Lu, H.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3192.
- [10] Calabrese, J. C.; Tam, W. *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 133, 244.
- [11] Ehler, T. T.; Malmberg, N.; Carron, K.; Sullivan, B. P.; Noe, L. J. *J. Phys. Chem.*, **B1997**, 101, 3174.
- [12] Yam, V. W.-W.; Lau, V. C.-Y.; Cheung, K.-K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 259.
- [13] Guerrero, J.; Piro, O. E.; Wolcan, E.; Feliz, M. R.; Ferraudi, G.; Moya, S. A. *Organometallics*, **2001**, 20, 2842-2853.

- [14] Wolcan, E.; Torchia, G.; Tocho, J.; Piro, O. E.; Juliarena, P.; Ruiza, G.; Féliz, M. R. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2002**, 2194-2202.
- [15] Ulises N. Fagioli, Fernando S. García Einschlag, Carlos J. Cobos, Gustavo T. Ruiz, Mario R. Féliz, and Ezequiel Wolcan *Journal of Physical Chemistry, A*, **2011**, *115*, 10979–10987.