



ESTUDIO FOTOFÍSICO Y FOTOQUÍMICO DE COMPLEJOS DE Re(I) MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE LASER FLASH FOTÓLISIS Y RADIÓLISIS DE PULSO

Fabrizio Ragone^{1,✉}, Gustavo Ruiz¹, Ezequiel Wolcan¹ y Guillermo Ferraudi²

¹*Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP, CCT La Plata-CONICET). Diag. 113 y 64, sucursal 4, CC. 16, 1900 La Plata, Argentina*

²*Department of Chemistry and Biochemistry, University of Notre Dame, Radiation Research Bldg., Notre Dame, IN 46556*

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

Abstract

Re(I)tricarbonyl complexes of the type fac-XRe(CO)₃L (where X= halide and/or substituted azine and L=a-diimine and fac indicates that the three carbonyls are on the same face of the octahedron)

✉ Corresponding author: E-mail: fragone@inifta.unlp.edu.ar

show exceptionally rich excited-state behavior and redox chemistry as well as thermal and photochemical stability. They have also been used as biological labeling reagents and non-covalent probes for biomolecules and ions. Moreover, there are potential biochemical and technical applications based on the formation of adducts between transition metal complexes of Re(I), and biological macromolecules such as DNA. In this work we present the synthesis and characterization of a new compound $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{pterin})(\text{H}_2\text{O})$ (pterin 2-amine-4-oxo-3H-pteridine) (RePt) as well as studies about the character, dynamics and reactivity of ground and excited states generated by irradiating solutions.

Key words: organometallic complexes, tricarbonyl, rhenium, photochemistry.

Resumen

De los complejos metálicos de la tercera serie de transición, los tricarbónicos de Re(I) con ligandos orgánicos, mono ó bidentados, con fórmula general *fac*- $\text{XRe}(\text{CO})_3\text{L}$ (en donde X= haluro, H_2O y/ó azina sustituida, L = ligando bidentado, y *fac* indica que los tres carbonilos se encuentran en la misma cara del octaedro), muestran un comportamiento extraordinariamente rico tanto en sus estados excitados como en sus reacciones redox, así como también una buena estabilidad térmica y fotoquímica[1]. Además, la posibilidad de coordinar ligandos de interés biológico, permite ampliar el campo de estudio hacia sistemas biológicos y su potencial aplicación biomédica. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo compuesto $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{pterina})(\text{H}_2\text{O})$ (pterina: 2-amino-4-oxo-3H-pteridina) (RePt) [2], así como estudios sobre la naturaleza, dinámica y reactividad del estado basal y de los estados excitados generados luego de irradiar soluciones.

Palabras clave: complejos organometálicos, tricarbonylos, renio, fotoquímica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis

La síntesis del complejo $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{pterina})(\text{H}_2\text{O})$ por la reacción de $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ con pterina en una mezcla de solventes 50% etanol, 50% agua manteniendo la mezcla en reflujo durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno. La reacción fue monitoreada por espectrofotometría de absorción UV-Vis seguido de una purificación en columna de sílica gel o por recristalización con solventes adecuados. Este complejo purificado fue el utilizado en los ensayos que se exponen a continuación.

Caracterización

Con el fin de caracterizar al compuesto se le realizaron ensayos de espectrofotometría en solventes de distinta polaridad, espectrometría de masas ESI, MALDI y PESI; ^1H RMN; difracción de rayos X y FTIR, cuyos resultados confirmaron la estructura y comportamiento esperados.

Los espectros de emisión del complejo fueron medidos en distintos solventes a temperatura ambiente y a 77 K. También se determinó el tiempo de vida del estado excitado en acetonitrilo (ACN) y en medio acuoso a distintos pH.

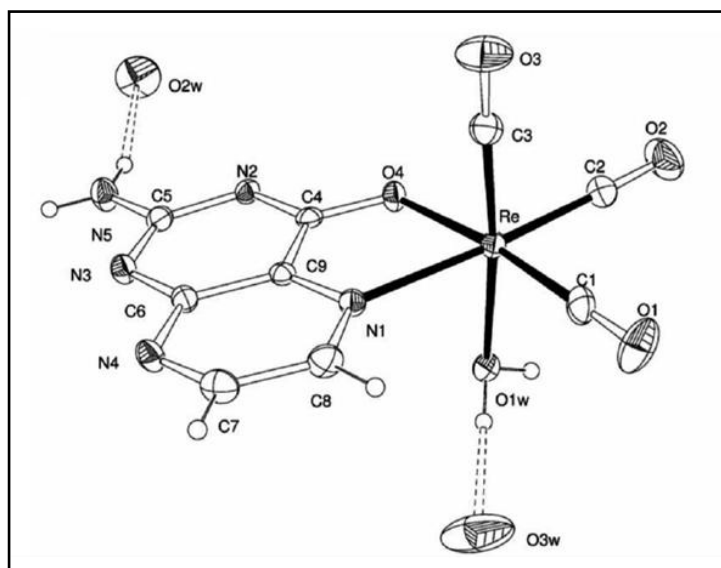


Figura 1. Grafico ORTEP del complejo RePt.

Estudio del equilibrio de protonación

Se estudio el cambio en los espectros de absorción al variar el pH. Del estudio de estos datos, mediante el tratamiento matemático adecuado, se determino la presencia de 3 especies relacionadas y se calcularon sus respectivas constantes de equilibrio.

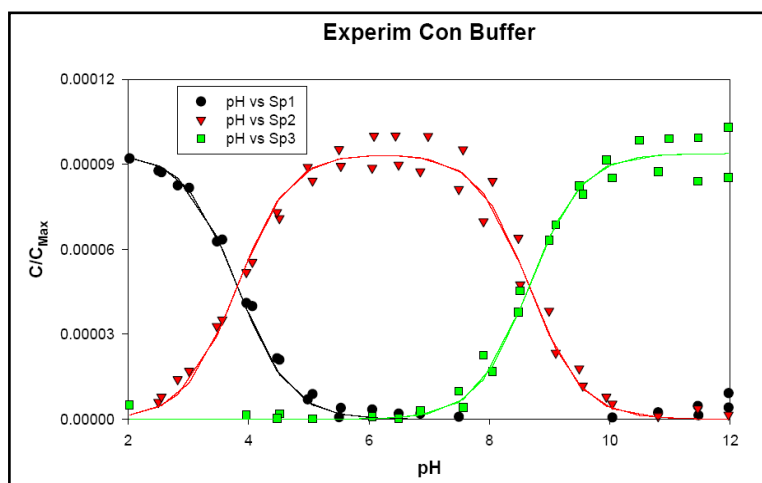


Figura 2. Funciones de distribución para tres especies obtenidas por un análisis quimiométrico de los cambios en los espectros UV-Vis del complejo RePt en el estudio de protonación.

Estudios fotoquímicos

En el Radiation Laboratory de la Universidad de Notre Dame, USA, se estudió al complejo mediante las técnicas de laser flash fotólisis (LFF) y radiólisis de pulso (RP).

Los ensayos de LFF se realizaron en ACN, donde se observó la protonación del estado excitado del complejo, reacciones de transferencia de electrones al agregar trietilamina como donador de electrones y transferencia de hidrogeno desde el 2-propanol.

Los estudios RP se realizaron en agua. Se generaron radiolíticamente especies oxidantes utilizando azida de sodio y especies reductoras con 2-propanol y con formiato de sodio. Se obtuvieron los espectros de radicales oxidados y reducidos del complejo en estudio a distintos tiempos.

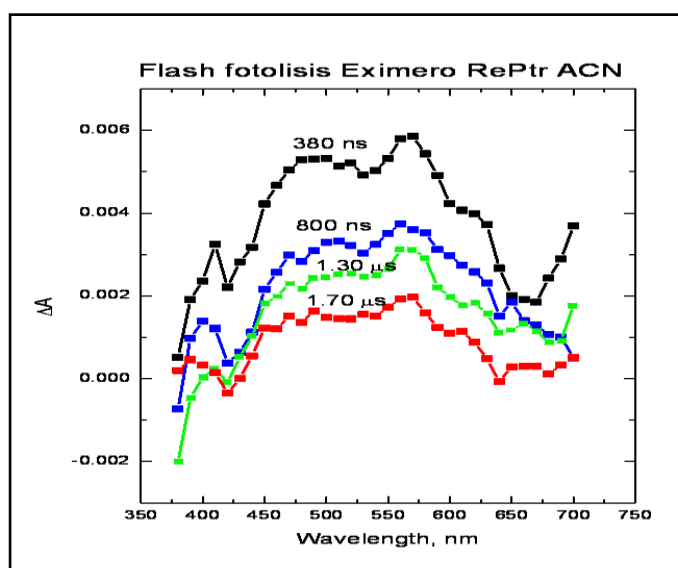


Figura 3. Espectros obtenidos por LFF del complejo RePt en ACN a distintos tiempos.

Determinación de parámetro optoacústicos

A un grupo de complejos tricarbónicos de Re(I), incluido el complejo RePt, se le realizaron medidas en el Centro de Investigaciones Ópticas (CIOP), en las que se determinaron los rendimientos de liberación de energía en forma no radiativa (α) de la especie excitada lumínicamente mediante la técnica LIOAS y los rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete (ϕ_{Δ}).

El análisis de estos resultados, junto con los obtenidos de la espectroscopía de absorción y emisión UV-Visible de todos los complejos, se utilizaron para determinar los rendimientos cuánticos de formación del estado excitado triplete en cada caso.

Fotosensibilización

Se estudio el comportamiento fotosensibilizador del complejo frente a un nucleótido (dGMP) irradiando con luz UV (350 nm) y analizando los foto-productos por espectrofotometría de absorción y HPLC.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de la luminiscencia en estos solventes (emisión estacionaria y resuelta en el tiempo) sugieren la existencia de dos estados excitados emisores sensibles a la polaridad del medio. Estos estados excitados pueden ser asignados a uno de transferencia de carga de metal a ligando (MLCT) de baja energía y otro originado en transiciones intra-ligando (IL) del tipo $\pi-\pi^*$.

Los estudios a 77 K mostraron que estos dos estados emisores se desacoplan al bajar la temperatura. Los tiempos de vida de estos estados emisores son de unos nanosegundos y varía tanto con el pH como con la polaridad del medio.

El parámetro α determinado para el complejo RePt fue de 0.8 y el ϕ_{Δ} medido en ACN fue de 0.03.

La interacción fotosensibilización de dGMP mostró degradación del nucleótido en un compuesto aun no identificado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Kumar, S. Sun, A. J. Lees, *Top Organomet. Chem.*, **2010**, 1.
- [2] F. Ragone, G. T. Ruiz, O. E. Piro, G. a. Echeverría, F. M. Cabrerizo, G. Petroselli, R. Erra-Balsells, K. Hiraoka, F. S. García Einschlag, E. Wolcan, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 2012, 4801.