

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

Departamento de química



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

Transferencia de carga fotoinducida en complejos de Re^I mono y binucleares

MARIA PAULA JULIARENA

TESIS
10/1060

Cinética y fotoquímica en solución

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas

Director de tesis: Dr. Mario R. Feliz

2005

DONACION.....
A.....
Fecha 07-04-05.....
Inv. B..... Inv..... 57386..

XZS
S
Nº 1060



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

DONACION.....
A.....
Fecha. 07-04-05.....
Inv. B:..... Inv..... B. 57386.....

El presente trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas bajo la dirección del Dr. Mario R. Félix. Se presentará a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al grado Académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas

INDICE GENERAL

Introducción , Objetivo y estructura	1
Parte I: General	
Capítulo 1, Complejos d^6 en entorno octahédrico.	4
Capítulo 2, Espectros de absorción	25
Capítulo 3, Espectroscopía de luminiscencia	27
Capítulo 4, Fotólisis Estacionaria	33
Capítulo 5, Láser Flash Fotólisis	39
Capítulo 6, Electroquímica	50
Bibliografía	56

Parte II: Complejos mononucleares de Re^I

Introducción	58
Capítulo 1, Síntesis y caracterización	60
Capítulo 2, Espectros de absorción	69
Capítulo 3, Espectros de Emisión y excitación	72
Capítulo 4, Fotólisis Estacionaria	80
Capítulo 5, Láser Flash Fotólisis	84
Capítulo 6, Electroquímica	88
Discusión de resultados y conclusiones	90
Bibliografía	95

Parte III: Complejos binucleares de Re^I

Introducción	99
Capítulo 1, Síntesis y caracterización	103
Capítulo 2, Espectros de absorción	109
Capítulo 3, Espectros de emisión y de excitación	115
Capítulo 4, Fotólisis Estacionaria	130
Capítulo 5, Láser Flash Fotólisis	136
Capítulo 6, Electroquímica y espectroelectroquímica	150
Capítulo 7 Síntesis y caracterización del (CH ₃) ₂ N(C ₆ H ₄)-CO ₂ - Re(CO) ₃ (1-10 fenantrolina)	160
Capítulo 8, Discusión de resultados y conclusiones	172
Bibliografía	180

Introducción

Desde hace un par de décadas las investigaciones involucrando complejos de metales de transición se mantienen en un ritmo sostenido sin que haya decaído el interés suscitado por ellas. Por el contrario, compuestos de coordinación de metales de transición, cuyo comportamiento fotofísico y fotoquímico fuera previamente bien caracterizado, han comenzado a ser usados en una variedad de aplicaciones tales como sensores luminiscentes, polímeros foto-reactivos sensibilizadores semiconductores, entre otras.

La espectroscopía, la fotoquímica y la fotofísica de los carbonilos-diiminas de Re(I), $fac-Re(X)(CO)_3(\alpha\text{-diimina})^{0/+}$, aún continúan siendo muy atractivas ya que, dependiendo de la naturaleza de X y de la diimina (o diazina) estos compuestos son con frecuencia fuertes luminóforos, tanto en soluciones fluidas como en vidrios a baja temperatura. Estudios detallados de su emisión han contribuido al desarrollo de modelos teóricos de la desactivación no-radiativa de estados excitados y al conocimiento de su mecanismo. Por otra parte, la fuerte sensibilidad de la emisión a las variaciones del ambiente ha permitido emplear estos carbonilos de Re(I) en el monitoreo de polimerizaciones y en el marcado o el foto-clivaje de DNA.

Las investigaciones que han dado lugar a este trabajo de tesis se han centrado sobre nuevos compuestos de Re(I) donde su arquitectura, diseñada adecuadamente, han permitido estudiar procesos de transferencia de carga intramolecular, los factores que permiten obtener estados excitados luminiscentes de vida larga y la reactividad que esos estados muestran cuando participan en procesos bi-moleculares de transferencia de energía y/o de electrones.



Objetivos y estructura del trabajo de tesis

El objetivo de este trabajo de tesis es aportar información sobre las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de nuevos complejos de Re^{I} mono y binucleares, que contienen ligandos piridínicos bidentados. Particularmente, contribuir a elucidación del mecanismo de transferencia de carga intramolecular analizando el efecto del puente que une la parte donora con la aceptora en la molécula del complejo.

En la Parte I, se describe la estructura general de un complejo d^6 en un entorno octahédrico, orbitales del ligando y configuración electrónica y la generalidad de los procesos fotofísicos y fotoquímicos. Luego, de manera específica, se describen los orbitales moleculares de los complejos de Renio estudiados, así como también los procesos primarios del estado excitado de los complejos tricarbónicos de Re^{I} . A continuación, se detallan las técnicas y equipamiento utilizado para el estudio y monitoreo de los estados excitados.

En la Parte II, se presentan los estudios sobre las propiedades de los estados excitado de los complejos $\text{R-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, donde R-CO_2^- = naftaleno-2-carboxilato, antraceno-9-carboxilato, pireno-1-carboxilato y acetato. Además, del papel de los estados excitados emisores en la fotofísica de estos complejos se analizó el rol del puente carboxilato en la conexión entre el areno y el $\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$.

En la parte III, se describe la obtención y caracterización de un grupo de complejos binucleares que contienen al complejo Ferroceno, unido a $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2$, con L_2 = 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina y (4-fenilpiridina)₂.

Se realizó además, un estudio detallado de los estados excitados de esos compuestos. Por último se describen la síntesis y propiedades fotoquímicas del complejo $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$, ideado para comparar sus propiedades con las de los compuestos binucleares estudiados.

Parte I
General



Estructura general de un complejo d^6 en un entorno octahédrico.

Dado que el $Re(I)$ es un ión d^6 , vamos a considerar ahora a los orbitales del metal en un complejo octaédrico y analizaremos las consecuencias de la adición de electrones a dichos orbitales. Cuando hablamos de simetría octaédrica nos referimos a la simetría del grupo de átomos directamente coordinados al ión central. La estructura secundaria de los ligandos es ignorada. Sin embargo un parámetro a tener en cuenta es el hecho de que no todos los electrones d se desestabilizan de la misma manera por la cercanía a los ligandos. Aquellos electrones que residen en los orbitales que apuntan hacia los ligandos (e_g o $d\sigma^*$ -metal) sufren una mayor repulsión por parte de los ligandos que aquellos electrones que ocupan los orbitales que se encuentran dirigidos hacia los planos entre ligandos (t_{2g} o $d\pi$ -metal). La diferencia en la energía de estabilización deriva en una separación de las energías de los orbitales d y es indicada como Δ_o (Figura 1)

1)

La magnitud de Δ_o es determinada por varios factores; el radio del ión metálico, la carga del ión central, y la naturaleza química de los ligandos. Para un dado ión central con una carga iónica específica, la magnitud de Δ_o puede tener un amplio rango.

¿Que ocurre con los electrones del ligando en el complejo formado?

Frecuentemente, debido a que la mayoría de los electrones de los ligandos se encuentran localizados en orbitales ligantes del ligando lejos del ión metálico central, estos se encuentran relativamente poco afectados por la formación del

complejo. Una excepción a esta generalización son los electrones no ligantes de los ligandos libres que se encuentren dirigidos hacia el ión metálico del complejo (como los electrones no ligantes del nitrógeno en la piridina); este grupo de electrones tendrá una energía sustancialmente menor debido a la atracción de la carga del ión central. Consecuentemente, excepto por los orbitales dirigidos hacia el ión metálico, usualmente se asume que los orbitales ligantes y antiligantes de los ligandos mantienen sus posiciones relativas en el complejo.

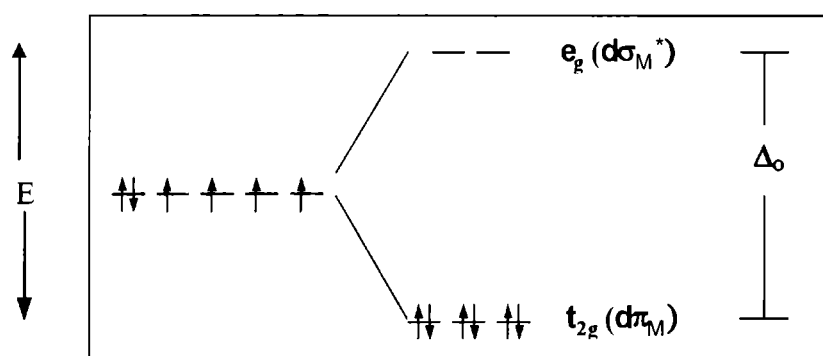


Figura 1- Diagrama de la configuración electrónica de un ion d^6 en el estado fundamental en un entorno octahédrico. Configuración diamagnética.

Electrones en el complejo

Aun cuando la estructura electrónica de un complejo debe ser tratada como una unidad, es conveniente la división de los electrones en dos grupos separados, uno localizado sobre el ión metálico y el segundo grupo localizado sobre

el sistema de ligandos. Después de considerar los detalles de cada grupo de electrones por separado, uno puede "combinar" ambos grupos y arribar a un modelo electrónico satisfactorio para el complejo.

La regla fundamental es que los electrones se acomodarán en la configuración de menor energía sin violar el principio de Pauli.

Un complejo con seis electrones d puede resultar en dos configuraciones distintas. Vamos a definir P como la energía de apareamiento, es decir, la energía necesaria para colocar un segundo electrón en un orbital. Si los ligandos produjeron un desdoblamiento grande de los orbitales d ($\Delta_o > P$), entonces la ubicación de los electrones resultará en una configuración del tipo $(t_{2g})^6$, un estado diamagnético con todos los spin apareados. Si los ligandos no producen un desdoblamiento tan importante, $\Delta_o < P$, se asumirá que la configuración de menor energía es la de tipo $(t_{2g})^4(eg)^2$, la cual será mayor en energía que la primera debido a que involucra el plus de energía de promoción de dos electrones ($t_{2g} \rightarrow e_g$).

Orbitales del ligando y configuración electrónica.

Dado que, en general, la fotoquímica de los complejos de iones metálicos está controlada por los estados electrónicos de menor energía, prestaremos atención a los electrones de los ligandos, debido a que sus energías de excitación puede ser comparables a las transiciones $d-d$ discutidas anteriormente.

Para muchos complejos sus correspondientes ligandos libres poseen electrones no ligantes que son fácilmente excitados. La molécula de piridina, un

ligando común posee un par de electrones no ligantes (n^2) sobre el átomo de nitrógeno que pueden ser excitados hacia orbitales antiligantes (π^*) en el anillo aromático. La transición de menor energía posible es la de un electrón no ligante hacia el anillo, o sea del tipo $n \rightarrow \pi^*$. Seguidamente, pero a energía levemente mayor, se encuentra una transición característica del anillo aromático, que se define como $\pi \rightarrow \pi^*$. Cuando la piridina coordina a un ion metálico, sin embargo, los electrones no ligantes del átomo de nitrógeno forman una unión σ con el ión, estabilizándose a menor energía. Este cambio de energía de los electrones n , aumenta la energía de la transición y entonces los electrones n en el complejo no pueden seguir siendo excitados por luz de baja energía (Figura 2).

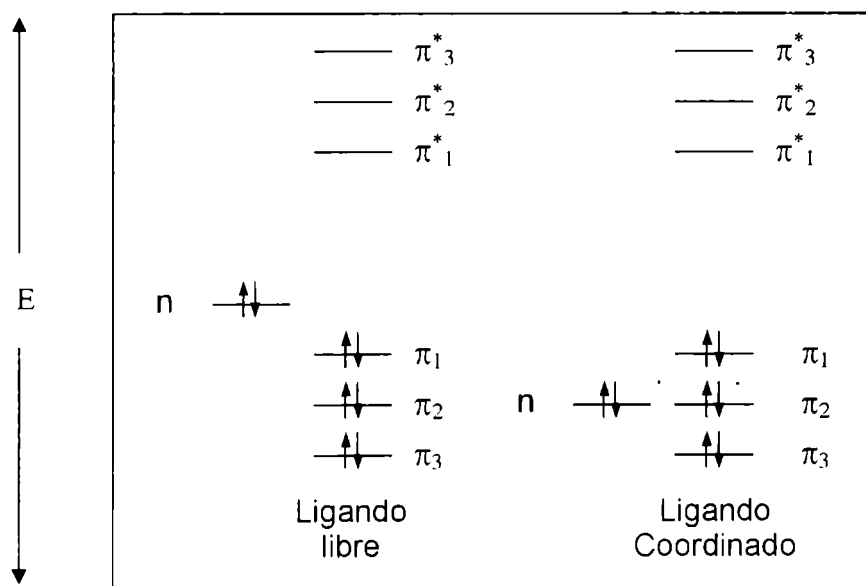


Figura 2- Representación esquemática de la energía de los orbitales de un ligando heterocíclico, libre y coordinado.

Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ sobre el anillo no son demasiado afectadas por la formación del complejo, y usualmente se encuentran en la misma región de energía en el complejo que en el ligando libre.

Se puede generalizar, entonces, que las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los ligandos no cambian demasiado luego de la complejación mientras que las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ se corren en sustancialmente hacia energías mayores (esta generalización no es válida para transiciones $n \rightarrow \pi^*$ que ocurran para electrones n que no forman uniones σ con el metal en el complejo).

Complejos d^6

La fotoquímica y la espectroscopía de los complejos de Rh(III), Co(III), Ru(II) y Re(I) son de gran interés. Éste deriva del hecho de que pueden diseñarse una gran variedad de complejos que posean diferentes tipos de estados excitados de baja energía que son accesibles con radiación UV-visible. Asumimos la configuración $(t_{2g})^6$, de bajo spin, como la que corresponde a los complejos de la segunda y tercera serie de transición dentro de los que se encuentran los estudiados en este trabajo de tesis.

Una vez que combinamos los electrones del metal con los del ligando podemos derivar en tres tipos de configuraciones distintas, tal cual se observa

en la figura 3:

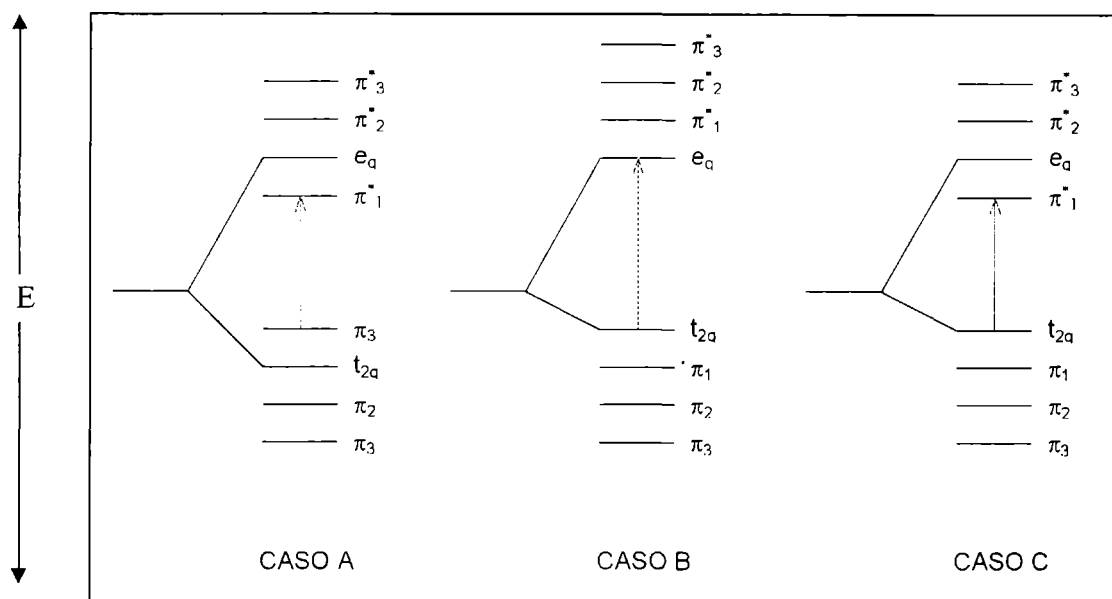


Figura 3: Representación esquemática de la disposición orbital de los complejos $(nd)^6$ octaédricos y diamagnéticos y de la transición de menor energía. Caso A.: transición intraligante. Caso B: transición de campo ligando. Caso C: transferencia de carga

Caso A: $\pi \rightarrow \pi^*$. En este tipo de complejos los orbitales del metal no juegan un rol distinguible en el proceso de excitación. Los orbitales t_{2g} se ubican, en términos de energía, por debajo de los orbitales π del ligando llenos y los orbitales e_g del metal por encima del grupo π^* . Debido a que las transiciones de menor energía son esencialmente localizadas sobre el ligando, cualquier proceso químico que ocurra posteriormente a la excitación será comparable a la fotoquímica del ligando.

Caso B : $d \rightarrow d$. En este tipo de configuración la naturaleza de las bandas observadas en los espectros de emisión y de absorción nos hace concluir que el

estado excitado de menor energía se encuentran asociados a una transición $(t_{2g})^6 \rightarrow (t_{2g})^5(e_g)^1$. La fotoquímica de estos complejos mantiene las características de la fotoquímica de campo ligando.

Caso C: La absorción de un fotón promueve un electrón desde un orbital t_{2g} sobre el ión metálico hacia un orbital π^* sobre el ligando. La transición puede describirse como $(t_{2g})^6 \rightarrow (t_{2g})^5(\pi^*)^1$, y es la de menor energía posible.

Se puede visualizar al complejo en la configuración excitada de transferencia de carga como si apareciera un hueco en el grupo de orbitales t_{2g} con el electrón excitado residiendo sobre el ligando.

El complejo en el estado excitado es una nueva especie química con una gran cantidad de canales de reactividad abiertos. Entre ellos se puede transferir su energía de excitación hacia otra molécula; puede resultar en una reducción por adición de un electrón para llenar el hueco o puede comportarse como un reductor por transferencia del electrón ubicado sobre el ligando hacia otras especies en un proceso bimolecular.

de Descripción de los orbitales moleculares y fotoquímica de los complejos de Renio estudiados.

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, han sido ampliamente estudiados, y se presentará aquí como complejo "modelo" para entender, de manera simplificada, la dinámica de los estados excitados en juego luego de la excitación electrónica.

La 2,2'-bipiridina es una molécula sin color. Los espectros de absorción muestran claramente que las transiciones de menor energía están relacionadas con la promoción de un electrón π a un orbital π^* del ligando. Cuando se le agrega una solución acuosa de Ru(II), también sin color, aparece un color rojo profundo debido a la formación del complejo del Ru(II) con la bipiridina, $\text{Ru}(2,2'\text{-bipi})_3^{+2}$. Las medidas espectroscópicas revelan que un nuevo grupo de transiciones electrónicas han aparecido. No son del tipo centradas en el metal y tampoco pueden ser asignadas a transiciones centradas sobre los ligandos. A través de extensos estudios espectroscópicos se ha determinado que este tipo de transiciones intensas, y que caen en el visible, son del tipo de transferencia de carga.

Virtualmente, todas las moléculas relacionadas presentan estados excitados de transferencia de carga del metal al ligando (TCML) y estados que se originan en transiciones intra-ligando (IL) del tipo $\pi\text{-}\pi^*$. En cuanto a estados accesibles de campo ligando, juegan un escaso papel. Esto explica la fotoestabilidad de esta familia de complejos cuando son excitados con bajas energías. Aunque, en algunos casos, los estados d-d se convierten en una vía extra de desactivación para los estados de transferencia de carga.

En la figura 4 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'-bipiridina.

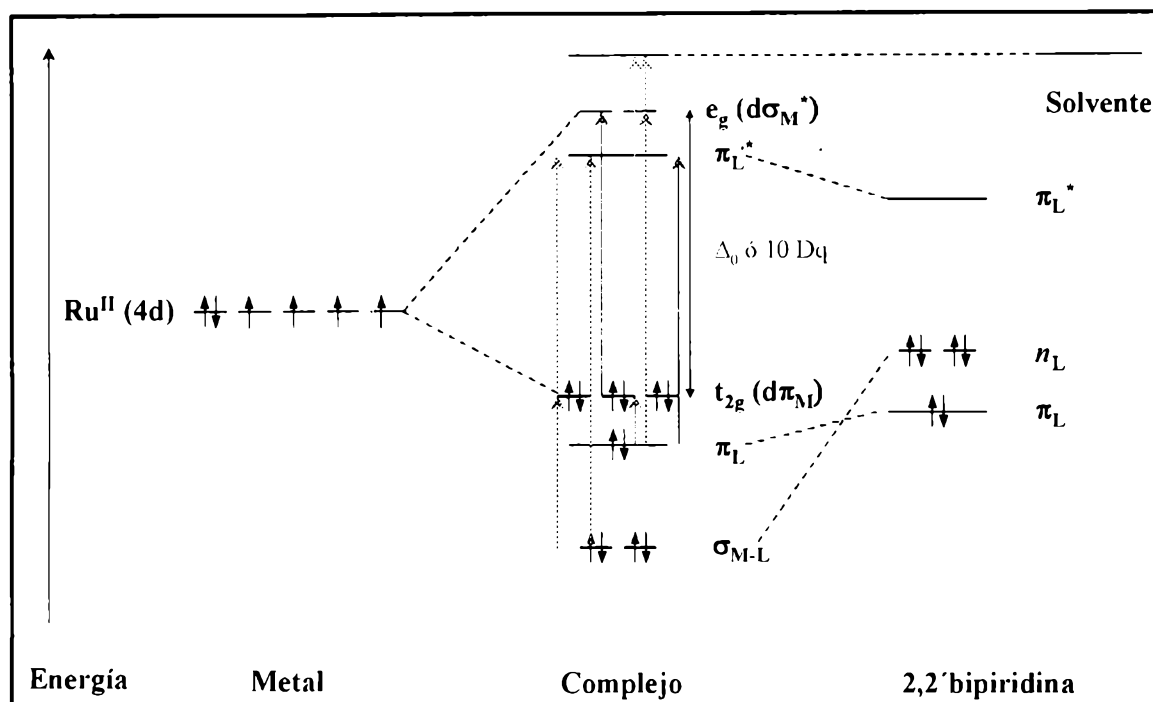


Figura 4: Descripción cualitativa de los orbitales moleculares del $\text{Ru}(2,2'\text{bipi})_3^{+2}$ y de los tipos de transiciones electrónicas posibles: (---) TCML, (-·-) TCLM, (···) IL, (-·-·) CM y (—) TCS

Los 6 electrones 4d están apareados y se ubican en los tres orbitales degenerados t_{2g} , de naturaleza no enlazante (complejos de bajo spin). Los ligandos polipiridínicos tienen orbitales n no enlazantes y orbitales π ocupados o 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 (ver Figura 3, caso C). 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.

Numerosos textos y trabajos describen las características de las bandas de absorción que están asociadas con transiciones $d \rightarrow d$ ($t_{2g} \rightarrow e_g$), aquellas que se localizan sobre el ión central, denominándose entonces CM, transiciones centradas en el metal. Estas bandas, que se encuentran usualmente en la región del visible, carecen de estructura y el rango de intensidad va desde extremadamente débil (coeficiente de extinción molar, $\epsilon \sim 10^{-2}$) hasta medianamente fuerte ($\epsilon \sim 10^3$). Están formalmente prohibidas en una geometría octahédrica debido al cambio en la multiplicidad del spin que ocurre durante la transición (Esto sólo ocurre en los complejos d^6). La posición en el espectro de esta banda depende del tipo de ligando que forma el complejo. Como estas transiciones involucran la promoción de un electrón hacia un orbital de naturaleza anti-ligante ($d\sigma^*$ -metal) el enlace metal-ligando se debilita y por lo tanto, las transiciones $d \rightarrow d$ comúnmente resultan en reacciones fotoquímicas de sustitución de ligandos.

Los complejos tricarbónílicos 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.

Otro tipo de transiciones que pueden presentarse, son aquellas en donde solamente están involucrados orbitales de los ligandos; se denominan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando ó transiciones intraligando, IL, $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ (Ver 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 ($\epsilon \geq 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

El intenso color que presentan este tipo de complejos se correlaciona con bandas de absorción que no son de carácter $d \rightarrow d$ ni $\pi \rightarrow \pi^*$. Estas bandas están asociadas a transiciones $d \rightarrow \pi^*$, y se denominan, como hemos visto, de transferencia de carga metal ligando, TCML. Tales transiciones presentan típicamente valores del coeficiente de extinción grandes, $\epsilon \geq 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ya que están permitidas por las reglas de Laporte y usualmente por las de spin. Además, el resultado de la transición es la separación de cargas, lo que puede llevar a reacciones de óxido-reducción. Este tipo de transiciones, se producen cuando los ligandos contienen orbitales aceptores adecuados, como los π^* de la 2,2'-bipiridina, y el centro metálico se encuentra en un estado de oxidación bajo.

Las transiciones en las cuales la carga electrónica es transferida esencialmente desde los ligandos hacia el metal coordinante, pertenecen a otro tipo transferencia de carga denominada transferencia de carga de ligando a metal, TCLM, $\pi_L \rightarrow e_g$, figura 1. Que se verifique una u otra transición, estará determinado por la capacidad donora ó aceptora de electrones de ó los ligandos y la capacidad de oxidarse ó reducirse del metal central.

Por último, transferencias de carga desde el metal hacia el solvente pueden también observarse, en ocasiones. La posición de la banda de absorción depende, una vez más, 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 del orden $10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Modelo del estado excitado y procesos físicos del estado excitado.

El comportamiento de una molécula electrónicamente excitada con una vida media extremadamente corta tiene un número de características que divergen de aquellas de la especie química ordinaria. Esto se debe en parte a que sólo pueden participar en reacciones rápidas. Dichas moléculas debido a la excitación electrónica contienen un exceso de energía libre por sobre el estado fundamental que es suficiente para causar ruptura de enlaces y otras reacciones endotérmicas.

La fotoquímica, entonces es la reacción química que resulta de la absorción, de luz visible o ultravioleta, por los sistemas moleculares. Las absorciones en la región del infrarrojo y de las microondas son normalmente excluidas debido a que la energía por fotón es demasiado chica como para causar foto-reacción.

El otro grupo de procesos que puede sufrir una molécula en el estado excitado, constituye su fotofísica.

En la figura 5 se muestra un diagrama de Jablonsky. Hemos indicado sobre él un estado singlete fundamental y estados excitados singlete y triplete. Dicho diagrama de estados es común para una variedad de complejos luminiscentes con iones metálicos que exhiben configuraciones electrónicas d^6 y d^8 , entre los cuales se ubican los complejos de Re^I .

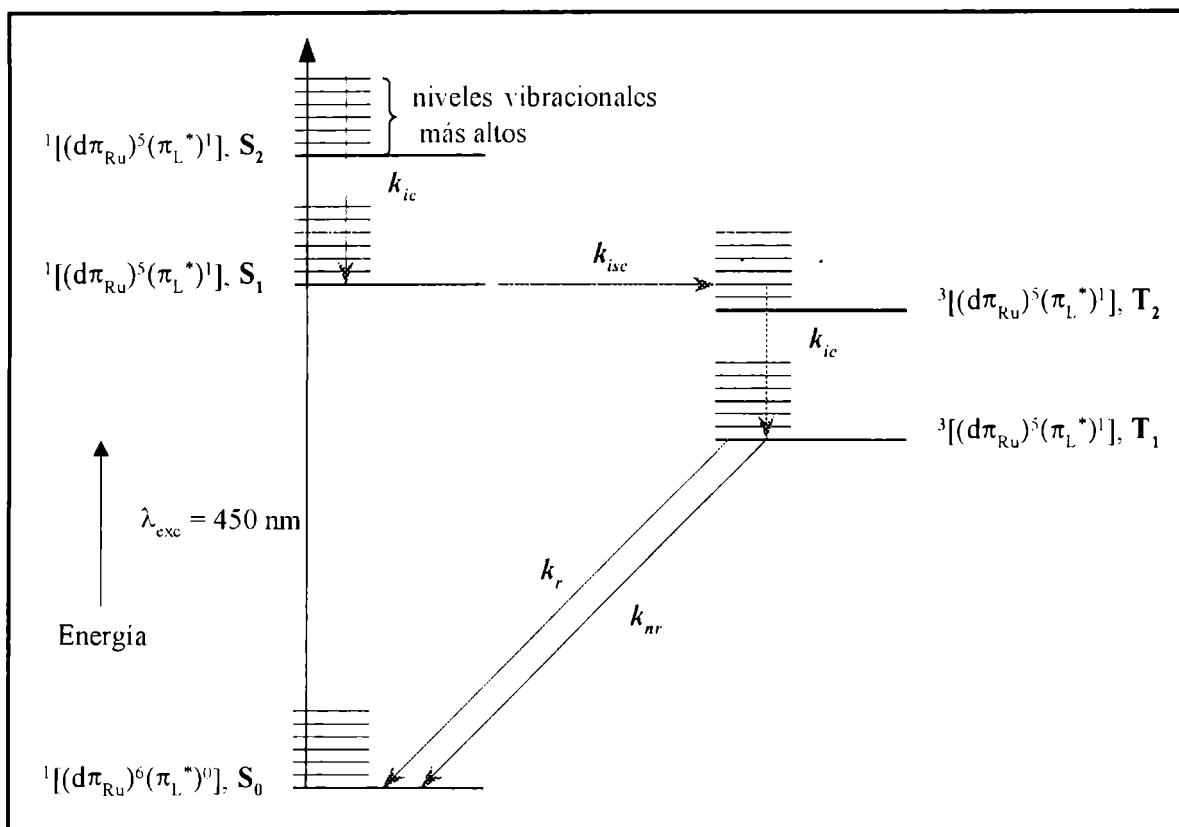


Figura 5: Diagrama de Jablonsky que representa los procesos de desactivación de los estados excitados del complejo $\text{Ru}(2,2'\text{bipi})_3^{+2}$. (—) caminos radiativos (-----) caminos no radiativos

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, es de naturaleza singlete (la multiplicidad global de la molécula es igual a 1). La promoción de un electrón a algún estado excitado de energía mayor, luego de la absorción de luz, se produce sin cambio en las coordenadas nucleares del estado fundamental, es decir, los cambios electrónicos ocurren mucho más rápido que los reajustes nucleares, entonces estas transiciones electrónicas se dice que obedecen al

principio de **Franck-Condon**, ya los estados generados inmediatamente después de la absorción de luz se los denomina estados de Franck-Condon. Así, la energía del máximo de la emisión será más pequeña que la energía del máximo de absorción. Este corrimiento de Stokes significa que la emisión ocurre corrida hacia el rojo con respecto a la absorción, pero la banda de emisión y la de absorción corresponden a la misma transición electrónica.

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 singlete. Una transición a un estado triplete (en la cual el electrón promovido sufra un cambio de spin) está prohibida y por lo tanto existirá una baja probabilidad de poblar ese estado directamente desde uno basal singlete. Por lo tanto las absorciones, si las hubiera, serán muy débiles y estarán enmascaradas en el espectro de absorción por otras transiciones permitidas. Dichos estados excitados pueden, sin embargo ser poblados por entrecruzamiento de sistemas, en lugar de por absorción directa de luz, como veremos en los próximos párrafos.

El estado fundamental se denota como S_0 y los estados excitados como S_1 , S_2 y T_1 , aunque pueden existir estados singletes y tripletes de más alta energía. En la figura 5, la constante de velocidad para cada una de las vías de desactivación, está indicada por las k 's correspondientes.

Luego de la absorción, se produce un proceso de relajación rápida desde estados electrónicos excitados más altos hacia el estado excitado más bajo 1TCML (ley de **Kasha**) e inclusive al estado fundamental, con la diferencia de energía convertida en energía vibracional del estado más bajo y luego en calor,

debido a la reorganización de los enlaces en toda la estructura molecular inducida por los cambios en la configuración electrónica. Este paso de disipación de energía en forma no radiativa entre dos estados de la misma multiplicidad (ej. $S_2 \rightarrow S_1$) es llamado conversión interna (o inter-conversión) mientras que una relajación no radiativa entre dos estados de distinta multiplicidad ($\Delta S = 1$) es un entrecruzamiento de sistemas, el cual está formalmente prohibido. La prohibición de spin es rígida para las transiciones radiativas pero no tan rígida para las no radiativas. Por esto, en algunos casos podemos ver a los estados tripletes mirando la absorción y no vemos la emisión.

Una transición radiativa, o emisiva (es decir, la pérdida de energía por emisión de luz) entre dos estados de igual multiplicidad, se denomina fluorescencia, pero si la transición involucra un cambio en la multiplicidad, se denomina fosforescencia. Un cambio del número cuántico de spin genera una prohibición que disminuye la probabilidad de la transición. Esto hace que la vida media natural de la fosforescencia sea más larga que la de la fluorescencia.

En la espectroscopia de sistemas orgánicos, la distinción entre fluorescencia y fosforescencia puede ser frecuentemente fenomenológica, sobre la base de las vidas medias. Si la vida media es del orden de los milisegundos o mayor, hablamos de fosforescencia. Si la vida media es de unos pocos nanosegundos, la emisión es fluorescencia. En sistemas inorgánicos, la distinción está mucho más desdibujada. La causa de este fenómeno se aclara más adelante.

Las transiciones no radiativas que terminan en el estado fundamental son vías de quenching. Las eficiencias en la relajación entre distintos niveles se

denotan por ϕ 's, en la figura 5. La eficiencia en la relajación desde S_2 a S_1 , esta denotada por ϕ_{ci} , y ϕ_{isc} es la eficiencia del entrecruzamiento de sistemas desde S_1 a T_1 .

Hemos incluido en ese diagrama de Jablonsky, una vía de conversión interna (quenching) desde S_2 a S_0 sin pasar por S_1 . Además de la conversión interna, una transición radiativa al estado fundamental es también posible. Las emisiones debidas a otro estado excitado que no sea el de más baja energía, para una dada multiplicidad, son raros tanto en los sistemas orgánicos como en los inorgánicos, y consideraremos de forma predominante desactivaciones no radiativas.

Debemos aclarar, antes de continuar, que este modelo es bastante simplificado. El poblamiento de tripletes de más alta energía también puede ocurrir. El equilibrio térmico entre múltiples niveles, o desde el mismo nivel, o desde niveles de distinta multiplicidad es posible. En este esquema (figura 5), hemos considerado todas las vías de desactivación fotofísicas, pero en realidad, muchas vías fotoquímicas son tan rápidas que compiten exitosamente con aquellas de desactivación fotofísicas.

Si bien la magnitud de las diferentes constantes de velocidad para sistemas orgánicos e inorgánicos son muy diferentes, cuando la transición no involucra cambios en la multiplicidad, ambos sistemas tienden a ser similares.

Por ejemplo, ambos poseen k_{ci} típicas, del orden de $\cong 10^{12} \text{ s}^{-1}$, así mismo, k_r está en el orden de $\cong 10^8 \text{ s}^{-1}$. Cuando se encuentran involucrados cambios en la multiplicidad, las diferencias pueden ser sustanciales. Esta diferencia se basa en

parte en las grandes constantes de acoplamiento spin-órbita asociadas con el alto número atómico de los iones metálicos, con respecto al C, N e H. El aumento en el acoplamiento spin-órbita, causa un mezclamiento de los estados singlete y triplete, cuyo resultado es una ruptura de las reglas de selección que prohíben los cambios de multiplicidad. Por este motivo, estados tripletes pueden poblarse eficientemente desde estados singletes cercanos más altos. Así, estas transiciones son muy rápidas e indistinguibles de la conversión interna la cual no tiene ninguna prohibición. Para moléculas orgánicas que contienen átomos de bajo número atómico, los procesos de cruzamiento de sistemas están formalmente prohibidos, y por lo tanto son lentos o están enmascarados. Las k_{isc} son típicamente $1-1000 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. En sistemas inorgánicos donde el acoplamiento spin-órbita es mayor, k_{isc} $10^6-10^{12} \text{ s}^{-1}$ son regla más que excepción. En efecto, las k_{isc} de sistemas inorgánicos son frecuentemente más rápidas y casi indistinguibles de las k_{ci} que no se encuentran prohibidas.

Discrepancias mayores aún ocurren en k_p . En sistemas orgánicos, valores $> 100 \text{ s}^{-1}$ son raros, y las k_p caen frecuentemente a alrededor de 0.02 s^{-1} . En sistemas inorgánicos, los decaimientos de la fosforescencia son lentos y valores de alrededor de 10 s^{-1} para k_p son observados ocasionalmente, aunque éstas son las típicas emisiones localizadas en las porciones orgánicas de los complejos metálicos. Más comúnmente, las k_p para complejos inorgánicos pueden variar entre 10^2-10^5 s^{-1} con la mayoría de los sistemas cayendo en las dos décadas superiores de ese rango.

Procesos químicos del estado excitado.

Los complejos inorgánicos en estado excitado pueden derivar en un gran número de diferentes reacciones químicas.

La reacción fotoquímica más común es el reemplazo de un ligando por el solvente, particularmente por agua. Esta reacción ha sido extensamente estudiada para una variedad de complejos térmicamente inertes.

Todo complejo en el estado excitado es una nueva especie química para la cual existe un amplio abanico de posibilidades abiertas. Puede transferir su energía de excitación o bien un electrón hacia otra molécula, comportándose en este último caso como un reductor o puede resultar en una reducción del complejo por adición de un electrón.

Hay dos tipos de reacciones bimoleculares que son de importancia mayor: transferencia de energía y transferencia de electrones. La primera es un proceso físico en el cual, a través del contacto, una molécula en estado excitado transfiere su energía de excitación a otra molécula diferente. La última involucra una transferencia electrónica desde o hacia una molécula excitada y reducciones u oxidaciones simultáneas de otra especie presente en la solución.

Desde el punto de vista de la molécula absorbente, la transferencia de energía deriva en un quenching del estado excitado. Este proceso normalmente sigue un mecanismo de Stern-Volmer, en el cual la competencia es proporcional a la concentración de "quencher" y la reacción de quenching puede ser seguida por varias técnicas

Desde el punto de vista de las especies quencher, su reacción se lleva a cabo debido a un proceso de transferencia de energía. Por este camino, una molécula puede ser la causa de una reacción fotoquímica iniciada por luz de longitud de onda de una región en la cual ella no absorbe. La limitación en la transferencia de energía es que la molécula aceptora (de energía) debe tener estados excitados por debajo de la energía del estado excitado del donador. Además, la vida media real del donador debe ser lo suficientemente larga como para que las dos especies se encuentren. Comúnmente, el donador y el aceptor interactúan rápidamente una vez que entraron en contacto, haciendo que la transferencia de energía sea usualmente controlada por difusión con constantes de velocidad de alrededor de 10^8 a $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

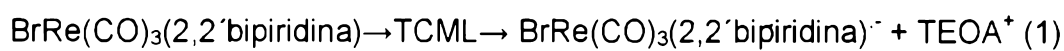
En los últimos años, la transferencia de electrones ha asumido una gran importancia por su rol en posibles aplicaciones en energía solar. Desafortunadamente, a menos que el electrón transferido se convierta de manera irreversible en otra especie, la transferencia electrónica de vuelta (back electron transfer) ocurre tan rápidamente que, en solución homogénea, la mayoría de las veces no ocurre reacción neta. Muchos de los esfuerzos en la investigación en energía solar se centran en la búsqueda de vías de utilización de dichas transferencias electrónicas para convertir y almacenar energía solar.

Procesos fotofísicos y fotoquímicos primarios en complejos tricarbonílicos de Re(I)

En los complejos tricarbonílicos de Re(I) con ligandos orgánicos mono o bidentados, el espectro de absorción está dominado por la transferencia de carga

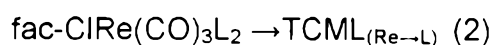
y las transiciones intraligando, ya que las transiciones d-d son de intensidad mucho menor. La transferencia de carga ocurre, generalmente, de Re→L y es una transferencia del tipo TCML. La mayoría de estos complejos presentan emisión a temperatura ambiente, además de la emisión a 77K. Mientras que la emisión a baja temperatura muestra una considerable mezcla de estados, TCML e IL, la emisión a temperatura ambiente está generalmente dominada por los estados TCML.

Varios ejemplos de la literatura han mostrado que algunos procesos fotoquímicos se inician cuando el estado excitado emisor de carácter TCML experimenta una reacción bimolecular de transferencia de electrones con moléculas reductoras como la trietanolamina (TEOA) según la siguiente ecuación:



Además de esta desactivación bimolecular, ecuación 1, y de los procesos de relajación radiativa y no radiativa se encontró que de los estados de transferencia de carga del Re a azina, TCML, exhiben reacciones redox fotoinducidas.

Un ejemplo es el fac-CIRe(CO)₃L₂ donde L = 4-fenilpiridina o L₂ = isoquinolina, donde se pueden inducir tres procesos primarios diferentes, cuando se excita ópticamente con la energía apropiada. Esto puede verse en esquema siguiente :



Donde, desde el punto de vista cinético, la aparición del TCML_(Re→L), del intermediario biradical ClRe(CO)₃(L^{•+}) (L^{•-}), y del par radical (ClRe(CO)₃L⁺, L⁻), son muy rápidas ($\tau < 20$ ps) y ocurren dentro del tiempo de vida del pulso del laser.

Espectros de absorción



Un espectro de absorción es un registro de la intensidad de la luz absorbida por una muestra en función de la longitud de onda de la luz incidente. Dicho espectro muestra que longitudes de onda son absorbidas por la molécula en estudio para pasar de niveles de menor a mayor energía. Las bandas que se observan en el espectro, dan información sobre las diferencias energéticas entre los estados electrónicos de una molécula. Un espectro de absorción UV-Visible, no proporciona una clara identificación del compuesto, sin embargo es muy útil para observar cambios en los grupos funcionales de una molécula, debido a que es muy sensible a ellos.



Para obtener un espectro de absorción se requiere de un equipo que posea una fuente de luz estable, con capacidad de variar la longitud de onda en forma continua en la región UV-Visible del espectro electromagnético. Debe poseer también un detector capaz de responder linealmente con la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra. La muestra puede encontrarse en fase gaseosa, líquida o sólida, aunque en este trabajo se trabajó siempre con soluciones diluidas, contenidas en celdas de vidrio o cuarzo. La celda debe ser transparente a la radiación por lo tanto el uso de celdas de cuarzo es esencial para longitudes de onda menores que 300 nm. Si la muestra se encuentra en solución, debe realizarse una corrección por el solvente, dado que éste también puede presentar absorción en la zona de análisis.



Los espectros de absorción aquí presentados se tomaron con un espectrofotómetro de doble haz Cary3 UV-Visible (Varian, Australia).



El instrumento posee dos fuentes de irradiación, una para luz ultravioleta y otra para luz visible. Utiliza dos redes de difracción (pre-monocromador y monocromador) para obtener un ancho de banda entre 0.2 y 4 nm de acuerdo con el ancho de rendija seleccionado. Un sistema de espejos y un par de "choppers" hacen incidir alternativamente los haces de la muestra y la referencia sobre el fototubo. Este equipo, permite obtener espectros entre 190 y 900 nm y está provisto de un software adecuado para registrar y almacenar los espectros. Cada espectro se realizó utilizando el solvente respectivo de cada muestra como referencia. Se utilizaron celdas de cuarzo, y según la absorbancia de la muestra se eligieron celdas de 0,2 y 1 cm de camino óptico.



Además de utilizarse para caracterizar a las sustancias estudiadas, los espectros de absorción de este trabajo fueron utilizados para el seguimiento de reacciones de síntesis, determinación de pureza de sustancias, fijar condiciones experimentales (por ejemplo: concentración / absorción de una solución a determinada longitud de onda) y detectar y controlar cambios químicos como consecuencia de irradiación o de reacciones térmicas.

CAPÍTULO 3

Espectroscopía de luminiscencia.

La determinación de las propiedades de luminiscencia una molécula (espectros de emisión, espectros de excitación, rendimientos cuánticos de emisión) son críticas para la comprensión de su fotofísica y fotoquímica.

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

Otro parámetro directamente medible en experimentos de emisión en estado estacionario, y de mucha importancia para la caracterización de los estados excitados emisivos 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 cociente entre el número de moléculas emisoras y los fotones de luz absorbidos:

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

Debido a que 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. Sí, por otro lado, el estado excitado emisor es poblado en forma indirecta siguiendo algún camino no radiativo, desde otro estado excitado, entonces el ϕ_{emi} se obtiene multiplicando la expresión por la eficiencia del camino seguido η . Este es el caso para los estados excitados ³TCML 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:

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

pero como, generalmente, $\eta_{isc} = 1$ la ecuación anterior se convierte en la expresión original.

Experimentalmente, los rendimientos cuánticos de emisión de la 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 de una solución de referencia de rendimiento cuántico conocido, $I_{referencia}$, en idénticas condiciones. 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 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 se pueden calcular de acuerdo 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, que las soluciones sean ópticamente diluidas ($A_{\lambda, \text{exit}} \leq 0,1$) permitiendo, además, despreciar las diferencias entre los n del solvente puro y la solución.

La mayoría de los experimentos de emisión estacionaria fueron llevados a cabo en un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS 50B, cuyo sistema óptico se encuentra diagramado en la figura 6.

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 deareadas 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. Al espectro así obtenido se lo corrige por la respuesta del

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. Cuando se habla de espectro de emisión corregido se está haciendo referencia, generalmente, a este tipo de corrección.

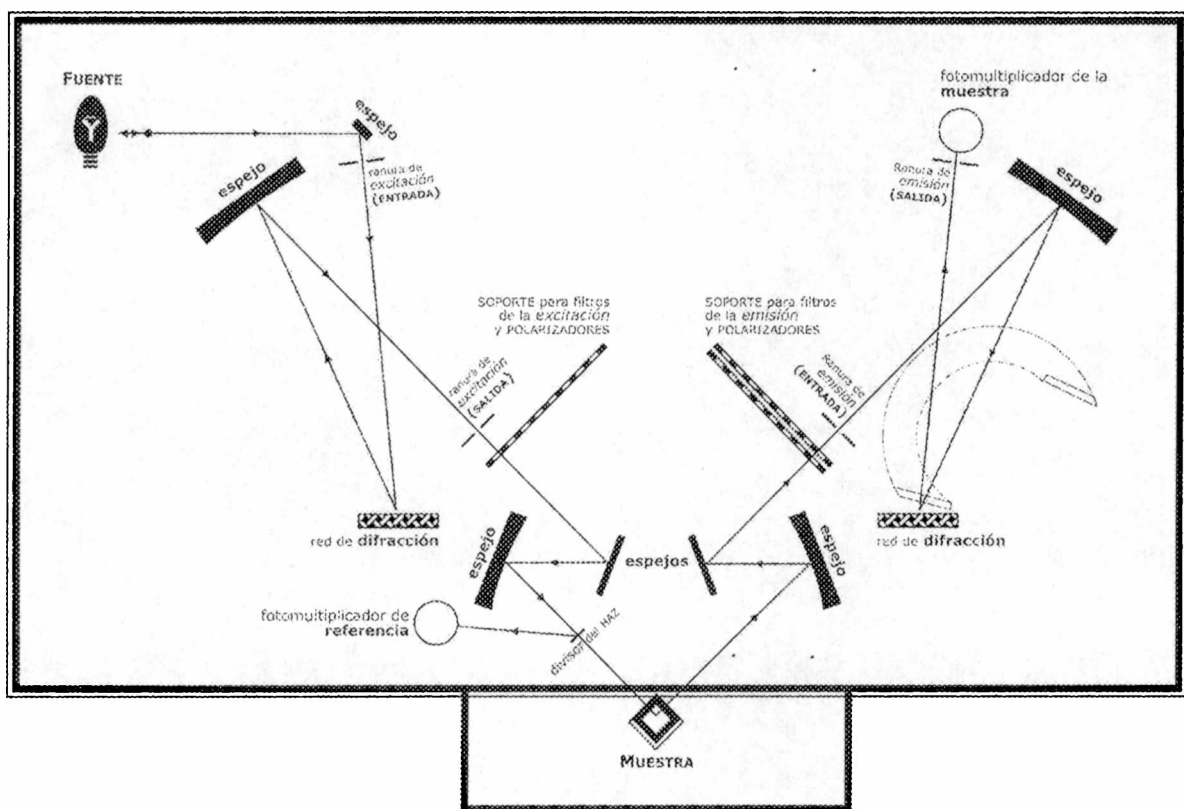


Figura 6- Diagrama esquemático del sistema óptico del espectrofluorómetro utilizado para los experimentos de emisión en estado estacionario.

→ 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

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 $0,88.I_0$, 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, $A_{\lambda_{exc}} \leq 0,1$.

Espectros de excitación comparados

Para determinar la presencia de emisiones múltiples no equilibradas se utilizó el método de los espectros de excitación descrito por Demas. En este procedimiento, para una misma muestra se miden dos espectros de excitación no corregidos observando la emisión a dos longitudes de onda diferentes (λ_1 y λ_2).

El parámetro que se calcula es $R(\lambda)$, que es el cociente entre las intensidades de emisión (E_λ) a las longitudes de onda observadas cuando la longitud de onda de excitación es λ_{excit} .

$$R(\lambda) = \frac{E_{\lambda_1}(\lambda)}{E_{\lambda_2}(\lambda)}$$

Como la absorbancia de la muestra y las intensidades de excitación son las mismas a cada longitud de onda de excitación, $R(\lambda)$ está relacionado con la contribución relativa de los diferentes componentes de la emisión. Si existe en la solución una sola especie que emite, $R(\lambda)$ es independiente de la longitud de onda, y resulta constante. Si por el contrario, hay en la solución más de una especie que emite, el parámetro calculado dependerá de la longitud de onda de excitación.

CAPÍTULO 4

Fotólisis Estacionaria

Con el objeto de conocer las reacciones fotoquímicas que sufren los complejos estudiados, se iluminaron con luz UV soluciones, acetonitrilo y diclorometano, de los complejos sintetizados. Para ello se utilizó el método *de* irradiación continua.

La irradiación continua implica la iluminación de la muestra con una lámpara de intensidad constante y durante períodos relativamente largos de tiempo.

Los experimentos en los cuales se estudia una reacción fotoquímica inducida por irradiación continua se denominan fotólisis continuas.

Metodología general

Un parámetro a tener en cuenta en la preparación de las soluciones, es la concentración del fotolito. Para evitar las reacciones fotoquímicas secundarias, se trabajó con concentraciones tales que la sustancia a estudiar absorbiera el 99,9% de la luz incidente. En estas condiciones, la luz que reciben los productos de la reacción es despreciable durante un largo período de tiempo, lográndose de esta manera evitar la fotólisis de los productos. Puede asegurarse que al trabajar bajo estas condiciones, durante el lapso de irradiación se tiene una sola reacción fotoquímica, y si los productos no participan en reacciones térmicas, una sola reacción química.

Todos los experimentos fueron realizados en soluciones libres de O₂, deareando con N₂ de máxima pureza, a través de delgadas mangueras de teflón. Para lograr esto, se trabajó con celdas de cuarzo con robinetes que aseguraban un cierre hermético.

Una vez preparada la solución a irradiar y antes de iniciar cada experimento, se controla por un espectro UV-Visible la misma.

Todos los experimentos se realizaron empleando soluciones que contenían un solo compuesto.

La irradiación de las soluciones se efectuó con lámparas Rayonet Photochemical Reactor Lamp, RPR 2547 A, RPR 3000 a y RPR 3500 A de la Southern N.E. Ultraviolet Co..

Las soluciones contenidas en las celdas se agitaron magnéticamente para evitar la acumulación de productos en la zona cercana a la cara irradiada. El tiempo de irradiación se midió con cronómetro, a partir del momento de encendido de la lámpara. La geometría del dispositivo se mantiene constante durante el experimento y durante los experimentos sobre el mismo complejo con diferentes longitudes de onda de irradiación, para una mejor comparación de resultados (Figura 1).

A los distintos tiempos de irradiación, la celda con la solución irradiada fue removida del dispositivo para poder realizarse el respectivo espectro UV-Visible.

Los espectros de absorción fueron tomados con el equipo y técnica descritos en la sección de Espectrofotometría UV-Visible.

El análisis directo de estos datos permite decidir, en primer lugar, si existen cambios espectrales o no. En caso afirmativo, esto implica que hay

cambio químico de la solución y por ende, se ha producido reacción fotoquímica. En caso negativo, es muy probable que el complejo de partida sea fotoestable.

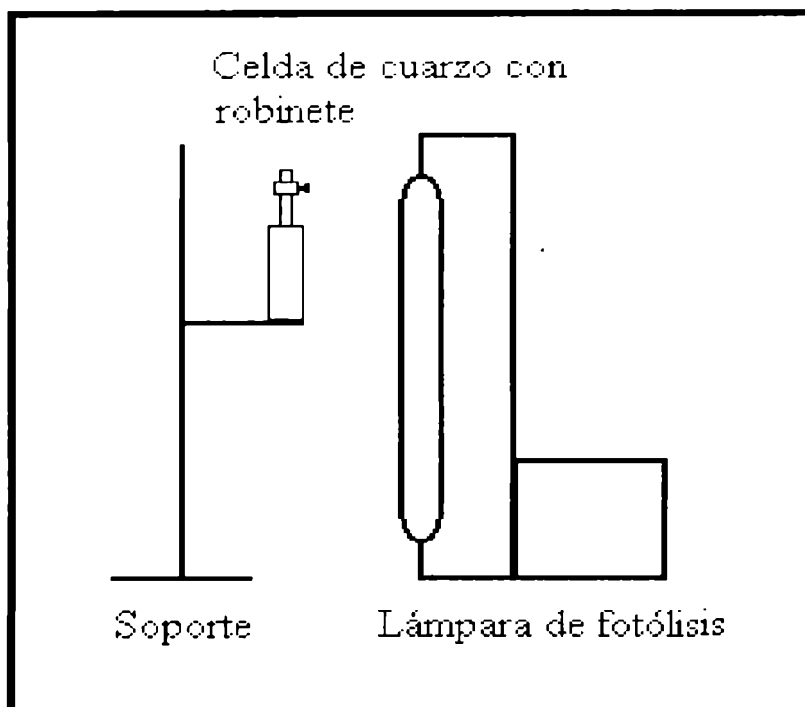


Figura 1: Esquema del dispositivo empleado para los experimentos de fotólisis estacionaria.

Como se mencionó anteriormente, muchos experimentos se realizaron en condiciones tales que durante una primera etapa de fotólisis el reactivo absorbía casi la totalidad de la luz incidente. Es decir que la absorbancia en ciertas zonas del espectro fue muy elevada. Esto significa que en tales condiciones experimentales, no se puede tomar un espectro de la solución en la celda irradiada. En efecto, las medidas de absorbancia mayores a 2,5 realizadas con el espectrofotómetro empleado, contienen errores producto de las desviaciones de la ley de Lambert-Beer.

Para solucionar este problema se recurrió a una celda doble, compuesta por dos celdas simples de cuarzo de distinto camino óptico. Un esquema de este dispositivo óptico puede observarse en la Figura 2. El mismo consta de una celda de un centímetro de camino óptico donde se coloca la solución durante el tiempo en que es irradiada y, otra de 0,2 cm de espesor a la cual se trasvasa parte de la solución para poder obtener los espectros. La solución se ubica así, en una celda u otra según se esté irradiando o analizando. Esta celda doble, contiene además, una llave que permite evitar el intercambio gaseoso con el exterior durante la fotólisis.

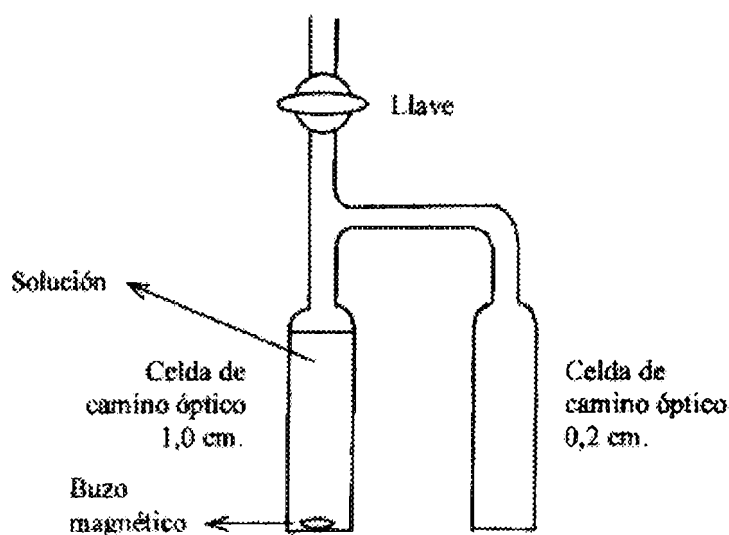


Figura 2: Esquema de la celda empleada para observar la evolución de los espectros durante las fotólisis continuas.

Con estos datos se realizaron gráficas de los espectros de absorbancia a distintos tiempos, así como los espectros diferencia experimentales, calculados como la resta entre la absorbancia a tiempo final y la absorbancia a tiempo cero a cada longitud de onda. Se graficaron y analizaron los espectros

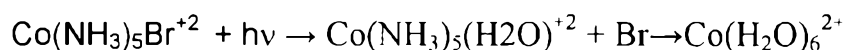
absolutos y los espectros diferencia obtenidos durante una determinada fotólisis.

Determinación de la intensidad de las lámparas.

En un experimento típico de actinometría, se elige la concentración adecuada del actinómetro de tal manera de asegurarse que más del 99.9 % de la luz incidente en la celda de fotólisis sea absorbida por ese reactivo a la longitud de onda de trabajo

Se usó como actinómetro $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{+2}$, para las medidas de intensidad de las lámparas. Dichas soluciones se prepararon en BrNa 0.01 M y ClO_4H 0.01M para evitar la hidrólisis del actinómetro.

El complejo sufre la siguiente serie de transformaciones:



La cantidad de Co (II) generado puede determinarse espectrofotométricamente formando un complejo con SCN^- (A_{620}).

La intensidad de luz absorbida se calcula como:

$$I_a = [\text{Co(II)}] / \phi \cdot t$$

La intensidad encontrada para las lámparas, tanto para la de 300nm como para la de 350 nm, fue de $I_0 \approx 4 \times 10^{-4} \text{ Einstein l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Análisis de las soluciones estudiadas.

El análisis de todas las soluciones sometidas a irradiación continua fue realizado tomando los espectros UV-Visible a distintos tiempos de fotólisis, tal cual se describió anteriormente.

FT-IR.

La naturaleza de los productos de fotólisis, distintos al CO_2 , formados luego de catorce horas de fotólisis a 254 y a 300 nm de 15 mg de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ disueltos en 10 ml de CH_3CN , fue investigada siguiendo los espectros de FT-IR en fase líquida.

El equipo utilizado fue un BRUKER IFS 66 con ventanas de CIAg. Fuente de luz: Glowar. Los espectros se tomaron con Resolución 2, 100 scans y purga de 3 minutos.

IR en fase gaseosa.

En un experimento de fotólisis a gran escala, se detectó la formación de CO_2 por análisis IR de los gases generados después de doce horas de fotólisis a 300 nm de 45 Mg de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ disueltos en 50ml de CH_3CN . Para tomar el espectro IR los gases volátiles, a 195 K contenidos en la celda de fotólisis, se condensaron a 77 K en una celda de IR, y luego se dejaron evaporar hasta temperatura ambiente.

Técnicas cromatográficas.

Los intentos de aislamiento y purificación por técnicas cromatográficas de estos productos, fallaron debido a su descomposición durante el paso por la columna.

CAPÍTULO 5

Método de flash fotólisis

Flash fotólisis convencional.

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. Con 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 transientes producidas son detectadas por espectroscopía de absorción o 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 a través de decaimientos radiativos y/o no radiativos. Estos procesos de decaimiento cubren un amplio intervalo de tiempos desde los picosegundos (para relajación vibracional en solución), nanosegundos (para procesos radiativos entre estados de igual multiplicidad), microsegundos (para 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.

Cuando trabajamos con flash fotólisis convencional, la resolución temporal está limitada por la duración del flash, que es usualmente de unos pocos microsegundos en el caso de las lámparas de plasma. 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 (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 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.

Todos los experimentos de láser flash fotólisis, donde la detección se realizó por espectroscopia de absorción realizados en este trabajo de tesis se llevaron a cabo utilizando 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

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 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 γ , 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 γ transfiere estos datos a una computadora para γ procesamiento posterior (análisis y almacenamiento de los datos).

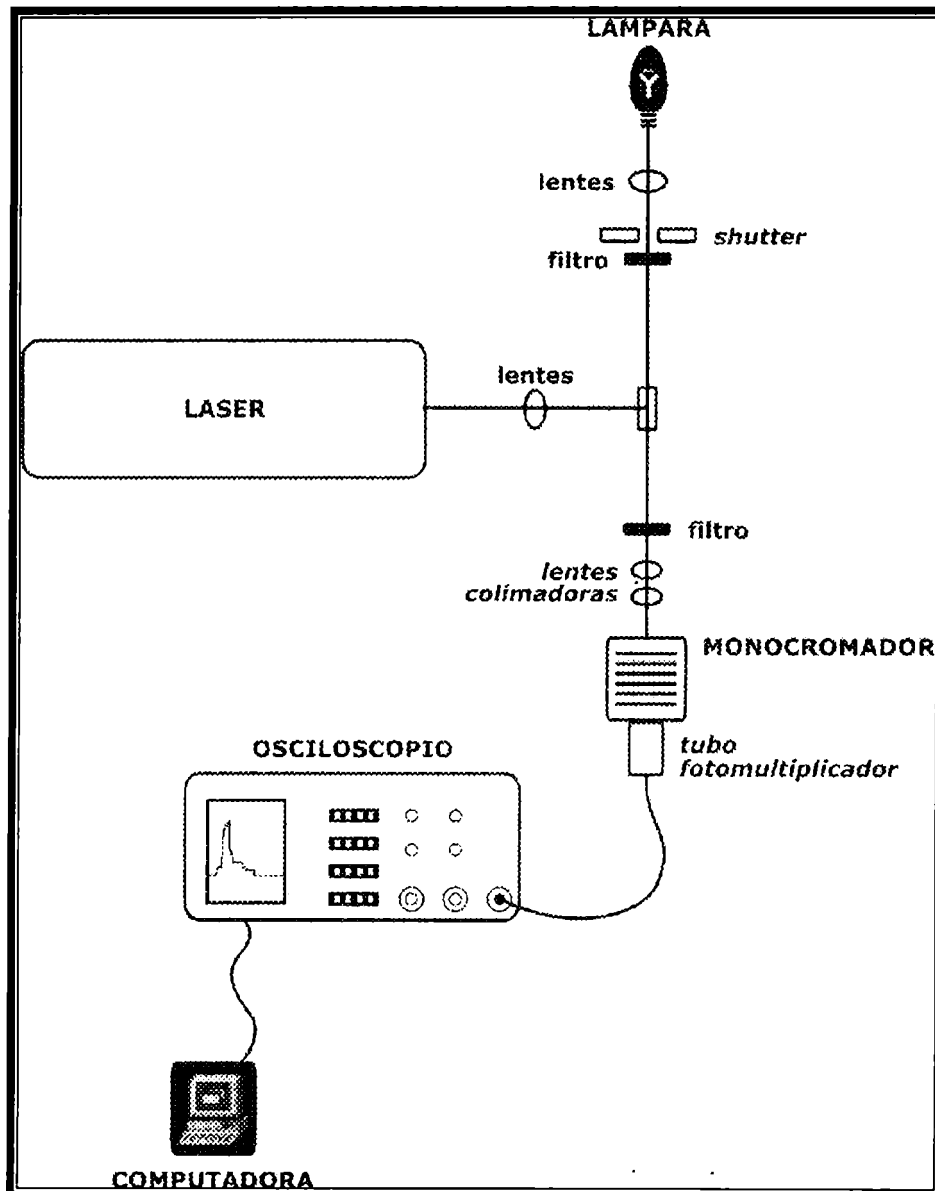


Figura 1: Arreglo experimental y componentes de un equipo de láser flash fotólisis.

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:

$$I_0 = k \cdot x_0$$

$$I = k \cdot x$$

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.

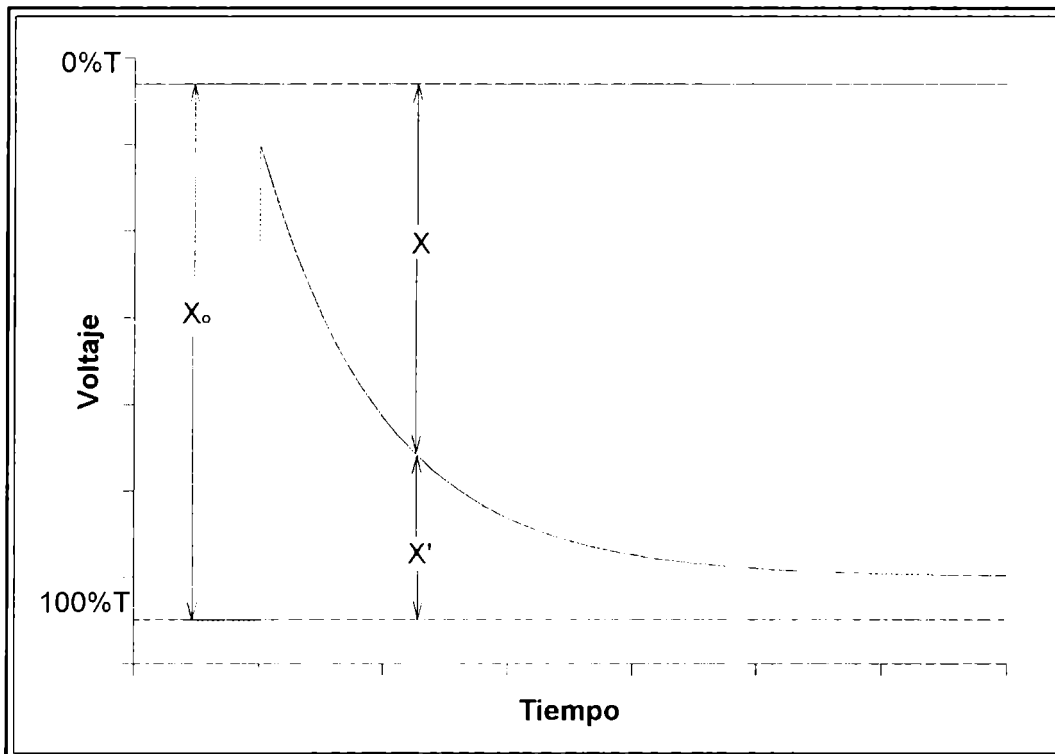


Figura 2: Esquema de una traza obtenida en un experimento de láser flash fotólisis en la que se observa la desaparición (decaimiento) de una especie transitoria formada luego del pulso del láser.

En la figura 2 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.

CAPÍTULO 6

Electroquímica

Voltametría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica no estacionaria, que consiste en realizar un barrido de potencial a la vez que se hace un registro de la corriente. Es utilizada ampliamente en sistemas electroquímicos diversos para obtener información de parámetros cinéticos γ , en ciertas ocasiones, 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 ~~los~~ *los* procesos de transferencia intramolecular de un electrón desde el centro metálico hacia uno de los ligandos.

La voltamperometría cíclica convencional de corriente continua, implica la aplicación de un barrido lineal de potencial entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo. Para ello se utiliza 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}) γ 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 voltamperometría cíclica de corriente alterna en donde ~~se~~

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.

Espectroelectroquímica

En los últimos años los estudios de quenching de estados excitados se han 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. Pensando en el estudio de intermediarios

electrogenerados de vida corta, se recuerda que esta técnica, de alta sensibilidad, permite una resolución temporal de ~ 1 ms.

El sistema 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 fue 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 interfase, 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 comunes, 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) sobrepuesto a un potencial de continua, a través de un potencióstato / generador de funciones. Teniendo en cuenta el potencial al 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 interfase 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, $\Delta R / R_{ref} = (R - R_{ref}) / R_{ref}$ 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.

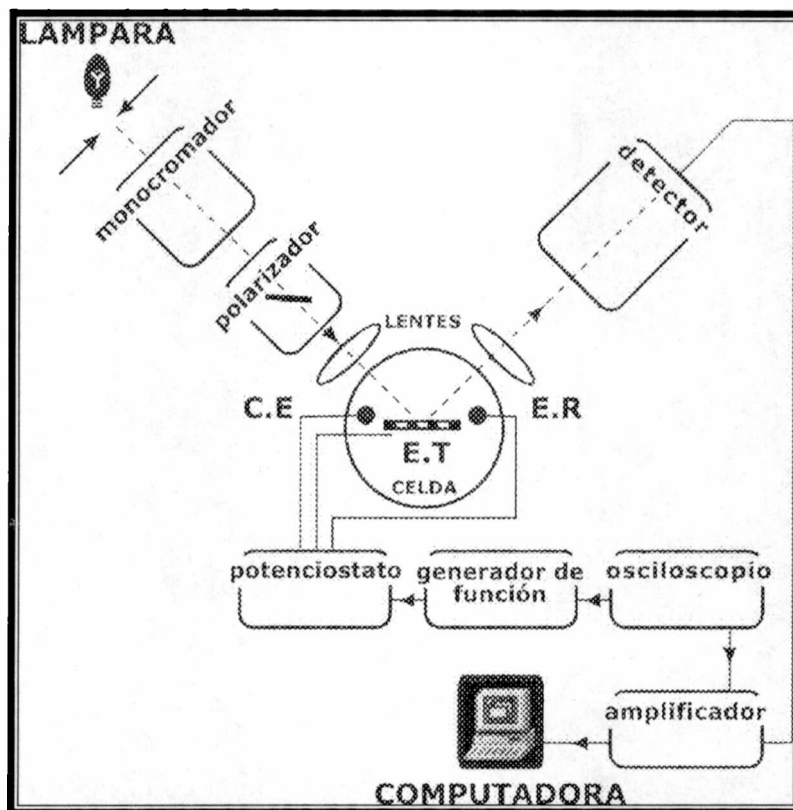


Figura 7: Esquema del equipo de reflectancia externa especular (espectroelectroquímica) UV-visible. CE: contraelectrodo, ER: electrodo de referencia y ET: electrodo de trabajo

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.

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

Las medidas electroquímicas presentadas en la parte III del presente trabajo de tesis se llevaron a cabo en el laboratorio que el Dr. R.O. Lezna posee en el INIFTA.

Bibliografía consultada en la Parte I

- ▶ [1] Wolcan E., *Trabajo de tesis doctoral*, Universidad Nacional de La Plata, 1996
- ◄ [2] Ruiz, G.T., *Trabajo de tesis doctoral*, Universidad Nacional de La Plata, 2003
- ◄ [3] Thomas, A.H., *Trabajo de tesis doctoral*, Universidad Nacional de La Plata, 2001
- [4] Hoffman, M.Z., "Inorganic Photochemistry--State of the Art". *J. Chem. Educ.* **1983**, Vol 60, Nro.10, 784-887
- [5] Julliard M. and Chanon M. *Chem. Rev.* **1983**, 83, 425-506
- [6] Demas, J.N., "Photophysical Pathways in Metal Complexes". *J. Chem. Educ.* **1983**, Vol 60, Nro.10, 803-808
- [7] Porter, G.B., "Introduction to Inorganic Photochemistry". *J. Chem. Educ.* **1983**, Vol 60, Nro.10, 785-790
- [8] Crosby, G.A., "Structure, Bonding, and Excited States of Coordination Complexes". *J. Chem. Educ.* **1983**, Vol 60, Nro.10,
- [9] M.S. Wrighton; D.L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* 96, **1974**, 998.
- [10] M.S. Wrighton; D.L. Morse, L. Pdungsap *J. Am. Chem. Soc.* 97, **1975**, 2073.
- [11] P.J. Giordano; M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 101, **1979**, 2888.
- [12] Joseph R. Lakowicz "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Plenum Press Ed., New York **1983**.
- [13] Ferraudi, G.J., "Elements of Inorganic Photochemistry" Ed. John Wiley & Sons, New York **1988**.
- [14] Scaiano J.C., "Handbook of Organic Photochemistry" Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, **1989**.
- [15] Kalyanasundaram K. and Grätzel M. "Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds" Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1993**.
- [16] Stufkens D.J. and Vlček Jr A. *Coord. Chem. Rev.* 177 , **1998**, 127-179.

- [17] Fox M.A. and Chanon M. "Photoinduced Electron Transfer. Part B: Experimental Techniques and Medium Effects" Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **1988**.
- [18] Turro N., "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc. **1965**.
- [19] Demas, J.N., "Excited State Lifetime Measurements"; Academic Press: New York **1983**.
- ~ [20] R.O. Lezna, An. Asoc. Quím. Argent. 76(1), 25, **1988**.
- [21] R.O. Lezna, An. Asoc. Quím. Argent. 82(4), 293 , **1994**.
- [22] Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry" Ellis Horwood Limited, Chichester, **1985**.

Parte II
Complejos mononucleares de Re^I

Introducción

En esta parte del trabajo, describimos los estudios de la fotofísica y fotoquímica de una serie de compuestos de fórmula general $\text{R-CO}_2\text{-Re(CO)}_3(2,2'\text{-bipiridina})$, con R-CO_2^- = naftaleno-2-carboxilato, antraceno-9-carboxilato, pireno-1 carboxilato y CH_3CO_2^- .

Estudios previos de complejos del tipo $\text{XRe(CO)}_3\text{L}_2$, donde X= haluro o monoazina y L= monoazina ó diazina, mostraron que las propiedades fotofísicas y fotoquímicas están en gran parte asociadas con cada uno o ambos, estados excitados MLCT y IL(1,2). En tales estados excitados, la azina funciona como un aceptor de electrones, en el caso $\text{MLCT}_{\text{L} \leftarrow \text{Re}}$, o como en el IL donde sufre cambios en su configuración electrónica similares a los de la azina libre.[1-2]

En algunos casos donde el estado electrónico poblado por irradiación es el $\text{MLCT}_{\text{L} \leftarrow \text{Re}}$ se detectaron intermediarios birradicales. [3-4]. En la mayoría de estos compuestos de Re, X funciona como un "ligando espectador" [5]. Sin embargo, conversiones entre los estados excitados $^3\text{MLCT}$ y $^3\text{LLCT}$ parecen controlar la velocidad de la luminiscencia en algunos compuestos de Re donde X es una dimetilnilina derivatizada (5). Por otro lado, en el (4-nitrobenzoato) $\text{Re(CO)}_3\text{L}$ (6) un estado de transferencia de carga $\text{MLCT}_{4\text{nitrobenzoato} \leftarrow \text{Re}}$ es producido por un complejo mecanismo. La fotogeneración del estado de transferencia de carga $\text{Re} \rightarrow \text{L}$, $\text{MLCT}_{\text{L} \leftarrow \text{Re}}$, y el equilibrio con un precursor, preceden a la formación del $\text{MLCT}_{4\text{nitrobenzoato} \leftarrow \text{Re}}$.

Las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del (4-nitrobenzoato) $\text{Re(CO)}_3\text{L}$ (6), (pirazina-2-carboxilato) $\text{Re(CO)}_3(2,2'\text{-bipiridina})$ [7]

y (antraquinona-2-carboxilato)Re(CO)₃(2-2'-bipiridina) [8] sugieren fuertemente que el carboxilato aísla electrónicamente al cromóforo que contiene el Re(I) de los correspondientes grupos, 4-nitrobencil, pirazina y antraquinona.




El objetivo de esta parte del trabajo, fue estudiar las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de la serie de compuestos R-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina), con el propósito de hallar mayor evidencia sobre el rol del puente carboxilato sobre tales propiedades.

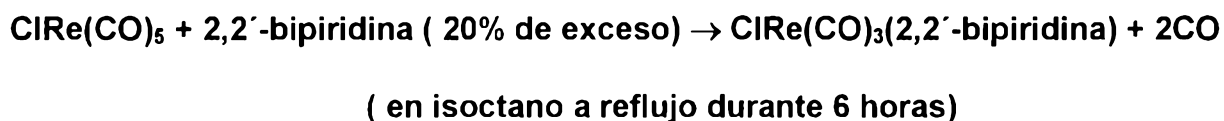
El comportamiento de los estados excitados de los complejos estudiados, fue investigado por espectroscopia estacionaria y resuelta en el tiempo.



El estudio de la estructura por rayos X, revela que el ligando R, esta coordinado a través del grupo carboxilato al Re (I). Los resultados muestran que dos estados excitados emisores juegan un papel importante en la fotofísica del complejo. La componente más rápida de la luminiscencia del complejo fue asociada con el estado de transferencia de carga, MLCT, Re→2-2'bipiridina, mientras que la evidencia experimental permite atribuir a la componente de vida más larga a un estado de transferencia de carga ligando-ligando. El LLCT emisor, puede así mismo involucrar un estado foto-disociativo, que produce como último paso la decarboxilación. Por otro lado, el puente carboxilato mostró su capacidad para impedir la conexión entre R y el cromóforo Re(CO)₃(2-2'-bipiridina).



Síntesis.

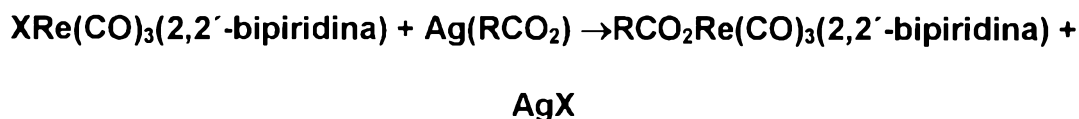
Los complejos de Re(I), R-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina), donde R-CO₂- = naftaleno-2-carboxilato, antraceno-9-carboxilato, pireno-1-carboxilato y CH₃CO₂⁻, fueron preparados por modificación de procedimientos de literatura [9,10].

Se parte del ClRe(CO)₅  del BrRe(CO)₅  y el primer paso es  la introducción del ligando bidentado:



El producto de sustitución así obtenido  precipita de la solución a medida que se va formando; por lo tanto, es separado de la misma por una simple filtración . La purificación se realiza por recristalización.

A los complejos XRe(CO)₃(2,2'-bipiridina), con X= Cl, Br, se los hizo reaccionar con Ag(RCO₂), la sal de plata de los R-carboxilatos   siguiente reacción:



Pequeñas fracciones de Ag(RCO₂), en forma de fino polvo, fueron agregadas a soluciones calientes de los complejos de Re(I) en CH₂Cl₂ cuidando que la relación entre los reactivos fuera 1:1. La mezcla fue agitada a reflujo por nueve horas bajo atmósfera de N₂. Los complejos de Re(I)

resultantes fueron precipitados de la solución por adición de n-pentano, y fueron separados del otro producto sólido, AgX, por extracción con Soxhlet. Las soluciones así obtenidas, fueron llevadas hasta sequedad en un evaporador rotatorio y recristalizadas desde una solución concentrada en diclorometano por adición de n-pentano. El proceso de recristalización fue repetido hasta que los coeficientes de extinción molar, espectros de emisión y tiempos de vida de la emisión se mantuvieran constantes.

Para caracterizar los productos y determinar su pureza, se realizaron: análisis elemental, difracción de rayos X de los sólidos, y espectros UV-Visible de las soluciones. En la tabla 1 se pueden ver los resultados de los análisis elementales.

Complejo	Encontrados			Calculados		
	C	N	H	C	N	H
naftaleno-2- CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	47.81	4.80	2.67	48.24	4.69	2.51
antraceno-9-CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	51.24	4.13	2.80	51.93	4.33	2.63
pireno-1 CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	53.54	4.33	2.65	53.65	4.17	2.53
CH ₃ CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	36.94	5.71	2.20	37.11	5.77	2.26

Tabla 1: Resultados de los estudios de análisis elemental de los complejos estudiados en esta parte del trabajo de tesis.

La reacción de doble desplazamiento del Na(RCO₂) con Ag(CF₃SO₃) o AgNO₃, fue usada para la preparación de las sales de plata de los Ag(RCO₂). Los complejos XRe(CO)₃(2,2'-bipiridina) se encontraban disponibles de trabajos previos [11, 12]. La sal de sodio fue preparada titulando el R-CO₂H (Aldrich) con

NaOH. El resto de los materiales eran de grado analítico y fueron utilizados sin ulteriores purificaciones.

Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad fueron llevadas a cabo utilizando un analizador multicanal CONSORT C835. Para su calibración se utilizó una solución de KCl 0.01m ($1413\mu\text{S cm}^{-1}$). La concentración de los complejos se mantuvo en 2×10^{-4} M en CH_3CN .

Se determinó la conductividad de las soluciones para tener la seguridad de que estos complejos con R-carboxilato no se disociaban en solución. Como control se utilizó el $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ que es un compuesto que se disocia en acetonitrilo. Los resultados muestran que la disociación de nuestros complejos no ocurre.

Compuesto	Conductividad específica / $\mu\text{S cm}^{-1}$
CH_3CN	0.16
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$	0.30
$\text{Br Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$	0.31
$\text{CF}_3\text{-SO}_3\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$	34.10

Tabla 2: Medidas de conductividad de soluciones de $\text{XRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$ de concentración 2×10^{-4} en CH_3CN .

Determinación de la estructura cristalina

Los cristales de antraceno-9- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ fueron obtenidos por evaporación lenta del solvente desde solución concentrada del complejo en CH_3CN . El cristal rojo con forma de prisma usado para la

cristalografía de rayos X, medía aproximadamente 0.24 x 0.32 x 0.35 mm y fue colocado sobre fibra de vidrio con orientación al azar.

Datos de difracción, solución de la estructura y refinamiento.

Los datos del cristal, los procedimientos para la recolección de datos y los métodos de determinación de la estructura y la obtención de resultados, están resumidos en la tabla I [13-15].

La ubicación aproximada de la mayoría de los átomos de H fue detectada en un mapa de Fourier diferencia. Sin embargo, fueron posicionados estereo-químicamente y refinados con el modelo "riding" empleando un parámetro isotrópico de desplazamiento común que en la corrida final convergió hacia $U = 0.067(5) \text{ \AA}^2$.

Las distancias de unión y los ángulos alrededor del renio están informados en la tabla 2. La figura1 es un dibujo ORTEP[] del complejo donde se puede ver que el antraceno-9-CO₂⁻ está coordinado al Re por el grupo carboxilato.

El átomo de renio está en un entorno octaédrico distorsionado. Está coordinado por dos grupos carbonilos [distancias Re-C de 1.905(6) y 1.934(6) Å] y una molécula de 2,2'-bipiridina actuando como un ligando bidentado [distancias Re-N de 2.168849 y 2.177(4) Å] la cual define el plano ecuatorial. Esas distancias de unión están en buen acuerdo, dentro del error experimental, con los correspondientes valores hallados para el complejo relacionado pirazina-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) []. La coordinación octaédrica se completa en la posición axial con otro ligando CO [d(Re-C) = 1.903(6) Å] y un

oxígeno carboxílico del antraceno-9-carboxilato [$d(\text{Re}-\text{O}) = 2.132(3) \text{ \AA}$]. Esta distancia de unión Re-O es $0.073(8) \text{ \AA}$ más corta que el correspondiente valor obtenido en el complejo de pirazina.

Como se esperaba, el anillo de la 2,2'-bipiridina, el del antraceno y el grupo carboxilato C-CO₂ son planares dentro del error experimental. Los dos anillos de la 2,2'-bipiridina están ligeramente fuera de plano (por 2°) uno respecto del otro. El plano del carboxilato está próximo a la perpendicularidad de ambos, del grupo antraceno [ángulo diedro de 85.7(2)°] y al plano ecuatorial N₂C₂ de los ligandos del renio [ángulo de 98.5(1)°]. El plano de la 2,2'-bipiridina está girado por 12.1(2)° respecto de ese plano. El átomo de Re yace aproximadamente sobre la intersección del plano ecuatorial N₂C₂ y del plano del carboxilato.

Formula empírica	C ₂₈ H ₁₇ N ₂ O ₅ Re
Peso molecular	647.64
Temperatura	293(2) K
Sistema cristalográfico	Monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.951(1) Å
	b = 15.089(2) Å
	c = 18.253(3) Å
	β = 97.53(1)°
Volumen	2443.9(6) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.760 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	5.013mm ⁻¹
F(000)	1256
Tamaño del cristal	0.24 x 0.32 x 0.35 mm
Color del cristal /forma	rojo/prisma

Difractómetro/barrido	Enraf-Nonius CAD-4/ ω -20
Radiación, monocromador grafito	MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Barrido con	$0.8 + 0.35 \tan \theta$

Table 3: Datos cristalográficos, solución de la estructura, métodos y resultados para el Antraceno-9-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina).

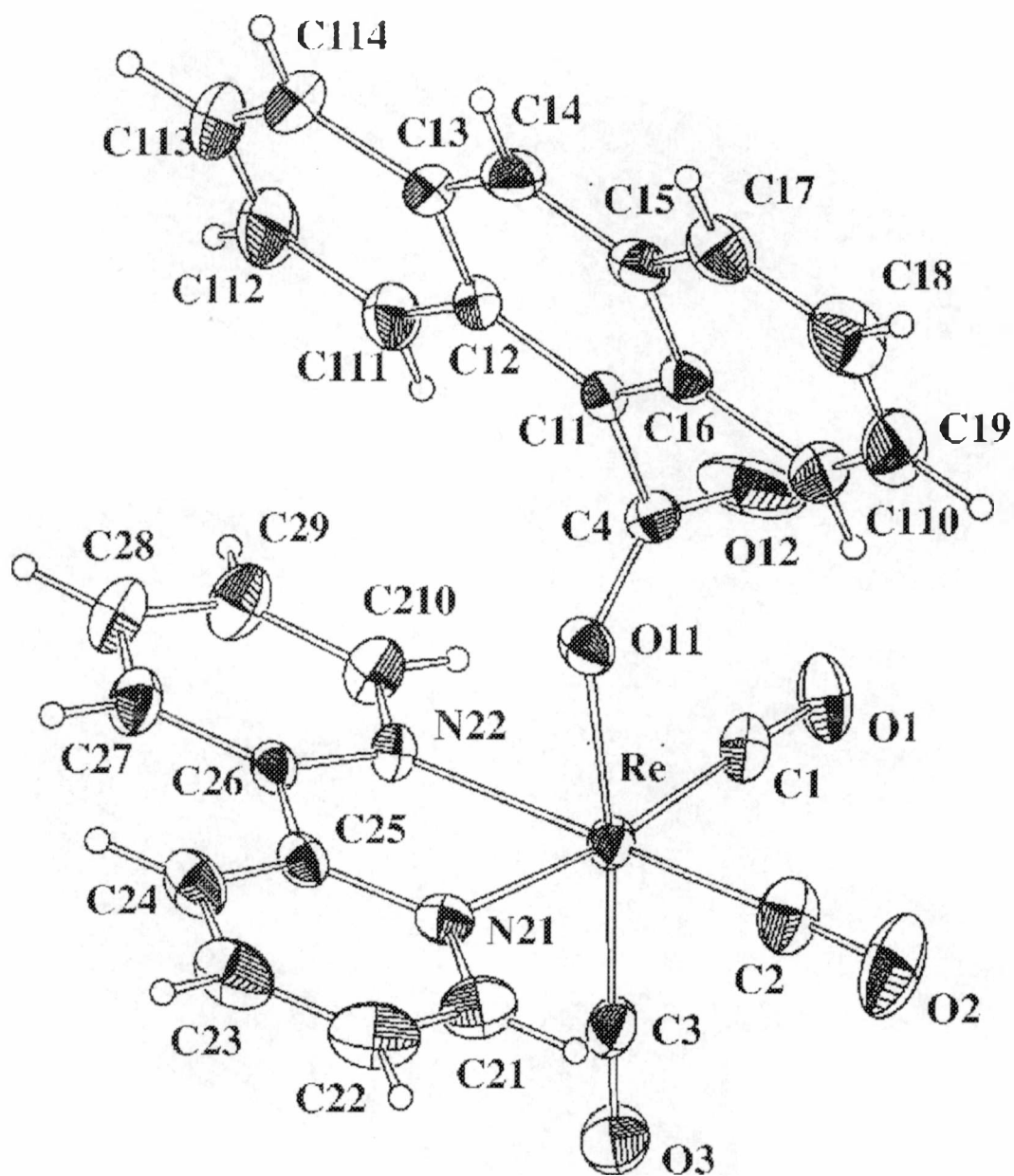


Figura 1. Representación esquemática de la molécula de Antraceno-9-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipy) mostrando la posición de los átomos distintos al Hidrógeno y sus elipsoides vibracionales con un nivel de probabilidad del 30%.

Distancias interatómicas (Å)	
Re-C(3)	1.903(6)
Re-C(2)	1.905(6)
Re-C(1)	1.934(6)
Re-O(11)	2.127(3)
Re-N(21)	2.168(4)
Re-N(22)	2.177(4)

ángulos (°)

C(3)-Re-C(2)	88.7(32)
C(2)-Re-C(1)	88.6(3)
C(3)-Re-C(1)	88.9(2)
C(2)-Re-O(11)	93.5(2)
C(3)-Re-O(11)	173.0(2)
C(1)-Re-O(11)	97.8(2)
C(2)-Re-N(21)	96.9(2)
C(3)-Re-N(21)	96.5(2)
C(1)-Re-N(21)	172.4(2)
O(11)-Re-N(21)	76.7(2)
C(2)-Re-N(22)	170.6(2)
C(3)-Re-N(22)	97.1(2)
C(1)-Re-N(22)	98.9(2)
O(11)-Re-N(22)	79.8(2)
N(21)-Re-N(22)	75.1(2)

Tabla 4. Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) alrededor del ion de renio en la molécula de antraceno-9-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipy).

Espectros de absorción UV-Visible

Los espectros de UV-Visible del naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, antraceno-9- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, pireno-1- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ y $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_3CN , se muestran en la Figura 1.

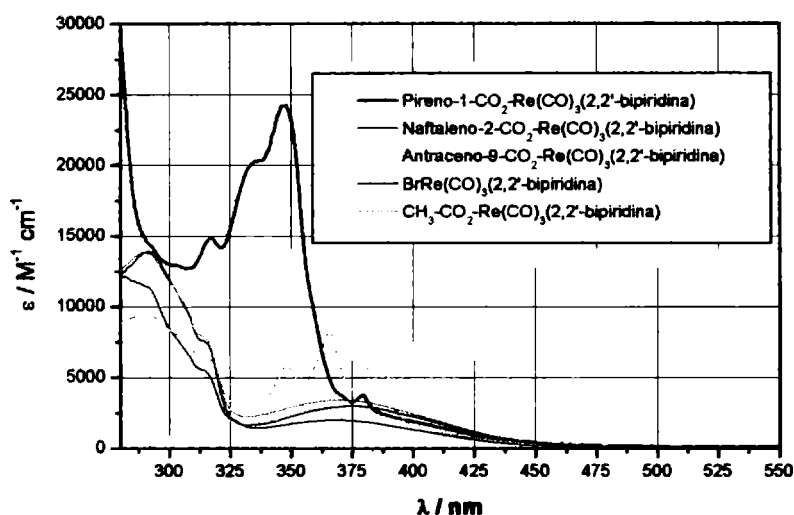


Figura 1: Espectros de absorción de $\text{R-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_3CN , con $\text{R} = \text{Pireno-1-CO}_2, \text{Naftaleno-2-CO}_2, \text{Antraceno-9-CO}_2, \text{Br}, \text{CH}_3\text{-CO}_2$.

Una banda de transferencia de carga metal ligando (MLCT), $d\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(2,2'\text{-bipiridina})$, se observa en la región de los 370 nm, mientras que el UV cercano es dominado por transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en los ligandos. Los compuestos que contienen los grupos antraceno y pireno, muestran la característica progresión vibrónica $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ de los ligandos, superpuesta con la banda de transferencia de carga, MLCT.

La inferencia básica de estos espectros, es que el espectro del estado fundamental para cada uno de los complejos es la suma de los espectros de los cromóforos $\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ y R sin ninguna interacción significativa entre ellos.

Tabla II: Bandas de absorción presentes en los complejos de Re y en los ligandos

Compuesto	$\lambda / \text{nm} ; \epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación
Pireno-1-CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	380	Superposición
	347	
	335	$\pi \rightarrow \pi^*$
	317	
Naftaleno-2-CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	370	$d\pi \rightarrow \pi^*$
	315	$\pi \rightarrow \pi^*$
	292	
Antraceno-9-CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	386	Superposición
	366	
	348	
	332	$\pi \rightarrow \pi^*$
	317	
	290	
CH ₃ -CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	370	$d\pi \rightarrow \pi^*$
	313	$\pi \rightarrow \pi^*$
	292	
BrRe(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	375	$d\pi \rightarrow \pi^*$
	316	
	292	$\pi \rightarrow \pi^*$
	242	

Todos los valores corresponden a espectros a temperatura ambiente en CH₂Cl₂.

Espectros de emisión del naftaleno-2-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina), CH₃CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina), antraceno-9- CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y pireno-1 CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina)

Los espectros de emisión de estos compuestos tomados a soluciones preparadas en CH₂Cl₂, a temperatura ambiente, muestran un máximo alrededor de los 640 nm, que no depende de la longitud de onda de excitación, exhibiendo un comportamiento similar al observado en el precursor, BrRe(CO)₃(2,2'-bipiridina). Este espectro de emisión ha sido atribuido al estado excitado ³MLCT_{2,2'-bipiridina←Re} (1,2). En este solvente, a medida que la I_{excit} va desde 350 a 400 nm, la intensidad de la emisión decrece aunque la forma del espectro se mantiene.

Sin embargo, cuando el solvente es CH₃CN, se presenta un fuerte efecto de la longitud de onda, observándose que, a longitudes de onda más cortas, el espectro se corre hacia el azul.

Naftaleno-2- CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina)

Cuando se toman los espectros de emisión del naftaleno-2-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en CH₂Cl₂, se observa que la forma del espectro no varía con la longitud de onda de excitación (Figura 1). Sin embargo, a medida que aumentamos la energía de excitación, aumenta considerablemente la intensidad de la emisión.

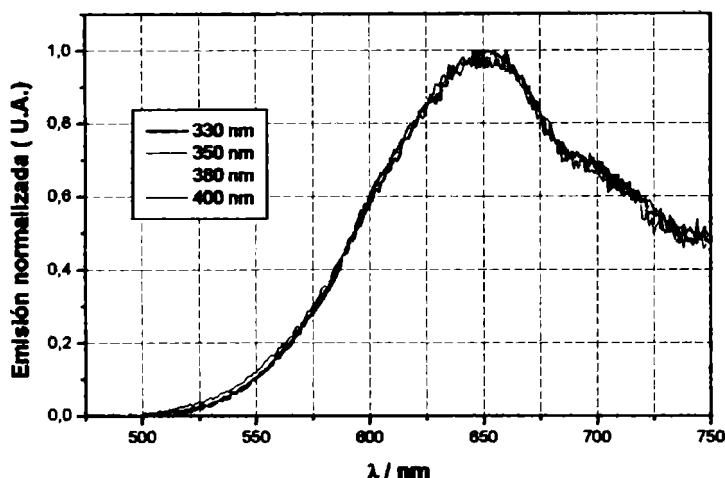


Figura 1- Espectros de emisión normalizados del Naftaleno-2-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en CH₂Cl₂. Distintas longitudes de onda de excitación.

Cuando las soluciones de este complejo se preparan en CH₃CN, el comportamiento es más complejo (Figura 2).

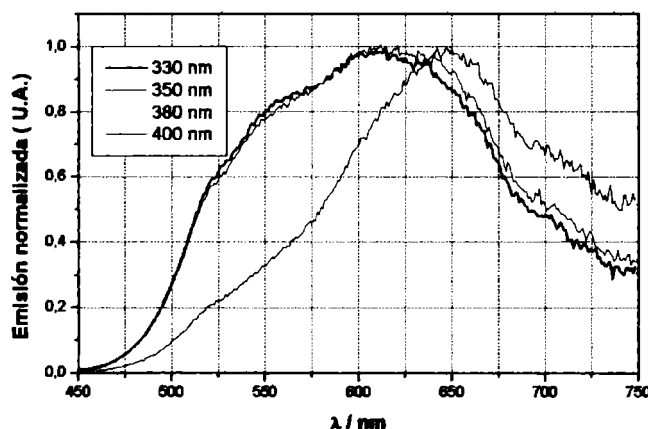


Figura 2- Espectros de emisión normalizados del Naftaleno-2- CO₂-Re(CO)₃(2,2'bipiridina) en CH₃CN. Distintas longitudes de onda de excitación.

Estos resultados indicarían que la emisión del naftaleno-2-CO₂-Re(CO)₃(2,2'bipiridina), se debe a la presencia de dos estados excitados poblados de manera preferencial según la longitud de onda de irradiación. A

medida que la energía de excitación disminuye, el estado emisor de más alta energía, disminuye hasta que a $\lambda_{excit} = 400$ nm, prácticamente desaparece.

Cuando el solvente es benceno, los resultados son prácticamente ~~los mismos que~~ *iguales a los observados,* ~~en CH₂Cl₂~~ (Figura 3).

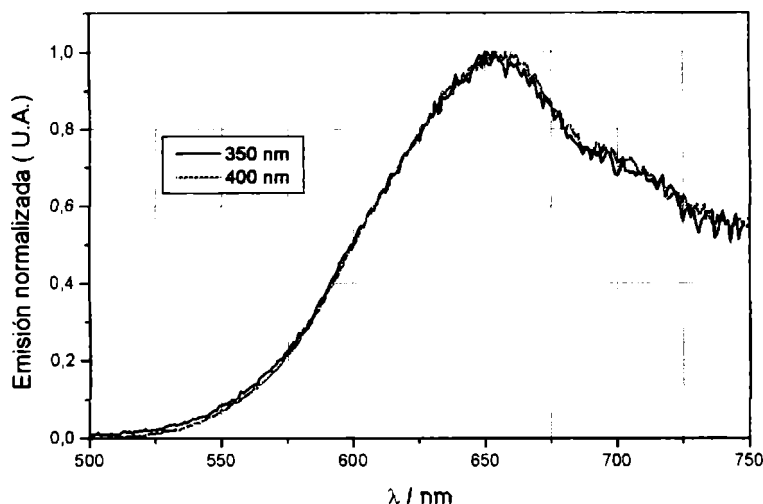


Figura 3- Espectros de emisión normalizados del Naftaleno-2- CO₂-Re(CO)₃(2,2' bipiridina) en benceno. Distintas longitudes de onda de excitación.

En la figura 4 se muestran los espectros de emisión a 77K del Naftaleno-2-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina), del BrRe(CO)₃(2,2'-bipiridina), y del [2,2'-bipiridinaH₂](ClO₄)₂. No se observan diferencias significativas entre ambos complejos. En los dos casos se presenta espectro sin estructurar, corrido unos 100 nm hacia el azul respecto del observado en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente. Tal emisión puede ser atribuida al estado ³MLCT_{2,2' bipiridina←Re} ya que a que el máximo de la emisión mostrada por la 2,2' bipiridina protonada (que corresponde a el estado emisor intraligante), se localiza casi 60 nm hacia energías más altas (ver figura 4).

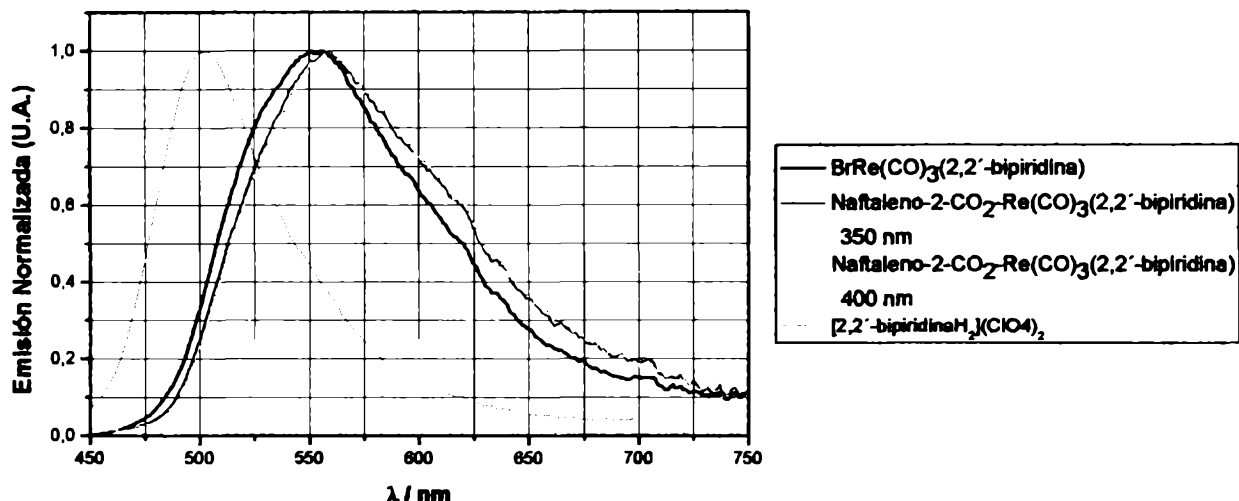


Figura 4- Espectros de emisión normalizados del Naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, y $[2,2'\text{-bipiridinaH}_2](\text{ClO}_4)_2$ a 77 K. Distintas longitudes de onda de excitación para el Naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, (-) 350nm, () 400nm.

Para el antraceno-9- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, los resultados observados, para soluciones del complejo en CH_3CN y CH_2Cl_2 , son muy parecidos a los exhibidos por el Naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ (Figura 5). Es decir, a medida que la polaridad del solvente disminuye, el máximo de emisión se corre hacia el azul y en acetonitrilo la forma del espectro y su intensidad cambian con la longitud de onda de excitación.

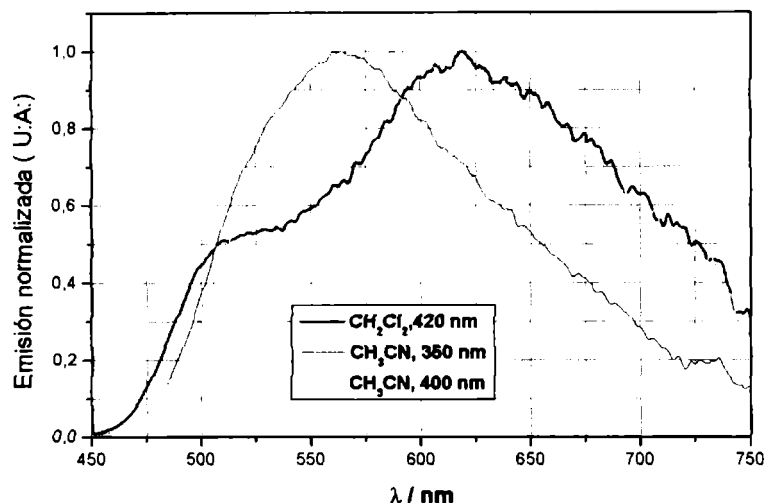



Figura 5- Espectros de emisión normalizados del Antraceno-9- CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en CH₃CN y en CH₂Cl₂. Distintas longitudes de onda de excitación.

Otro compuesto estudiado en esta serie es el CH₃CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina). Los resultados obtenidos en este caso se aprecian en la Figura 6.

Se observa una banda ancha, sin estructura, pero ~~que~~ de todas formas  su comportamiento revela la presencia de dos estados emisores. El efecto de la polaridad del solvente y de la longitud de onda de excitación, coincide con el observado para los complejos naftaleno-2-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y antraceno-9- CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina).

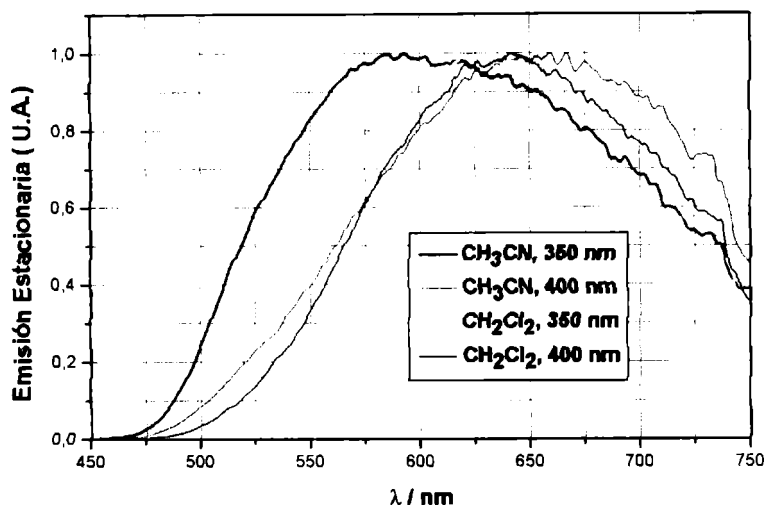


Figura 6- Espectros de emisión normalizados del $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_3CN y en CH_2Cl_2 . Distintas longitudes de onda de excitación.

Rendimientos cuánticos de emisión

Los rendimientos cuánticos de emisión obtenidos irradiando a 350 nm, en soluciones preparadas en CH_3CN y CH_2Cl_2 , pueden verse en la Tabla I.

Compuesto	Rendimiento cuántico de emisión / solvente	
	CH_3CN	CH_2Cl_2
naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$	1.3×10^{-3}	2.4×10^{-3}
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$	1.1×10^{-3}	4×10^{-3}
$\text{Br Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$	7.8×10^{-3}	1.6×10^{-2}

Tabla I- Rendimientos cuánticos de emisión del $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ y $\text{BrCO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_3CN y en CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{excit}} = 350 \text{ nm}$

Los resultados muestran que el rendimiento cuántico de emisión en ambos solventes, es varias veces menor para los compuestos que contienen el grupo R-carboxilato que para el $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$.

Espectros de excitación

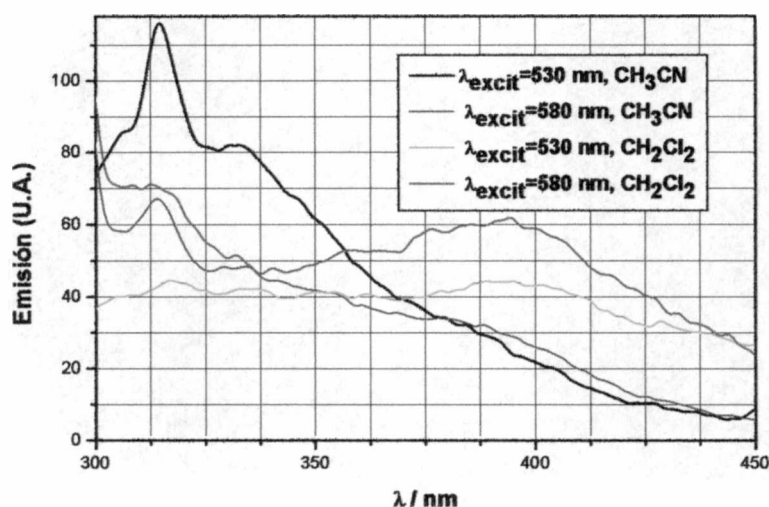


Figura 7- Espectros de excitación del naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en distintos solventes y con distintas longitudes de onda de emisión.

El espectro de excitación del naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ (Figura 7) aporta resultados que sostienen la hipótesis de la presencia de dos estados excitados que son poblados de manera preferencial según la longitud de onda. En la Figura 8 se observa el comportamiento de $R(\lambda)$ de Demas con la longitud de onda.

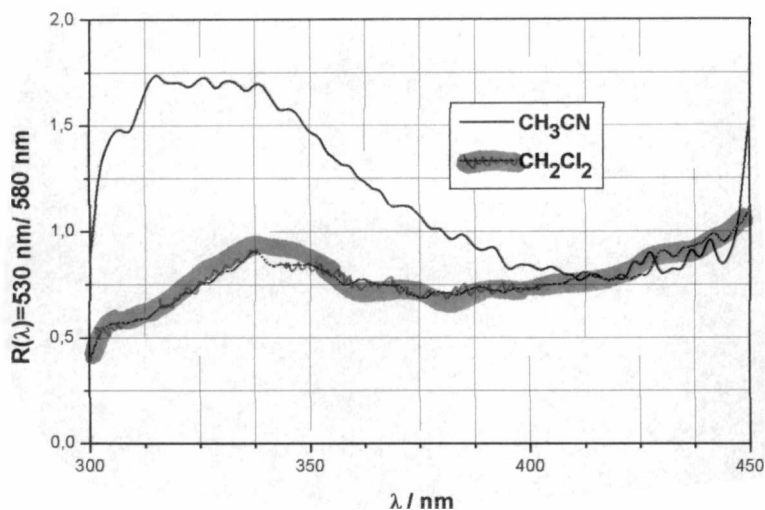


Figura 8- Análisis de Demas de los espectros de excitación del naftaleno-2-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en distintos solventes y con distintas longitudes de onda de emisión.

Mientras que para el cociente de las emisiones en CH₂Cl₂, el R(λ), da prácticamente constante, para el cociente de las emisiones en CH₃CN, la variación en el factor R(λ), confirma la presencia de emisiones múltiples no equilibradas.

Fotólisis Estacionaria

Los experimentos de fotólisis estacionaria, llevados a cabo sobre soluciones de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ y Antraceno-9- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en acetonitrilo, irradiadas con luz de 350 nm no mostraron ningún cambio relevante en sus espectros UV-Visible. Sin embargo, cuando la longitud de onda de irradiación utilizada fue de 300 nm, la fotoquímica se hizo evidente.

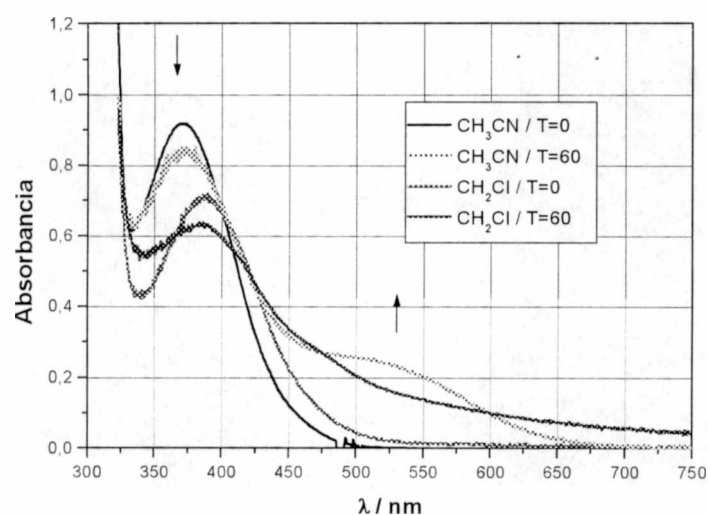


Figura 1: Fotólisis estacionaria de los $\text{R-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_3CN y en CH_2Cl_2 . Longitud de onda de irradiación= 300 nm.

En todos los casos se pudo observar la formación de un producto que mostró nuevas características de absorción con un máximo a 500 nm (Figura 1). Los cambios se pueden apreciar mejor en la figura 2 donde se exhiben los espectros diferencia.

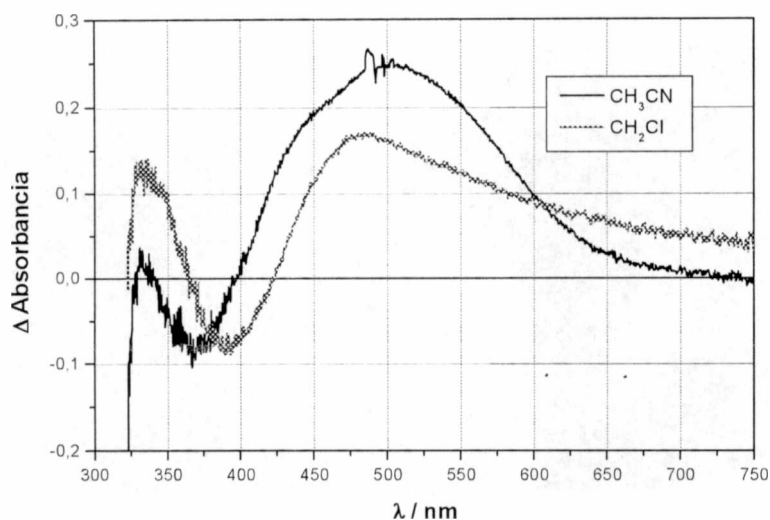


Figura 2: Espectros diferencia ($60^{\circ}-0^{\circ}$) de la Fotólisis estacionaria del los $R-CO_2-$ $Re(CO)_3(2,2'$ bipiridina) en CH_3CN y en CH_2Cl_2 . Longitud de onda de irradiación= 300 nm.

La fotólisis en CH_2Cl_2 produce diferentes cambios en el espectro, sugiriendo que el solvente ha intervenido en la reacción.

Con el propósito de determinar la naturaleza de los productos generados durante la fotólisis, se realizaron experimentos, similares a los previamente descritos, con soluciones del complejo $CH_3CO_2-Re(CO)_3(2,2'$ bipiridina) en CH_3CN , pero a escala preparativa, irradiando por más de doce horas. Finalizada la fotólisis los gases sobrenadantes fueron analizados por espectroscopia IR y de la solución fotolizada se tomaron espectros de FTIR y UV-Visible.

Después de irradiar 12 horas con luz de 300 nm de longitud de onda los espectros infrarrojos tomados al gas sobrenadante mostraron la presencia CO_2 , producido durante la fotólisis (figura 3).

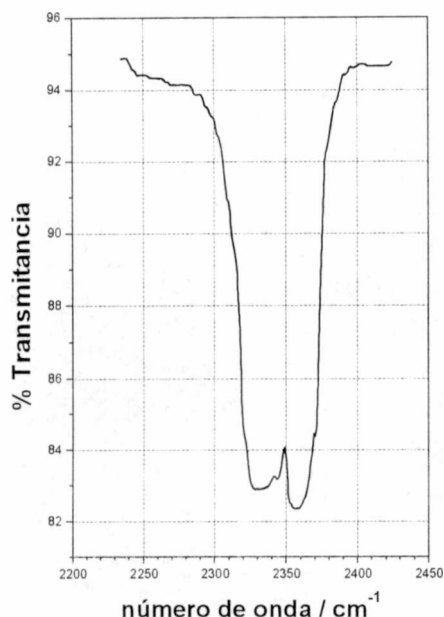


Figura 3: Espectro IR de la fase gaseosa de la Fotólisis estacionaria del $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_3CN . Longitud de onda de irradiación: 300nm.

En experimentos similares, realizados irradiando hasta 14 horas con luz de 300 nm de longitud de onda, la fotólisis fue seguida por espectroscopia FTIR, en la región correspondiente a las vibraciones de stretching del carboxilo. Como se puede ver en la Figura 4, las frecuencias del CO ubicadas a 2019, 1913 y 1892 cm^{-1} , pertenecientes al complejo inicial, decrecen con la fotólisis y la formación de una nueva especie se pone en evidencia por la aparición de nuevas frecuencias de vibración a 1934, 1902 1860 y 1823 cm^{-1} .

Los espectros de FTIR tomados a las soluciones, en experimentos semejantes, pero irradiando a 254 nm mostraron que, aproximadamente el 93% del complejo primitivo, se ha fotolizado después de 13 horas de irradiación, como puede inferirse a partir del decrecimiento del pico a 2019 cm^{-1} que se encuentra en una región donde no se observa la aparición de nuevas bandas

En cambio, en la fotólisis llevada a cabo a 300 nm bajo idénticas condiciones, sólo el 50 % del $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$ se fotoliza.

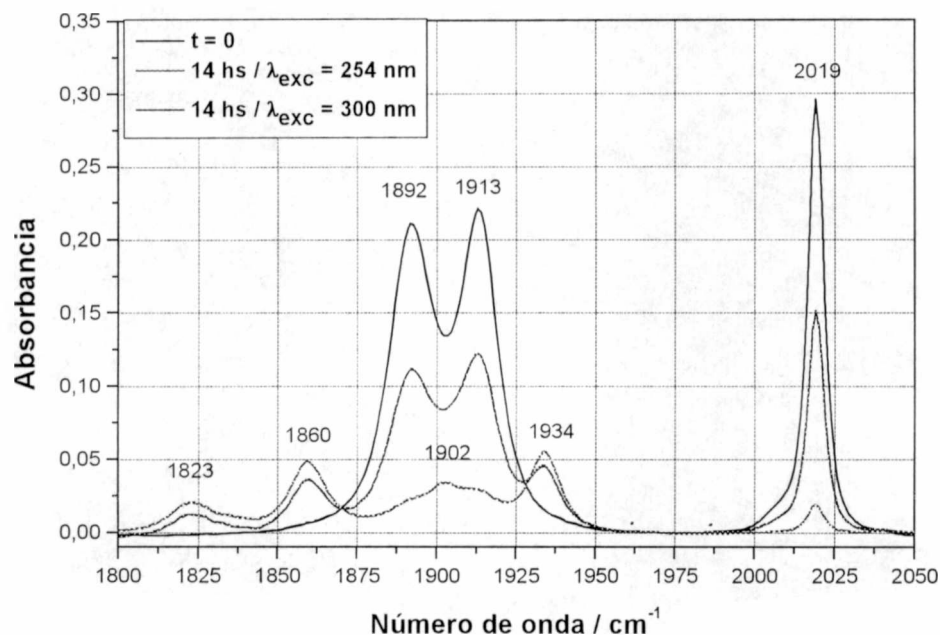


Figura 5: Espectros FTIR de soluciones en CH_3CN del $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{Bipiridina}$ antes y después de 14 horas de fotólisis. Longitudes de onda de irradiación: 300 y 254 nm.

Para las nuevas vibraciones de stretching del CO, el cociente de absorción $A_v(\lambda_{\text{fot}} = 254 \text{ nm}) / A_v(\lambda_{\text{fot}} = 300 \text{ nm})$ fue 1.67, 1.33 y 1.22 para las frecuencias $\nu = 1823, 1860$ y 1934 cm^{-1} , respectivamente. Este cociente de absorción, que cambia con la frecuencia vibracional considerada, sugiere que se forman más de un producto, cuyas cantidades relativas cambian según la longitud de onda de irradiación.

Láser Flash Fotólisis

Los tiempos de vida de emisión, los espectros de absorción de las especies transitorias (estados excitados y/o intermediarios) y las cinéticas fueron en su mayoría determinadas con un equipo de fotólisis de pulso basado en un láser de nitrógeno.

En esos experimentos se generan pulsos de luz monocromática de 337 nm de 10 ns de duración con un láser de N₂, como ha sido descrito previamente. Para observar los espectros de absorción de las especies transitorias, un haz de luz proveniente de una lámpara de arco de Xe de 100 W atraviesa la celda perpendicularmente al haz de irradiación. La luz fue pasada a través de un monocromador (PTI-1695) y detectada por un fotomultiplicador 1P28 PTM modificado.

Los decaimientos se obtienen del promedio de 20-100 pulsos y son colectados en un osciloscopio HP-54600B digital, con interfase a una PC.

Algunos experimentos fueron llevados a cabo con un láser de exímeros (351 nm) y otros en un Nd-Yag (354 nm) descritos en la bibliografía.

Resultados

Tiempo de vida de la emisión

La cinética de la luminiscencia de los complejos de Re (I), investigada a temperatura ambiente por fotólisis de pulso (utilizando radiación de 351 y /o 337 nm) de soluciones de acetonitrilo, convenientemente deareadas, revelan

emisiones duales que se fueron diferenciadas por medio de sus espectros de absorción y / o de sus correspondientes tiempos de vida de emisión. Sin embargo, en las soluciones preparadas en diclorometano, se observó, principalmente, una emisión monoexponencial de tiempo de vida corto. Los tiempos de vida de emisión se pueden ver en la tabla 1. Por otro lado, no se observó una dependencia significativa con la temperatura, entre 273 y 313 K, para ninguno de los dos tiempos de vida, τ_1 y τ_2 , luego de excitar las soluciones de los complejos R-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina), con luz de 337 nm.

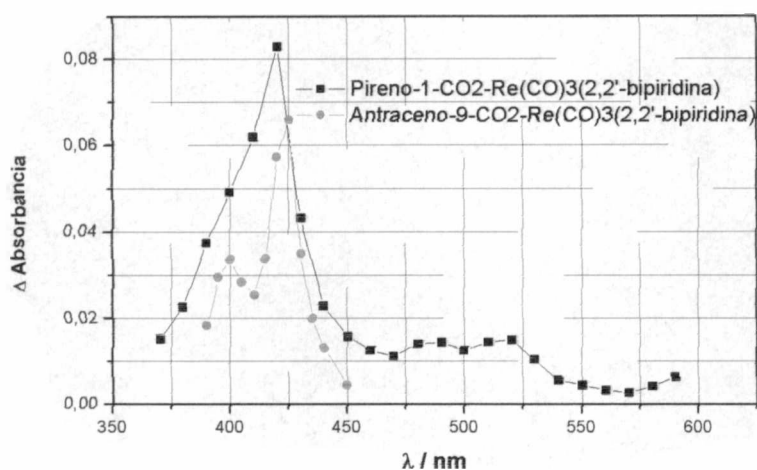
Compuesto	Tiempos de vida de la absorción de transientes(ns)	Tiempos de vida de la emisión (ns)
Naftaleno-2-CO ₂ Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	CH ₃ CN 20 CH ₂ Cl ₂ 15, 80	CH ₃ CN 370, 50 CH ₂ Cl ₂ 110
Antraceno-9-CO ₂ Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	CH ₃ CN 6900 CH ₂ Cl ₂ 5500	CH ₃ CN 389, 20 CH ₂ Cl ₂ 53
Pireno-1-CO ₂ Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	CH ₃ CN 7400 CH ₂ Cl ₂ 6800	CH ₃ CN 428 CH ₂ Cl ₂ 61
CH ₃ -CO ₂ Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)		CH ₃ CN 474 CH ₂ Cl ₂ 244, 31
BrRe(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)		CH ₃ CN 60 CH ₂ Cl ₂ 100
Antraceno-9- CO ₂ H	CH ₃ CN 2500	

Table 1: Tiempos de vida observados en emisión y absorción de transientes de soluciones de areadas de los Areno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y compuestos relacionados.

Transientes de absorción.

Para los compuestos antraceno-1-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y pireno-1-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina), los espectros de absorción de las especies transitorias, estuvieron dominados por el estado excitado triplete (1,2) del correspondientes areno como se puede observar en la Figura 1. El triplete se

puebla, probablemente, debido a que a la longitud de onda de irradiación, 337 nm, las absorbancias de los arenos son significativas.



mejorar el gráfico

Figura 1: Espectro de los transientes generados después de 1 ms de irradiar con $\lambda = 337$ nm soluciones en CH_3CN de Pireno-1- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ y Antraceno-9- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$

Sin embargo para el complejo naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ donde el grupo naftaleno no absorbe a la longitud de onda de irradiación, se observó el decaimiento de un transiente con el mismo tiempo de vida que la emisión ^{de vida} más corta.

El espectro UV-visible del transiente permitió identificarlo (3-7) como el estado excitado $^3\text{MLCT}_{2,2'\text{-bipiridina} \leftarrow \text{Re}}$. Una vez que este estado excitado ha desaparecido, queda un espectro de absorción residual con un pico situado alrededor de 500 nm. Este comportamiento es similar en ambos solventes aunque en CH_2Cl_2 la cantidad de producto con absorciones alrededor de 500 nm es notablemente más alta (Figuras 2 y 3).

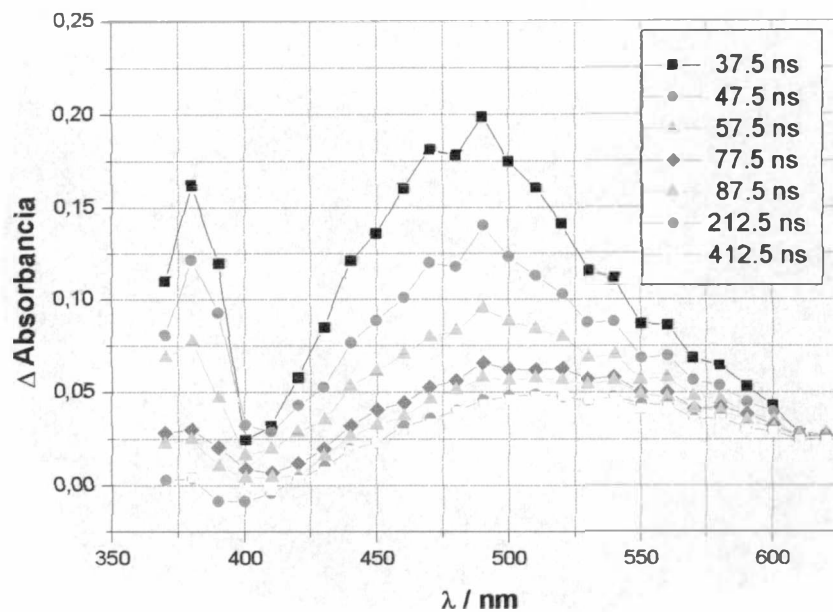


Figura 2: Espectros del transiente generados después de irradiar con $\lambda = 351$ nm una solución en CH_2Cl_2 de Naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bpiridina})$.

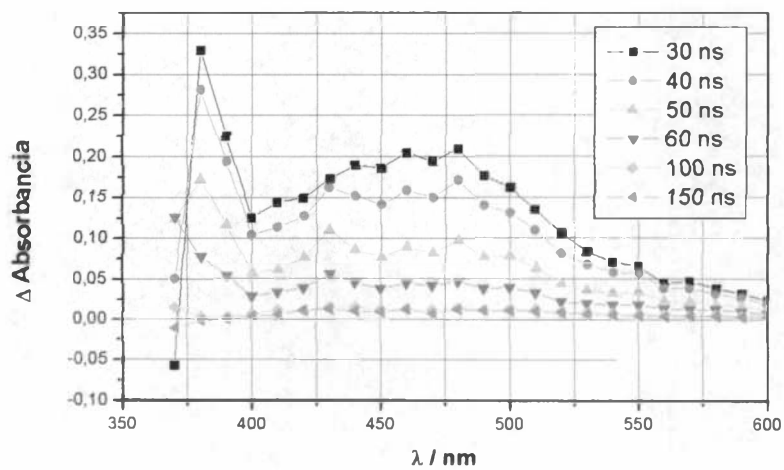


Figura 3: Espectros del transiente generados después de irradiar con $\lambda = 351$ nm una solución en CH_3CN de Naftaleno-2- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bpiridina})$.

Se ha observado que, para los complejos antraceno-1-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y pireno-1-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) el tiempo de vida de la emisión depende de la concentración del complejo (Figura 4). Este efecto es debido al quenching bimolecular y para evitarlo todos los estudios han sido realizados a la menor concentración donde la emisión puede ser medida.

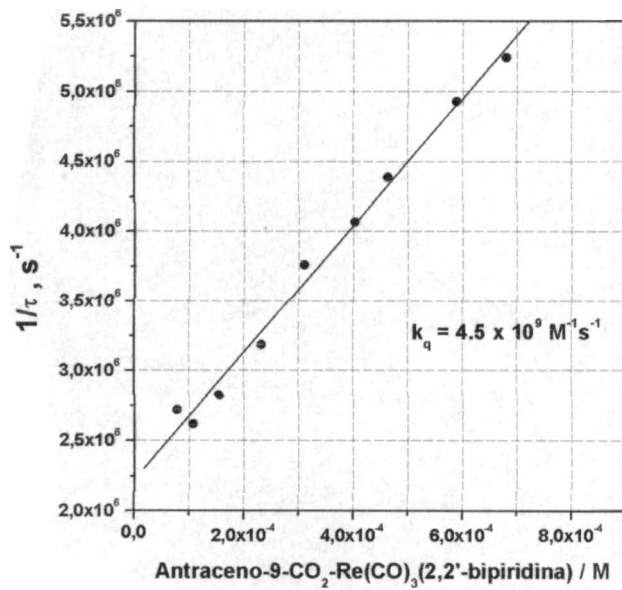


Figura 4: Stem -Volmer del autoquenching del Antraceno-9-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina)

CAPÍTULO 6

Electroquímica

El Tetra(1-butil)amonio hexafluorofosfato, $[N(n-C_4H_9)_4]-(PF_6)$ (FLUKA), utilizado para todas las medidas electroquímicas fue recristalizado desde etanol y secado al vacío. El CH_3CN grado UV, (MERK, Uvasol), fue secado sobre óxido de aluminio 90 activado (MERK), antes de realizar las medidas electroquímicas. Los voltamperogramas cíclicos fueron obtenidos en soluciones 0.1 M de $[N(n-C_4H_9)_4]-(PF_6)/CH_3CN$, utilizando un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, con un potenciostato LYP M2. La concentración de los complejos de Re fue mantenida en 1×10^{-3} M y se utilizó la cupla ferroceno/ferrocinio como estándar interno.

Todos los potenciales de media onda son informados vs. el electrodo de referencia de calomel (SCE).

Medidas electroquímicas

Algunos de los datos electroquímicos relevantes, adquiridos en CH_3CN , se encuentran compilados en la tabla 1. Todos los compuestos presentaron una onda catódica reversible característica, en un rango de $E_{1/2}$ que va desde 1.30 a 1.34 voltios, la cual puede ser atribuida a la reducción del ligando 2,2'-bipiridina coordinado.

Las ondas catódicas irreversibles con $E_{pico} = 1.88, 1.86$ y 1.79 voltios para naftaleno-2- $CO_2-Re(CO)_3(2,2'$ -bipiridina), antraceno-9- $CO_2-Re(CO)_3(2,2'$ -bipiridina) y pireno-1- $CO_2-Re(CO)_3(2,2'$ -bipiridina),

respectivamente, deben ser atribuidas a la cupla $\text{Re}^{0/-1}$. Además, los complejos presentan una onda anódica irreversible a $E_{\text{pico}} = 1.34 \text{ V}$, la cual también fue observada en el complejo pariente $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ correspondiente a la cupla $\text{Re}^{+1/+2}$. Todos los complejos mostraron, además, otra onda irreversible a potenciales más positivos atribuibles al grupo R al grupo carboxilato.

Compuesto	$E_{1/2} / \text{V}$ (bipy 0/-1)	$E_{\text{pico}} / \text{V}$ (R-CO ₂ -0/-1)	$E_{\text{pico}} / \text{V}$ (Re I / II)	$E_{\text{pico}} / \text{V}$ (R-CO ₂ -oxidación)
naftaleno-2- CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	-1.34	-1.88irr	1.35	
antraceno-9- CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	-1.31	-1.86irr	1.38	
pireno-1 CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	-1.30	-1.79irr	1.37	
CH ₃ CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	-1.25irr	-1.72irr	1.33	
Br Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	-1.47		1.34	
naftaleno-2- CO ₂ H	-1.32			1.89
antraceno-9- CO ₂ H				1.50
pireno-1 CO ₂ H				
CH ₃ CO ₂ H		-2.0 ^{26,27}		

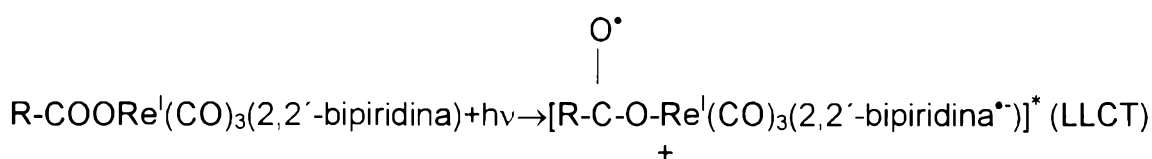
Tabla 1: Datos electroquímicos (en CH₃CN) de los Areno- CO₂-Re(CO)₃(2,2' bipiridina) y compuestos relativos.

Discusión

Una característica común en la fotólisis de todos los complejos de tipo R-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) aquí estudiados, fue el hallazgo de dos estados excitados emisores cuando se irradia a longitudes de onda mayores que 300 nm. El estado excitado de vida media más corta, pudo ser fácilmente identificado como el ³MLCT_{2,2'-bipiridina←Re}, mientras que la naturaleza del estado excitado de vida media más larga, no es tan evidente. Veremos si es posible, con la información disponible poner claridad sobre el asunto.

En primer lugar, los resultados de RMN no muestran, en concordancia con los Rx, evidencia de la existencia de más de una especie en el estado fundamental, en solución o en fase sólida. Por otro lado, las medidas de conductividad descartan la posible presencia de especies disociadas en solución. Estos resultados indican que la doble emisión no se debe a la existencia de dos especies diferentes en el estado fundamental.

En segundo lugar, estudios previos sobre complejos del tipo XRe(CO)₃(2,2'-bipiridina), donde X= Cl⁻, Br⁻, CH₃CN o mono-azina, muestran una única emisión, atribuible al ³MLCT_{2,2'-bipiridina←Re} [28-33]. Además, los espectros de emisión y las vidas medias de la luminescencia, fueron muy similares, e independientes de la naturaleza del ligando R. Este hecho podría significar que el puente carboxilato estaría jugando un rol más importante en la naturaleza del estado excitado de larga vida de emisión. Por ejemplo, el estado excitado podría describirse como:



Siendo éste un estado excitado que podría retornar al fundamental emitiendo:



O podría descomponerse por decarboxilación:



Observamos que tras la fotólisis con $\lambda_{\text{exit}} = 254$ y $\lambda_{\text{exit}} = 300$ nm del $\text{CH}_3\text{CO}_2 \text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ aparecen, en el espectro de infrarrojo, nuevas bandas a 1860 y 1934 cm^{-1} atribuibles a la formación de dímeros por recombinación de los radicales $\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina}^{\bullet})$ [34]. Sin embargo, aparece otra banda a 1823 cm^{-1} , típica de la presencia de un CO puente. Ha sido informado previamente [35] que cuando se fotolizan soluciones de $\text{ClRe}(\text{CO})_3(4\text{-fenilpiridina})_2$ en acetonitrilo, se forman dímeros con puentes CO, después de la pérdida de otra molécula de monóxido de carbono. Las bandas características pertenecientes al complejo de partida desaparecen durante la fotólisis, indicando que el complejo se descompone, al igual que en la fotólisis del $\text{ClRe}(\text{CO})_3(4\text{-fenilpiridina})_2$.

Teniendo en cuenta que cuando la temperatura se reduce a 273 K el espectro de emisión muestra sólo los rasgos característicos correspondientes a la luminiscencia del ${}^3\text{MLCT}_{2,2'\text{-bipiridina} \leftarrow \text{Re}}$ aunque que la vida media de la emisión es independiente de la temperatura entre 273 y 313 K . Teniendo en cuenta, por otro lado, el bajo rendimiento cuántico de emisión observado en estos complejos, comparado con el del $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, es posible inferir que lo que está ocurriendo, en realidad, lo siguiente:



La imposibilidad de observar la emisión de vida media larga en CH_2Cl_2 , puede ser atribuida a la alta reactividad de los solventes halocarbonados, lo cuál introduciría un camino adicional para la desaparición del estado excitado LLCT.

Conclusiones

Las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los complejos de tipo $\text{R-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ pueden ahora ser explicadas por las propiedades de los estados excitados. Una representación esquemática de las curvas de energía potencial (Figura 1) muestra la posición relativa de los estados excitados involucrados en la fotofísica y fotoquímica de dichos complejos, cuando se excitan con fotones de $E_{h\nu} < 33.3 \text{ kcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Los potenciales redox encontrados de las cuplas $\text{Re}^{\text{II}}/\text{Re}^{\text{I}}$, $2,2'\text{-bipiridina} / 2,2'\text{-bipiridina}^-$ y $\text{RCO}_2/\text{RCO}_2^-$, fueron usados para el cálculo de la energía del punto cero de los estados $^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$ y LLCT. Fue posible asignar, al estado excitado intraligante IL, un valor de $E_{00} = 23.5 \text{ kcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a partir de los espectros de emisión de la 2,2'-bipiridina protonada.

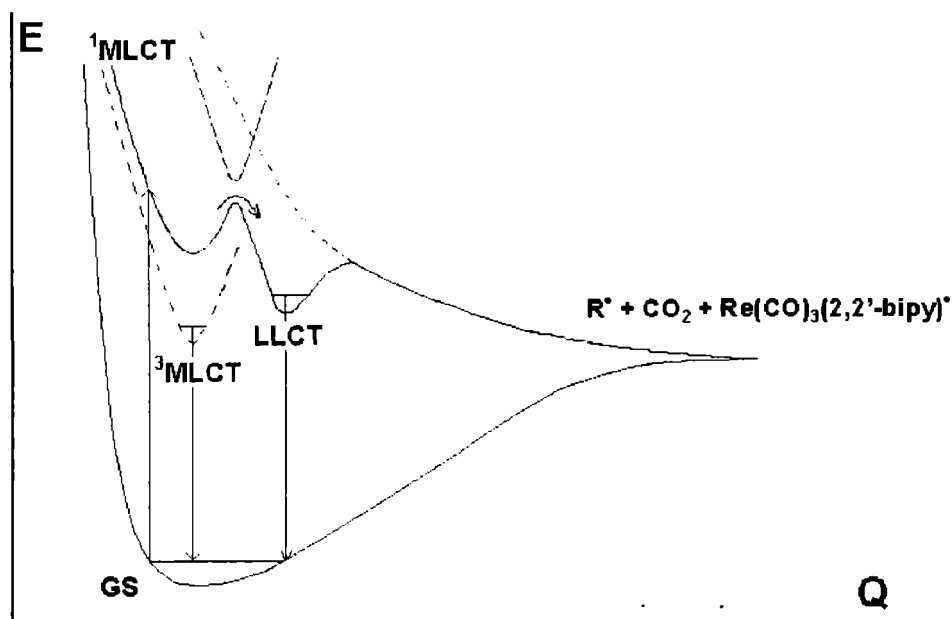


Figura 1: Representación esquemática de las curvas de energía potencial del estado fundamental, $^1\text{TCML}$, $^3\text{TCML}$, TCLL Y estado disociativo de los complejos del tipo $\text{R-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipy})$. El estado excitado $^1\text{TCML}$ Puede decaer desde dos vías distintas: desde el $^3\text{TCML}$ No-radiativo y desde ahí hacia el estado fundamental por procesos radiativos y no-radiativos o por cruzamiento de la barrera de potencial hacia el estado emisor TCLL el cual puede eventualmente derivar en un estado disociativo.

Cuando el grupo R es naftaleno, antraceno o pireno, debemos tener en cuenta el estado excitado triplete del areno. En este caso se utilizaron los valores publicados de $E_{00} = 21.2 \text{ kcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $E_{00} = 14.7 \text{ kcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y $E_{00} = 16.8 \text{ kcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, para los tripletes del naftaleno, antraceno y pireno respectivamente [36,37]. Finalmente, es posible incluir todos los estados excitados relevantes en un diagrama de Jablonsky (Figura 2).

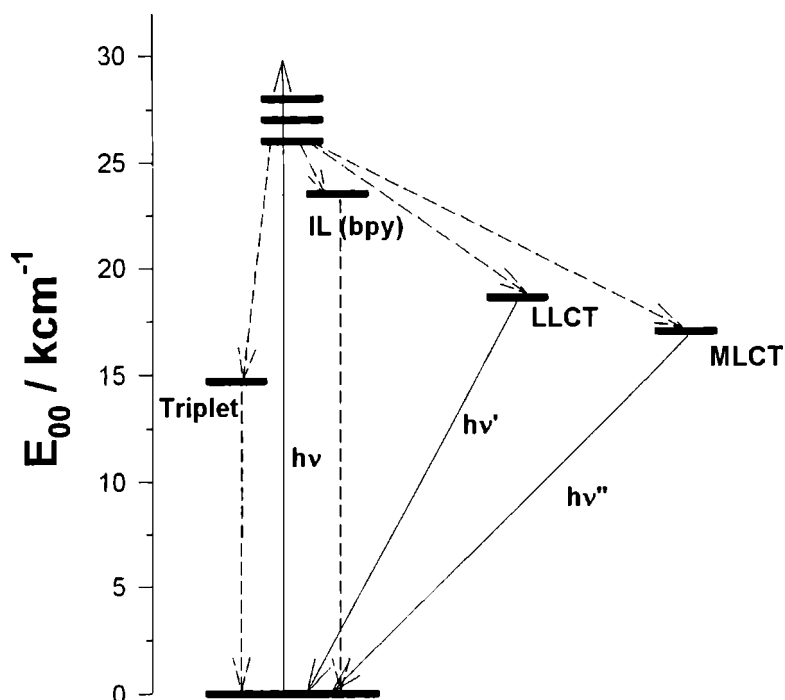


Figura 2: Diagrama de Jablonski mostrando las energías E_{00} de los estados $^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$, LLCT, Triplete (R= Antraceno) e IL (2,2'-bipiridina) de los complejos de tipo $\text{R-CO}_2\text{-Re(CO)}_3(2,2'\text{-bipy})$ estudiados.

Es necesario hacer un comentario final concerniente a la ausencia de quenching intramolecular de los estados excitados emisores por el triplete del antraceno o del pireno, como ha sido usualmente observado en otros casos [38-40]. La inexistencia de quenching intramolecular debería ser atribuida al desacoplamiento de las funciones de onda del donador y aceptor inducido por el carboxilato. Este aislamiento producido por ese grupo ha sido observado, recientemente, en varios casos estudiados [41-43].



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P

Parte III
Complejos binucleares de Re^I

SÍNTESIS

La síntesis de los complejos Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃R, donde R= 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina o (4-fenilpiridina)₂, se desarrolla en varias etapas.

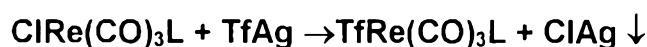
En la primera, la azina se introduce en la esfera de coordinación del Re(I).

La reacción se lleva a cabo en isooctano calentando a reflujo durante 6 horas:



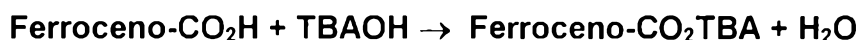
El producto de sustitución obtenido, precipita de la solución a medida que se va formando. Luego es separado de la misma por simple filtración y se purifica por recristalización desde soluciones en diclorometano por el agregado de isooctano.

El siguiente paso es la sustitución del halogenuro por el anión triflato (CF₃SO₃⁻). Para llevar a cabo este objetivo se disuelven en tolueno el ClRe(CO)₃L y triflato de plata y se calienta a reflujo durante 12 horas en oscuridad



En tales condiciones ambos productos precipitan, aunque el complejo es parcialmente soluble. La solución se concentra en un evaporador rotatorio y se separa el sólido por filtración. La separación de los productos se realiza en un equipo de SOXLET, descartándose el cloruro de plata.

En el tercero, y último paso, el triflato es reemplazado por el Ferroceno-CO₂⁻. Para ello, en primer lugar, el ácido ferroceno carboxílico se neutraliza con hidróxido de tetra-butil-amonio:



(En esta síntesis no se utiliza la sal de plata del ferroceno carboxilato porque el ión Ag⁺ oxida al Fe(II) del ferroceno convirtiéndolo en ferrocinio.)

En un segundo paso se prepara una solución del carboxilato de tetrabutilamonio y con triflato de Re(CO)₃L, en etanol, y se calienta a reflujo por 12 horas en atmósfera de nitrógeno:



Esta reacción debe realizarse en ausencia de oxígeno para evitar *la* oxidación del ferroceno.

Terminada la reacción, la solución se concentra en un evaporador rotatorio, reduciendo el volumen hasta tener unos pocos mililitros y se filtra. En la solución sobrenadante queda la mayor parte del ferroceno que no ha reaccionado, debido a su gran solubilidad en etanol.

El sólido se purifica por recristalización desde una solución en CH₂Cl₂ agregando isoctano. El procedimiento se repite hasta que los coeficientes *de* extinción molares se mantienen constantes.

Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃Bipiridina.

Se pesaron 2,4273 g de $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ ($5,98 \times 10^{-3}$ moles) y 0,9373 de 2,2'-bipiridina ($6,5 \times 10^{-3}$ Moles, esto significa un exceso del 10%) y se disolvieron en 250 ml de isooctano. La solución así preparada se calienta a reflujo, con agitación magnética, durante unas seis horas. Después de enfriar la mezcla, apareció un sólido blanco nacarado, el cual se disolvió en una cantidad pequeña de diclorometano y se reprecipitó agregando isooctano frío gota a gota y agitando.

Este producto se secó y se caracterizó por su espectro UV-Visible en solución, coincidiendo los coeficientes de extinción molares con los de literatura. Se obtuvieron 2,9700 gramos de producto, lo que indica un rendimiento del 99 %.

Para preparar el complejo con 2,2'-bipiridina, se colocaron en un balón, que contenía doscientos mililitros de tolueno, la totalidad del $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'$ -bipiridina) obtenido y 1,5250 gramos de Triflato de plata. Se calentó a reflujo, con agitación magnética, durante toda la noche. El sistema fue mantenido en la oscuridad durante todo el proceso, para evitar la reducción de los iones Ag^+ a Ag^0 .

El producto obtenido, en la reacción de sustitución anterior, fue tratado en un equipo Soxhlet, durante 48 horas. Se obtuvieron 3,200 gramos, del producto puro, con un rendimiento del 95 %.

Luego pesamos 0,1755 gramos de Ferroceno-COOH al cual tratamos con 0,763 mililitros de una solución de TBAOH en metanol 1M, para asegurar la neutralización. Después de quince minutos de agitación, agregamos 0,4344 gramos del triflato de $\text{ReCO}_3(2,2$ -bipiridina) y llevamos el volumen a trescientos

mililitros agregando etanol absoluto. La mezcla se calentó a reflujo y agitando durante doce horas en atmósfera de nitrógeno. Antes de iniciar el calentamiento la solución fue deareada burbujeando N₂. Un burbujeo suave fue mantenido durante todo el proceso para asegurar la ausencia de O₂ sin provocar la evaporación del solvente. El ferroceno-COO-Re(CO)₂(bipiridina) fue obtenido con un rendimiento no superior al 70 %.

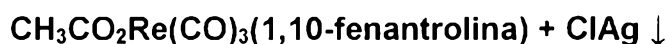
Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) y Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(4-fenilpiridina)₂

Se siguieron los mismos pasos que se utilizaron para la síntesis del complejo con 2,2'-bipiridina. La principal diferencia estuvo en que se utilizó el ClRe(CO)₅ como material de partida en lugar del bromuro.

El sólido correspondiente al complejo Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) resultó ser de color amarronado, mientras que el Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(4-fenilpiridina)₂ fue blanco.

CH₃CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) y CH₃CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina)

El ión cloruro del ClRe(CO)₃(1,10-fenantrolina) es sustituido por el ión acetato en la reacción con acetato de plata:



La reacción se realiza en acetonitrilo a reflujo durante doce horas y en total oscuridad.

Se disuelven 0,500 gramos de $\text{ClRe}(\text{CO})_3$ (1,10-fenantrolina) y cantidad equimolecular de acetato de plata en 200 ml de acetonitrilo contenidos en un balón de volumen adecuado. Se calienta a reflujo y agitando durante 12 horas en oscuridad y en ausencia de aire. Al completarse la reacción se enfrió a temperatura ambiente. El compuesto de interés queda en solución, desde donde se recupera. Se filtra con papel de filtro sobre una placa porosa y se descarta el sólido.

La solución se roto-evapora hasta sequedad. El sólido obtenido se redisuelve en unos pocos mililitros de diclorometano y se filtra nuevamente.

La solución se evaporó una vez más a sequedad y el sólido se recristalizó varias veces de solución de diclorometano por agregado de isoctano. El proceso se dio por terminado cuando los espectros de absorción UV-visible no mostraron diferencias en los coeficientes de extinción molar.

Aclararemos en este punto, que no se continuaron los estudios fotoquímicos y fotofísicos del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(4\text{-fenilpiridina})_2$, debido a la inestabilidad de dicho complejo en solución a temperatura ambiente.

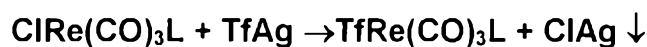
SÍNTESIS

La síntesis de los complejos Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃R, donde R= 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina o (4-fenilpiridina)₂, se desarrolla en varias etapas. En la primera, la azina se introduce en la esfera de coordinación del Re(I). La reacción se lleva a cabo en isooctano calentando a reflujo durante 6 horas:



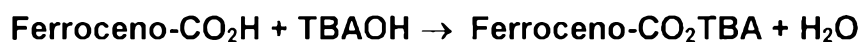
El producto de sustitución obtenido, precipita de la solución a medida que se va formando. Luego es separado de la misma por simple filtración y se purifica por recristalización desde soluciones en diclorometano por el agregado de isooctano.

El siguiente paso es la sustitución del halogenuro por el anión triflato (CF₃SO₃⁻). Para llevar a cabo este objetivo se disuelven en tolueno el ClRe(CO)₃L y triflato de plata y se calienta a reflujo durante 12 horas en oscuridad



En tales condiciones ambos productos precipitan, aunque el complejo es parcialmente soluble. La solución se concentra en un evaporador rotatorio y se separa el sólido por filtración. La separación de los productos se realiza en un equipo de SOXLET, descartándose el cloruro de plata.

En el tercero, y último paso, el triflato es reemplazado por el Ferroceno-CO₂⁻. Para ello, en primer lugar, el ácido ferroceno carboxílico se neutraliza con hidróxido de tetra-butil-amonio:



(En esta síntesis no se utiliza la sal de plata del ferroceno carboxilato porque el ión Ag⁺ oxida al Fe(II) del ferroceno convirtiéndolo en ferrocinio.)

En un segundo paso se prepara una solución del carboxilato de tetrabutilamonio y con triflato de Re(CO)₃L, en etanol, y se calienta a reflujo por 12 horas en atmósfera de nitrógeno:



Esta reacción debe realizarse en ausencia de oxígeno para evitar la oxidación del ferroceno.

Terminada la reacción, la solución se concentra en un evaporador rotatorio, reduciendo el volumen hasta tener unos pocos mililitros y se filtra. En la solución sobrenadante queda la mayor parte del ferroceno que no ha reaccionado, debido a su gran solubilidad en etanol.

El sólido se purifica por recristalización desde una solución en CH₂Cl₂ agregando isoctano. El procedimiento se repite hasta que los coeficientes de extinción molares se mantienen constantes.

Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃Bipiridina.

Se pesaron 2,4273 g de $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ ($5,98 \times 10^{-3}$ moles) y 0,9373 de 2,2'-bipiridina ($6,5 \times 10^{-3}$ Moles, esto significa un exceso del 10%) y se disolvieron en 250 ml de isoctano. La solución así preparada se calienta a reflujo, con agitación magnética, durante unas seis horas. Después de enfriar la mezcla, apareció un sólido blanco nacarado, el cual se disolvió en una cantidad pequeña de diclorometano y se reprecipitó agregando isoctano frío gota a gota y agitando.

Este producto se secó y se caracterizó por su espectro UV-Visible en solución, coincidiendo los coeficientes de extinción molares con los de literatura. Se obtuvieron 2,9700 gramos de producto, lo que indica un rendimiento del 99 %.

Para preparar el complejo con 2,2'-bipiridina, se colocaron en un balón, que contenía doscientos mililitros de tolueno, la totalidad del $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'$ -bipiridina) obtenido y 1,5250 gramos de Triflato de plata. Se calentó a reflujo, con agitación magnética, durante toda la noche. El sistema fue mantenido en la oscuridad durante todo el proceso, para evitar la reducción de los iones Ag^+ a Ag^0 .

El producto obtenido, en la reacción de sustitución anterior, fue tratado en un equipo Soxhlet, durante 48 horas. Se obtuvieron 3,200 gramos, del producto puro, con un rendimiento del 95 %.

Luego pesamos 0,1755 gramos de Ferroceno-COOH al cual tratamos con 0,763 mililitros de una solución de TBAOH en metanol 1M, para asegurar la neutralización. Después de quince minutos de agitación, agregamos 0,4344 gramos del triflato de $\text{ReCO}_3(2,2'$ -bipiridina) y llevamos el volumen a trescientos

mililitros agregando etanol absoluto. La mezcla se calentó a reflujo y agitando durante doce horas en atmósfera de nitrógeno. Antes de iniciar el calentamiento la solución fue deareada burbujeando N₂. Un burbujeo suave fue mantenido durante todo el proceso para asegurar la ausencia de O₂ sin provocar la evaporación del solvente. El ferroceno-COO-Re(CO)₂(bipiridina) fue obtenido con un rendimiento no superior al 70 %.

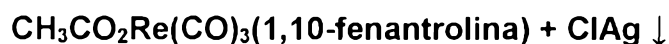
Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) y Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(4-fenilpiridina)₂

Se siguieron los mismos pasos que se utilizaron para la síntesis del complejo con 2,2'-bipiridina. La principal diferencia estuvo en que se utilizó el ClRe(CO)₅ como material de partida en lugar del bromuro.

El sólido correspondiente al complejo Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) resultó ser de color amarronado, mientras que el Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(4-fenilpiridina)₂ fue blanco.

CH₃CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) y CH₃CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina)

El ión cloruro del ClRe(CO)₃(1,10-fenantrolina) es sustituido por el ión acetato en la reacción con acetato de plata:



La reacción se realiza en acetonitrilo a reflujo durante doce horas y en total oscuridad.

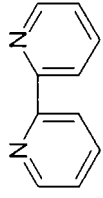
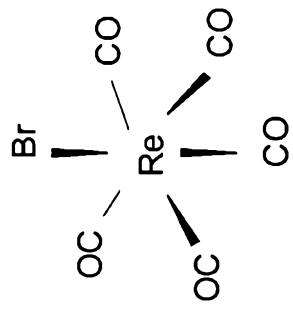
Se disuelven 0,500 gramos de $\text{ClRe}(\text{CO})_3$ (1,10-fenantrolina) y cantidad equimolecular de acetato de plata en 200 ml de acetonitrilo contenidos en un balón de volumen adecuado. Se calienta a reflujo y agitando durante 12 horas en oscuridad y en ausencia de aire. Al completarse la reacción se enfrió a temperatura ambiente. El compuesto de interés queda en solución, desde donde se recupera. Se filtra con papel de filtro sobre una placa porosa y se descarta el sólido.

La solución se roto-evapora hasta sequedad. El sólido obtenido se redisuelve en unos pocos mililitros de diclorometano y se filtra nuevamente.

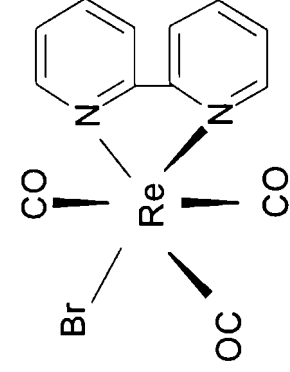
La solución se evaporó una vez más a sequedad y el sólido se recristalizó varias veces de solución de diclorometano por agregado de isoctano. El proceso se dio por terminado cuando los espectros de absorción UV-visible no mostraron diferencias en los coeficientes de extinción molar.

Aclararemos en este punto, que no se continuaron los estudios fotoquímicos y fotofísicos del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(4\text{-fenilpiridina})_2$, debido a la inestabilidad de dicho complejo en solución a temperatura ambiente.

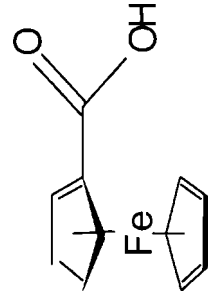
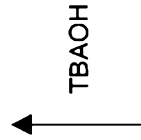
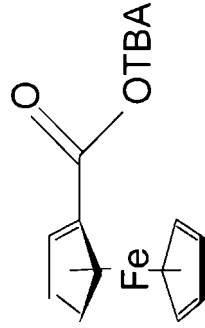
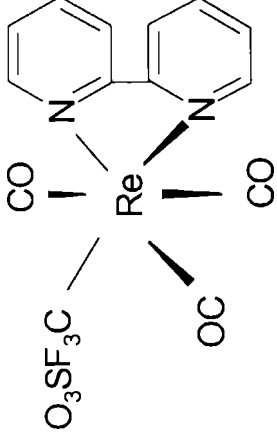
Esquema de síntesis.



Isocetano
N₂, 6Hs

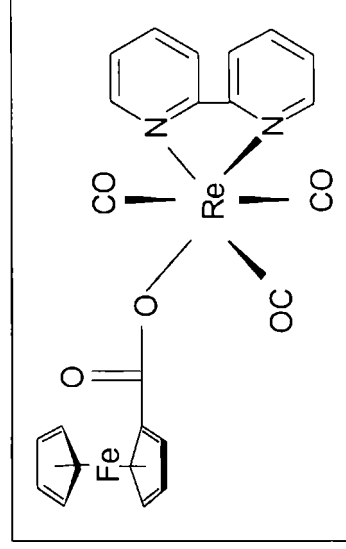


CF₃SO₃Ag
Tolueno, 12 hs.



Etanol Absoluto- 8 hs.

Purificación
Soxhlet



+ CF₃SO₃TBA

Espectros de absorción UV-Visible del Ferroceno-CO₂Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y del ferroceno-CO₂Re(1,10-fenantrolina).

En la figura 1 se muestran los espectros UV- visible, en cuatro solventes de distinta polaridad, del ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina). Estos espectros presentan características similares a los espectros de otros complejos que contienen al grupo [Re(CO)₃(2,2'-bipiridina)]⁺.

En la figura 2 se pueden observar los espectros correspondientes al complejo mencionado y a sus precursores BrRe(CO)₃(2,2'-bipiridina) y ferroceno-CO₂H.

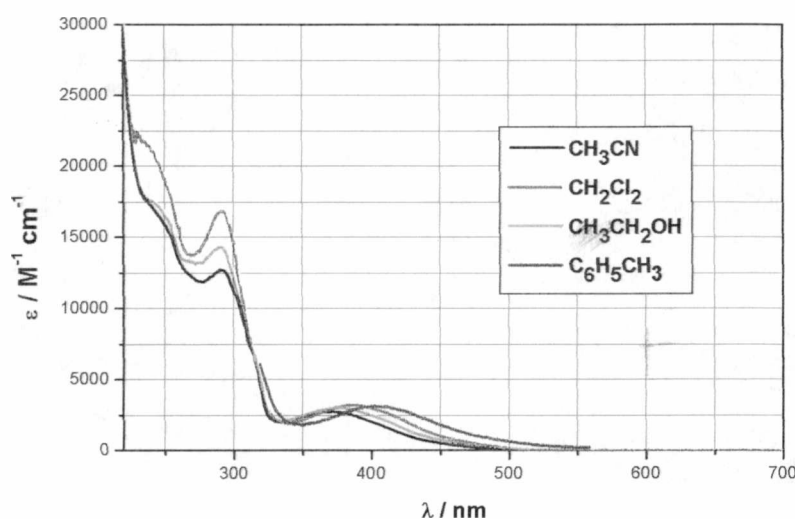


Figura 1: Espectros UV-Visible del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en distintos solventes

La banda de absorción de más baja energía que se observa en la figura 1, $\lambda \approx 390$ nm, puede ser asignada a una transición que involucra una transferencia de carga $d\pi(\text{Re}^I) \rightarrow \pi^*(2,2'\text{-bipiridina})$. La misma transición se observa en el complejo precursor [31] y, como en ese, el máximo de absorción

se corre hacia energías menores cuando la polaridad del solvente disminuye (tabla I).

Solvente	Polaridad	λ_{MAX}
CH ₃ CN	37.5	370 nm
Et(OH)	24.55	380 nm
CH ₂ Cl ₂	8.93	385 nm
Tolueno	3	405 nm

Tabla I. Efecto del solvente sobre la banda de transferencia de carga (MLCT) del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2' bipiridina).

Este efecto se debe al cambio que se produce en el momento dipolar de la molécula durante la transición. La transferencia de carga ocurrida durante la transición conduce a un estado excitado cuyo momento dipolar es mayor que en el del estado fundamental [32].

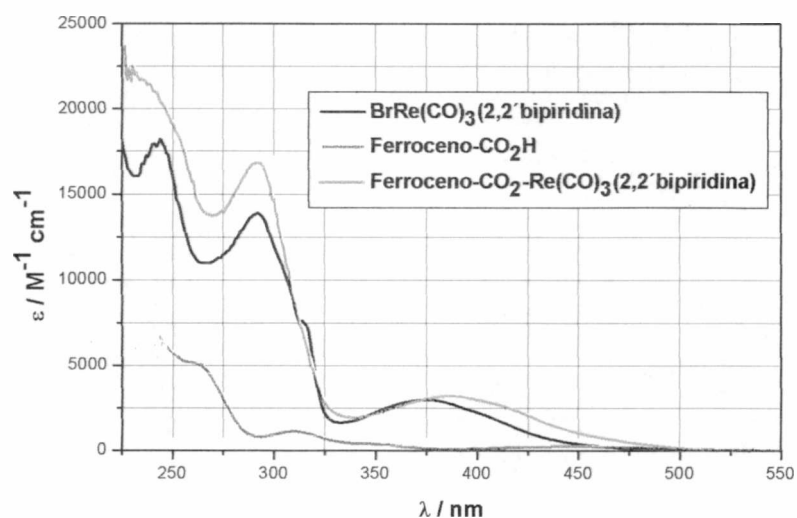


Figura 2: Espectros UV-Visible del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2' bipiridina) y de sus precursores en CH₂Cl₂.

Así mismo podemos observar que dicha banda se encuentra corrida hacia el rojo con respecto a la misma banda en el complejo precursor; este

hecho podría explicarlo el mayor efecto inductor del grupo ferroceno, respecto del halógeno, que hace al Re menos positivo y disminuye la energía de la transferencia de carga. Esta banda es, además, más ancha en el complejo estudiado que en el precursor, seguramente porque en esa región las bandas de absorción de más baja energía del ferroceno-CO₂H solapan con la transferencia de carga.

Las dos débiles bandas de absorción que el Ferroceno-CO₂H presenta a 440 nm ($\epsilon = 258 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 325 ($\epsilon = 1120 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) en CH₂Cl₂, son atribuidas a transiciones del tipo (dd) centradas en el metal [33]. Son las que se encuentran involucradas en la mayoría de los procesos fotofísicos del complejo ferroceno.

En la región del UV cercano, las transiciones que dominan el espectro del complejo son del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en los ligandos. El BrRe(CO)₃(2,2'-bipiridina) presenta un máximo de absorción a $\lambda = 292 \text{ nm}$ que correspondería a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligando de la 2,2'-bipiridina.; esta transición se observa muy bien en el complejo estudiado, aunque el ϵ es notablemente mayor que en el compuesto con Br. La causa hay que buscarla en el hecho de que en la misma región el ferroceno-CO₂H presenta absorciones con $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$.

La banda de más alta energía ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$) corresponde también a transiciones intraligantes del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en la 2,2'-bipiridina superpuestas con una intensa banda correspondiente al ferroceno-CO₂H ($\lambda_{\text{max}} \approx 200 \text{ nm}$) que es asignada a la transferencia de carga del metal (Fe) al ligando (ciclopentadienilo) (MLCT)[34-36].

La posición de estas dos últimas bandas ferroceno-CO₂H, no son muy sensibles a la polaridad del solvente. Siendo este un comportamiento acorde

con una transición electrónica que no produce un cambio importante en el momento dipolar de la molécula.

En la Figura 3, podemos observar los espectros de absorción del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) y de sus precursores.

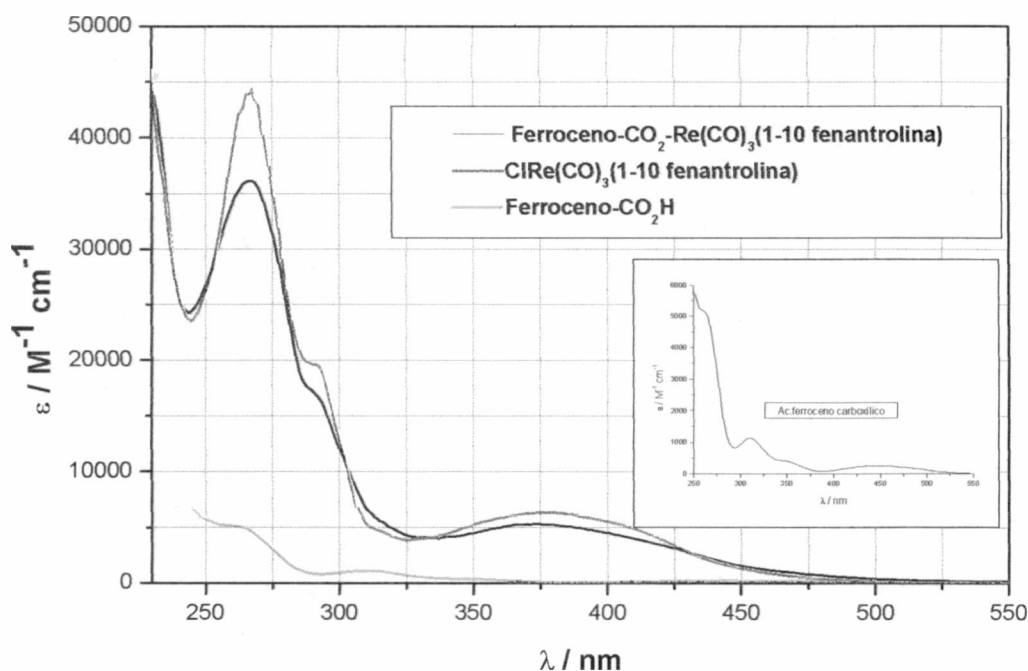


Figura 3: Espectros UV-Visible del ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10 fenantrolina) y de sus precursores en CH₂Cl₂.

El Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina), igual que en el compuesto con 2,2'-bipiridina, presenta prácticamente las mismas bandas que el complejo precursor. Ambos complejos presentan el máximo de absorción de menor energía alrededor de los 380 nm, sensible a la polaridad del solvente, corriéndose a energías mayores a medida que aumenta la polaridad del medio, tal cual lo referido anteriormente con el complejo con 2,2'-bipiridina. Dicha banda, aparenta estar formada por al menos dos componentes, aunque se

asigna principalmente, a una transición que involucra una transferencia de carga $d\pi(\text{Re}^I) \rightarrow \pi^*(1,10\text{-fenantrolina})$.

Ambos complejos exhiben también, intensas absorciones cercanas en energía a las del ligando libre (1,10-fenantrolina) y se asocian, por lo tanto a transiciones del tipo intraligantes

Tabla II: Bandas de absorción presentes en los complejos de Re y en el ligando.

Compuesto	$\lambda / \text{nm} ; \epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación
Ferroceno-CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	386	d $\pi \rightarrow \pi^*$
	292	
	242	$\pi \rightarrow \pi^*$
	<220	
BrRe(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	375	d $\pi \rightarrow \pi^*$
	316	
	292	$\pi \rightarrow \pi^*$
	242	
Ferroceno-CO ₂ -Re(CO) ₃ (1,10-fenantrolina)	380	d $\pi \rightarrow \pi^*$
	290	
	268	
ClRe(CO) ₃ (1,10-fenantrolina)	378	d $\pi \rightarrow \pi^*$
	290	$\pi \rightarrow \pi^*$
	268	
Ferroceno-CO ₂ H	440	
	390	
	310	
	262	
	<220	d $\pi \rightarrow \pi^*$

Todos los valores corresponden a espectros a temperatura ambiente en CH₂Cl₂.

Espectros de emisión del $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$, ferroceno- $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ y del ferroceno- $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$.

En todos los casos estudiados, los espectros de emisión obtenidos a temperatura ambiente, mostraron una fuerte dependencia con la polaridad del solvente. Cuando el solvente fue CH_3CN , también se observó una clara dependencia con la longitud de onda de excitación. Este comportamiento es semejante al observado en sistemas relacionados. En el caso de los complejos que tienen el ligando ferroceno, las soluciones preparadas en CH_3CN mostraron, además, cambios en la forma de los espectros cuando se modificaba la concentración del complejo.

Se presentan a continuación los resultados obtenidos para cada complejo.

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$

Los espectros tomados a partir de soluciones preparadas en CH_2Cl_2 , 5.3×10^{-5} M, presentaron una emisión ancha y no estructurada, entre 500 y 750 nm, con un máximo cercano a los 620 nm. Irradiando con diferentes longitudes de onda, $\lambda_{\text{exit}} = 337, 350$ y 400 nm, los resultados fueron similares (Figura 1), aunque se observó un aumento leve pero sistemático de la intensidad de la emisión con el aumento de la longitud de onda de excitación. Esta emisión presenta las características típicas de las observadas para las transiciones ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow 1,10 \text{ fenantrolina}}$.

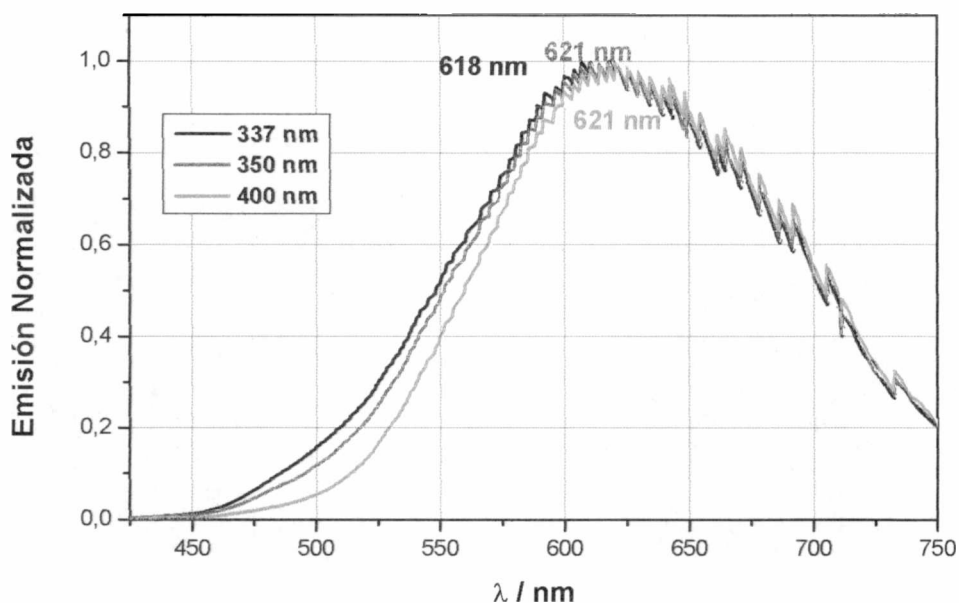


Figura 1: Espectros de emisión normalizados del $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1\text{-}10 \text{ fenantrolina})$ en CH_2Cl_2 . Distintas longitudes de onda de excitación.

Cuando se analizan soluciones del complejo en CH_3CN , concentración $4,9 \times 10^{-5} \text{ M}$; el comportamiento claramente denota la presencia de más de una emisión.

En la Figura 2 se puede observar un corrimiento de la emisión hacia energías menores al variar λ_{excit} de 337 a 400 nm. Y cuando se excita con luz de $\lambda=400 \text{ nm}$, la banda con máximo alrededor de los 550 nm, desaparece.

Cuando se excita al complejo disuelto en CH_3CN con luz de $\lambda=400 \text{ nm}$, se observa la aparición de una nueva banda de emisión no estructurada centrada alrededor de 645 nm. Este comportamiento sugiere fuertemente la presencia de al menos dos estados excitados emitiendo.

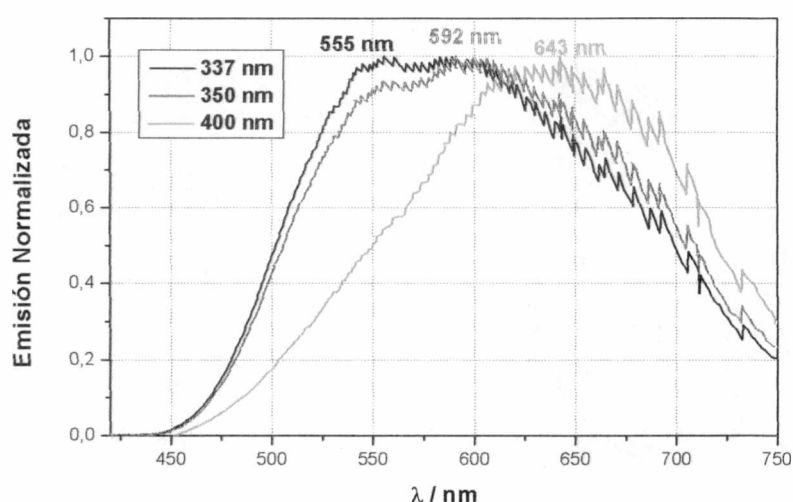


Figura 2: Espectros de emisión normalizados del $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1\text{-}10 \text{ fenantrolina})$ en CH_3CN . Varias longitudes de onda de excitación.

Ferroceno- $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$

Cuando se irradian soluciones del ferroceno- $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ en CH_2Cl_2 , el espectro que se obtiene presenta una banda simétrica, sin estructura, que no muestra dependencia con la longitud de onda de irradiación, ni con la concentración del complejo (Figura 3). El máximo de la emisión se encuentra en 610 nm.

En cambio, cuando los espectros se toman a soluciones preparadas en CH_3CN , la situación se vuelve más compleja. Si soluciones de distinta concentración se irradian con radiación de 337nm, los espectros mantienen similares características a los observados en diclorometano, muestran una banda que se extiende desde 450 nm a 750 nm con un máximo alrededor de los 540 nm. Sin embargo, alrededor de 585 nm se puede observar un hombro,

que se acentúa y crece en intensidad cuando la concentración de la solución aumenta.

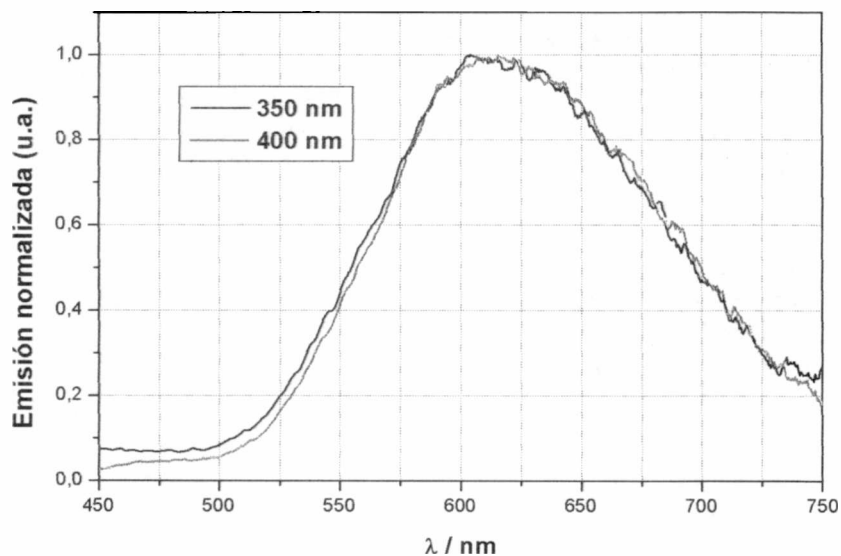


Figura 3: Espectros de emisión normalizados del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₂Cl₂. Longitud de onda de excitación 350nm y 400nm.

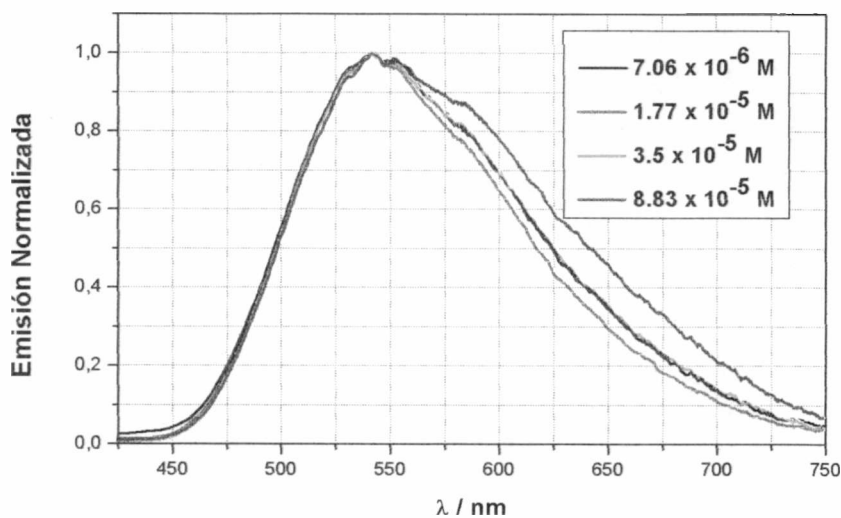


Figura 4: Espectros de emisión normalizados del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1-10 fenantrolina) en CH₃CN. $\lambda_{excit} = 337$ nm. Distintas concentraciones.

Al irradiar la misma serie de soluciones con luz de menor energía, $\lambda_{\text{exit}} = 400 \text{ nm}$, el máximo de emisión se corre progresivamente hacia energías menores a medida que la concentración aumenta (Figura 5).

Este comportamiento podría deberse, en principio, a la presencia de dos estados excitados emisores de tiempo de vida diferentes.

El grupo ferroceno posee estados excitados de baja energía capaces de producir el quenching de los estados excitados que involucran transiciones localizadas "del otro lado" del puente carboxilato. Este parece impedir el quenching intramolecular. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración el quenching bimolecular se hace evidente.

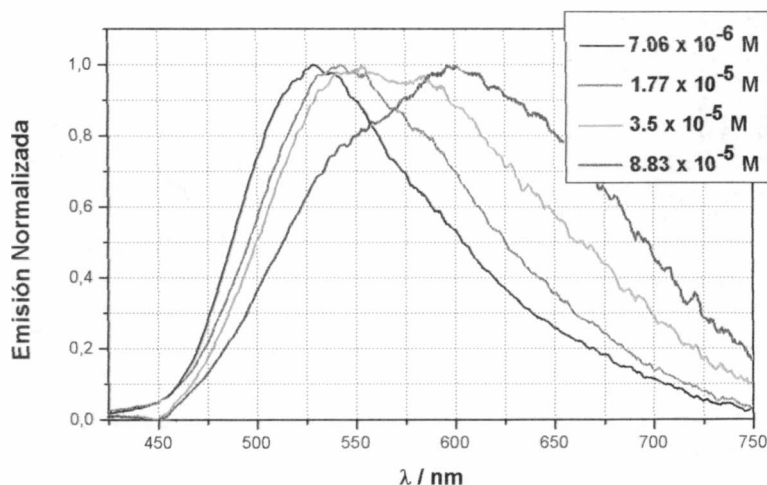


Figura 4: Espectros de emisión normalizados del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1\text{-}10 \text{ fenantrolina})$ en CH_3CN . $\lambda_{\text{exit}} = 400 \text{ nm}$. Distintas concentraciones.

Además, el aumento de la concentración produce un aumento relativo de la concentración del estado excitado de tiempo de vida más corto. Es decir, en las soluciones más diluidas la emisión mas intensa es la de más alta energía, máximo en 530 nm, apareciendo el otro componente de la emisión

como una cola que se extiende hacia energías menores. En las soluciones más concentradas, el estado que emite con mayor intensidad resulta ser el de menor energía, máximo en 600 nm.

El rango de concentraciones permitido es estrecho dado que las soluciones muy diluidas tienen muy baja intensidad de emisión y si la concentración se hace muy grande también crecen los problemas de filtro interno. Aunque en este caso el inconveniente de mayor peso a concentraciones altas es el “quenching” bimolecular.

El fenómeno de autoquenching bimolecular estuvo presente en todas las soluciones estudiadas por muy baja que haya sido la concentración y sin importar la naturaleza del solvente.

Ferroceno-CO₂Re(CO)₃(2,2'-bipiridina).

La luminiscencia de soluciones de este complejo preparadas en diclorometano, presentan una banda ancha, sin estructura, con un λ_{\max} de emisión de 585 nm, que es independiente de la longitud de onda de excitación (Figura 5).

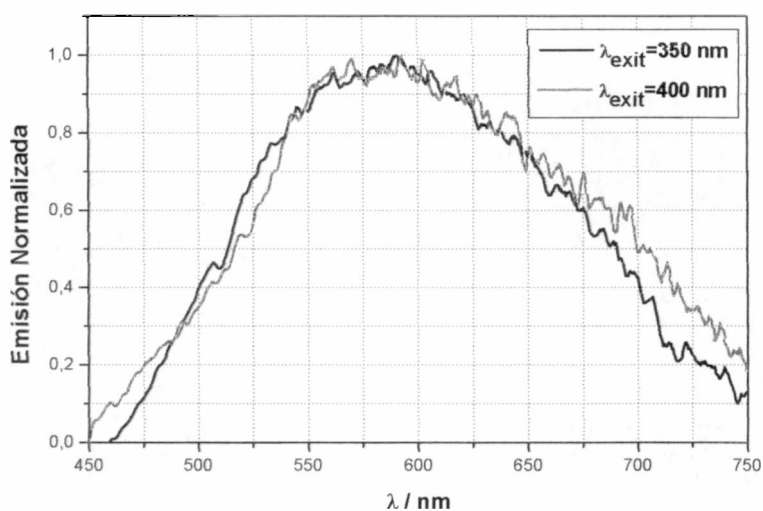


Figura 5- Espectros de emisión del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en CH₂Cl₂. Longitud de onda de excitación 350nm y 400nm.

En cambio, cuando las soluciones de este complejo se prepararon en CH₃CN, se pudo observar una fuerte dependencia de la emisión con la λ_{excit} .

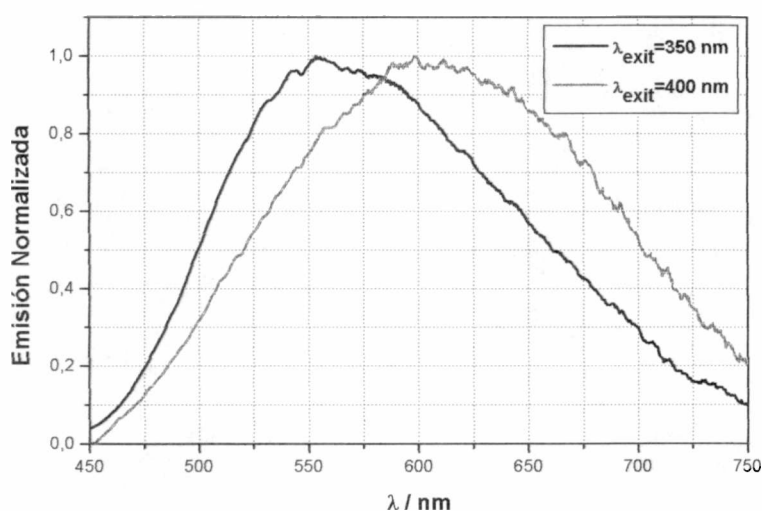


Figura 6- Espectros de emisión del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'bipiridina) en CH₃CN. Longitud de onda de excitación —350nm y —.400nm.

Cuando se excitaba con luz de 350 nm, el espectro se caracterizaba por mostrar una banda con máximo de emisión a 555 nm (Figura 6); en cambio cuando la radiación de excitación fue de menor energía (400nm), el espectro de emisión se corrió hacia longitudes de onda mayores, presentando un máximo alrededor de los 600 nm.

Rendimientos cuánticos de emisión

Los rendimientos cuánticos de emisión obtenidos irradiando a 337, 350 y 400 nm, en soluciones preparadas en CH₃CN y CH₂Cl₂, pueden verse en la Tabla I.

Compuesto	Solvente	337 nm	350 nm	400 nm
CH ₃ CO ₂ Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	CH ₂ Cl ₂		4 x 10 ⁻³	
	CH ₃ CN		1.1 x 10 ⁻³	
CH ₃ CO ₂ Re(CO) ₃ (1,10-fenantrolina)	CH ₂ Cl ₂	2.2 x 10 ⁻³	2.5 x 10 ⁻³	2.7 x 10 ⁻³
	CH ₃ CN	1.5 x 10 ⁻³	1.4 x 10 ⁻³	7.1 x 10 ⁻⁴
Br Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	CH ₂ Cl ₂		1.6 x 10 ⁻²	
	CH ₃ CN		7.8 x 10 ⁻³	
ClRe(CO) ₃ (1,10-fenantrolina)	CH ₂ Cl ₂		3.6 x 10 ⁻²	
Ferroceno-CO ₂ Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	CH ₂ Cl ₂	1.2 x 10 ⁻⁴		1.1 x 10 ⁻⁴
	CH ₃ CN	1.5 x 10 ⁻⁴	1.4 x 10 ⁻⁴	5.7 x 10 ⁻⁵
Ferroceno-CO ₂ Re(CO) ₃ (1,10-fenantrolina)	CH ₂ Cl ₂	5,9 x 10 ⁻⁴	5,9 x 10 ⁻⁴	5,8 x 10 ⁻⁴
	CH ₃ CN	4.0 x 10 ⁻⁴	3.9 x 10 ⁻⁴	5.5 x 10 ⁻⁵

Tabla I- Rendimientos cuánticos de emisión de los RCO₂-Re(CO)₃L, con R= CH₃, Br, Cl, y Ferroceno y L=(2,2'-bipiridina) y (1,10-fenantrolina) en CH₃CN y en CH₂Cl₂. λ_{excit} = 337, 350 y 400 nm.

Los resultados muestran que el rendimiento cuántico de emisión en ambos solventes, es varias veces menor para los compuestos que contienen el grupo R-carboxilato que para el BrRe(CO)₃(2,2'-bipiridina). Además, dentro de los R-CO₂-, los rendimientos cuánticos de emisión son varias veces menor para los compuestos donde R= Ferroceno.

Estudios del quenching de la luminiscencia del Ferroceno-CO₂Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) con Ferroceno-CO₂H.

Se tomaron espectros de emisión de soluciones de Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₃CN que contenían concentraciones crecientes de ácido ferroceno carboxílico. Las longitudes de onda de excitación utilizadas fueron 337 nm y 400 nm. En todas las soluciones la concentración de complejo fue de 5×10^{-6} M, y las concentraciones del ácido 0, 1.07×10^{-5} , 2.13×10^{-5} , 4.27×10^{-5} y 8.54×10^{-5} M.

Al irradiar con $\lambda_{\text{excit}} = 337$ nm (Figura 7), se observó que la forma del espectro prácticamente no variaba con la concentración del ácido aunque sí lo hacía la intensidad de la emisión.

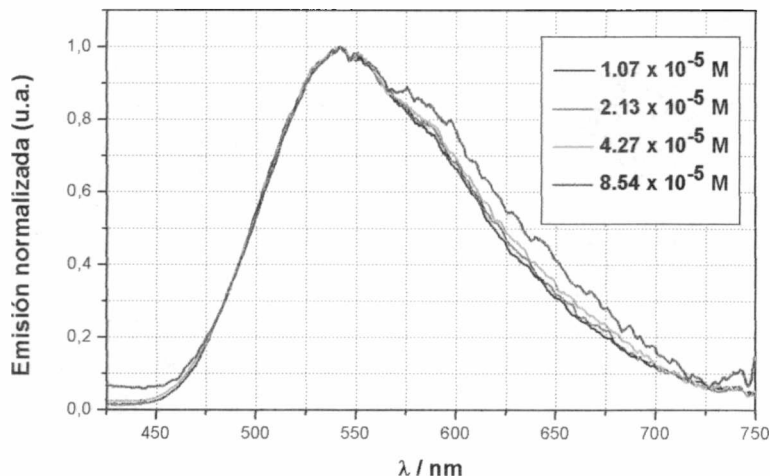


Figura 7- Espectros de emisión del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en CH₃CN con concentraciones crecientes de ácido ferroceno carboxílico. $\lambda_{\text{excit}} = 337$ nm

El espectro de emisión tiene un máximo a altas energías (550nm) con un hombro en la zona de menor energía. Al aumentar la concentración del quencher, la intensidad relativa de la emisión de menor energía (hombro) crece

con respecto a la de mayor energía. Este hecho podría explicarse suponiendo que el estado emisor de mayor energía (tiempo de vida más largo) se “quenchea” más que el de menor energía, lo cual es muy razonable.

Al irradiar con $\lambda_{\text{excit}} = 400 \text{ nm}$, se observaron cambios importantes en la forma del espectro (Figura 8), además de la disminución en la intensidad de la emisión.

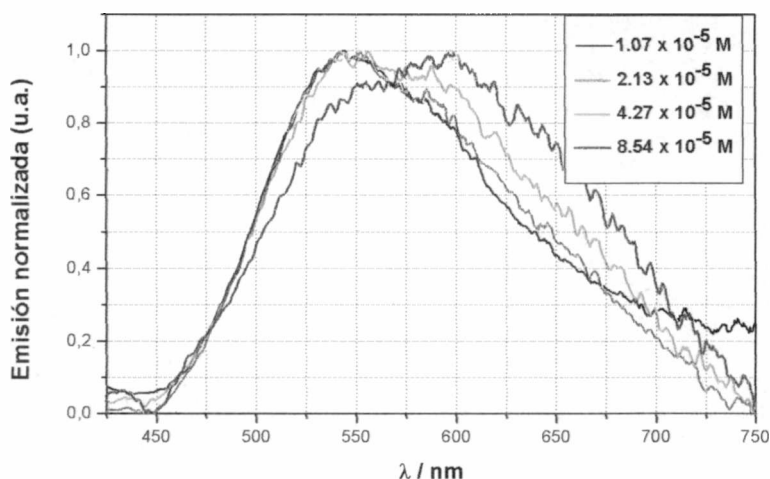


Figura 8- Espectros de emisión del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_3CN con concentraciones crecientes de ácido ferroceno carboxílico. $\lambda_{\text{excit}} = 400 \text{ nm}$

Al comparar los espectros de emisión normalizados, se hace aparente que el estado emisor de mayor energía se “quenchea” más que el de menor energía; con mayor concentración de Ferroceno- CO_2H , las intensidades relativas de emisión correspondiente a ambos estados, se invierten.

Estudios del quenching de la luminiscencia del $\text{ClRe}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ con Ferroceno- CO_2H .

Se estudiaron además, los espectros de emisión de soluciones de $\text{ClRe}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ con concentraciones crecientes de ácido ferroceno carboxílico en CH_3CN (Figura 9).

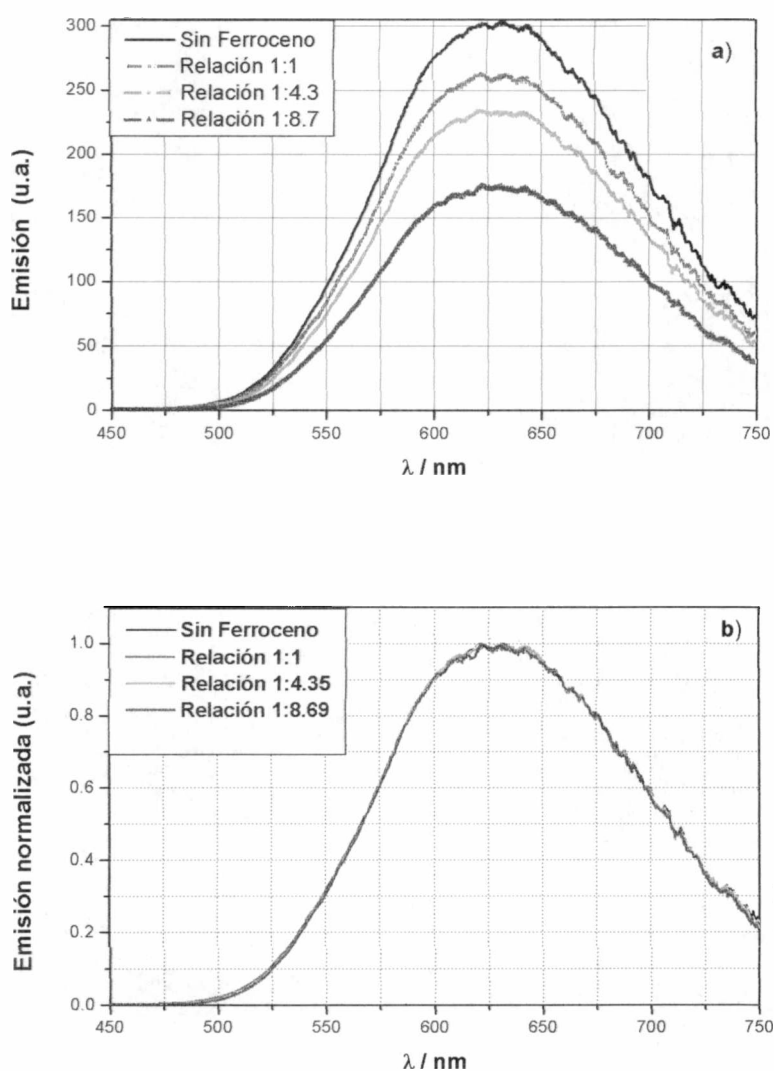


Figura 9- Espectros de emisión del $\text{ClRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$ en CH_3CN con concentraciones crecientes de ácido ferroceno carboxílico. $\lambda_{\text{excit}} = 337 \text{ nm}$. a) Emisiones absolutas. b) Emisiones normalizadas.

Las longitudes de onda de excitación utilizadas fueron 337 nm y 400 nm. Todas las soluciones tenían una concentración de complejo de 3×10^{-5} M, y considerando las concentraciones del ácido, 0 , 1.07×10^{-5} , 2.13×10^{-5} , 4.27×10^{-5} y 8.54×10^{-5} M.

Al irradiar las soluciones con luz de 337 nm se observa el quenching progresivo de la , nos encontramos con que los espectros de emisión obtenidos, mantienen la forma para todas las soluciones en estudio, con y sin ácido ferroceno-carboxílico, aunque la luminiscencia es fuertemente “quencheada”. En los estudios con $\lambda_{excit} = 400$ nm, los resultados obtenidos son similares.

Espectros de excitación

Para determinar la presencia de emisiones múltiples no equilibradas se utilizó el método de los espectros de excitación descrito por Demas. En éste, para una misma muestra, se toman dos espectros de excitación no corregidos observando la emisión a dos longitudes de onda diferentes (λ_1 y λ_2). Luego, se calcula $R(\lambda)$ de acuerdo a :

$$R(\lambda) = \frac{E_{\lambda_1}(\lambda)}{E_{\lambda_2}(\lambda)}$$

Donde E son las intensidades de emisión observadas a la longitud de onda más corta λ_1 y a la longitud de onda mas larga λ_2 , cuando la longitud de onda de excitación es λ . Como la absorbancia de la muestra y las intensidades de excitación son las mismas a cada longitud de onda de excitación, $R(\lambda)$ esta

relacionado con la contribución relativa de los diferentes componentes de la emisión. Si la muestra y la emisión son homogéneas, a cada longitud de onda λ , la intensidad de emisión E proviene de una sola especie, y $R(\lambda)$ resulta independiente de la longitud de onda. Si en cambio, hay emisiones múltiples no equilibradas, $R(\lambda)$ varía con λ . Este procedimiento se puede utilizar sin calibrar la salida del canal de excitación del espectrofluorómetro, porque compensa la absorción del solvente y es insensible a la absorbancia de la solución.

En la Figura 10 se observa el valor de R calculado para la emisión del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'$ -bipiridina) en CH_2Cl_2 . Puede verse en este caso que R no es independiente de la longitud de onda de excitación, aunque para longitudes de onda mayores a 300 nm, condiciones bajo las cuales nosotros realizamos todas las series de experimentos, R se puede considerar prácticamente constante .

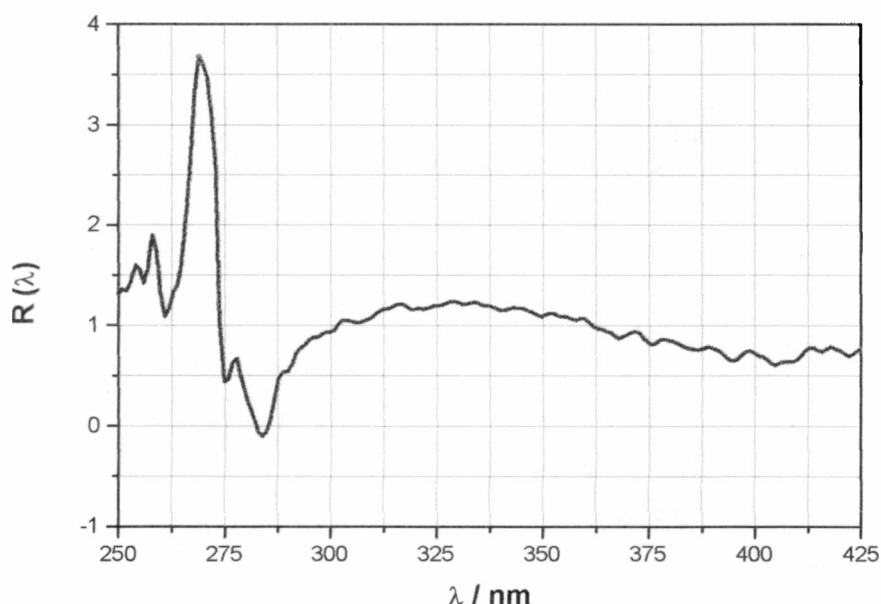


Figura 10- Cociente de los espectros de excitación del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'$ -bipiridina) en CH_2Cl_2 . Las longitudes de onda de observación de la emisión fueron 530 y 580 nm.

Cuando una solución del mismo complejo en CH_3CN es irradiada entre 250 y 450 nm, el cociente entre las emisiones detectadas a 530 y 580 nm es constante en todo el rango de excitación.

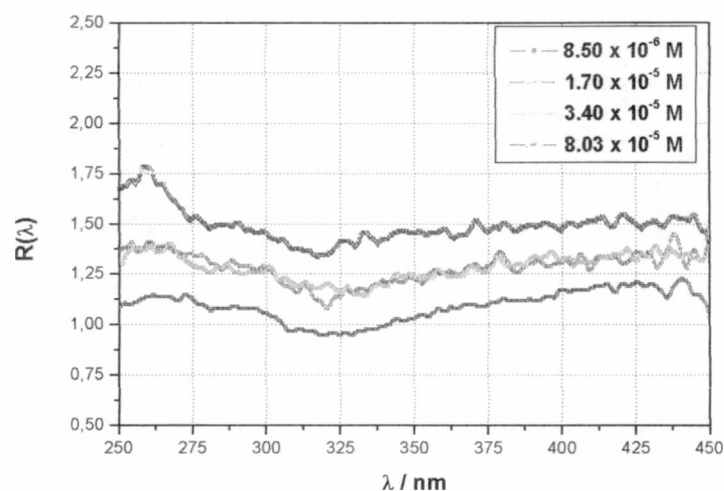


Figura 11- Cociente de los espectros de excitación del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ en CH_2Cl_2 . Las longitudes de onda de observación de la emisión fueron 520 y 580 nm.

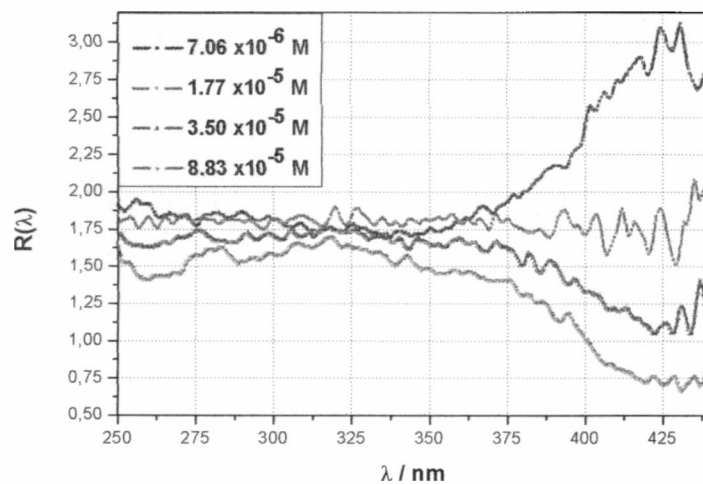


Figura 12- Cociente de los espectros de excitación del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ en CH_3CN . Las longitudes de onda de observación de la emisión fueron 520 y 580 nm. Soluciones de distinta concentración.

Se tomaron espectros de excitación de soluciones de Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1-10 fenantrolina) en CH₃CN y en CH₂Cl₂.

Mientras que en diclorometano $R(\lambda)$ no depende de la longitud de onda de excitación, en CH₃CN, la dependencia es marcada y el cociente varía además con la concentración del complejo en la solución. (Figuras 11 y 12)

Fotólisis estacionaria

Se realizaron experimentos de fotólisis estacionaria con soluciones de los complejos Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃L en acetonitrilo, donde L = 2,2'-bipiridina o 1-10-fenantrolina, irradiando a distintas longitudes de onda. Experimentos semejantes se llevaron a cabo con soluciones de los compuestos CH₃CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y CH₃CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina).

La concentración de las soluciones se ajustó de tal manera que el fotolito absorbiera más del 99,9 % de la intensidad de la luz incidente durante toda la fotólisis. Todas las soluciones fueron deaereadas con N₂. El progreso de la fotólisis fue seguido analizando los cambios en los espectros de absorción UV-visible de las soluciones.

La figura 1 muestra los cambios espectrales observados en el espectro UV-Visible al irradiar una solución de Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) (concentración = 2.85 x 10⁻³ M, CH₃CN), con $\lambda = 300$ nm.

En la fotólisis a 300 nm del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina), se aprecia la aparición de una banda nueva, en la región visible, con un máximo alrededor de 500 nm. Se observan, además, otros cambios espectrales en la solución de complejo, tales como, un crecimiento de la banda a 300 nm, la aparición de un hombro a 250 nm y una disminución de la banda centrada a 220 nm.

La figura 2 muestra que no ocurren cambios apreciables en el espectro UV-Visible al irradiar soluciones del complejo con $\lambda = 350$ nm en similares condiciones experimentales

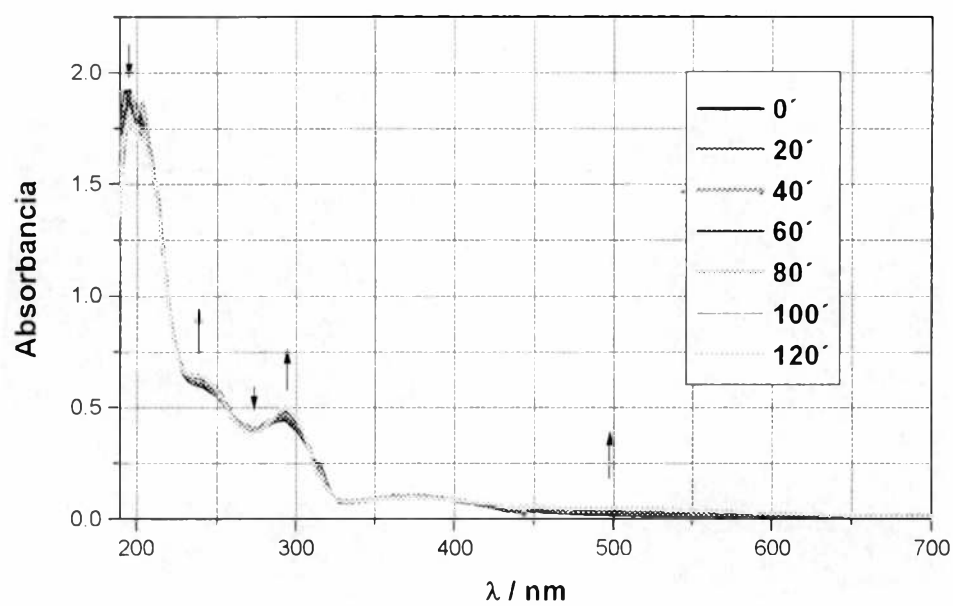


Figura 1: Fotólisis estacionaria del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en CH₃CN, irradiando con luz de 300 nm.

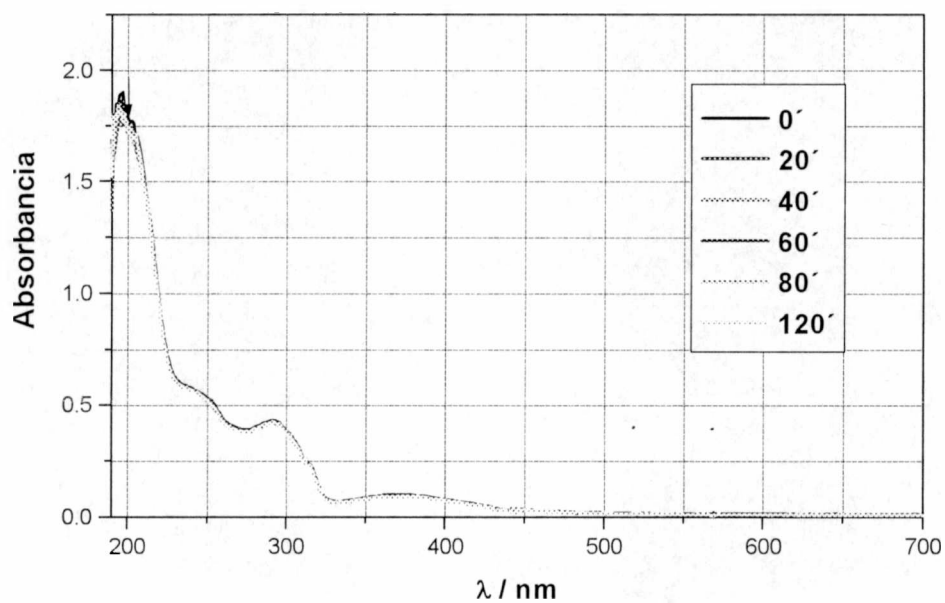


Figura 2: Fotólisis estacionaria del Ferroceno-CO₂Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en CH₃CN. Irradiando a 350 nm.

Un comportamiento semejante ocurre con el $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'$ -bipiridina) (concentración = 2.95×10^{-3} M).

Cuando los experimentos son llevados a cabo con soluciones de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'$ -bipiridina) en CH_3CN , los cambios espectrales resultan similares, pero mucho más pronunciados (Figura 3). Tal cual se mostró en la parte II, capítulo 3 se detectó la presencia de CO_2 en el gas sobrenadante y por FTIR de la solución fotolizada, se encontró que se formaba más de un producto.

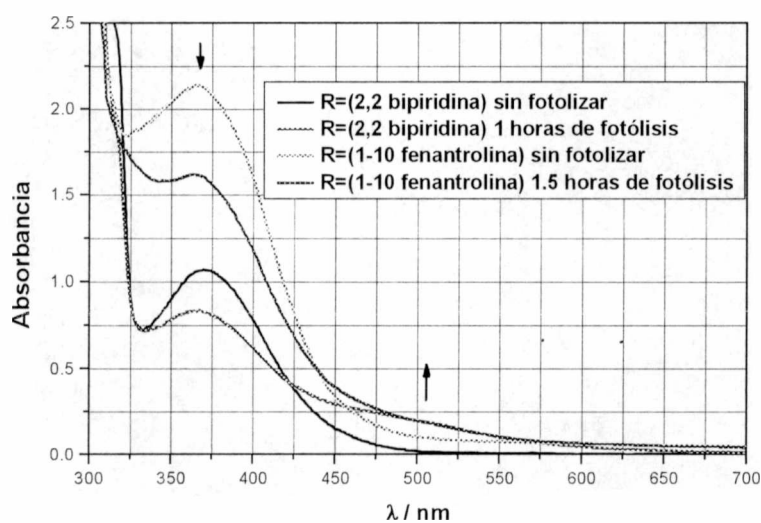


Figura 3: Espectros UV-Visible del $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3\text{-L}$ antes y después de 14 horas de fotólisis en CH_3CN . L= (2,2 bipiridina) y (1-10 fenantrolina)

Sin embargo, el rendimiento cuántico de descomposición del complejo es pequeño, comparado con el del complejo pariente que contiene acetato.

Por otro lado, cuando soluciones de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ en CH_3CN , son fotolizadas a 300 nm los cambios también son muy notables. La banda que tiene el máximo a 375 nm disminuye, y aparece un producto que

absorbe en una zona donde el complejo no lo hace. Es decir, aparece una nueva banda en el visible, con un máximo alrededor de 500 nm.

En la Figura 3 se puede apreciar la existencia de un punto isósbético a 440 nm, que nos estaría indicando un único proceso, lo cual no implica una reacción en una sola etapa, ni una reacción única, sino que indica la generación de productos en proporciones constantes (fotólisis primaria). Sin embargo, cuando la fotólisis se efectúa irradiando a 350 nm los cambios son inapreciables.

Con el propósito de determinar la naturaleza de los productos generados durante la fotólisis, se realizaron experimentos similares a los previamente descritos, con soluciones del complejo $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$, pero a escala preparativa, irradiando por más de catorce horas. (Figura 4) y se siguieron los cambios por espectroscopia IR.

Finalizada la fotólisis, se tomaron los espectros FTIR de la solución fotolizada en la región correspondiente a las vibraciones de stretching del CO. Las frecuencias del CO ubicadas a 2019, 1916 y 1893 cm^{-1} , pertenecientes al complejo inicial, decrecen con la fotólisis y la formación de una nueva especie se pone en evidencia por la aparición de nuevas frecuencias de vibración a 1940 y 1867 cm^{-1} .

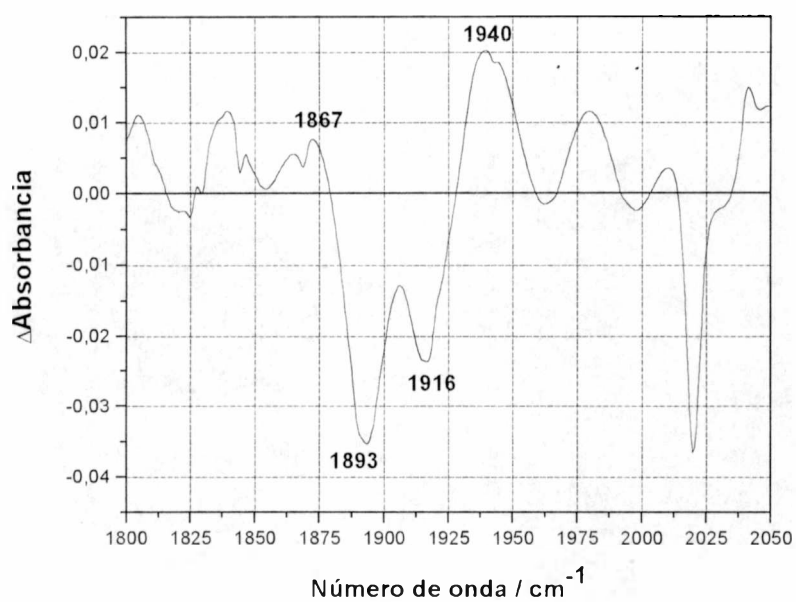


Figura 4: Espectro diferencia de FTIR de soluciones en CH₃CN del CH₃CO₂Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) antes y después de 14 horas de fotólisis. Longitud de onda de irradiación: 300 nm.

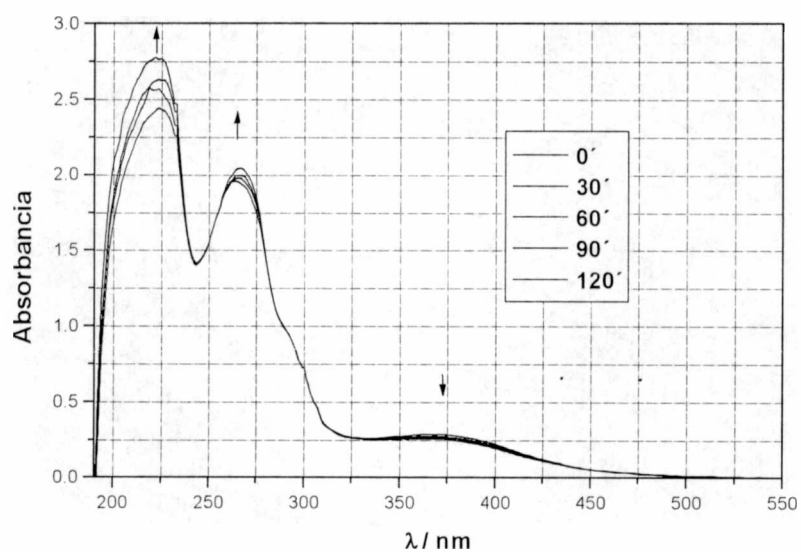


Figura 5: Fotólisis estacionaria del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1-10 fenantrolina) en CH₃CN irradiando con luz de 300 nm.

Por otro lado, se fotolizó una solución de Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) (concentración= 4.18×10^{-4} M) en CH₃CN, con luz de 300 nm , durante 3 horas, no obse

Tiempos de vida de la emisión.

Para el estudio resuelto en el tiempo de la luminiscencia originada en los estados excitados de los complejos estudiados, se irradiaron soluciones en solventes de distinta polaridad, deareadas con nitrógeno, con pulsos de luz monocromática ($\lambda_{\text{exit}} = 337 \text{ nm}$, láser de nitrógeno). Los decaimientos correspondientes a las emisiones, observando la emisión entre 470 y 620 nm, se ajustaron, en la mayoría de los casos y sin desviaciones apreciables, con dobles exponenciales.

Se estudió, también, el acortamiento de los tiempos de vida de la emisión con la concentración (autoquenching) y, en algún caso, la desactivación térmica en un rango de temperaturas comprendido entre 15°C y 56°C.

Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina)

La figura 1 muestra una de las trazas obtenidas al irradiar con el láser de N₂, soluciones diluídas del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃2,2'-bipiridina en CH₃CN. En esta misma figura se muestra el ajuste biexponencial para el decaimiento de la emisión.

Debido a que se observó quenching cuando aumentaba la concentración, se hizo un estudio detallado a distintas concentraciones.

El comportamiento para el tiempo de vida más largo, fue de tipo Stern-Volmer, y ello nos permite calcular los parámetros τ_0 , tiempo de vida para una solución infinitamente diluída y k_q .

$$1/\tau = 1/\tau_0 + k_q[Q]$$

$$K_{sv} = k_q\tau_0$$

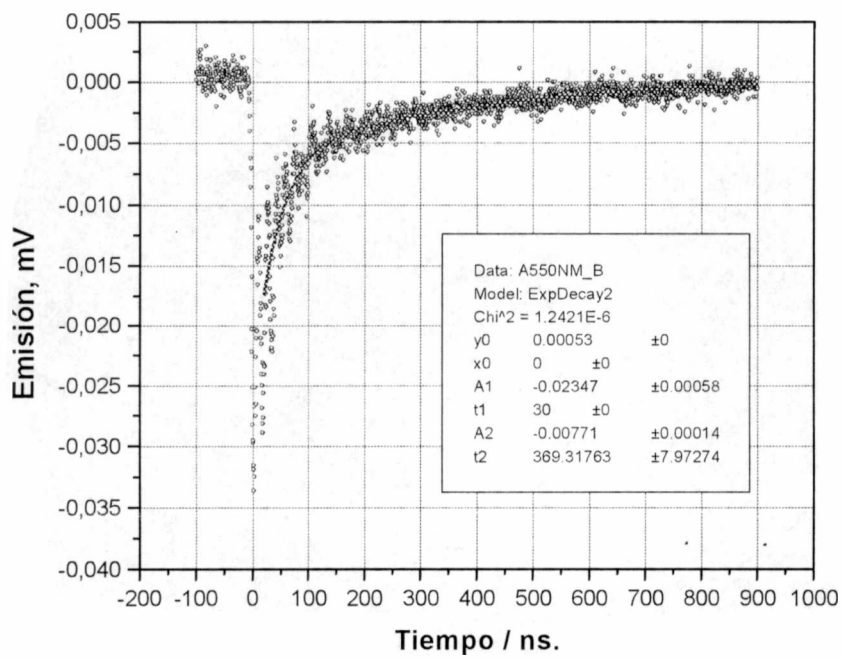


Figura 1- Decaimiento de la intensidad de emisión del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃2,2' bipyridina en CH₃CN a 550 nm . Flash de 337 nm .

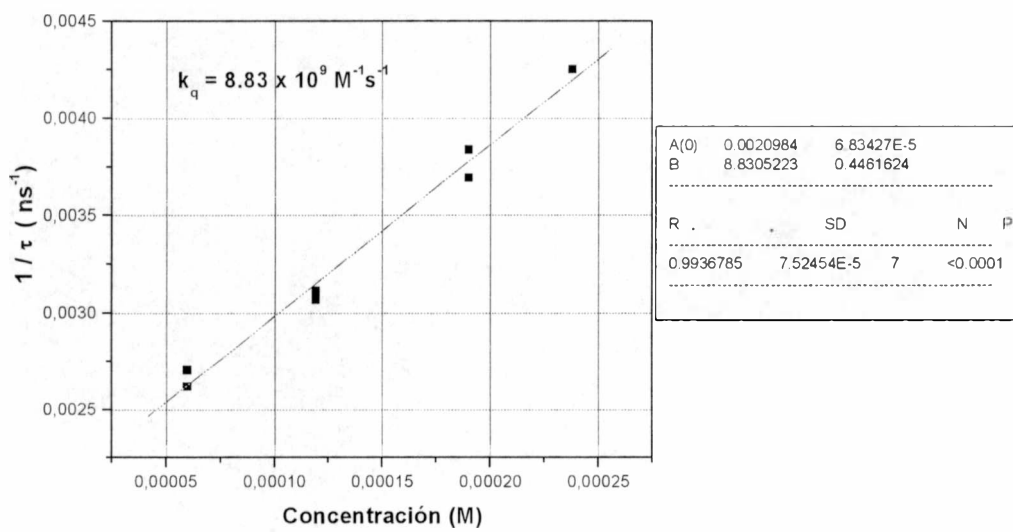


Figura 2- Autoquenching de la intensidad de emisión del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃2,2' bipyridina en CH₃CN . Flash de 337 nm.

El valor del τ de emisión más grande medido para este complejo fue de 380 ns, aunque el valor obtenido por extrapolación para τ_0 fue de 480 ns. El decaimiento más rápido presenta un $\tau < 30$ ns.

Debido a los bajos rendimientos de emisión de este complejo, no fue posible establecer si el proceso rápido experimentaba autoquenching.

Cuando los experimentos se llevan a cabo con soluciones preparadas en CH_2Cl_2 , el decaimiento observado, también, fue biexponencial, pero ambos tiempos de vida media son sustancialmente mayores, 80 ns y 650 ns para el decaimiento de la luminiscencia más rápido y el más lento, respectivamente.

Cuando el solvente utilizado fue etanol, la cinética es monoexponencial y el decaimiento es muy rápido, comportamiento, probablemente causado, por alguna reacción entre el complejo y el solvente.

Solvente	τ_1 / ns	τ_2 / ns
CH_3CN	30	380
CH_2Cl_2	80	650
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	30	—
Tolueno	30	200

Tabla 1: Tiempos de vida media del Ferroceno- CO_2 - $\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'$ -bipiridina) en distintos solventes

Ferroceno- CO_2 - $\text{Re}(\text{CO})_3(1,10$ -fenantrolina)

La cinética de la luminiscencia del complejo Ferroceno- CO_2 - $\text{Re}(\text{CO})_3(1,10$ -fenantrolina) investigada a temperatura ambiente con fotólisis de pulso (337 nm) de soluciones deareadas en acetonitrilo (Figura 2), revela emisiones duales con tiempos de vida de emisión relativamente largos,

comparados con los obtenidos en soluciones en diclorometano. Sin embargo, en las soluciones en diclorometano, la emisión también fue biexponencial.

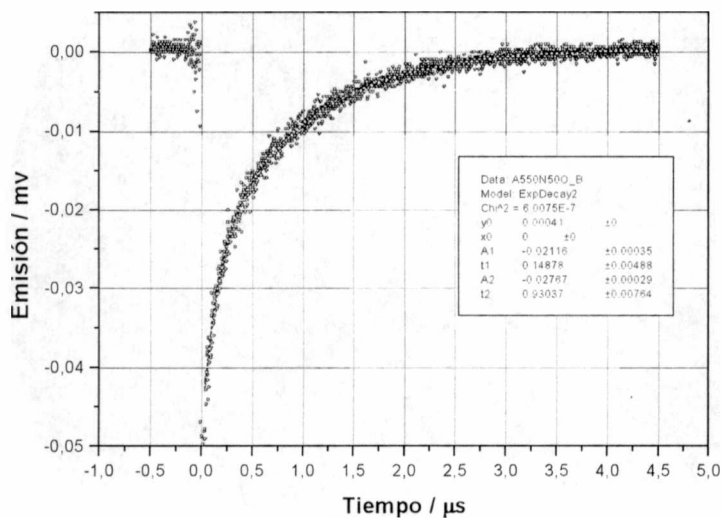


Figura 2- Decaimiento de la intensidad de emisión del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₃CN a 550 nm .

Solvente	Concentración / M	τ_1 (μ s)	τ_2 (ns)
CH ₃ CN	$1,17 \times 10^{-4}$	0.912	150-160
	$8,02 \times 10^{-5}$	1.16	
	$4,7 \times 10^{-5}$	1.53	
	$1,17 \times 10^{-5}$	2.21	
	7×10^{-6}	2.58	
CH ₂ Cl ₂	$1,17 \times 10^{-4}$	0.260	80
	$9,02 \times 10^{-5}$	0.315	
	$6,01 \times 10^{-5}$	0.426	
	$2,34 \times 10^{-5}$	0.708	
	$1,17 \times 10^{-5}$	0.799	

Table 2: Vidas medias observadas en emisión de soluciones deareadas de Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₃CN y en CH₂Cl₂.

En la tabla 2 se consignan los decaimientos de la emisión del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$. Pueden verse los valores de los tiempos de vida en ambos solventes y a diferentes concentraciones de complejo. Se observa claramente que el tiempo de vida mas largo, disminuye cuando aumenta la concentración del complejo, sugiriendo la presencia de quenching bimolecular. El tiempo de vida más corto no se ve afectado al aumentar la concentración del complejo.

En las figuras 3 y 4 se han hecho las representaciones de Stern-Volmer ($1/\tau$ vs. concentración del quencher) en CH_3CN y CH_2Cl_2 respectivamente.

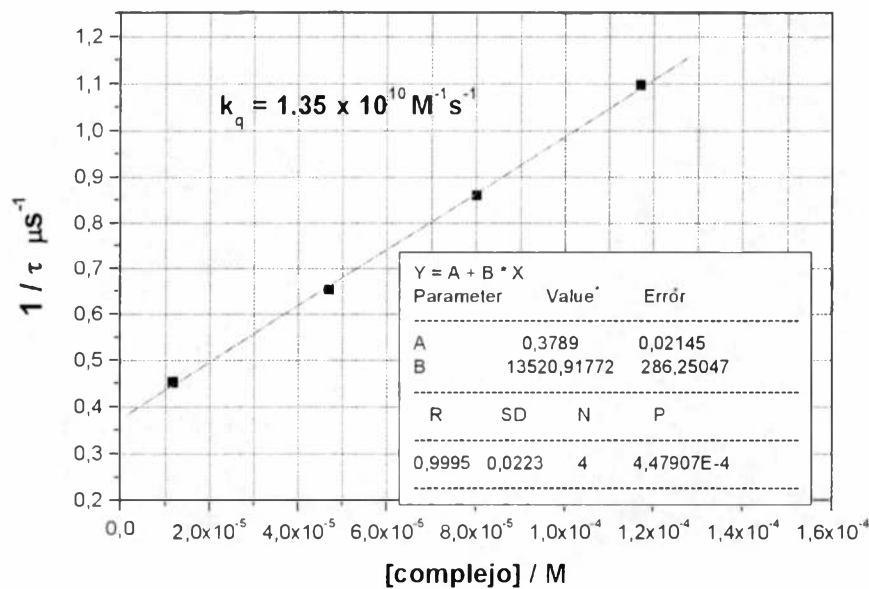


Figura 3: Vidas medias de emisión observadas en soluciones de distinta concentración del complejo Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ en CH_3CN y regresión lineal.

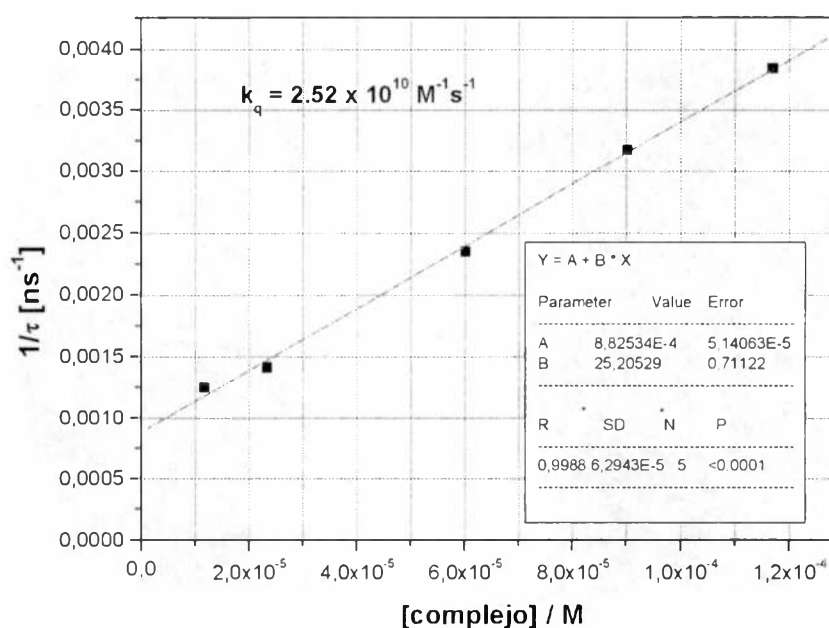


Figura 4: Vidas medias de emisión observadas en soluciones de distinta concentración del complejo Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ en CH_2Cl_2 y regresión lineal.

En ambos solventes, se observa que k_q es cercano al líte difusional ($2,5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en CH_3CN [47])

Por otro lado, se investigó la dependencia del tiempo de vida con la temperatura, hallándose cambios significativos, para el decaimiento más lento, cuando se varía la temperatura entre 290 y 330 K y se irradian las soluciones del Ferroceno - $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ con pulsos de luz de 337 nm. A continuación se muestra la dependencia del logaritmo de τ con la inversa de la temperatura.

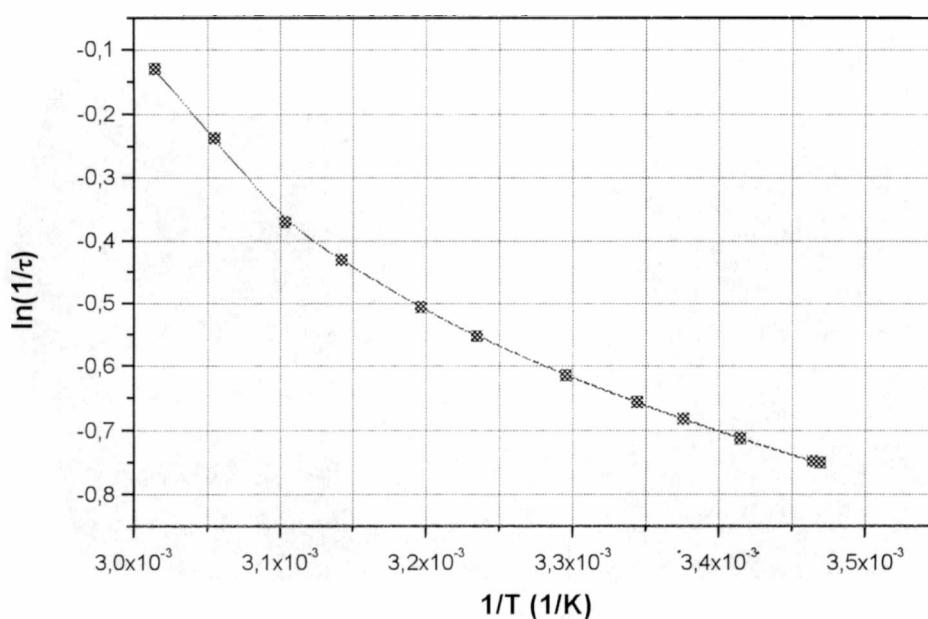


Figura 5: Dependencia de la vida media de emisión con la temperatura de una solución de Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{ fenantrolina})$ en CH_3CN .

Transientes de absorción

En las figuras que siguen se muestran los espectros de absorción de las especies transitorias, obtenidos en solventes de distinta polaridad, generadas con pulsos de luz de 351nm producidos con un láser de excímero (XeF). Todos los espectros fueron tomados en ausencia de oxígeno.

Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$

Para soluciones del complejo Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{fenantrolina})$ en CH_2Cl_2 , se observa una especie transitoria cuyo espectro presenta absorbancias entre 400 y 600 nm, con máximo en 500 nm y

otro máximo que crece por encima de 625 nm hasta los 750 nm. El espectro de absorción de la especie transitoria desaparece a través de un proceso monoexponencial ($\tau = 170$ ns). Este tiempo de vida es muy similar al tiempo de vida más largo de la emisión (Figura 6).

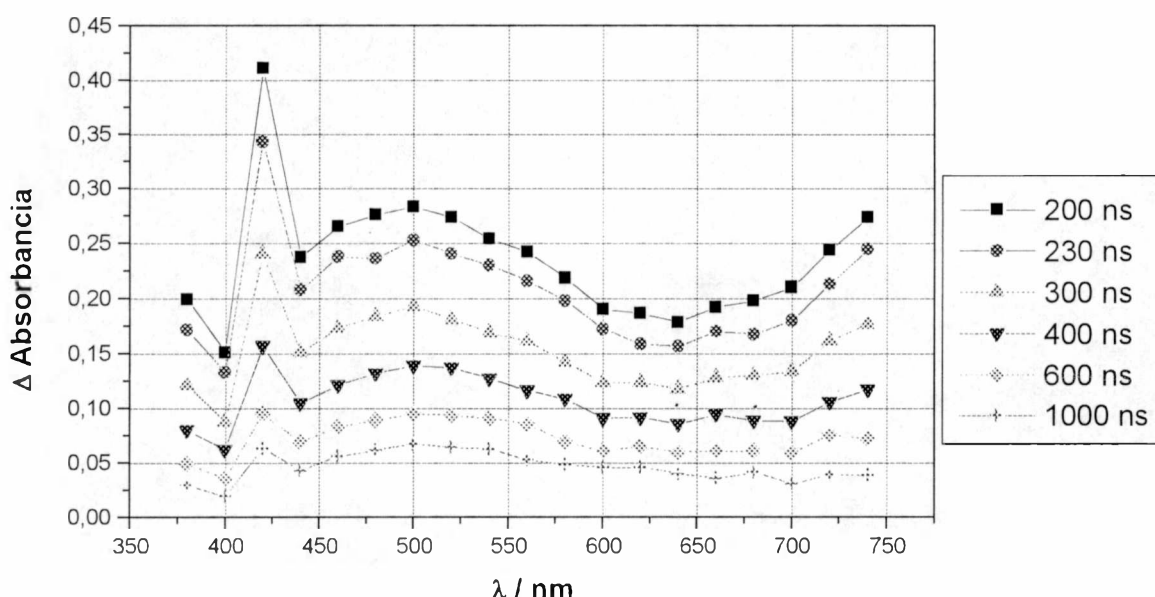


Figura 6: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando con pulsos de luz de 351 nm sobre soluciones de deareadas de de Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₂Cl₂.

Cuando se estudian soluciones del complejo Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₃CN, el espectro transitorio decae biexponencialmente, con tiempo de vida del orden de los 100 nanosegundos, y otro donde el tiempo de vida es del orden de los microsegundos. Por ese motivo, las trazas fueron estudiadas en dos escalas distintas. En el primer caso, escala de los nanosegundos, el espectro de la especie transitoria presenta absorciones entre 375 y 450 nm, entre 500 y 600 nm, y hacia 700 nm. Figuras 8.

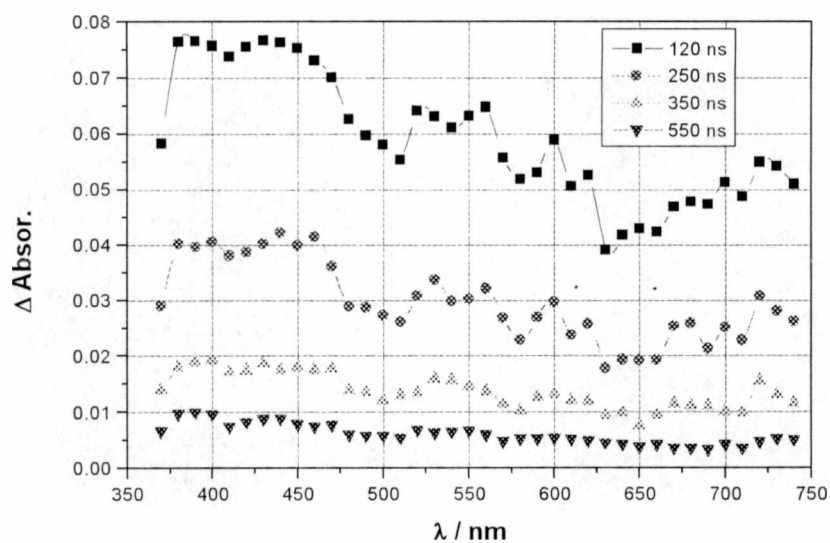


Figura 8: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones de dearedas de de Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10$ fenantrolina) en CH_3CN . Escala de los nanosegundos.

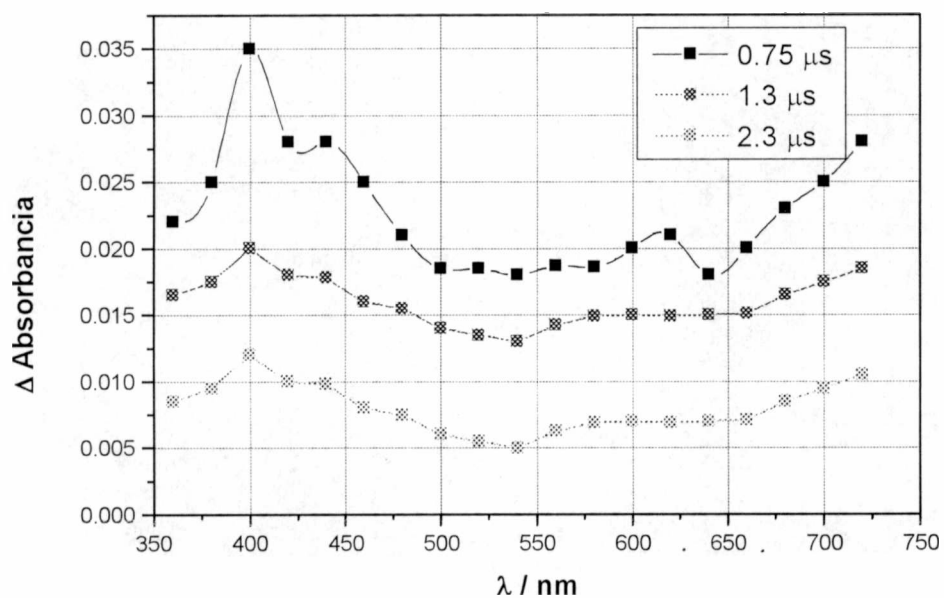


Figura 9: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones de dearedas de de Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10$ fenantrolina) en CH_3CN . Escala de los microsegundos.

Cuando se realiza el experimento en la escala de tiempo más larga (1 microseg/div) (Figura 9), se observa una especie transiente que tiene absorciones entre 400 y 450 nm y hacia 700 nm. Esta especie decae con un tiempo de vida de alrededor de 1.4 microsegundos (concentración de la solución 5.16×10^{-5} M).

Se estudiaron además los espectros de absorción de transientes obtenidos a partir de soluciones del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en presencia de trietanolamina, TEOA, en CH₃CH (Figura10).

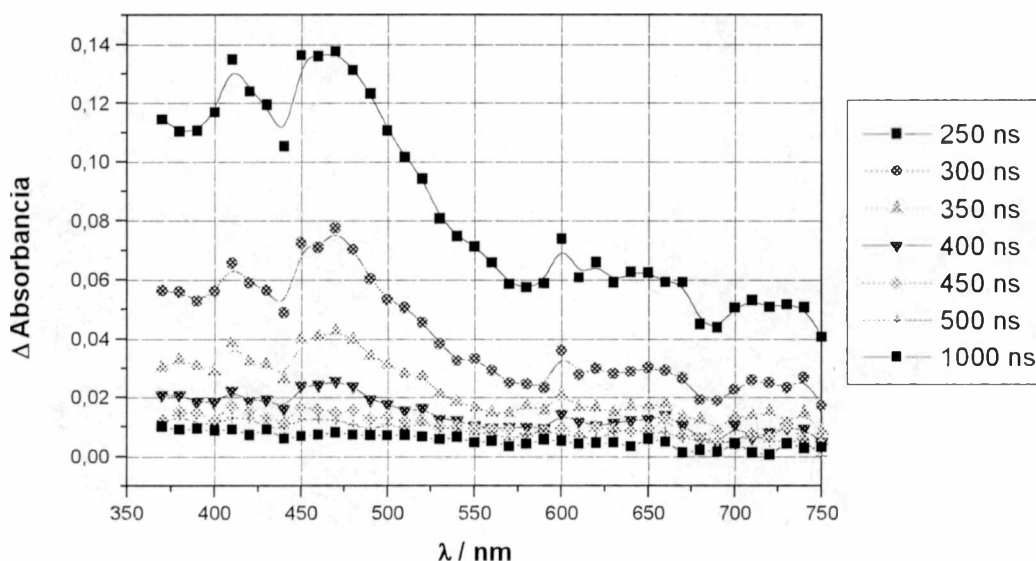


Figura 10: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones deareadas de de Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) + TEOA en CH₃CN . Escala de los nanosegundos.

En este caso de quenching reductivo, se observa una especie transitoria, cuyo espectro muestra una banda de absorción con máximo en los 450 nm.

CH₃-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina).

Cuando se flash fotolizan soluciones del complejo CH₃CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina), en CH₂Cl₂ los espectros transitorios mostraron una banda ancha, centrada en los 500 nm (Figura 7),

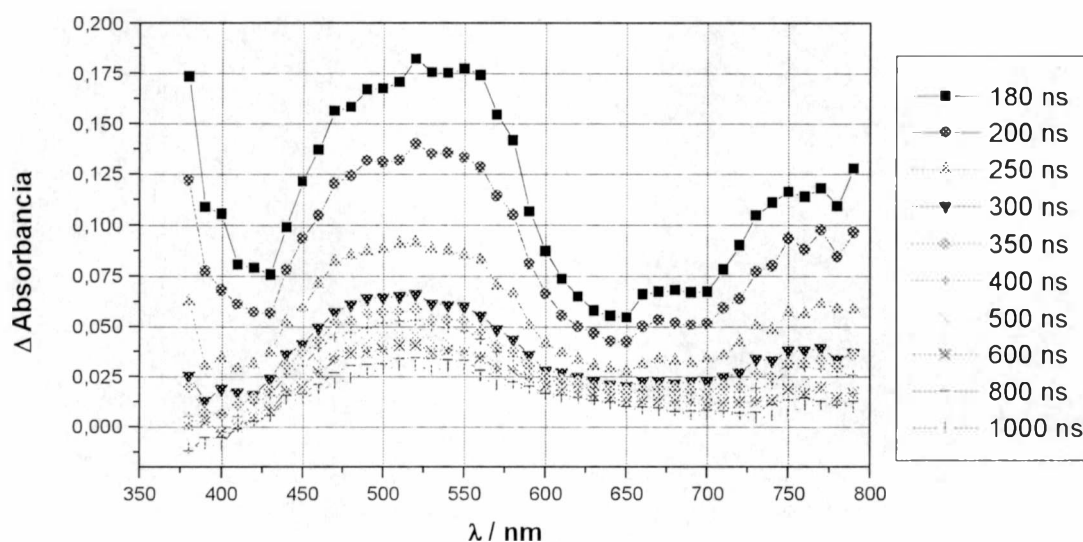


Figura 7: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones de CH₃-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₂Cl₂.

Experimentos similares pero realizados con soluciones del complejo CH₃CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₃CN, mostraron espectros transitorios con una banda ancha, entre 450 y 600 nm (Figura 7).

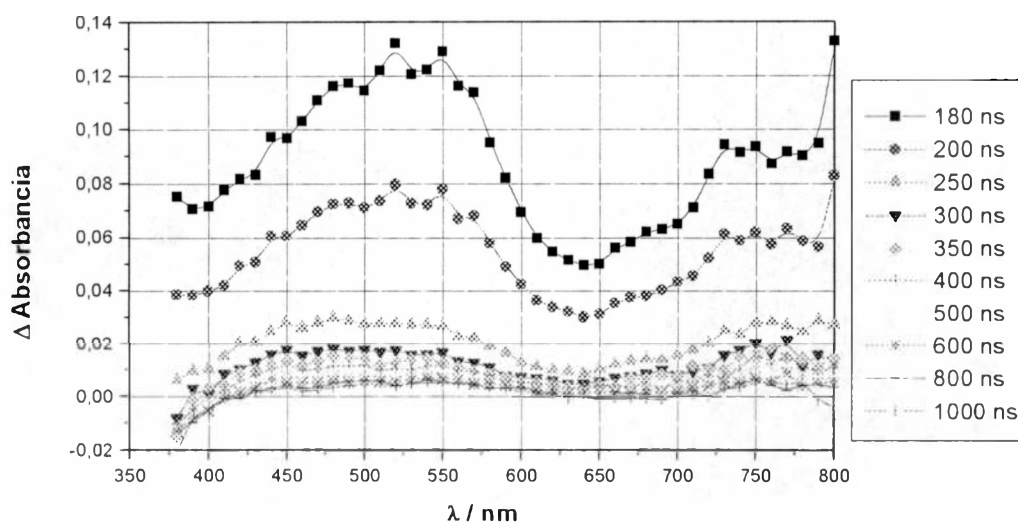


Figura 9: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones deareadas de de $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ en CH_3CN . Escala de los nanosegundos.

De la comparación de los resultados obtenidos para estos dos complejos, podríamos inferir lo siguiente.

El espectro obtenido para el Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ en CH_2Cl_2 , se corresponde con el observado, en ese solvente, para el complejo con acetato y que ha sido atribuido al estado excitado $\text{MLCT}_{\text{Re}\leftarrow 1,10\text{-fenantrolina}}$. Los decaimientos fueron más lentos para el $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ que para el Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ en CH_2Cl_2 .

Cuando las soluciones se preparan en CH_3CN , dividimos los resultados en dos tipos de trazas según el tiempo al que son registrados los espectros.

En la escala de los nanosegundos, el espectro puede compararse con la superposición de los espectros obtenidos para el mismo complejo con TEOA

en CH₃CN por un lado y con el obtenido para soluciones de CH₃CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₃CN por el otro.

En la escala de los microsegundos, se mantienen las absorbancias entre 350 y 450 nm y las ubicadas hacia los 650 nm, pero han desaparecido para esos tiempos, las absorciones correspondientes al estado MLCT_{Re←1,10-fenantrolina} ubicadas entre 500 y 600 nm.

Esto indica que el radical reducido de la fenantrolina se encuentra presente en la solución luego de que el estado excitado MLCT_{Re←1,10-fenantrolina} ha desaparecido. Esta observación sugiere que ha ocurrido la oxidación del Ferroceno a Ferrocinio, produciéndose el intermediario de vida larga Fe^{III}-CO₂-Re(CO)₃(1-10-fenantrolina)⁻, luego de la reducción del estado LLCT_{CO₂←1,10-fenantrolina} por el Ferroceno. La ausencia de productos derivados de la decarboxilación en la fotólisis del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1-10 fenantrolina) avala esta suposición. Como veremos en el capítulo siguiente, el Ferrocinio presenta absorciones por arriba de los 620 nm, sin embargo sus bajos coeficientes de extinción hacen difícil su detección, al ser dichas absorciones totalmente enmascaradas por las del radical 1,10-fenatrolina⁻ de coeficientes de extinción mucho mayores.

Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina).

Cuando se flash fotoliza a 351 nm al complejo Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) en CH₂Cl₂, se observa una especie transitoria que presenta una banda ancha con un máximo de absorción entre 550 y 600 nm y una segunda banda de absorción con λ_{max} mayor a los 750 nm (Figura 12). El

decaimiento de las trazas entre 400 y 600 nm pudo ajustarse con un monoexponencial ($\tau=180$ ns) mientras que los decaimientos para las longitudes de onda entre 600 y 750 nm, sólo pudieron ajustarse con biexponenciales ($\tau_1=90$ ns y $\tau_2=400$ ns).

Cuando el mismo experimento se lleva a cabo en CH_3CN , las diferencias de absorbancia son pequeñas, no obteniéndose a un espectro aceptable.

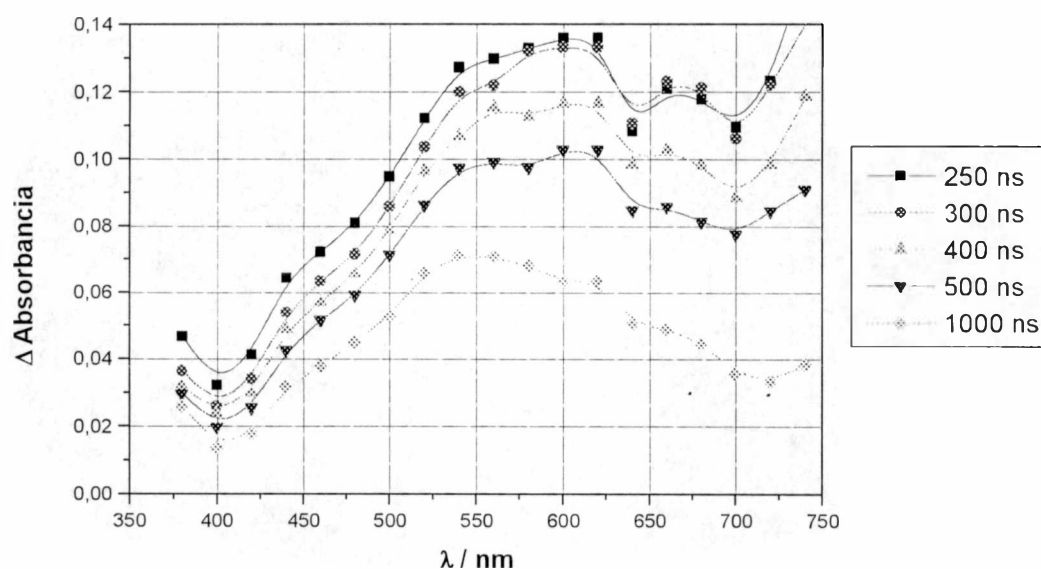


Figura 12: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones deareadas de Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'$ biperidina) en CH_2Cl_2 .

$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'$ biperidina)

Cuando se estudian soluciones del complejo Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3$ (1,10-fenantrolina) en CH_2Cl_2 , el espectro observado muestra una banda ancha con un máximo en 500 nm ($\tau=200$ ns), y otra banda que crece hacia los 700 nm correspondiente a otra especie que decrece más rápidamente, con un $\tau=35$ ns (Figura 13). Se observa un espectro residual correspondiente a productos de

reacción que son estables en la escala de los microsegundos. Estos experimentos muestran un espectro que se puede asignar al estado ${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{-bipiridina}}$ con los productos de fotólisis del ${}^3\text{LLCT}$ detallado en la Parte I del presente trabajo de tesis que presentan absorbancias importantes en la región del visible. Se encontró que en ambos experimentos la emisión y el decaimiento de la absorción se producen por procesos biexponenciales con constantes muy semejantes.

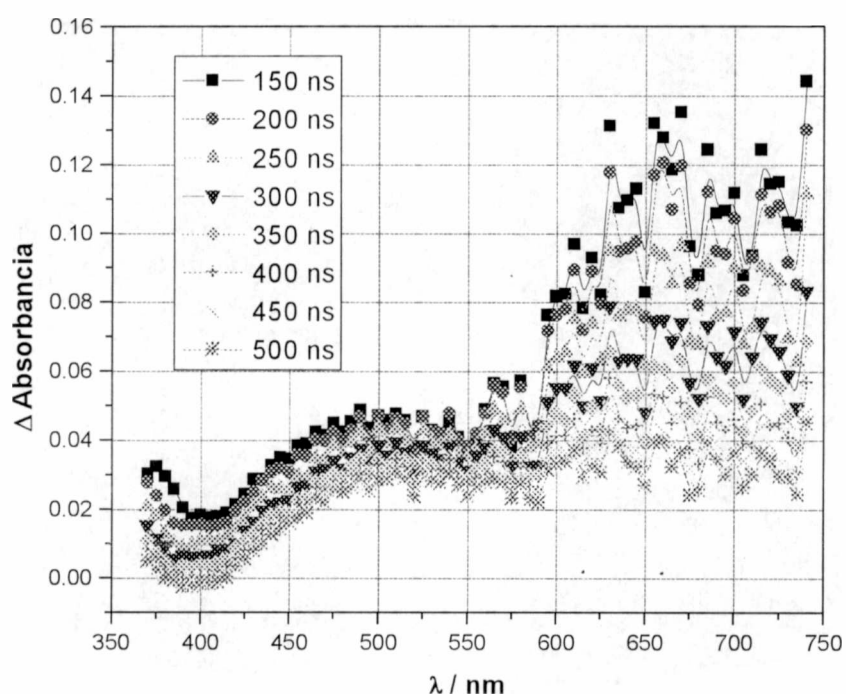


Figura 14: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones deareadas de $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$ en CH_2Cl_2 .

Cuando el mismo experimento se lleva a cabo en CH_3CN , se observa la misma especie transitoria que presenta absorbancias con máximos en 365 y 435 nm. Dicha especie desaparece a través de un proceso monoexponencial con un $\tau = 440$ ns (Figura 14). En estos experimentos la formación de producto

es menos notable debido a la pobre reactividad del CH_3CN con respecto al CH_2Cl_2 .

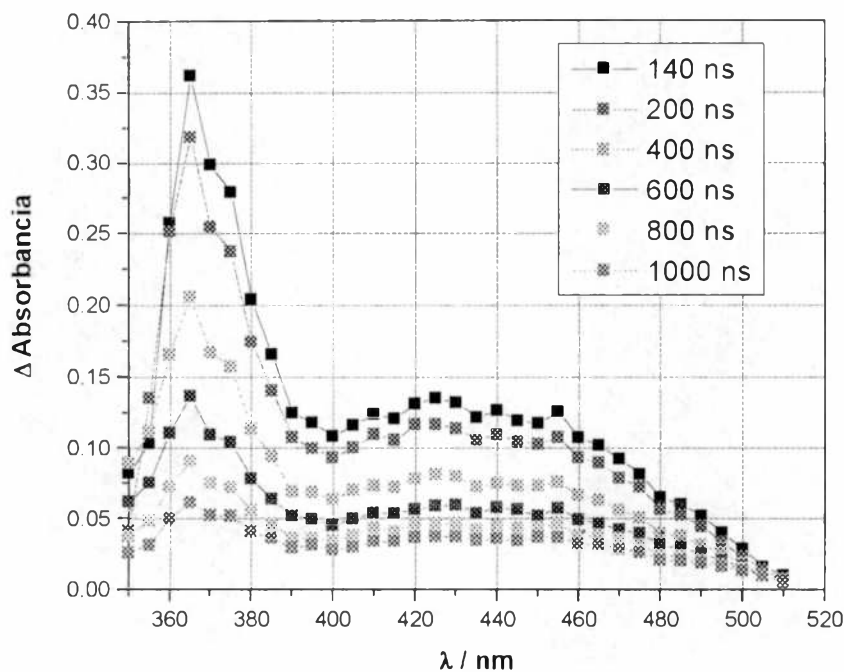


Figura 13: Espectros de absorción de las especies transitorias obtenidas irradiando con pulsos de luz de 351 nm soluciones deareadas de $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_3CN .

De los experimentos detallados para el Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ y para el $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ surge lo siguiente:

El espectro del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_2Cl_2 , muestra los mismos rasgos que el espectro que se observa en el $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ que puede asignarse a las contribuciones de los estados (${}^3\text{MLCT}_{\text{Re} \rightarrow 2,2'\text{-bipiridina}}$) y ${}^3\text{LLCT}$. Sin embargo en los experimentos con el Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ no se observan los productos de fotólisis que se observan para el $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$.

Medidas electroquímicas

Los potenciales electroquímicos de reducción de los complejos y ligandos estudiados en el presente capítulo del trabajo de tesis, fueron determinados por voltametría cíclica de corriente alterna con barrido lineal de potencial. El electrodo de referencia utilizado fue Ag/AgCl/Ag/KCl_{sa}. El sistema electroquímico de trabajo, estuvo compuesto además, por un electrodo indicador y un contraelectrodo de Pt. Todas las soluciones utilizadas fueron preparadas con CH₃CN de solvente y NBu₄PF₆ 0,1M de electrolito soporte, a 3mV/s y con una frecuencia de 6Hz.

Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina)

En la Figura 1 se muestra el barrido catódico correspondiente a los complejos Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y Br-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y al ligando libre, Ferroceno-CO₂H. Para una solución 10⁻³ M de cada uno de los complejos, se observa la presencia de una onda catódica reversible característica con un E_{1/2} de -1.640 y de -1.578 mV para el Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) y Br-Re(CO)₃(2,2'-bipiridina) respectivamente, la cual puede ser atribuida a la reducción del ligando 2,2'-bipiridina coordinado.

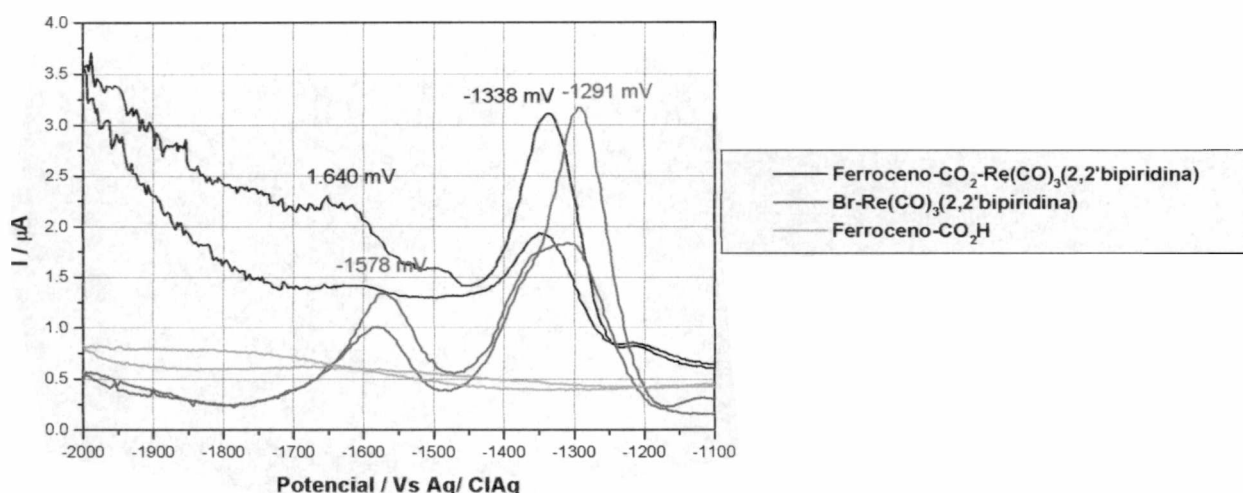


Figura 1- Voltametrías cíclicas del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$, $\text{Br-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$ y Ferroceno- CO_2H en CH_3CN . Barridos catódicos.

Las ondas catódicas reversibles ubicadas a -1338mV y a -1291 mV para ambos complejos corresponden a una segunda reducción de la 2,2' bipiridina.

El Ferroceno- CO_2H no presenta reducciones detectables en el intervalo $0\text{ -}2000\text{ mV}$, en las condiciones de trabajo utilizadas.

En la figura 2, podemos observar el barrido anódico de los mismos 3 compuestos.

En las condiciones de trabajo descritas anteriormente, el barrido anódico de una solución del complejo Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2, 2'\text{bipiridina})$ muestra un proceso reversible con una onda intensa y con un E_p de 511mV , cercano al pico de oxidación correspondiente a un proceso reversible que presenta el Ferroceno- CO_2H con un E_p de 667 mV medido contra $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sa}}$. La comparación directa de los potenciales obtenidos para el ligando y para el complejo, permite asignar este pico a la cupla $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$.

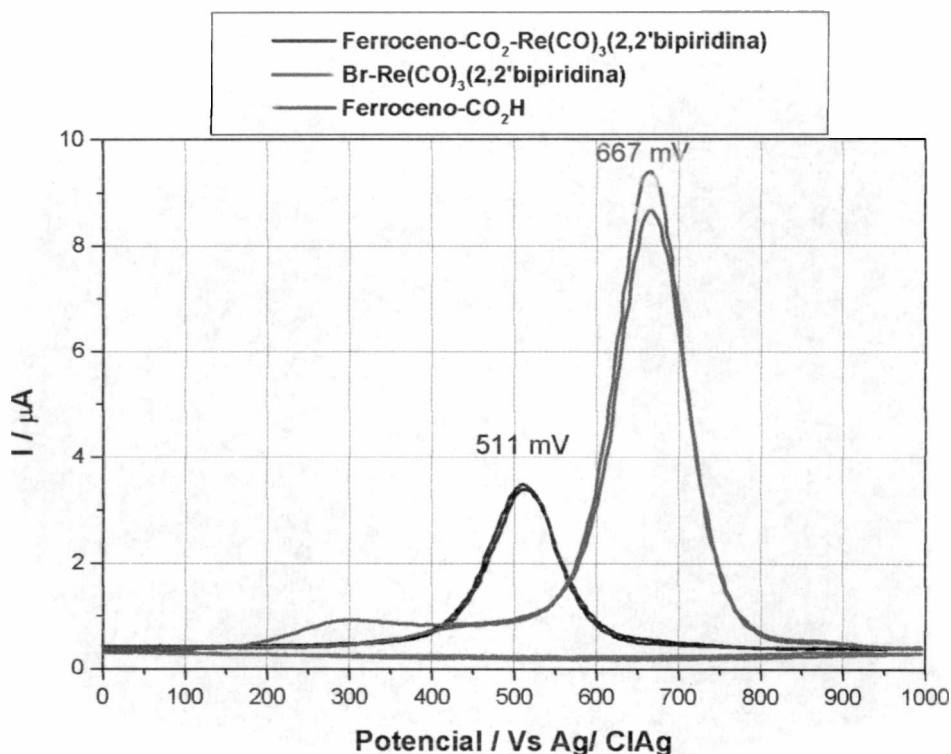


Figura 2- Voltametrías cíclicas del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$, $\text{Br-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$ y Ferroceno- CO_2H en CH_3CN . Barridos anódicos.

El $\text{Br-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, no mostró ningún proceso detectable en el intervalo de potencial estudiado (0 a 1000 mV).

Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1\text{-}10\text{ fenantrolina})$

En la figura 3, se muestra el barrido anódico correspondiente al complejo Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1\text{-}10\text{ fenantrolina})$. Se puede observar que el pico de oxidación corresponde a un proceso reversible con un E_p de 544mV medido contra $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$. La comparación directa de los potenciales obtenidos para el ligando y para el complejo, permite asignar este pico a la cupla $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$. Puede decirse además que debido a que la cupla $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ se encuentra a potenciales más altos en el ligando libre que en el complejo, el

ligando libre es más fácil de oxidar que el ligando coordinado. Esto podría ser causado por el efecto inductivo. La carga que se ubica sobre el Fe^{II} en el ligando libre, por el efecto donador de este centro metálico se encuentra desplazada hacia el $\text{Re}(\text{CO})_3(1,1\text{-fenantrolina})$ en el complejo. Esto haría más difícil "arrancar" un electrón del Ferroceno coordinado, volviéndolo más difícil de oxidar que cuando se encuentra libre.

En el barrido catódico, figura 4, se observa un proceso reversible con un E_p de -1280 mV menos intenso que en el barrido anódico.

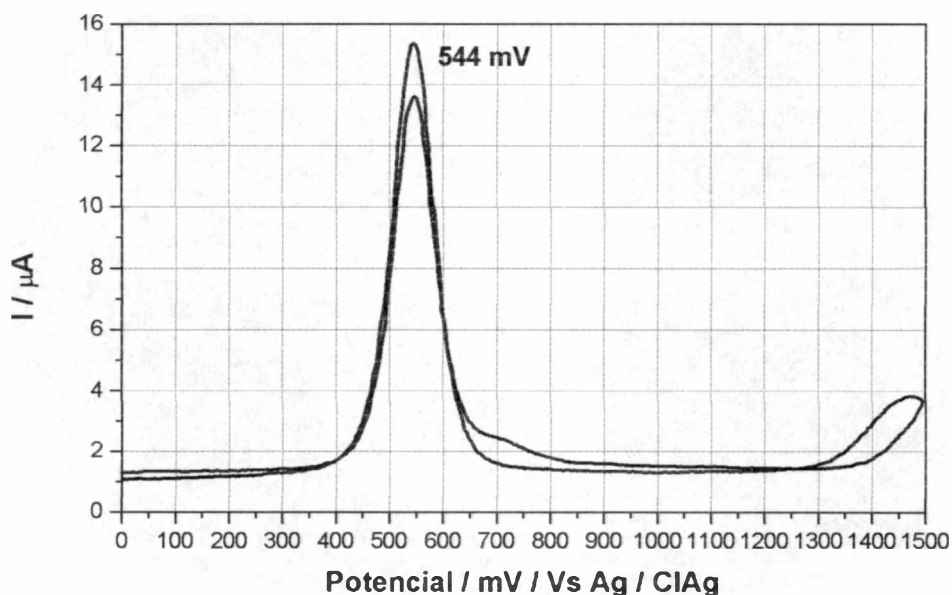


Figura 3- Voltametría cíclica del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1\text{-}10\text{ fenantrolina})$ en CH_3CN . Barrido anódico.

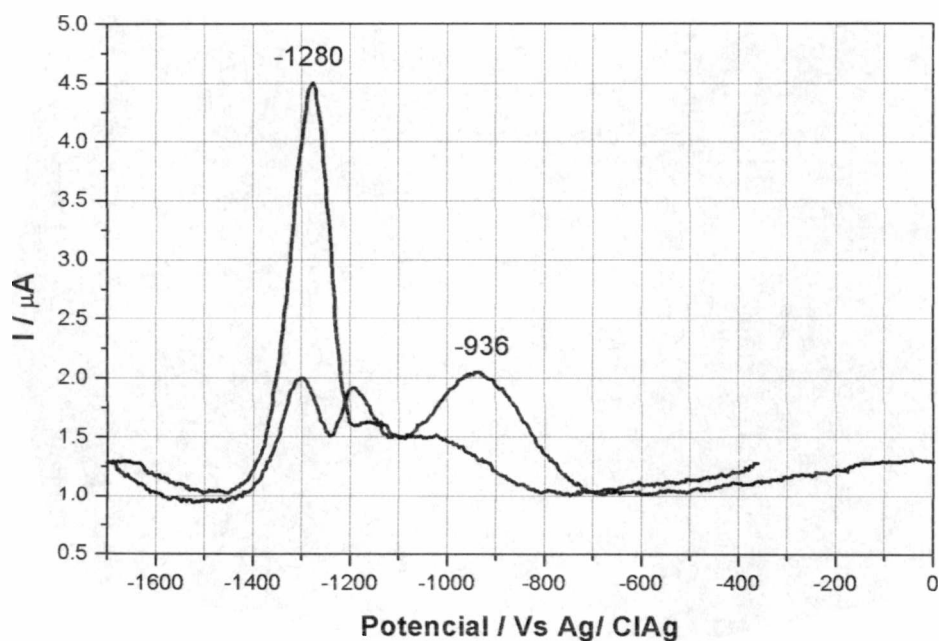


Figura 4- Voltametrías cíclicas del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1\text{-}10\text{ fenantrolina})$ en CH_3CN .
Barrido catódico.

El complejo pariente, el $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1\text{-}10\text{ fenantrolina})$, presenta un proceso reversible en el barrido catódico ubicado en -824 mV . Se puede entonces decir, que la 1,10-Fenantrolina es más difícil de reducir cuando esta coordinada al Ferroceno. Otra vez, este efecto puede ser explicado por efecto inductivo. El ferroceno “inyecta” carga sobre el resto del complejo, volviendo más difícil añadir un electrón sobre la 1,10-fenantrolina.

Algunos de los datos electroquímicos relevantes, adquiridos en CH_3CN , se encuentran compilados en la tabla 1.

Compuesto	$E_{1/2} / V$ (bipy 0/-1) o (phen 0/-1)	E_{pico} / V (R-CO ₂ -0/-1)	E_{pico} / V (Re I / II)	E_{pico} / V (R- CO ₂ -oxidación)
Ferroceno- CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	-1.34, -1.65			0.51
CH ₃ CO ₂ -Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	-1.25irr	-1.72irr	1.33	
Br-Re(CO) ₃ (2,2'-bipiridina)	-1.29, -1.58		1.34	
Ferroceno- CO ₂ H				0.67
Ferroceno- CO ₂ -Re(CO) ₃ (1,10- fenantrolina)	-0.94irr, -1.28			0.54
CH ₃ CO ₂ -Re(CO) ₃ (1,10-fenantrolina)	-0.82			
CH ₃ CO ₂ H		-2.0 ^{50, 51}		

Tabla I- Potenciales de oxido reducción de los complejos R-Re(CO)₃L con R= Ferroceno-CO₂, Br, CH₃CO₂- y L= (1-10 fenantrolina) y (2,2'-bipiridina) en CH₃CN. Asignación de los mismos.

Espectroelectroquímica

Los experimentos fueron diseñados con el objetivo de identificar las especies generadas electroquímicamente, asociadas con las ondas obtenidas en las voltametrías respectivas, del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'$ bipiridina) y del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1-10$ fenantrolina) y de los respectivos ligandos.

El espectro in situ de reflectancia diferencial de la figura 5, fue obtenido a partir de una solución 10^{-3} M de Ferroceno- CO_2H en 0,1 M de Bu_4NPF_6 en CH_3CN . Se modula el potencial en el intervalo, $E = 250$ y $E = 750$ mV, rango en el que se había observado que ocurría la oxidación del $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$

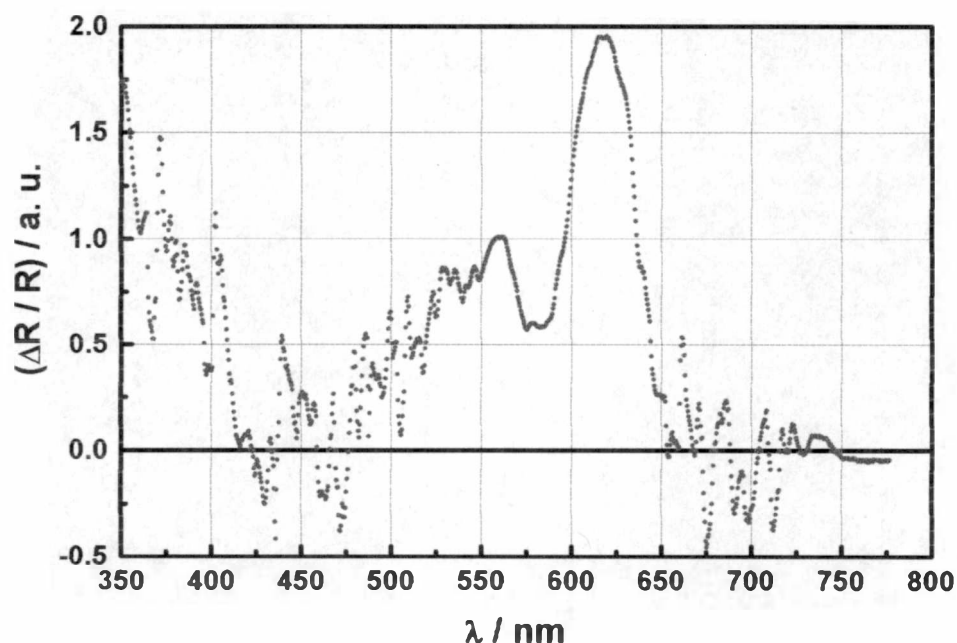


Figura 5- Espectro de absorción UV-Visible (ΔA) del radical catiónico generado por modulación de potencial entre 250 y 700 mV para una solución de Ferroceno- CO_2H en CH_3CN .

La banda observada entre 500 y 650 nm, corresponde a la diferencia de Absorbancia, entre la especie Ferroceno, y la especie oxidada Ferrocinio.

Para el Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$, se obtuvo el espectro in situ de reflectancia diferencial de la figura 6. Para ello, se utilizó una solución 10^{-3}M de Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{bipiridina})$ en $0,1\text{ M}$ de Bu_4NPF_6 en CH_3CN . Se modula el potencial en dos intervalos, uno entre $E = 250$ y $E = 800$ mV, y el otro entre $E = -1000$ y $E = -1600$ mV (Figura 6).

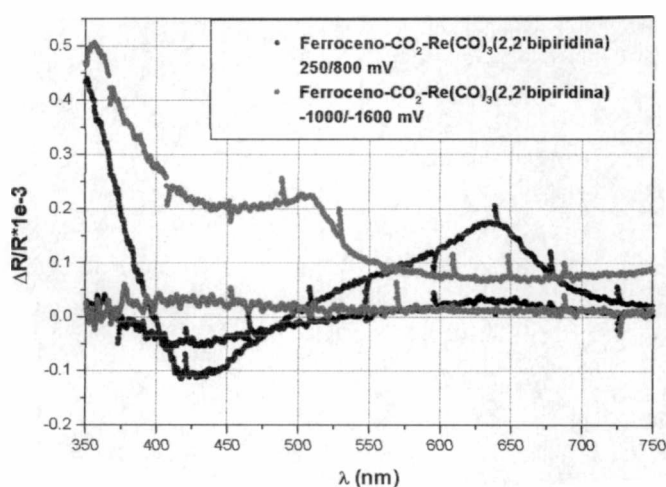


Figura 6- Espectro de absorción UV-Visible (ΔA) de los radicales catiónico y aniónico generado por modulación de potencial entre 250 y 800 mV y entre -1000 y -1600 mV para una solución de Ferroceno- $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ en CH_3CN .

Con respecto a la modulación en la zona de potenciales de oxidación, podemos observar la concordancia obtenida para el complejo y para el ligando libre Ferroceno- CO_2H . Cuando se modula el potencial en la zona de reducción de la bipiridina, el espectro obtenido, muestra una absorbancia con máximo alrededor de los 360 nm y otro alrededor de los 500 nm. Este espectro muestra una perfecta concordancia con el obtenido para el $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$.

Cuando el complejo en estudio, es el Ferroceno-CO₂Re(CO)₃(1,10-fenantrolina), el espectro in situ de reflectancia diferencial se realiza modulando el potencial, también en dos intervalos, uno entre E =250 y E =800 mV, y el otro entre E =-1000 y E =-1600 mV.

Al igual que el otro complejo que contiene al ligando Ferroceno, en la zona de oxidación, se observan absorciones diferenciales que pueden asignarse a la especie Ferrocinio.

En la zona de reducción de la 1,10-fenantrolina, se obtiene una banda con máximo a 420 nm, comparable con la obtenida para el CH₃CO₂Re(CO)₃(1,10-fenatrolina) (Figuras 7 y 8).

Cabe destacar, como esperábamos, la enorme similitud entre el espectro del complejo reducido- obtenido electroquímicamente y la absorción del radical generado en experimentos de flash fotólisis por quenching reductivo del estado excitado de transferencia de carga metal a ligando, TCML_{Re→1,10-fenantrolina}, del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10-fenantrolina⁻) en presencia de una amina donora de electrones como la trietanolamina. Estos resultados se mostraron en la Figura 10 del capítulo 5 de la parte III del presente trabajo de tesis.

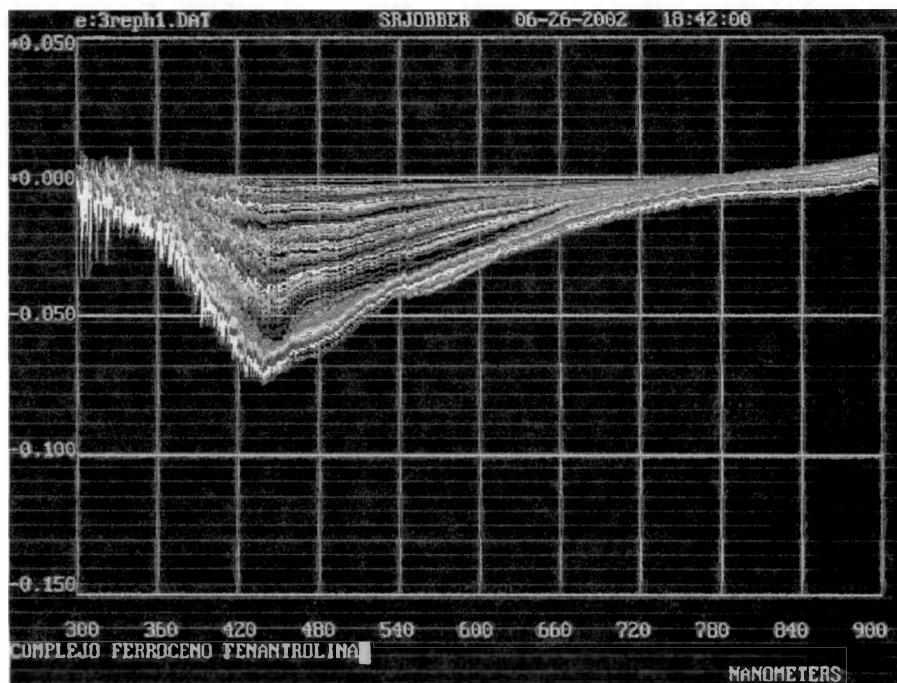


Figura 7- Espectro de absorción UV-Visible (ΔA) del radical aniónico generado por modulación de potencial entre -800 y -1600 mV para una solución de Ferroceno-CO₂Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₃CN.

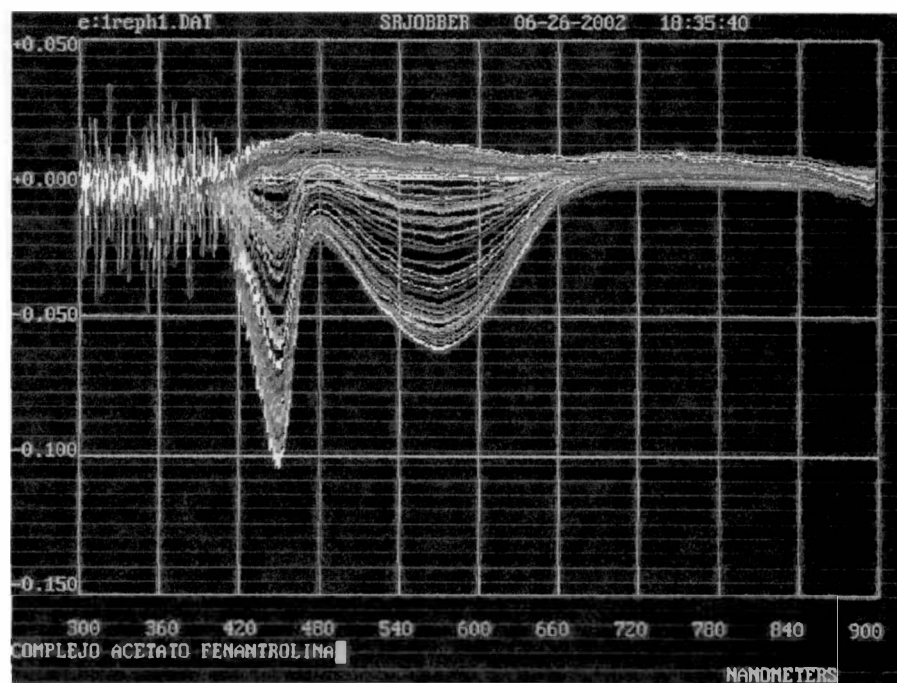


Figura 8- Espectro de absorción UV-Visible (ΔA) del radical aniónico generado por modulación de potencial entre -800 y -1600 mV para una solución de CH₃-CO₂Re(CO)₃(1,10-fenantrolina) en CH₃CN.

Introducción.

Se sintetizó el complejo que se estudia a continuación con el objeto de lograr un complejo de Re^I que presentara un comportamiento similar, semejante separación de carga, a los del tipo Ferroceno- $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}$, con $\text{L}=1,10\text{-fenantrolina}$ o $\text{L}=2,2'\text{bipiridina}$, evitando el efecto quencher del Ferroceno.

Para ello se eligió como ligando donador al Acido dimetil amino benzoico, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CO}_2\text{H}$ (DMAB- CO_2H), y se preparó el DMAB- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$.

El DMAB- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{ fenantrolina})$ como otros complejos del tipo $\text{XRe}(\text{CO})_3(1,10\text{ fenantrolina})$ muestra mas de un estado excitado emisor. Uno de ellos puede ser identificado, también, como el estado de transferencia de carga desde el Re hacia el ligando 1,10-fenantrolina, MLCT. La emisión no estructurada y de baja energía avala esta suposición. La naturaleza del segundo estado emisor no es tan clara.

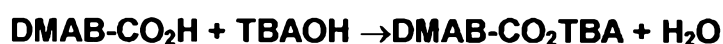
Se esperaba que el efecto donador del DMAB, al igual que el Ferroceno, al coordinar al $\text{Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ a través de un puente carboxilato impidiera la descarboxilación, y por ende la descomposición del complejo. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran una apreciable reacción fotoquímica concordante con los resultados obtenidos para el ligando DMAB- CO_2H libre.

Síntesis

En este caso, el compuesto de partida para la síntesis es el $\text{ClRe}(\text{CO})_5$, de origen comercial. Se sigue la síntesis descrita en el capítulo 1, parte I.

En el último paso, se trata el $(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)\text{Re}(\text{CO})_3(1\text{-}10 \text{ fenantrolina})$ con Ácido dimetilaminobenzoico (DMABCO_2H) e Hidróxido de Terbutilamonio, en cantidades estequiométricas, en etanol absoluto agitando durante 8 hs, a reflujo. Terminada la reacción, la solución se concentra en un evaporador rotatorio, reduciendo el volumen hasta tener unos pocos mililitros y se filtra. El sólido se purifica por recristalización desde una solución en CH_2Cl_2 agregando isoctano. El procedimiento se repite hasta que los coeficientes de extinción molares se mantienen constantes.

A continuación, se puede observar un esquema de los pasos que se detallaron en los párrafos anteriores.



Caracterización.

La caracterización del $\text{DMAB-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$, se hizo a partir del análisis elemental. La comparación entre los valores teóricos y experimentales de dicho análisis se muestra en la siguiente tabla.

Elemento	% teóricos	% experimentales
C	46.89	46.70
H	2.99	2.94
N	6.8	6.70

Tabla I. Composición elemental del complejo sintetizado.

Espectros de absorción UV-Visible.

Los espectros de absorción UV-Visible del compuesto y de sus precursores, fueron obtenidos con un espectrofotómetro Cary 3. Con el objeto de determinar el origen de las bandas de absorción en el UV-Visible, se estudió, además, el efecto del solvente sobre el espectro.

Éste se puede dividir en dos partes (Figura 1), la que se extiende desde aproximadamente 340 nm hacia longitudes de onda menores y una banda de menor intensidad cuyo máximo se encuentra, según el solvente, entre 350 y 380 nm. Al aumentar la polaridad del solvente esta banda se corre a longitudes de onda menores, mientras que no se produce un efecto importante sobre la posición del máximo de las restantes.

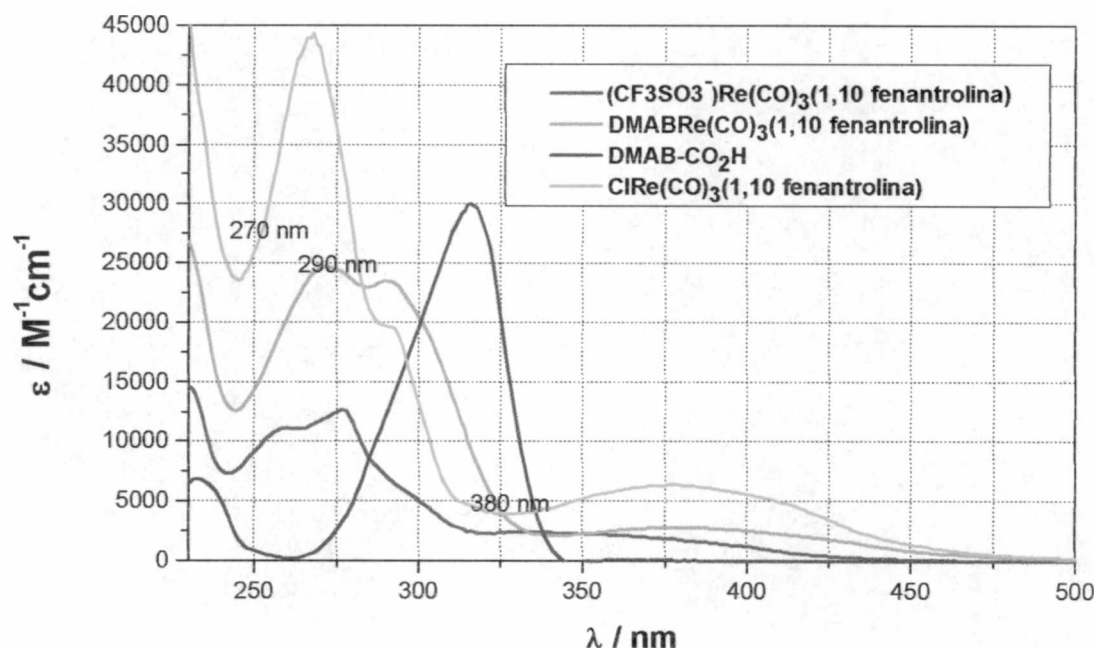


Figura 2: Espectros UV-Visible del Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ y de sus precursores en CH_2Cl_2 .

Esto permite identificar la banda de menor energía como una transición que involucra una transferencia de carga $d\pi(\text{Re}^I) \rightarrow \pi^*(2,2'\text{-bipiridina})$. Este efecto se debe al cambio que se produce en el momento dipolar de la molécula durante la transición. La transferencia de carga ocurrida durante la transición conduce a un estado excitado cuyo momento dipolar es mayor que en el del estado fundamental.

La estructura del espectro en la zona de mayor energía, en la zona del UV cercano, es muy similar a la suma de las contribuciones de los precursores. La posición de las bandas con máximos de absorción en 270 y 290 nm aproximadamente, no cambia con la polaridad del solvente. Este comportamiento es acorde con transiciones electrónicas que no producen un cambio importante en el momento dipolar de la molécula. Todas estas características permiten asociar las bandas mencionadas a transiciones localizadas en el ligando 1,10 fenantrolina y en el ligando DMAB-CO₂H respectivamente y se catalogan como transiciones intra-ligando IL ($\pi\text{-}\pi^*$).

Aumentos en la concentración de las soluciones estudiadas no producen desviaciones de la linealidad de la ley de Lambert y Beer.

FTIR

Se obtuvieron los espectros de absorción infrarroja en fase líquida, como otra forma de caracterización del complejo (Figura 3)

Específicamente se buscaron las tres bandas características asignadas al estiramiento de los CO en posición facial, localizadas en la zona comprendida entre los 1800 y los 2100 cm^{-1} .

Para este complejo de Re^{I} , se observaron bandas a 2019, 1914 y 1891 cm^{-1} , patrón de bandas que coincide con el observado en la familia de complejos en estudio.

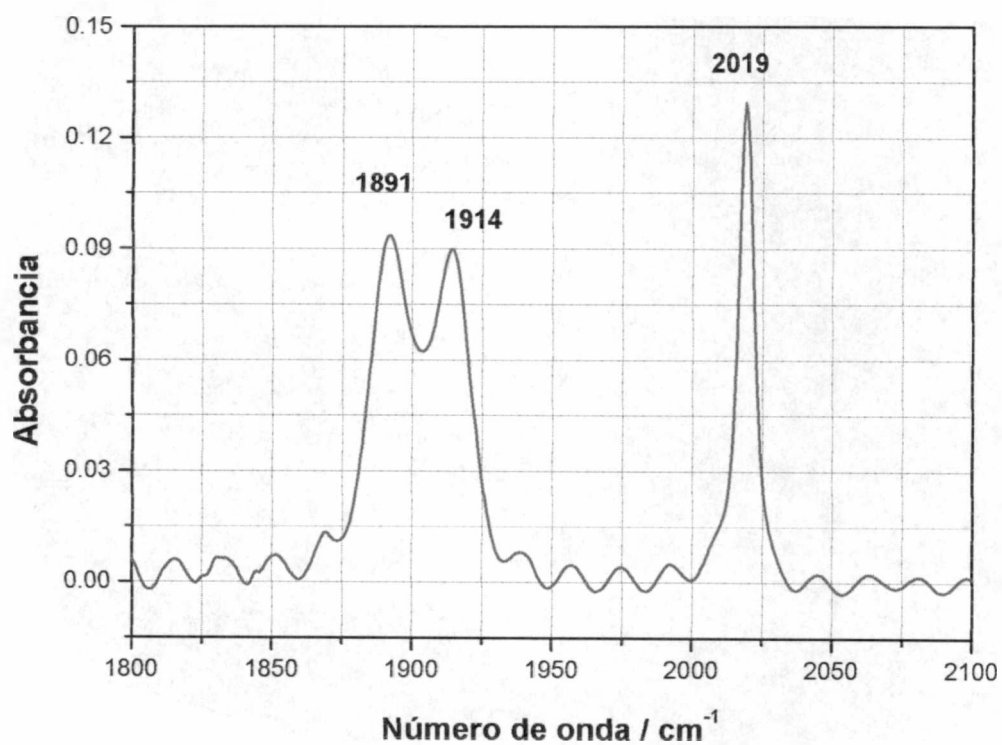


Figura 3: Espectros FTIR del $\text{DMAB-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10 \text{ fenantrolina})$ en CH_3CN .

Espectrofluorimetría

Se tomaron los espectros de emisión a temperatura ambiente, de una serie de soluciones de varias concentraciones del complejo, preparadas en diferentes solventes. Se estudió, además, el efecto de la longitud de onda de irradiación (337, 350 y 400 nm).

En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos en CH_2Cl_2 . Se puede observar una banda ancha que no cambia con la longitud de onda de excitación, con un máximo de emisión alrededor de los 640 nm, que se puede asignar a una transferencia de carga (MLCT) $d\pi(\text{Re}^I) \leftarrow \pi^*(2,2'\text{-bipiridina})$.

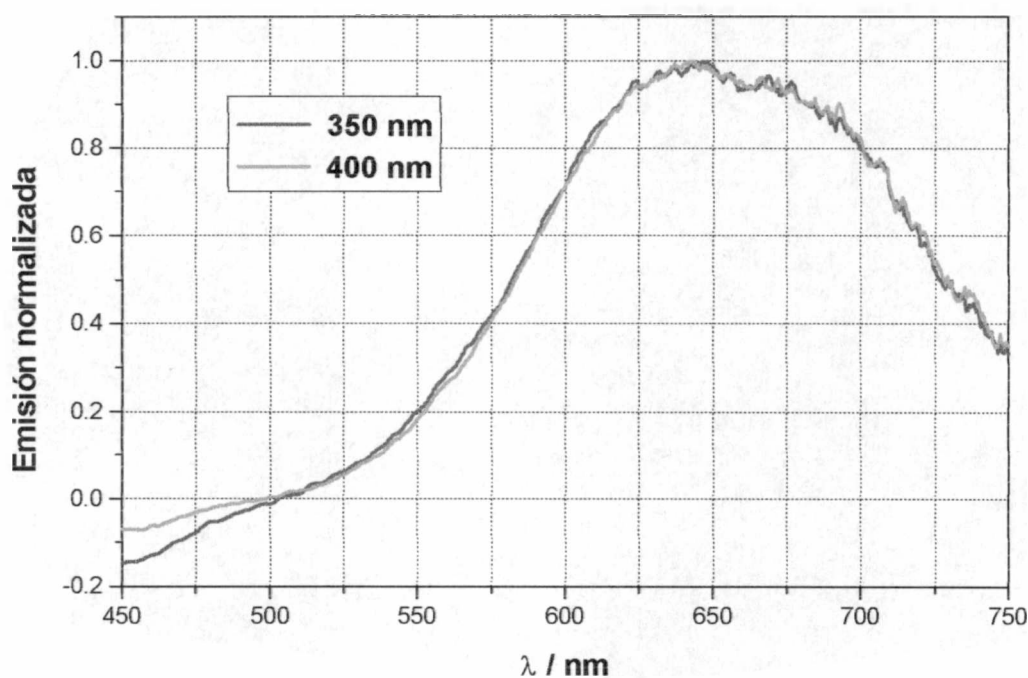


Figura 4: Espectros de emisión normalizada del $\text{DMAB-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10 \text{ fenantrolina})$ en CH_2Cl_2 . Distintas λ_{exc} .

En el complejo pariente, $\text{ClRe}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$ el máximo de emisión en este solvente se encuentra a energías mayores, probablemente debido al pobre carácter donador del Cl^- frente al DMAB-CO_2^- .

Al pasar del CH_2Cl_2 al CH_3CN (Figura 5) se observa un corrimiento de la emisión hacia energías mayores, la cual además presenta dependencia con la longitud de onda de excitación y la concentración.

En todos los casos se observó "quenching" de la emisión al aumentar la concentración en las soluciones estudiadas.

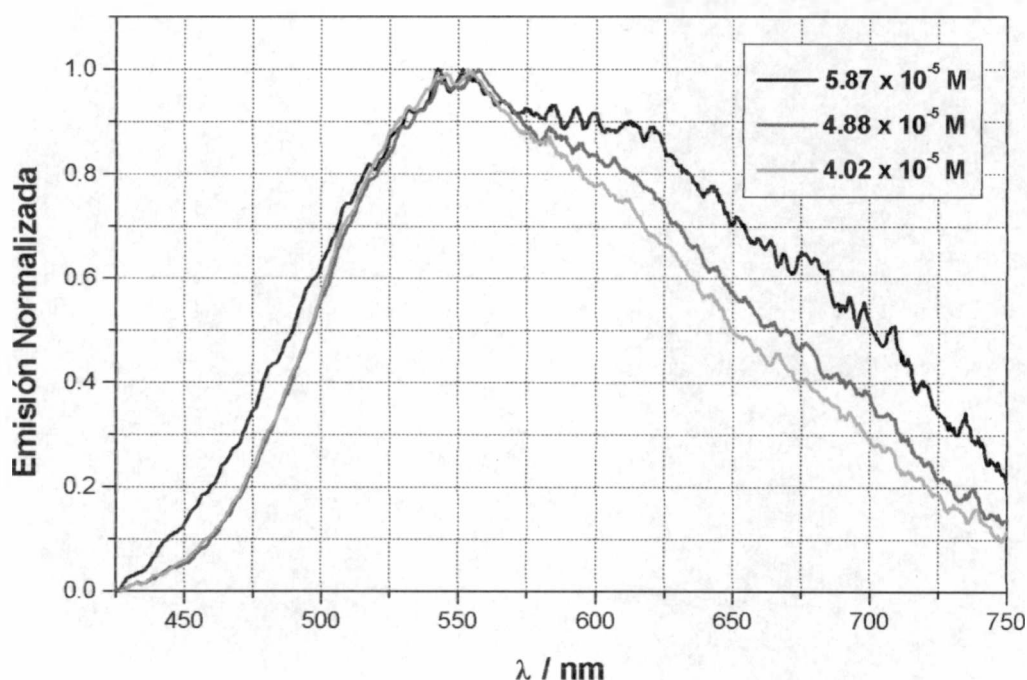


Figura 5: Espectros de emisión normalizada del $\text{DMAB-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{ fenantrolina})$ en CH_3CN . $\lambda_{\text{exc}} = 337\text{ nm}$. Distintas concentraciones.

Al cambiar la longitud de onda de excitación, de 337 nm a 350 nm (Figura 6) y a 400 nm (Figura 7) en el mismo solvente (CH_3CN), se puede

observar claramente, como el máximo de emisión, se corre hacia energías menores. Este hecho experimental apoya la hipótesis de los múltiples estados emisores. Si el estado excitado de MLCT fuera único la longitud de onda de irradiación no debería mostrar tal efecto sobre la emisión.

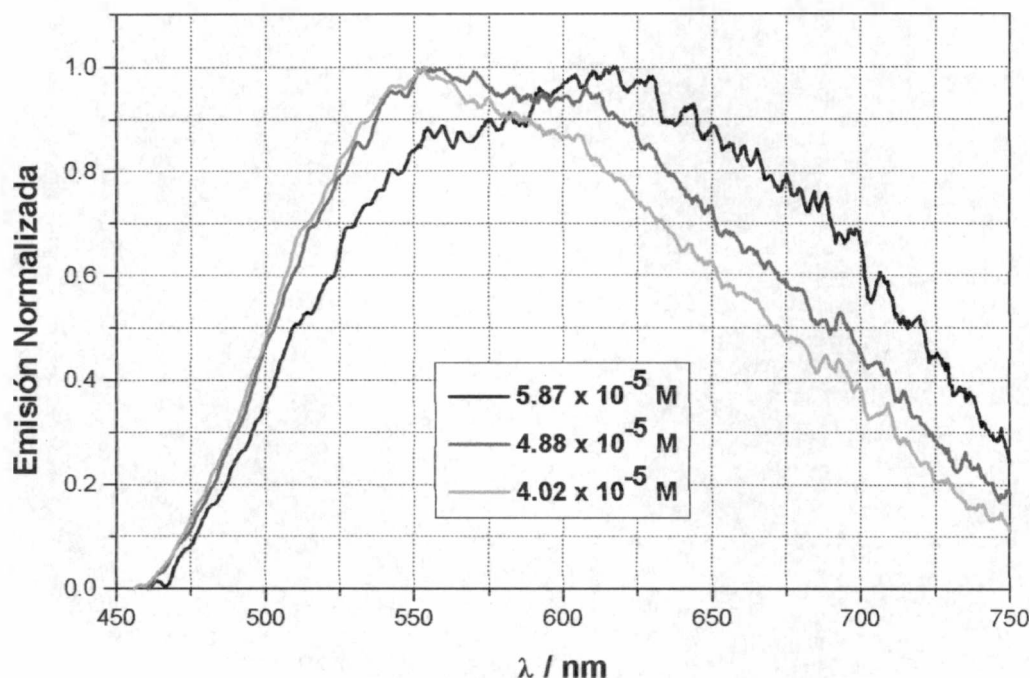


Figura 6. Espectros de emisión normalizada del $\text{DMAB-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10 \text{ fenantrolina})$ en CH_3CN . $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$. Distintas concentraciones.

El otro hecho experimental observado que apoya la idea de que existen estados excitados emisores múltiples, es el cambio en la forma del espectro cuando se aumenta la concentración de soluciones del complejo en CH_3CN .

Cuando la longitud de onda de excitación es 400 nm (Figura 7), el estado emisor que se observa con mayor intensidad de emisión, es aparentemente el de menor energía, pareciéndose más a la emisión observada en CH_2Cl_2

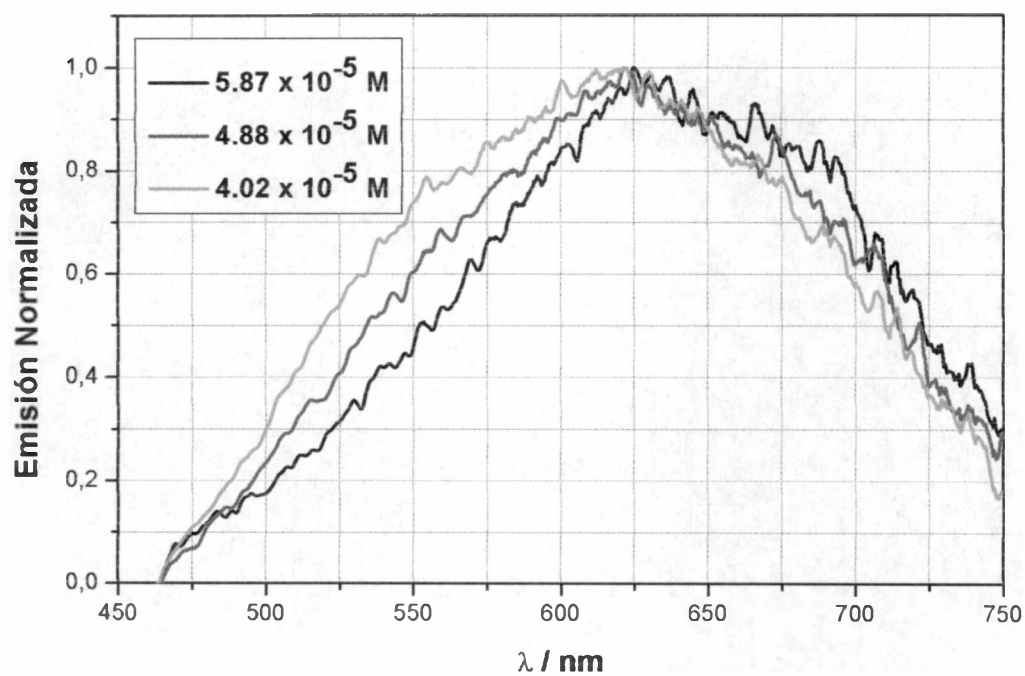


Figura 7. Espectros de emisión normalizada del $\text{DMAB-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10 \text{ fenantrolina})$ en CH_3CN . $\lambda_{\text{excit}} = 400 \text{ nm}$. Distintas concentraciones.

Experimentos de fotólisis estacionaria

Se realizaron experimentos de fotólisis estacionaria del complejo en estudio irradiando a 350 y a 300 nm, y del ligando libre ácido dimetil-amino-benzoico (DMAB- CO_2H) a 300 nm. El solvente elegido para todos los experimentos fue el CH_3CN . El proceso de fotólisis fue monitoreado siguiendo los cambios en los espectros UV-Visible. El espectro de absorción del complejo cuando se lo irradia a 350 nm no muestra cambios después de dos horas de fotólisis. Cuando la misma solución es irradiada a 300 nm, se observa una importante disminución de la absorbancia en la zona del espectro de alrededor de los 300 nm (Figura 8).

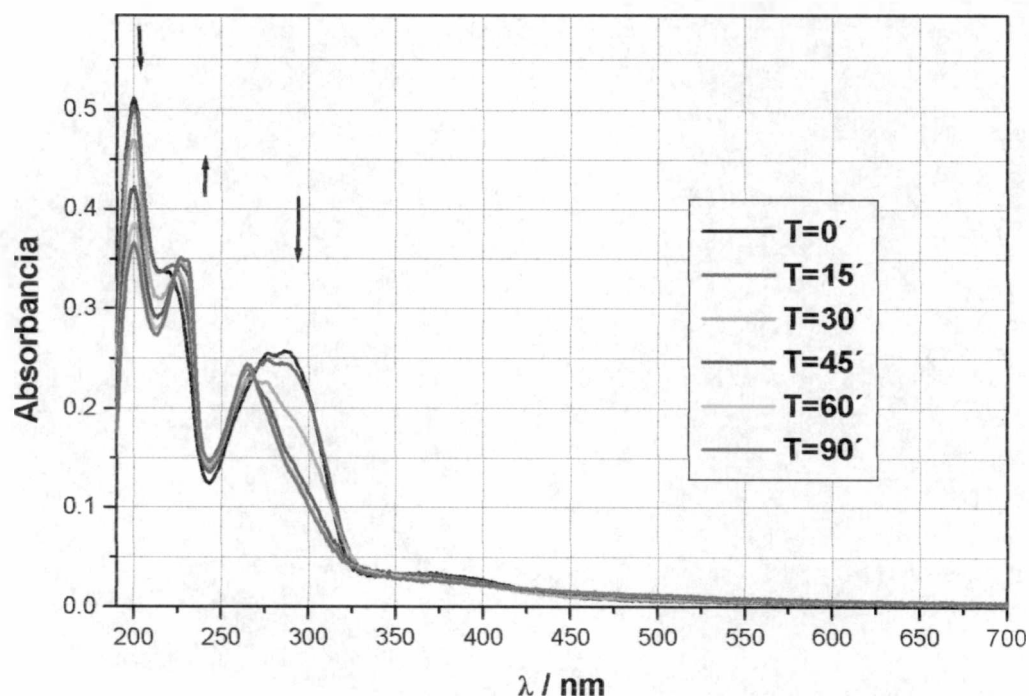


Figura 8: Fotólisis Estacionaria del $\text{DMAB-CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10 \text{ fenantrolina})$ en CH_3CN . Lámpara de 300 nm. Espectros UV-Visible a distintos tiempos de irradiación.

Se esperaba que el efecto donador del DMAB impidiera la descarboxilación, y por ende la descomposición del complejo. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran una apreciable reacción fotoquímica. Para tener una idea del origen de dicha reacción, se fotolizaron soluciones que contenían solamente el ligando libre, DMAB- CO_2H .

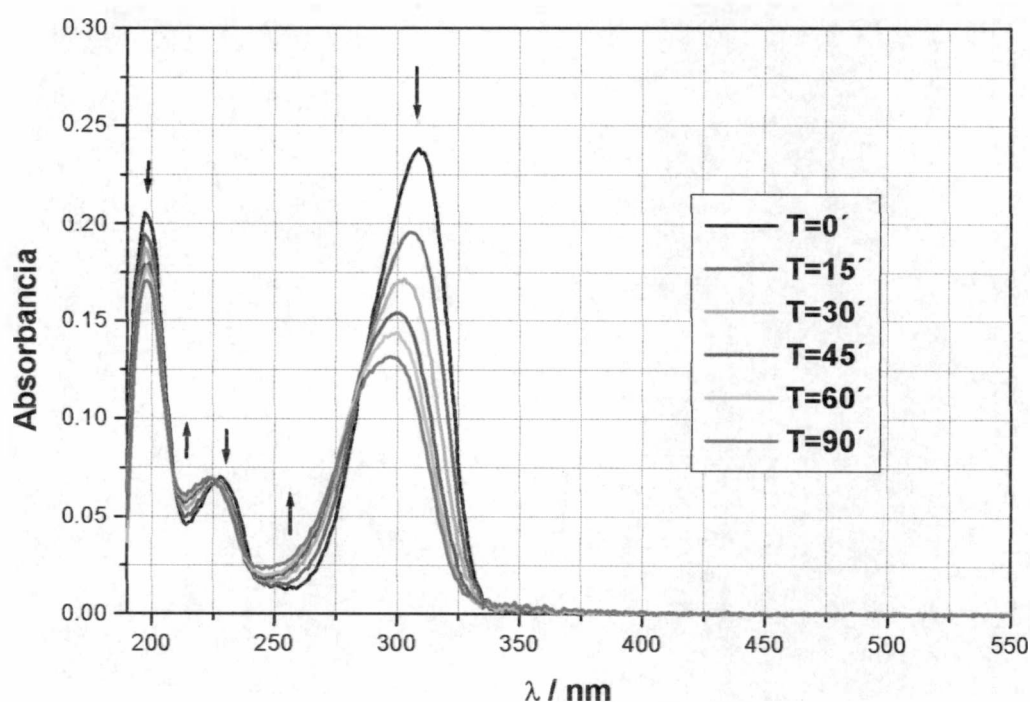


Figura 9: Fotólisis Estacionaria del DMAB- CO_2H en CH_3CN . Lámpara de 300 nm. Espectros UV-Visible a distintos tiempos de irradiación.

Se puede observar que el ligando libre en idénticas condiciones también se fotoliza. Los cambios observados en ambos espectros son similares (Figura 9).

Discusión

Algunos estudios recientes realizados sobre sistemas tricarbónicos de renio han sugerido que los estados IL [37,38] o TLL [39-40] compiten en el proceso de relajación de la energía con el estado de menor energía TCML. La participación de estos estados excitados sería la responsable de la disminución del rendimiento cuántico y del acortamiento en las vidas de los estados $^3\text{TCML}$ emisivos.

En estudios previos realizados sobre complejos binucleares formados por el cromóforo $\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$ y ferroceno o un derivado de éste, no se observó otro estado emisivo más que el $^3\text{TCML}_{\alpha\text{-diimina}\leftarrow\text{Re}}$. Sin embargo, Lees y col. [41] infieren la presencia de un estado $\text{LLCT}_{\text{Ferroceno}\rightarrow 2,2\text{'-bipiridina}}$ en base a rendimientos cuánticos de emisión relativamente bajos y las cortas vidas de emisión del estado $^3\text{MLCT}$ en estos complejos comparadas con las observadas en sus complejos parientes sin ferroceno. Esta sospecha que surge de sus resultados experimentales, es apoyada con cálculos de Hückel extendidos que muestran que el HOMO es un orbital molecular centrado en el Fe y el LUMO es un orbital molecular centrado en la bipyridina.

Por otra parte, Wrighton y col. [42] informaron haber observado una banda de transferencia de carga del ligando al metal LMCT, para una serie de complejos tricarbónicos de Re^{I} coordinados con ferrocenilfosfinas. Dicha banda fue adjudicada a una transferencia desde el ligando ferroceno hacia el Re^{I} . Oldenburg y Vogler [43] han observado también, la transferencia de carga desde el ferroceno hacia el Re^{I} , LMCT, en complejos de tipo $(\text{dppf})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ con $\text{dppf}=1,1\text{'-bis}(\text{difenilfosfino})\text{ferroceno}$.

Los resultados obtenidos en este trabajo, permiten arribar a algunas conclusiones que ayudan a poner claridad sobre el rol de un posible estado LLCT.

El Ferroceno $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}$, con $\text{L}=2,2'$ -bipiridina o $\text{L}=1-10$ fenantrolina, como otros complejos del tipo $\text{XRe}(\text{CO})_3\text{L}$ muestra ^{por ejemplo en [44]} ~~estados excitados~~ emisores. Cuando las soluciones de estos complejos se irradian con longitudes de onda mayores a 300 nm, se observa la presencia de múltiples estados emisores. Uno de ellos puede ser identificado como el estado de transferencia de carga desde el Re hacia el ligando bidentado, ${}^3\text{TCML}_{\text{L} \leftarrow \text{Re}}$. La emisión no estructurada y de baja energía con un máximo alrededor de los 610 nm, avala esta suposición. La naturaleza del estado excitado de tiempo de vida más larga, no es tan evidente. Veremos si es posible, con la información disponible avanzar sobre este punto.

En primer lugar, los experimentos sobre la dependencia lineal de la Absorbancia con la concentración del complejo en solución evidencian la no existencia de más de una especie en el estado fundamental, en solución. Por otra parte, los análisis elementales de los complejos sintetizados, son lo bastante buenos como para excluir la posibilidad de que existan impurezas que puedan emitir en solución.

En segundo lugar, los estudios realizados en la parte I del presente trabajo de tesis, sobre complejos del tipo $\text{R-CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'$ -bipiridina), también muestran una doble emisión, atribuibles a dos estados emisores [44].

Además, cuando aumenta la polaridad del solvente utilizado, el máximo de emisión se corre hacia mayores energías. Sobre este hecho, se sabe que un aumento en la polaridad del solvente debería provocar una

estabilización del estado excitado de TCML y por lo tanto, un desplazamiento de la emisión hacia longitudes de onda más largas (menores energías). La respuesta observada experimentalmente es la opuesta a la esperada. Este hecho puede racionalizarse sugiriendo la existencia de múltiples estados excitados emisores.

Además, cuando aumenta la longitud de onda de excitación en un mismo solvente, el máximo de la banda sufre un corrimiento hacia el rojo, lo que también apoya la hipótesis de los múltiples estados emisores. Si el estado excitado de TCML fuera único la longitud de onda de irradiación no debería producir tal efecto. La suposición de que la emisión tiene origen en dos estados excitados se ve confirmada, por otra parte, cuando se analizan los resultados de los experimentos de emisión resuelta en el tiempo ya que en ambos solventes, el decaimiento de la luminiscencia es biexponencial.

Finalmente, otro hecho experimental que apoya la idea de que existen estados excitados emisores múltiples, es el cambio en la forma del espectro cuando se aumenta la concentración de soluciones del FerrocenoCO₂Re(CO)₃(1-10 fenantrolina) en CH₃CN irradiadas a 400 nm.

Descartamos la posibilidad de que el otro estado emisor fuera un IL del ligando diimina bidentado por las razones detalladas a continuación:

1- Los espectros de emisión muestran una banda centrada en los 450 nm para el estado IL de la 1,10-fenantrolina, con una vida de 26-35 μ s para la emisión [44], mientras que para el complejo la banda que estamos tratando de identificar emite con un máximo en los 530 nm y tiene una vida entre 0.8 y 2.5 μ s dependiendo de la polaridad del solvente.

2- Este segundo estado, no aparece en el $\text{ClRe}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$.

3-En los espectros de absorción de los transientes, no se ven absorciones correspondientes al estado IL de la diimina.

Los Ferroceno $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}$ son fotoquímicamente inertes a diferencia de los $\text{RCO}_2\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ con R= naftaleno, antraceno, Pireno y CH_3 , que, bajo idénticas condiciones, se fotolizan, produciendo descarboxilación y varios productos. Esto nos sugiere que el grupo Ferroceno, estaría jugando un rol importante en la naturaleza del estado excitado de larga vida de emisión.

Los tiempos de vida para el $\text{ClRe}(\text{CO})_3\text{Fenantrolina}$ (300 ns en acetonitrilo) [45], y para el $\text{BrRe}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$ [46], (60 ns en CH_3CN y de 100 ns en CH_2Cl_2) , son comparables a los tiempos de vida del estado emisor de vida más corta en los Ferroceno $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}$. Ninguno de los $\text{XRe}(\text{CO})_3\text{L}$, presenta otro estado emisor.

El tiempo de vida más largo observado en los complejos del tipo Ferroceno $\text{CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}$, con L=2,2'-bipiridina o L=1-10 fenantrolina podría ser atribuido al estado excitado ${}^3\text{TCLL}_L \leftarrow \text{Ferroceno}$, es decir $[\text{Ferrocinio-CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}^{\bullet-}]^*$

Este estado excitado, de acuerdo con el esquema propuesto, es de mayor energía que el TCML, $[\text{Ferrocinio-CO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}^{\bullet-}]^*$. Esta mayor diferencia de energía con el estado basal implicaría una menor constante de desactivación no radiativa y, por lo tanto, la emisión originada en ese estado tendría una vida más larga.[47]

Otro efecto que puede contribuir a que la vida de este estado TCLL sea tan larga, puede explicarse con la observación de que el regreso al estado basal de este estado, es un proceso de transferencia de electrones.

Al grupo carboxilato se le ha adjudicado una "pobre permeabilidad electrónica". La carencia de solapamiento entre los orbitales del donador (ferroceno) y el aceptor (Re) y/o una gran energía de reorganización asociada con el cambio de geometría del ligando durante la reducción pueden ser consideradas como las posibles razones para una lenta velocidad del proceso analizado.

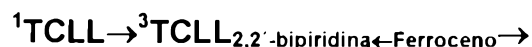
Un experimento que permite verificar esta hipótesis es el espectro de absorción del estado excitado del transiente generado luego de irradiar soluciones del FerrocenoCO₂Re(CO)₃(1-10 fenantrolina) en CH₃CN, el cuál muestra absorbancias que indicarían la presencia del radical reducido de la 1,10-fenantrolina luego de que el estado excitado MLCT ha desaparecido.

Estas especies de vida larga han podido adjudicarse a estados excitados LLCT donde la 1,10-fenantrolina se ha reducido y el Ferroceno se ha oxidado a Ferrocinio.

El esquema propuesto sería el siguiente:



estado fundamental + hv''



estado fundamental + hv'''

Las otras vías de desactivación, son no radiativas. El fenómeno de autoquenching bimolecular estuvo presente en todas las soluciones estudiadas por muy baja que haya sido la concentración y sin importar la naturaleza del solvente, esto podría deberse a que el grupo ferroceno posee estados excitados de baja energía capaces de producir el quenching de los estados excitados. Cuando se estudió la dependencia de la vida media de emisión con la temperatura de una solución de Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10 fenantrolina) en CH₃CN, se observó que al aumentar la temperatura del experimento, el quenching se volvía más importante. Esto podría deberse a la presencia de estados excitados de baja energía del Ferroceno que se pueblan térmicamente y que constituyen otra vía de quenching de los estados excitados emisores del Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(1,10 fenantrolina).

Conclusiones

Las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los complejos de tipo Ferroceno-CO₂-Re(CO)₃L con L=(2,2'-bipiridina) o (1-10 fenantrolina) pueden ahora ser explicadas por las propiedades de sus estados excitados. A través de la construcción de un diagrama de Jablonsky (Figura 1), podemos ubicar a los estados involucrados en dichos complejos, cuando se excitan con fotones de $E_{h\nu} < 29.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Los potenciales redox encontrados para las cuplas Re^{II}/ Re^I, 2,2'-bipiridina / 2,2'-bipiridina⁻ y 1,10-fenantrolina/ 1,10-fenantrolina⁻, fueron usados para el cálculo de la energía del punto cero de los estados ¹MLCT. Las

energías de los estados $^3\text{MLCT}$ y $^3\text{LLCT}$, fueron estimadas a partir de los espectros de emisión, como[48]:

$$^3E_{00} = \nu_{\text{max}}^e + \lambda_{\text{em}}$$

$$\lambda_{\text{em}} = \frac{1}{2}(\nu_{\text{max}}^e - \nu_{\text{th}}^e)$$

donde:

λ_{em} = Energía de reorganización, que contempla la diferencia de energía entre las moléculas que se encuentran emitiendo desde el nivel vibracional cero y las que se encuentran en niveles vibracionales más altos.

ν_{max}^e = frecuencia en el máximo de emisión de la banda

ν_{th}^e = frecuencia correspondiente a la emisión de más alta energía de la banda.

Los valores calculados para ambos complejos, se detallan a continuación. Para el Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-fenantrolina})$, la energía del estado $^1\text{MLCT}$, $E_{00} = 21 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $^3\text{LLCT}$ $E_{00} = 20.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $^3\text{MLCT}$ $E_{00} = 19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Los estados ^3IL de la 1,10-fenantrolina $E \approx 22.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [44], y los estados de baja energía del ferroceno, $^1\text{MLCT}$ $E_{00} = 21.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $^3\text{MLCT}$ $15 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ estado excitado triplete [49]. Cuando pasamos a solventes menos polares, el $^3\text{LLCT}$ se desestabiliza, subiendo a energías mayores, y es por eso que sólo vemos emitir al $^3\text{MLCT}$, con $E_{00} = 18.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Para el Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-bipiridina})$, la energía del estado $^1\text{MLCT}$, $E_{00} = 24 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $^3\text{LLCT}$ $E_{00} = 20.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $^3\text{MLCT}$ $E_{00} = 19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Los estados de la IL 1,10-fenantrolina $E \approx 23.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

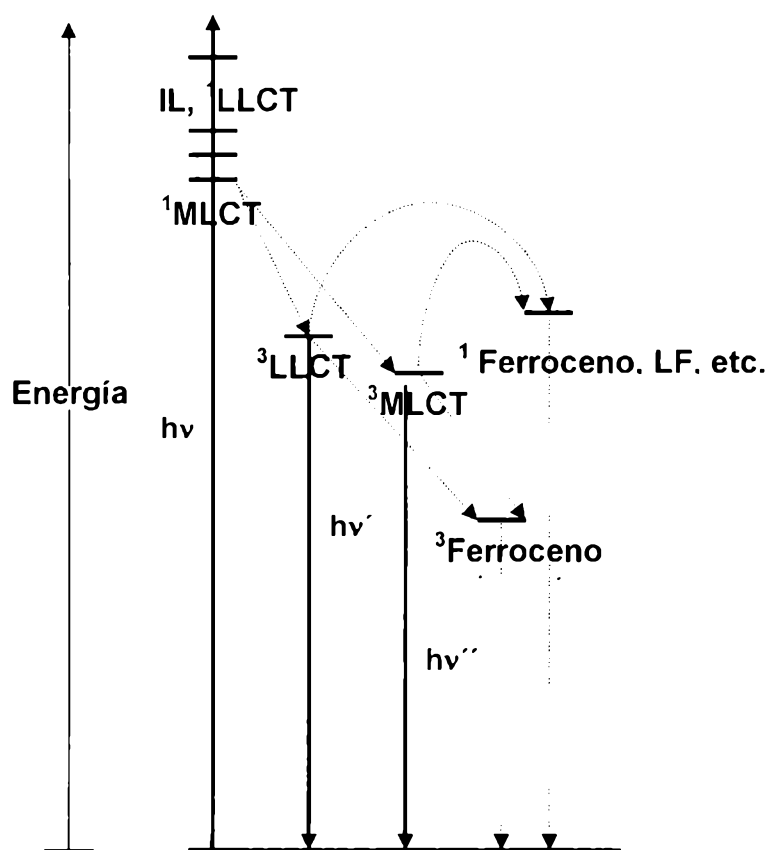


Figura 1: Diagrama de Jablonski mostrando las energías E_{00} de los estados $^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$, $^3\text{LLCT}$, Triplete (R= Ferroceno) e IL (2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina) de los complejos de tipo $\text{R-CO}_2\text{-Re(CO)}_3\text{L}$ estudiados.

Vemos que cuando los complejos del tipo Ferroceno- $\text{CO}_2\text{-Re(CO)}_3\text{L}$ con $\text{L}=(2,2'\text{-bipiridina})$ o $(1\text{-}10\text{ fenantrolina})$, se irradian con energías comprendidas entre $25 \times 10^3\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y $29.6 \times 10^3\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, se pueblan los estados singletes MLCT, LLCT, que desaparecen por varias vías. Por cruzamiento intersistemas se pueblan los tripletes correspondientes a los estados de transferencia de carga, ligando-ligando y metal-ligando. Estos pueden retornar al estado fundamental emitiendo luz, o poblando, por

quenching, a los estados de más baja energía del grupo Ferroceno, retornando estos últimos al fundamental por desactivación no radiativa.

Bibliografía

- 1- Energy Resources through Photochemistry and Catalysis; Graezel, M., Ed. Academic Press; New York, **1983**.
- 2- Scandola, F.; Indelli, M.T.; Chiorboli, C.; Bignozzi, C.A.. Top.Curr.Chem. **1990**, 158, 73.
- 3- Fees, J.; Kaim, W.; Moscherosch, M.; Mattheis, W.; Klima, J.; Krejci, M.; Z-lis, S. Inorg.Chem. **1993**, 32, 166.
- 4- Hartshorn, R.M.; Barton, J.K. J.Ame.Chem.Soc. **1992**, 114, 5919.
- 5- Gupta, N.; Grover, N.; Neyhart, G.A.; Liang, W.; Singh, P.; Thorp, H.H. Angew.Chem., Int.Ed.Eng. **1992**, 31, 1048.
- 6- Friedman, A.E.; Chambron, J.C.; Sauvage, J.P.; Turro, N.J.; Barton, J.K. J.Am.Chem.Soc. **1990**, 112, 4960.
- 7- Barton, J.K. Science **1986**, 233, 727.
- 8- Demas, J.N.; DeGraff, B.A. Anal. Chem. **1991**, 63, 829A.\
- 9- Féliz, M.R.; Ferraudi, G. Chem.Phys.Letter **1991**, 201, 181.
- 10- Féliz, M.R.; Ferraudi, G.; Altmiller, H. J.Phys.Chem., **1992**, 96, 257.
- 11- Féliz, M.R.; Ferraudi, G. J.Phys.Chem. **1992**, 96, 3059.
- 12- Ferraudi, G.; Ruiz, G.; Wolcan, E., Féliz, M.R. Inorg.Chim.Acta **1994**, 221, 161.
- 13- Ferraudi, G.; Féliz, M.R.; Wolcan, E.; Hsu, I.; Moya, S.A.; Guerrero, J. J.Phys.Chem., **1995**, 99, 4929.
- 14- G.Ruiz, E.Wolcan, M.R.Feliz, J.Photochem.Photobiol. A 101[**1996**]119.
- 15- Ruiz, G.; Wolcan, E.; Capparelli, A.L.; Féliz, M.R. J.Photochem.Photobiolg.A., **1995**, 89, 61.

-
- 16-** G.Ruiz, E.Wolcan, F.Rodriguez-Nieto, M.R.Feliz, J.Photochem.Photobiol. A 107[1997]47-54.
- 17-** M.R.Féliz, G.Ruiz, F.Rodriguez-Nieto, E.Wolcan. J.Photochem.Photobiol. A 117 [1998] 185-192
- 18-** K.S.Schanze, D.B.MacQueen, T.A.Perkins, L.Cabana. Coord. Chem. Rev.122 (1-2)[1993]63-89.
- 19-** M.G.Simic, M.Z.Hoffman, N.V.Brezniak. J. Am.Chem.Soc.99[1977]2166-2172.
- 20-** H.Cohen, E.S.Gould, D.Meyerstein, M. Nutkovich, C.A.Radlowski. Inorg.Chem.22[1983]1374-1377.
- 21-** M.Z.Hoffman, M.Simic. J. Am. Chem.Soc.94[1992]1757-1759.
- 22-** Schanze, K. S.; MacQueen, D. B.; Perkins, T. A.; Cabana, L. A. Coord. Chem. Rev. **1993**, 122, 63.
- 23-** Wang, Y.; Lucia, L. A.; Schanze, K.S. J.Phys.Chem. **1995**, 99, 1961.
- 24-** Chen, P.; Westmoreland, T. D.; Danielson, E.; Schanze, K. S.; Anthon, D.; Neveux, P. E.; Meyer, T. J. Inorg.Chem. **1987**, 26, 116.
- 25-** Chen, P.; Duesing, R.; Graff, D.K.; Meyer, T. J. J.Phys.Chem. **1991**, 95, 5850.
- 26-** Wang, Y. Hauser, B. T.; Rooney, M. M.; Burton, R. D.; Schanze, K.S. J.Am.Chem.Soc. **1993**, 115, 5675.
- 27-** S. Fery-Forgues, B. Delavaux-Nicot, J.Photochem.Photobiol. A 132[2000]137-159.
- 28-** Armstrong, A. T., Smith, F. J., Elder, E., McGlynn, S. P., J. Chem. Phys. 46 (1967) 4321-4328.
- 29-** Giasson,R., Lee, E. J., Zhao, X., Wrigthon, M.S., J. Phys. Chem. 97 (1993) 2596-2601.

- 30-** Maiya, G. B., Barbe, J. M., Kadish, K. M., *Inorg. Chem.* 28 (1989)2524-2527.
- 31-** G.Torchia, J. Tocho, O.E. Piro, P. Juliarena, G. Ruiz, E. Wolcan, M.R. Feliz. *J. Chem.Soc.Dalton Trans.*, **2002** (10) 2194-2202.
- 32-** J.C.Luong, R.A.Faltynek and M.S.Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **1980**, 7892-7900
- 33-** Fery-Forgues, S., Delavaux-Nicot, B. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 132(**2000**) 137-159
- 34-**Y.S. Sohn, D.N. Hendrickson, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, **1971**, 3603-3612.
- 35-** D.R. Scott, R.S. Becker, *J. Chem. Phys.*, 35, **1961**, 516-531.
- 36-** A. T. Armstrong, F.J. Smith, E. Elder, S.P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*,46, **1967**, 4321-4328.
- 37-** Ferraudi, G., Feliz M.R., Wolcan, E. , Hsu, I. , Moya, S.A. , Guerrero, J. , *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 4929
- 38-** Guerrero, J., Piro, O., Wolcan, E., Feliz M. R., Ferraudi, G., Moya, S. A., *Organometallics*, 2001, 20, 2842.
- 39-** Schanze, K. S.,MacQueen, D. B., Perkins, T.A., Cabana, L. A., *Coord. Chem. Rev*, 1993,122, 63
- 40-** Liard, D.J., Vlcek,A. *Inorg. Chem.* 1972, 11,1858.
- 41-** Shih-Sheng Sun, Dat T. Tran, Onduru Odongo, and Alistair Lees, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 132-135.
- 42-** Miller, T.M., Kazi, J. A., Wrighton, M. S., *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2347-2355.
- 43-** Oldenburg, K, Vogler, A.J., *Organomet. Chem.* 1997, 544,101.
- 44-** Carmichael, Ian, Hug, Gordon L.J. *Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 15, No.1, 1986.

- 45- Wrighton, Mark, Morse, David. Journal of the American Chemical Society, 1974, 96:4, 998-1003.
- 45'-Luong, J.C., Nadjó, L., Wrighton, M., 1978, 100:18, 5790-5795.
- 46- Wolcan, E., Torchia, G., Tocho, J., Piro, O.E., Juliarena, M.P., Ruiz, G.T., Féliz, M.R., Dalton Transactions, 2002.
- 47-Ruiz, G., Rodríguez-Nieto, F., Wolcan, E., Féliz, M.R., J.Photochem.Photobiol.A., 107(1997) 47-54.
- 48- Tesis Doctoral, Gustavo T. Ruiz, 2003.
- 49- S. Fery-Forgues, B. Delavaux-Nicot, J.Photochem.Photobiol. A 132[2000]137-159.
- 50- C.K. Mann and K.K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems. M. Dekker, Inc., New York, 1970
- 51- Allen J. Bard, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Organic Section, Volume XII. New York, M. Dekker, 1978.



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

●●●ACION.....
▲.....
Fecha 07-04-05
Inv. 8..... Inv. 57386