



UNIVERSIDAD CATÓLICA DE TEMUCO
FACULTAD DE CIENCIAS

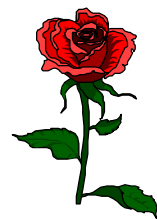
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y
ELECTROQUÍMICA DE COMPLEJOS DIMERICOS DE
RENIO (I) DEL TIPO $[LRe(CO)_3LRe(CO)_3 L]$, (L=DPQ y
LP= 4,4' -bpy)**

Por

Ana María Leal Garay

Trabajo de Titulo presentado a la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de Temuco para optar al titulo de Ingeniero de Ejecución en Química.

Temuco, 2004.



*A mi madre y hermano,
por su incondicional apoyo.*

AGRADECIMIENTOS

Agradecer a mi madre y hermano, por ser mi pilar fundamental, por sostenerme y darme la fuerza cuando lo necesite, por su confianza y cariño infinito.

A mi tío Miguel por apoyarme a comenzar mi etapa universitaria, y a mi tía Erika por su fuerza e incondicional apoyo.

Gracias a cada uno de los profesores/as que de una u otra manera contribuyeron a mi formación profesional; a la profesora Angélica Francois por su apoyo y orientación durante el desarrollo de este trabajo de título; al profesor Ramiro Díaz por sus comentarios y aportes al trabajo experimental, y al profesor Informante Nelson Rivera por su disponibilidad para con este trabajo.

A mis amigas y compañeras de trabajo del Centro de las Mujeres de Temuco, por enseñarme a construir y concretar sueños; y a mis amigas, Karin, Marcela y Paula, por compartir juntas esta etapa universitaria.

INDICE DE CONTENIDOS

Capitulo	Contenido	Pagina
	INDICE DE CONTENIDOS	i
	INDICE DE FIGURAS	ii
	INDICE DE TABLAS	iii
	RESUMEN	iv
1.0	INTRODUCCION	
1.1	Antecedentes Generales	1
1.2	Modelo Artificial de Conversión de Energía	6
1.3	Características de los Metales de Transición	12
1.4	Transiciones Electrónicas de los Metales de Transición	15
1.5	Complejos de Rutenio y Renio como modelos de Fotoconversión	19
2.0	OBJETIVOS	36
2.1	Objetivo General	36
2.2	Objetivos Específicos	36
3.0	PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1	Técnicas de Caracterización: Equipos	37
3.2	Materiales	39
3.3	Reactivos	39
3.4	Solventes	39
3.5	Síntesis	41
3.5.1	Síntesis de ligandos	42
3.5.2	Síntesis de Complejos de Renio	44

4.0	RESULTADOS Y DISCUSION	49
4.1	Espectroscopia UV- Visible (UV-Vis)	49
4.2	Espectroscopia Infrarrojo (IR)	56
4.3	Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN)	63
4.4	Voltametría Cíclica	73
5.0	CONCLUSIONES	79
6.0	REFERENCIAS	81

INDICE DE FIGURAS

Figura	Contenido	Página
Figura 1	Estructura de la molécula de Porphirina	5
Figura 2	Espectro Electromagnético	7
Figura 3	Esquema Centro de Reacción	8
Figura 4	Estructura Clorofila	9
Figura 5	Esquema de los procesos involucrados para generar un estado de separación de carga de un modelo artificial	10
Figura 6	Diagrama esquemático de niveles de energía y transiciones en un complejo octaédrico	15
Figura 7	Diagrama de correlación de orbitales y transiciones para complejos de metales del 1,2,3 periodo de transición	17
Figura 8	Propiedades redox del estado basal y del estado excitado del complejo [$^*Ru(bpy)_3$] ²⁺	20
Figura 9	Estructura del Complejo [(DEAS-bpy)Re(CO) ₃ (BPP)] ⁺	25
Figura 10	Estructura General Complejo binuclear de Renio	28
Figura 11	Estructura del complejo [(bpz)(CO) ₃ Re(4,4'-bpy)Re(CO) ₃ (bpyPTZ)] ⁺²	29
Figura 12	Estructura del ligando 2,3-bis(2-piridil)quinoxalina, DPQ(B), del ligando 2,3- bis(2-piridil)pirazina, DPP(A), y del ligando 2,3-bis(2-piridil)benzo[g]quinoxalina, DPB (C)	31
Figura 13	Estructura Nqfen	34
Figura 14	Espectro UV-visible del ligando DPQ	51
Figura 15	Espectro UV-Vis de el complejo (DPQ)Re(CO) ₃ Cl	53
Figura 16	Espectro UV-Vis de el [(DPQ)Re(CO) ₃ (4,4'-bpy)-Re(CO) ₃ DPQ]	55
Figura 17	Espectro IR de los ligandos fendiona y DPQ	57
Figura 18	Estructuras resonantes del sistema π - conjugado del reactivo fendiona	58

Figura 19	Espectro IR del complejo $(DPQ)Re(CO)_3Cl$.	59
Figura 20	Espectro IR del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)]PF_6$	61
Figura 21	Espectro IR del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)-Re(CO)_3DPQ$	62
Figura 22	Identificación de protones del ligando 1,10-fenantrolina-5,6-diona (B) y de su ligando precursor 1,10-fenantrolina (A)	64
Figura 23	Espectro RMN de la Fendiona	65
Figura 24	Identificación de los protones del ligando DPQ	66
Figura 25	Espectro RNM del ligando DPQ libre	67
Figura 26	Espectro RNM del complejo $(DPQ)Re(CO)_3CF_3SO_3$ en acetonitrilo	68
Figura 27	Espectro RMN del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)]PF_6$ e identificación de sus protones	70
Figura 28	Espectro RMN del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)-Re(CO)_3DPQ$	71
Figura 29	Ampliación Espectro RMN del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)-Re(CO)_3DPQ$	72
Figura 30	Voltamograma del ligando DPQ	74
Figura 31	Voltamograma Cíclico del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3Cl]$	76
Figura 32	Voltamograma Cíclico $(DPQ)Re(CO)_3CF_3SO_3$	76
Figura 33	Voltamograma Cíclico $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)]^+$	77
Figura 34	Voltamograma Cíclico Complejo binuclear de Renio I (red)	78

INDICE DE TABLAS

Tabla	Contenido	Pagina
Tabla 1	Algunos Metales de Transición y sus características	2
Tabla 2	Esquema de clasificación de los sistemas bioinorganicos según sus funciones	3
Tabla 3	Potenciales de oxidación (Eox) y reducción (Ered) del complejo <i>fac</i> -[(DEAS-bpy)Re(CO) ₃ (BPP)]CF ₃ SO ₃ y de sus ligandos libres	24
Tabla 4	Bandas de absorción de complejos de Re(I) y ligandos libres en solución de metanol	26
Tabla 5	Comparación de Potenciales de Reducción de Re(CO) ₃ Cl y Ru(bpy) ₂ ²⁺	32
Tabla 6	Datos de Espectroscopia UV-Visible de los ligandos Fendiona y DPQ	52
Tabla 7	Datos de Espectroscopia UV-Visible de los complejos de Re(I) con el ligando DPQ	54
Tabla 8	Tabla de absorción de los ligandos 1,10-fenantrolina y DPQ	58
Tabla 9	Datos de espectroscopia IR de los complejos de Re tipo [(DPQ)Re(CO) ₃ Cl(L)]	60
Tabla 10	Corrimientos químicos y constantes de acoplamiento de los protones de la fendiona	65
Tabla 11	Corrimientos químicos y constantes de acoplamiento de los protones del ligando DPQ	67
Tabla 12	Corrimientos químicos y constantes de acoplamiento de los protones del ligando DPQ y los complejos de Renio	69
Tabla 13	Datos de Voltametría Cíclica de los complejos de Renio	75

RESUMEN

El presente trabajo de título se desarrolló, dentro del marco de la búsqueda de nuevas fuentes de energía, a partir de los cuales encontramos, el estudio de sistemas moleculares que a través, de un proceso de absorción de radiación solar, ocurra transferencia de energía solar en energía química.

En este contexto este trabajo, se presenta la síntesis y caracterización de un complejo binuclear de Renio (I), [(DPQ)Re(CO)₃(4,4'-bpy)-Re(CO)₃DPQ], el cual se sintetizó a partir del reactivo precursor Re(CO)₅Cl, con el ligando, Dipirido [2,2-d: 2', 3'-f] quinoxalina (DPQ), de características electroceptoras, para luego unirlos a través de un ligando puente bidentado 4,4'-bipiridina, obteniendo el complejo binuclear antes mencionado.

Se caracterizó espectroscópicamente el ligando, los precursores y el complejo sintetizado, usando técnicas de espectroscopia UV-Vis, IR, ¹H-RMN y electroquímica como, Voltametría Cíclica.

Se logra el objetivo general de este trabajo de tesis al obtener un complejo polipiridinico de Re^I binuclear. La proyección en estudios fotofísicos del complejo, permitirán la evaluación como potencial modelo de conversión de energía.

1.0 INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

Los seres vivos habitan en un entorno esencialmente inorgánico, por lo que en muchos procesos biológicos participan elementos que forman mayoritariamente compuestos inorgánicos, como por ejemplo, los elementos representativos Na, K, Mg, Ca, Cl, S y P, los cuales cumplen roles importantes dentro del organismo, como por ejemplo, la participación de fosfatos de calcio en la formación de las estructuras óseas de los organismos superiores; y también encontramos los elementos de transición, que desempeñan papeles esenciales en los sistemas biológicos.

Los metales de transición deben su importancia en los sistemas vivos, principalmente a su capacidad para formar complejos con diversos grupos donadores presentes en los sistemas biológicos. Es así como muchas enzimas, como las enzimas catalizadores presentes en nuestro organismo, requieren iones metálicos para funcionar, también estos iones metálicos se encuentran en la activación y transporte de oxígeno, donde su fijación y acumulación se realiza utilizando normalmente proteínas que contienen hierro (hemoglobina, mioglobina, hemeritrinas) o cobre (hemocianinas).

Aunque nuestro cuerpo solo requiere pequeñas cantidades de metales, las deficiencias de los mismos pueden dar origen a enfermedades graves. Por ejemplo una deficiencia de manganeso en la dieta puede ocasionar trastornos convulsivos, es por este motivo que algunos enfermos de epilepsia se han visto beneficiados por la adición de manganeso en su dieta. Sobre la base de este argumento a continuación se muestra una tabla en la cual se mencionan algunos metales de transición, su función biológica y bioquímica, y los efectos de su deficiencia en el organismo.

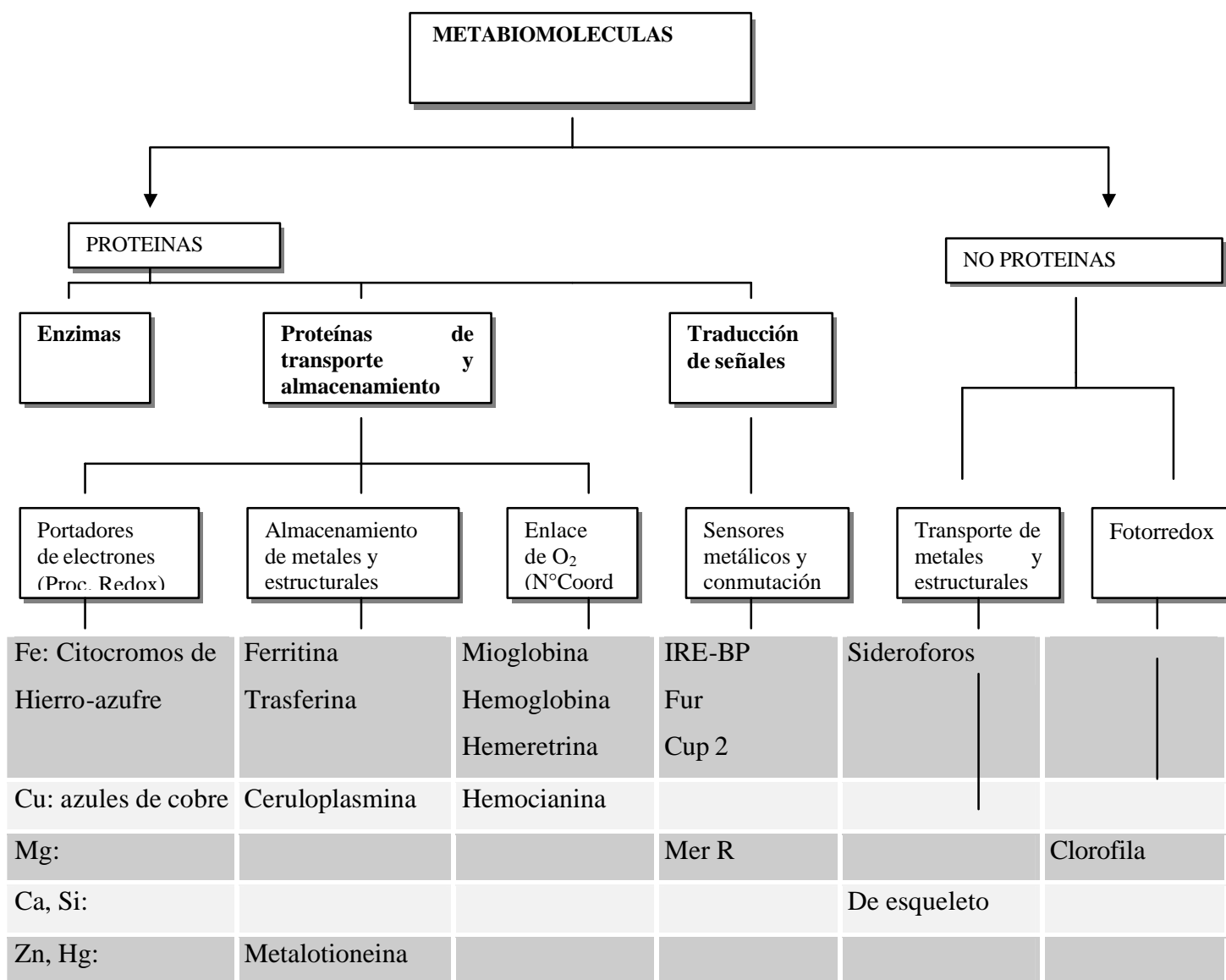
Metal	Ubicación	Funciones biológicas y bioquímicas	Efectos de su deficiencia	Toxicidad
Cobalto	Coenzima B12 (vitamina B12)	Esencial para diversos organismos, incluyendo los mamíferos. Activa diversas enzimas	Anemias; Anorexias; Retardo del crecimiento	Muy tóxico para las plantas y moderadamente tóxico para cuando se inyecta vía intravenosa a los mamíferos.
Zinc	Anhidrasa Carbónica	Se emplea en un 70% de las enzimas. Desempeña un papel importante en la maduración sexual y reproducción.	Anorexias; Dermatitis; Acné; Retardo del Crecimiento; Hipogonadismo; Fibrosis	Moderada o ligeramente tóxica; por vía oral genera vomito y diarrea.
Manganeso	Concavalina A Superoxido-dismutasa Catalasas	Activa numerosas enzimas	Causa malformaciones óseas y su deficiencia en la dieta ocasiona convulsiones.	Moderadamente tóxico. En suelos provoca la infertilidad de los mamíferos
Cobre	Hemocianina Enzimas redox Tirosinas	Participa en la síntesis de aminoácidos, porfirinas y ácidos nucleicos y en la acción de diversas hormonas.	Anemias, Ataxia, Fatiga, Anomalías óseas, Dermatitis, Enfermedad de Menkes, Perdida del cabello.	Muy tóxico para la mayoría de las plantas, sumamente tóxico para invertebrados y moderadamente para los mamíferos.

Tabla 1: Algunos metales de transición y sus características.*

* Fuente: Baran Enrique, "Química Bioinorganica". Editorial McGraw-Hill, 1995

Los metales de transición participan en diversas funciones biológicas y bioquímicas, por lo cual a continuación a través de la tabla 2, se hace una revisión de las biomoléculas que utilizan estos iones metálicos, de las cuales la mayoría son proteínas⁽¹⁾, (casi un 30% de las enzimas son metaloenzimas.)

Tabla 2: Esquema de clasificación de los sistemas bioinorganicos según sus funciones.*



* Fuente: D. F. Shiver, P.W Atkins, C.H Langford, "Química Inorgánica". Editorial Reverte, S.A. 1998, Volumen.

Como podemos observar, también en el contexto del centro metálico, las moléculas no enzimáticas sirven para funciones tan importantes como las de transporte de electrones, lugares de enlace y almacenamiento de O_2 , además de participar en la transducción de señales. Los iones metálicos también intervienen en los sitios de las reacciones fotorredox, como en la molécula de clorofila, ejemplo de nuestro interés, dado que es el pilar del presente trabajo, por la función que cumple como captadora de energía solar y su conversión en energía química

Es evidente que los iones metálicos desempeñan un papel fundamental en los procesos bioquímicos, donde su función es ejercer un efecto inductivo por coordinación al sitio de reacción, y sirven como posiciones redox que funcionan por transferencia de electrones o átomos. La naturaleza logra la selectividad utilizando iones metálicos que posean tamaños, preferencias estereoquímicas, carácter duro-blando o potencial de reducción apropiado.

Como sabemos además estos iones metálicos forman compuestos de coordinación los cuales pueden poseer ligandos polidentados, conocidos también como agentes quelantes. Entre los agentes quelantes más importantes en la naturaleza se cuentan los derivados de la molécula de porfina. Esta molécula se puede coordinar a un metal empleando los cuatro átomos del nitrógeno como donadores. Al producirse la coordinación al metal, se trasladan los dos átomos de hidrogeno, que se muestran unidos al nitrógeno. Las diferentes porfirinas que encontramos en los sistemas biológicos, son complejos derivados de la porfina, las cuales contienen distintos metales y tienen diversos grupos sustituyentes unidos a los átomos de carbono de la periferia del ligando. Dos de las

porfirinas más importantes son el *Hem*, que contiene Hierro(II), y la *Clorofila*, que contiene Magnesio(II).

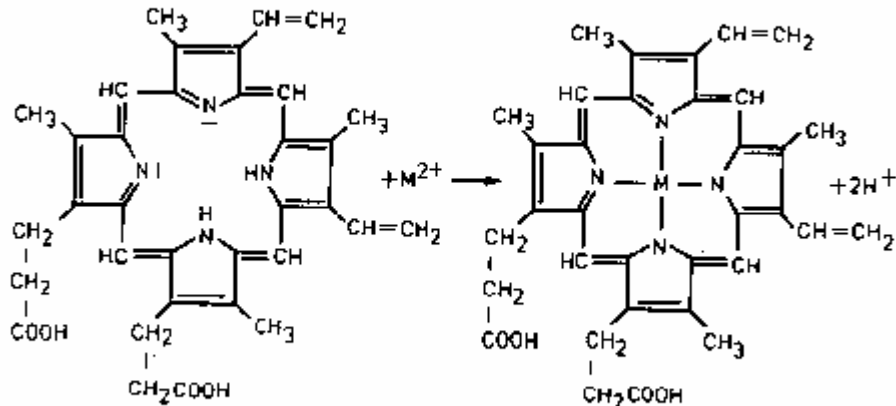


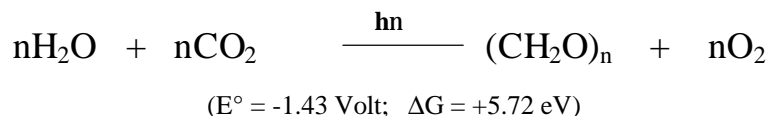
Figura 1: Estructura de la molécula de porfirina

A través del planteamiento anterior, visualizamos entonces que existe un complejo metálico como actor principal en el modelo natural de conversión de energía solar en energía química, fotosíntesis, por lo cual a continuación se conocerá en forma breve su mecanismo, y los componentes necesarios para generar un modelo artificial de conversión de energía.

1.2 Modelo Artificial de Conversión de Energía

Las múltiples investigaciones en el proceso de la fotosíntesis natural para modelar un sistema artificial de conversión de energía, se establecen como alternativa frente a la disminución de los recursos energéticos.

La fotosíntesis natural ocurre en los *cloroplastos* y es el único sistema de fotoconversión que transforma la luz solar en energía química almacenable en la forma de carbohidratos y otros productos; Fue J. Robert Mayer, un cirujano alemán, quien en 1842 descubrió que las plantas transforman la energía solar en energía química libre⁽²⁾. La ecuación de la fotosíntesis es aparentemente muy simple y elemental:



Sin embargo, el mecanismo de la fotosíntesis es complejo y requiere la participación de muchas proteínas y moléculas pequeñas.

El primer paso en la fotosíntesis es la absorción de la luz por la *clorofila*, una porfirina con un ión magnesio coordinado; la cual tiene un poder de absorción muy fuerte en la región visible del espectro (ver figura 2), en la zona en que la energía solar que llega a la tierra es máxima.

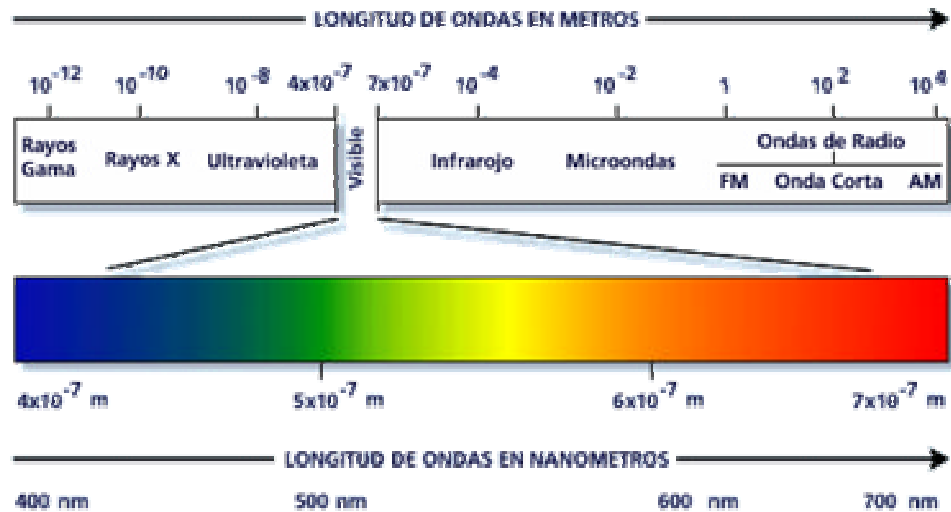


Figura 2: Espectro Electromagnético

Hans Gaffron propuso que la luz era absorbida por cientos de moléculas de *clorofila*, (que se encuentran en los *cloroplastos*), que transferían su energía de excitación a un centro donde se realizaban las reacciones químicas. Este lugar se denomina *Centro de Reacción*. Así pues, la función de la mayoría de las moléculas de clorofila es la absorción de la luz en la unidad fotosintética. Solamente una pequeña parte de estas clorofilas, las del centro de reacción, intervienen en la transformación de la energía lumínica en energía química. El nivel energético de las clorofilas del centro de reacción es menor que el de las demás clorofilas, lo que permite al centro de reacción atrapar la excitación.

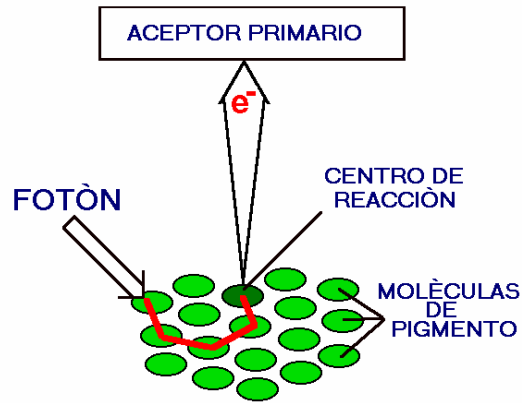


Figura 3: Esquema centro de reacción.

En el esquema de la figura 3 se observa que cuando la luz llega al fotosistema, la energía se absorbe a través de los respectivos pigmentos de los centros de reacción, induciendo la excitación de electrones a un nivel energético y siendo transferidos a un aceptor primario de electrones.

En resumen, el *centro de reacción*, tiene una doble función: absorber fotones y almacenar la energía del sol para la síntesis de moléculas ricas en energía química⁽²⁾. Estas reacciones son altamente específicas y están optimizadas para la supervivencia de las plantas o microorganismos.

La presencia del metal Mg(II) es bastante llamativa, porque el catión aparece unido solo a ligandos nitrogenados, tal como se observa en la figura 4. La utilización del Mg, un elemento liviano, elimina las posibilidades de fluorescencia y, también, los procesos redox que podría acarrear la incorporación de otros iones pequeños similares, tales como

el Mn(II), Co(II), Fe(II), o Ni(II). Además, el complejo de Mg(II), produce no solo un desplazamiento de las típicas bandas del espectro porfirínico, α y β , a mayores longitudes de onda, sino que también, y debido a su simetría tetragonal, genera un aumento en los coeficientes de absorptividad molar de las mismas. Ambos hechos favorecen claramente, la absorción de la luz, en esa región espectral.⁽³⁾

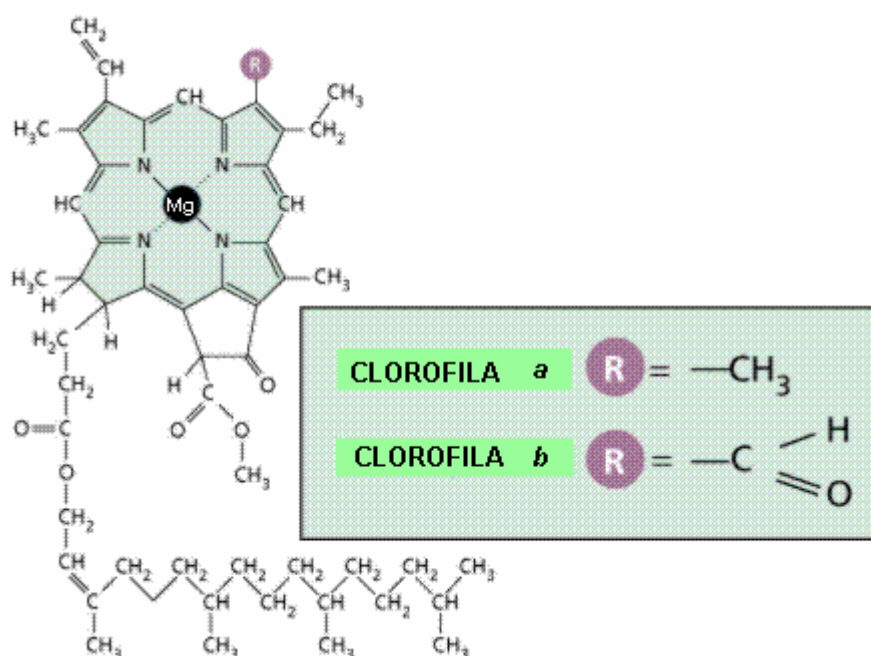


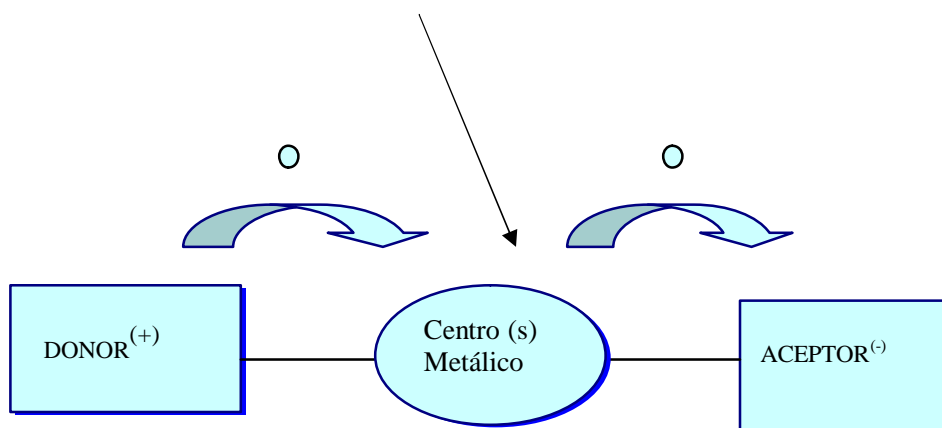
Figura 4: Estructura Clorofila

Dos aproximaciones básicas deben mencionarse al intentar modelar el *centro de reacción*. La primera involucra intentos por modelar la estructura y función del Centro Activo, y la segunda en tanto corresponde a la síntesis y caracterización de sistemas diseñados como modelos de donador y aceptor.

Adicional a lo anterior, un requisito principal de un modelo fotosintético artificial es que, a semejanza de la fotosíntesis producto de una fotoexcitación, se genere un estado de separación de carga de tiempo de vida prolongado, de modo que la energía acumulada sea aprovechada. Además los modelos artificiales deben tener la posibilidad de generar un gradiente intramolecular de energía libre, capaz de producir esta separación de carga direccionada, y a distancia considerable, con el fin de evitar la desactivación rápida por recombinación de carga, y por ende la pérdida de energía.

Así para que se cumpla este fenómeno se requiere la existencia de:

- ❖ Un cromóforo que absorba la radiación en la zona del espectro visible.
- ❖ Uno o más centros electrodonores (que se oxidan) y electroaceptores (que se reducen) para provocar así la deslocalización de la carga generada por la fotoexcitación.



○ = electrón

Figura 5: Esquema de los procesos involucrados para generar un estado de separación de carga de un modelo artificial.

En la figura 5, se muestra en forma esquemática los procesos involucrados para generar un estado de separación de carga de un modelo artificial. En este proceso, una excitación a nivel molecular lleva al centro que absorbe luz, desde un estado fundamental a un estado excitado de energía, produciéndose la promoción de un electrón hacia el centro aceptor, así el cromóforo queda con carga positiva por lo que el centro donador le transfiere un electrón, volviendo a su estado fundamental. La fotoexcitación de un cromóforo es seguida a través de una serie de transferencias electrónicas dispuestas en cascada, que generan finalmente una separación espacial del centro oxidante y reductor dentro de la misma molécula, produciéndose un estado excitado de separación de cargas.

Dentro del contexto de modelos artificiales de energía, se encuentran en estudios la capacidad de complejos polipiridínicos y complejos de bimetales para aumentar el tiempo de vida, siendo este el fin principal de los cloroplastos en las células verdes, donde la coordinación del metal imita a la que se encuentra presente en la clorofila, con el ion magnesio, para darle las características responsables de la fotosíntesis natural.

Desde los trabajos de Alfred Werner en la década de 1890, el estudio de los complejos se ha desarrollado intensamente, sobre todo en los últimos años, fundamentalmente en los complejos de metales de transición, dada la aplicación de estos compuestos en diferentes áreas de la ciencia⁽⁴⁾. Es así como los complejos de metales de transición, como Ru y Re con ligandos que posean sistemas π extendidos, han adquirido gran importancia en el estudio de reacciones fotoquímicas que simulen el proceso

fotosintético. Por tal razón es necesario mencionar las características de los metales de transición para una mayor comprensión en este estudio.

1.3 Características de los Metales de Transición

Los metales de transición no solo son capaces de desempeñar diversas funciones esenciales en los sistemas biológicos, si no que además pueden ser utilizados en diversas áreas de la ciencia, tales como medicina, farmacología, ecología, agricultura, ganadería y en el área de la tecnología, la metalurgia e informática. Por lo tanto teóricamente resulta interesante conocer las propiedades de estos metales, que los hacen tan característicos y esenciales en los diversos procesos fundamentales.

Muchos compuestos de los elementos de transición son coloreados y paramagnéticos debido a los electrones desapareados. Además debido a que los orbitales internos d energéticamente cercanos al orbital s del nivel exterior, los electrones ns y $(n-1)d$ están involucrados en la formación de compuestos, con excepción del cinc, el cadmio y los elementos del grupo IIB, es que todos los elementos de transición presentan más de un estado de oxidación en la formación de compuestos.

La ganancia en estabilidad de los estados superiores hace que los electrones d estén más disponibles para la formación de compuestos. El tamaño y la disponibilidad de los orbitales d para enlace explica la pronunciada tendencia de la mayoría de los elementos de transición a formar numerosos iones complejos estables⁽⁵⁾. En resumen podemos decir entonces que, los metales de transición por disponer de orbitales d parcialmente llenos, se identifican por presentar propiedades características, tales como:

- ❖ Presentan varios estados de oxidación
- ❖ Sus compuestos son coloreados
- ❖ Muchos de sus compuestos son paramagnéticos
- ❖ Forman complejos con una gran variedad de ligandos
- ❖ Sus compuestos poseen propiedades catalíticas y son fotoluminiscentes.

Por ejemplo, al Rutenio, se le conocen al menos diez estados de oxidación, de estos diez estados, los más frecuentes son el 2^+ y 3^+ y forman complejos con número de coordinación seis, tanto con ligandos inorgánicos como organometálicos, complejos que se caracterizan por:

- ❖ Ser diamagnéticos y/o paramagnéticos (dependiendo del estado de oxidación),
- ❖ Poseer configuración de bajo espín y
- ❖ Ser muy estables.

La estabilidad de los complejos de Rutenio se debe a que este elemento, en la clasificación de *los ácidos y bases duros y blandos introducida por Pearson*, es un ácido blando, por lo que prefiere centros básicos blandos, como el Nitrógeno, elemento presente en *by*, *bpy*, *fen*, entre otros.

Una vez formado un compuesto de coordinación cuya constante de estabilidad depende de factores tales como: la naturaleza del ion metálico, del ligando involucrado y del medio solvente; este puede experimentar diversas reacciones, entre ellas encontramos:

Reacción de Sustitución; Reacción de Oxido- Reducción o Redox; Reacciones de Adición; Radicales Libres; y Reacciones de Inserción.

De estas es importante destacar las reacciones redox, en las cuales la transferencia de electrones puede ocurrir por vía, interna y externa. En las primeras puede intervenir un ligando puente permanente o transitorio, mediante el cual se traslada la densidad electrónica desde un átomo metálico a otro, en cambio en las reacciones de esfera externa hay transferencia electrónica de un reactante a otro.

De hecho las transiciones de transferencia de carga pueden considerarse como un proceso redox interno, lo cual permitiría utilizar conceptos tales como, energía de ionización y afinidades electrónicas, para predecir que condiciones favorecerán este tipo de transición⁽⁶⁾.

Otra característica importante de los compuestos de coordinación son sus propiedades espectrales. La mayor parte de los metales de transición son muy coloreados y por lo tanto, poseen distintos espectros o distintas absorciones en la zona visible⁽⁶⁾. La razón por la cual estos compuestos son coloreados, es por que absorben longitudes de onda de la luz visible y transmiten o reflejan otras. Absorben frecuencias de luz visibles debido a la diferencia de energía que hay entre los distintos grupos de orbitales d; lo que en otras palabras significa que la clave de los colores en los complejos metálicos es que los niveles de energía se asignan a los diversos grupos de orbitales d degenerados que se atribuyen a los compuestos de coordinación⁽⁷⁾.

1.4 Transiciones Electrónicas de los Metales de Transición

La mayoría de los complejos de los metales de transición de la primera a la tercera serie, de configuración electrónica d^3 , d^6 y d^{10} absorben radiación visible en todos sus estados de oxidación. Estos iones se caracterizan por tener cinco orbitales d parcialmente ocupados ⁽⁸⁾.

La absorción de luz de estos complejos ocasiona transiciones electrónicas entre los distintos orbitales d; transiciones intraligando, ligando-metal y/o metal –ligando. Esto se puede visualizar al analizar la representación de los orbitales moleculares de un complejo de estructura octaédrica.

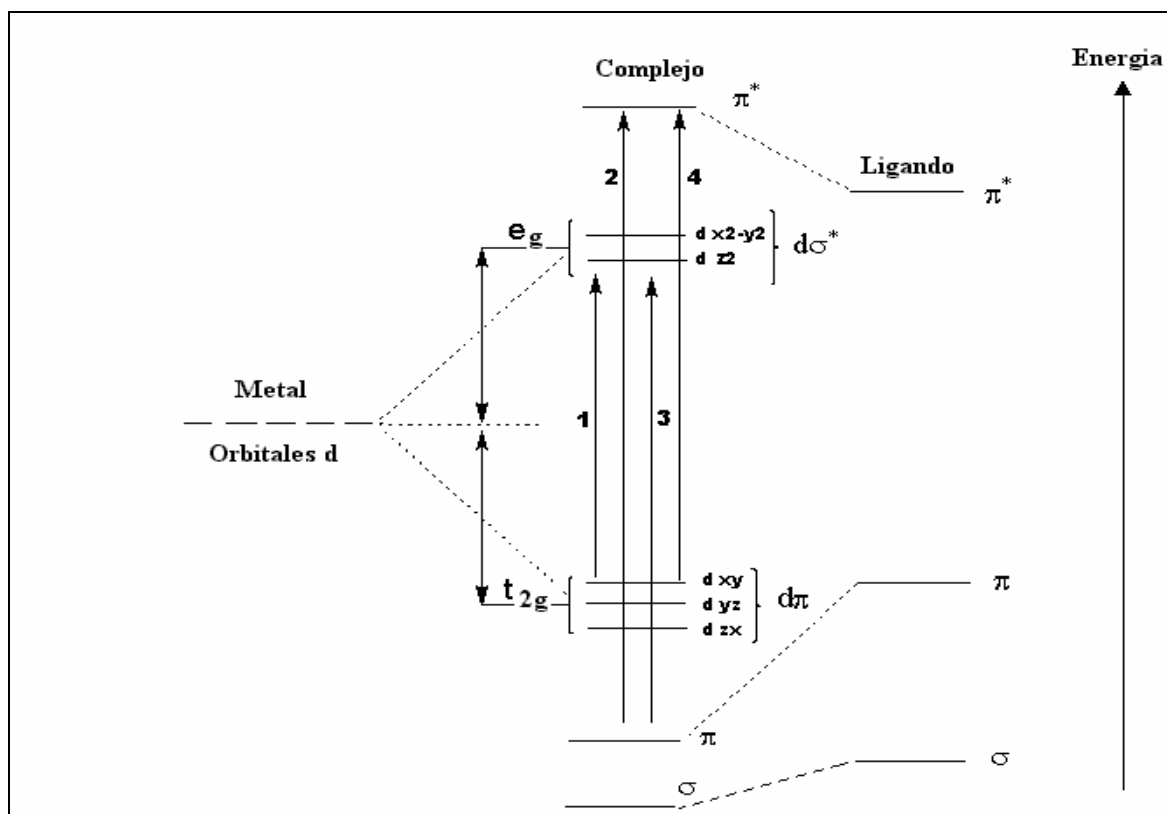


Figura 6: Diagrama esquemático de niveles de energía y transiciones en un complejo octaédrico.

Desde el diagrama podemos observar que, cuando la molécula absorbe radiación electromagnética, las posibles transiciones electrónicas que pueden ocurrir son:

- ❖ Transición centrada en el metal(d-d). Corresponde a la promoción de un electrón orbital molecular $d\pi$ a un orbital $d\sigma^*$ del metal. Estas transiciones suceden totalmente dentro del ión metálico.
- ❖ Transición intraligando, donde la transición electrónica sucede desde de un orbital π del ligando hacia un orbital π^* de antienlace; en este caso el ligando el que participa mayormente.
- ❖ Transferencia de carga de, ligando a metal (TCLM), y de metal a ligando(TCML), en esta ultima ocurre la transición electrónica desde un orbital $d\pi$ del metal hacia un orbital π^* del ligando⁽⁹⁾.

La mayoría de las transiciones electrónicas que ocurre en la zona del visible, y que son estudiados por los químicos inorgánicos para evaluar sitios de coordinación; son del tipo $d-d$ (o de campo ligando); sin embargo desde el punto de vista de la aplicación en modelos de fotoconversión de energía solar en energía química, son más importantes aquellos que incluyen transiciones de transferencia de carga.

En este ultimo tipo de transiciones, la transferencia de electrones se desplaza de un orbital de características principalmente de ligando, a otro de carácter principalmente de metal (Transferencia de carga ligando-metal, TCLM) o viceversa (Trasferencia de carga metal-ligando, TCML). Las transiciones que incluyen trasferencia de carga están totalmente permitidas, a diferencia de las transiciones $d-d$, y, por tanto, dan origen a

bandas mucho más intensas. Cuando estas absorciones caen en la región del visible, con frecuencia producen luminiscencia (vía de relajación del estado excitado al estado fundamental) y en ello reside el origen de estudiar y aplicar el proceso de este tipo de transiciones⁽⁷⁾.

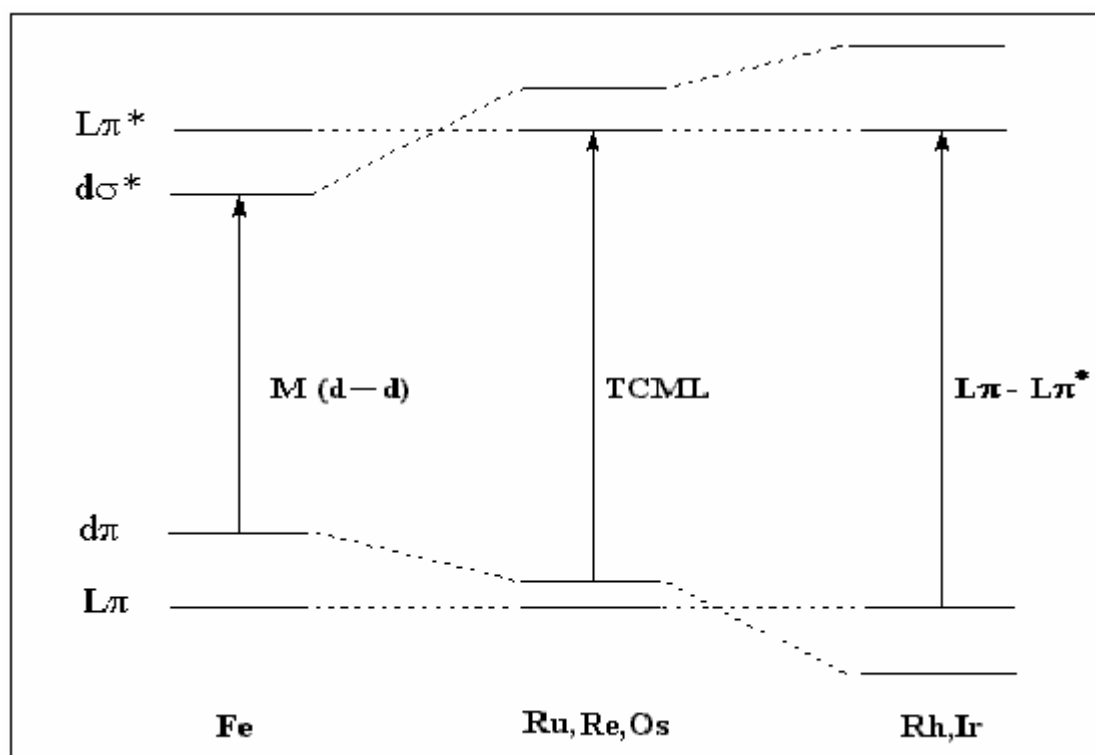


Figura 7: Diagrama de correlación de orbitales y transiciones para complejos de metales del 1,2,3 periodo de transición.

La energía de transición depende de los orbitales involucrados, y por lo tanto depende tanto del metal como del ligando. Encontramos, entonces que las transferencias electrónicas de menor energía varían desde el primer al tercer periodo de transición, lo cual se puede apreciar en la figura 7, así la transición electrónica de menor energía en un

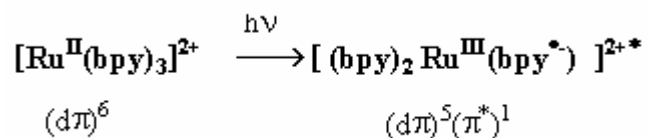
complejo de hierro (**Fe**), periodo I, es la intrametal(d-d). Para metales como rodio (**Rh**) e iridio (**Ir**) es un intraligando($\pi-\pi^*$), periodo II y II respectivamente, y para metales como rutenio (**Ru**), osmio (**Os**) y renio (**Re**) es una TCML⁽¹⁰⁾ _ periodos II, III y III respectivamente. Debido a que desde el punto de vista de la aplicación en modelos de fotoconversión de energía solar en energía química, son importantes aquellas transiciones que incluyen transferencia de carga, es que las investigaciones relacionadas en este tema, usan complejos de rutenio, osmio y renio.

Adicionalmente, se puede indicar que ocurrida la transición de tipo TCML, es posible iniciar procesos de transferencia de electrones en las zonas moleculares(involucrando los ligandos)que finalmente pueden conducir a un estado de separación de cargas⁽¹¹⁾. El proceso de TCML, se ve favorecida en complejos que tienen orbitales centrados en el metal ocupados y orbitales ligando vacíos de menor energía. Algunos ejemplos importantes son los complejos en los cuales los ligandos tienen orbitales de antienlace π vacíos. Los ligandos que se encuentran dentro de esta categoría incluyen monóxido de carbono, piridina, bipyridina, pirazina y *o*-fenatrolina⁽⁹⁾.

1.5 Complejos de Rutenio y Renio como modelos de Fotoconversión

El interés de los científicos por obtener moléculas que sean adecuadas como modelos de almacenamiento de energía solar en energía química, de manera de aumentar el tiempo de vida del estado excitado de la molécula, como la energía de esta; se ha centrado en complejos de Rutenio y Renio con ligandos que posean sistemas π extendidos, como por ejemplo ligandos polipiridínicos derivados de la 2,2'-bipiridina y de la 1,10-fenantrolina, han sido ampliamente utilizados como modelos de fotoconversión.

El primer complejo conocido y ampliamente estudiado en este campo es el catión tris(2,2'-bipiridina)rutenio(II), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Cuando este catión absorbe luz a 452 nm, la especie en el estado excitado que se forma inicialmente, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$, se relaja (proceso de luminiscencia) y forma otra de vida relativamente prolongada, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$. La transición electrónica que ocurre en este caso es TCML, en el cual un electrón d del rutenio se promueve a un orbital de antienlace π de uno de los ligandos de la bipiridina. Así el Ru(II) actúa como donador y la bpy como aceptor, como se muestra en la siguiente ecuación:



El estado excitado formado $[(\text{bpy})_2 \text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy}^{\bullet})]^{2+*}$ es un pseudo radical, que posee la propiedad de localizar un electrón en uno de los tres ligandos aceptores bpy, y se ha

postulado que podría emigrar intramolecularmente entre ellas⁽⁶⁾. Además la disponibilidad de un electrón en un orbital ligando de antienlace hace que esta especie cationica en estado excitado sea un mejor agente reductor que el complejo cationico en estado basal. Al mismo tiempo, el “hueco” que se crea en el centro del rutenio aumenta su potencia para atraer electrones y como resultado, el catión excitado aumenta su fuerza oxidante respecto a su estado basal⁽⁶⁾.

En la figura 8 se muestra un esquema de las propiedades redox del estado basal y del estado excitado. De aquí se puede inferir que el $[^*Ru(bpy)_3]^{2+}$, es mejor agente oxidante que el $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. El tiempo que dura la luminiscencia (vía de relajación del estado excitado al estado fundamental) de $[^*Ru(bpy)_3]^{2+}$ en solución acuosa a 25°C es 0.6 μs y aumenta sustancialmente a temperaturas bajas⁽⁷⁾.

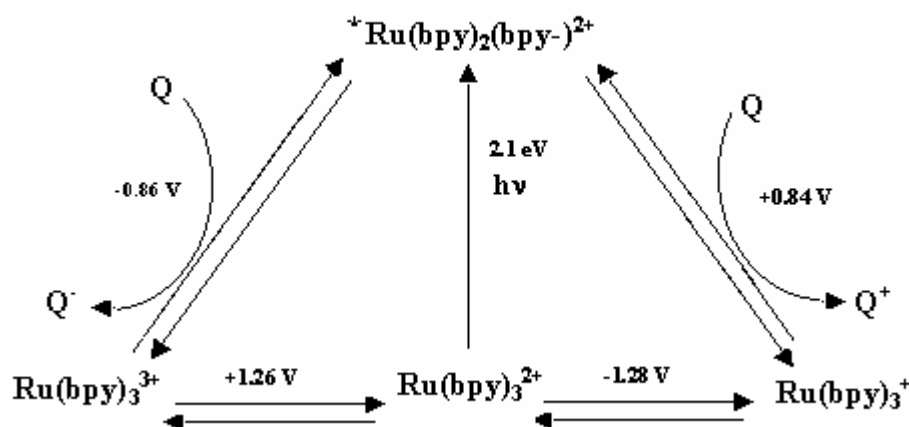
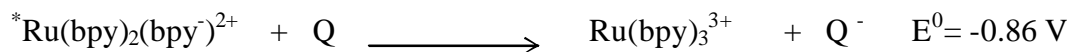


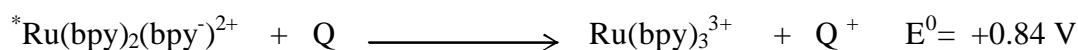
Figura 8: Propiedades redox del complejo $[^*Ru(bpy)_3]^{2+}$ en su estado basal y estado excitado.

La desactivación del estado excitado puede ocurrir por dos vías de transferencia electrónica⁽¹¹⁾:

- ❖ *Proceso Quenching Oxidativo*. Donación de electrones al sustrato o quencher (Q).



- ❖ *Proceso Quenching Reductivo*. Aceptación de electrones desde el sustrato o quencher (Q).



Sin duda el complejo de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ base para estudios de conversión, ha resultado ser interesante, por su potencialidad como acumulador de energía fotoquímica a través del proceso de transferencia de carga, dado que además posee las características particulares como:

- ❖ Ser muy estable.
- ❖ Tanto su forma reducida $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, como la oxidada, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, son accesibles.
- ❖ El estado excitado producto de la transferencia de carga metal ligando (TCML), tiene un tiempo de vida lo suficientemente largo, por lo que puede ocurrir una reacción química bimolecular de desactivación⁽¹²⁾. (Con $\tau = 580 \text{ ns}$, en solución acuosa y $\tau = 1100 \text{ ns}$ en acetonitrilo); pasando a ser por este proceso un potencial acumulador de energía fotoquímica.

El conocimiento obtenido en estudios realizados al complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, sustenta el desafío de diseñar y sintetizar nuevos complejos que efectúen este proceso con mayor

eficiencia. Para lograr lo anterior se ha variado la longitud de onda de absorción y características del estado excitado; estas variables se pueden manejar ya sea;

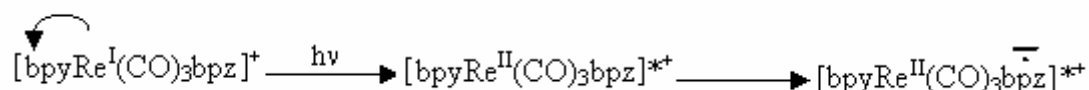
- ❖ *Cambiando el metal, lo que implica diferente energía del orbital dp y/o,*
- ❖ *Variar el ligando, y con ello la energía del orbital p^* .*

Ambos aspectos conllevan a una variación de la energía de TCML.

También es conveniente considerar que en el diseño de la molécula la separación de cargas ocurra lo mas alejada posible para evitar la rápida desactivación por recombinación de carga, y por ende pérdida de la energía.

Resultados como los anteriores, han provocado en los científicos la inquietud por obtener moléculas que sean adecuadas como modelos de almacenamiento de energía solar en energía química. Es así como en literatura, se encuentra, una serie de complejos que están en el contexto indicado. A ellos se han realizado diversos e interesantes estudios que permiten entregar aportes al conocimiento de sistemas de conversión de energía.

Entre ellos podemos mencionar a $[\text{bpyRe}(\text{CO})_3\text{bpz}]^{+(13)}$, un interesante complejo, cuya absorción de luz genera una TCML, obteniendo un primer estado excitado, $\text{Re}(d\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*)$, y luego generando un segundo estado excitado en que el electrón es deslocalizado a un orbital π^* del aceptor bpz (2,2 bpiracina), a saber:



es decir, la bpy ha actuado como donador y bpz como aceptor.

Así, a partir de complejos simples que presentan solamente ligandos aceptores o donadores, se ha logrado sintetizar moléculas más complejas.

El grupo de Juris A.⁽¹⁴⁾ en 1988, sintetizó un nuevo complejo mononuclear *fac*- [(DEAS-bpy)Re(CO)₃(BPP)]CF₃SO₃ (**2**) a partir del complejo [(DEAS-bpy)Re(CO)₃Cl] (**1**), introduciendo el ligando electroceptor BPP axialmente. La coordinación simultánea al mismo centro metálico de BPP^(a) y DEAS-bpy^(b) hace interesante a este complejo, específicamente por sus características donador-aceptor, el cual bajo luz de excitación genera un estado de separación de carga de vida prolongada.

La tabla 3 muestra los datos electroquímicos y de absorción de los complejos *fac*- [(DEAS-bpy)Re(CO)₃(BPP)]CF₃SO₃ y [(DEAS-bpy)Re(CO)₃Cl], y de los ligandos libres BPP y DEAS-bpy. La caracterización electroquímica del complejo (**2**) indica que el primer proceso de reducción ocurre a -0.88 V. Este proceso puede asignarse a la reducción de los dos ligandos libres DEAS-bpy y BPP.

a: BPP: 1,10-bis(4-piridil)-3,8-dimetil-1,3,5,7,9-decapentaeno.

b: DEAS-bpy: 4,4'-bis[p-(dietil-amino)- α -stiril]-2,2'-bipiridina.

Tabla 3: Potenciales de oxidación (E_{ox}) y reducción (E_{red}) del complejo *fac*- [(DEAS-bpy)Re(CO)₃(BPP)]CF₃SO₃ y de sus ligandos libres.

Compuesto	Electroquímica	Electroquímica	Absorción
	E_{red}/V	E_{ox}/V	λ_{max}/nm
(1)	-1.27	+0.69	455
(2)	-0.88	+0.75	454
DEAS-bpy	-2.00	+0.66	394
BPP	-0.86	+1.00	428

Donde;

(1): [(DEAS-bpy)Re(CO)₃Cl

(2): *fac*- [(DEAS-bpy)Re(CO)₃(BPP)]CF₃SO₃

El primer proceso de oxidación observada para el complejo (2) (+0.75 V) es bielectrónico e irreversible, lo que indica que este proceso involucra la oxidación de la amina DEAS-bpy tal como se observa en el ligando libre DEAS-bpy (+0.66 V). Por otro lado, se sabe que la coordinación de la unidad bpy se oxida solamente a potenciales muy altos ($E > 2V$)⁽¹⁵⁾ y que la oxidación del ligando libre BPP se observa a +1.00 V como un proceso monoelectrónico. Con respecto a los espectros de absorción de los complejos (1) y (2) se observa que tienen valores similares cercanos al visible. La coordinación simultánea al centro metálico *fac*- Re^I(CO)₃ del ligando bidentado DEAS-bpy y del

ligando monodentado BPP, provoca que el complejo sea donador-aceptor a T° ambiente, el que se caracteriza además, por poseer en su emisión un tiempo de decaimiento de 4.3 μ s cuando por fotoexcitación alcanza el estado de separación de carga. Este valor (tiempo) del estado de separación de carga es importante tomarlo en cuenta, puesto que posee larga vida si se compara con otros complejos donador-aceptor en soluciones homogéneas.

En la figura 9 se observa la estructura del complejo $[(\text{DEAS-bpy})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{BPP})]^+$

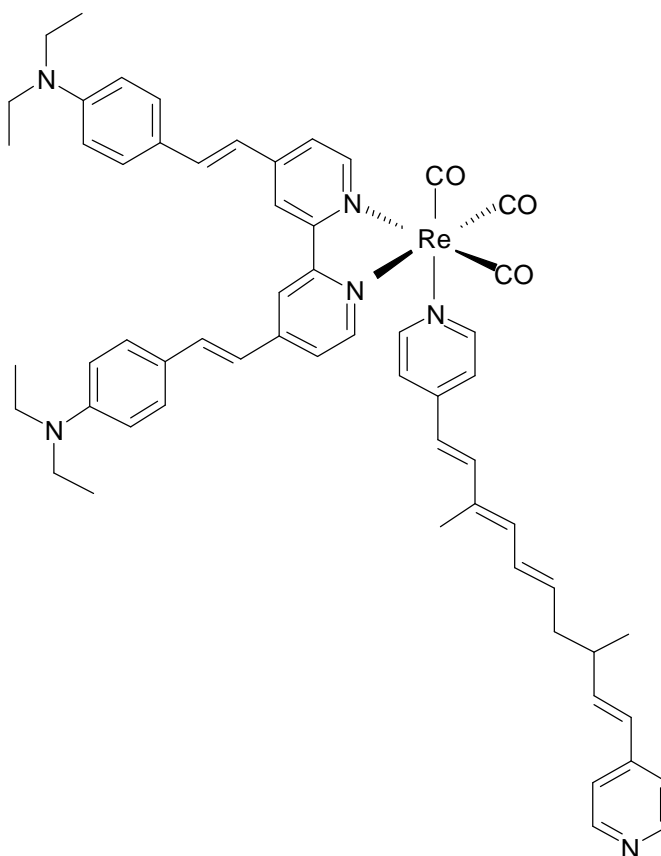


Figura 9: Estructura del Complejo $[(\text{DEAS-bpy})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{BPP})]^+$

Encontramos también, que en el año 2000, Itokaru y colaboradores⁽¹⁶⁾ reportaron la síntesis y propiedades espectroscópicas de complejos de Re(I), del tipo fac-[Re(CO)₃(fen)(L)]PF₆, donde L=1,2-bis(4-piridil) etileno, este complejo resulta interesante, pues se observó respecto al espectro de absorción electrónica que las bandas de mayor energía pueden ser asociadas con transiciones electrónicas mayoritariamente en los ligandos y se asocia a transiciones intraligando (IL; $\pi \rightarrow \pi^*$). Las absorciones a menor energía son atribuidas a una TCML ($d\pi_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$). Los espectros de estos complejos son característicos, ya que son típicos de compuestos fac-renio diaminostricarbonílicos. En la tabla siguiente se muestran los parámetros de los espectros de complejos de Re(I) y ligandos en solución de metanol.

Tabla 4: Bandas de absorción de complejos de Re(I) y ligandos libres en solución de metanol.

Compuesto	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) (\epsilon/10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	
	$d\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
<i>Trans</i> -1,2-bis(4-piridil)		203; 223
Etileno		288; 298; 311
<i>Trans</i> -1,2-bis(4-piridil)etileno		203; 220; 304; 312; 327
(<i>protonado</i>)		
<i>Fac</i> - [Re(CO) ₃ Cl(fen)]	365	212; 265; 288
<i>Fac</i> -[Re(CO) ₃ Cl(fen)(<i>t</i> -bpe)] ⁺	330	224; 255; 277; 301
	TCML+IL	

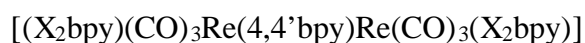
Los coeficientes de absorción molar de $10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ encontradas en estos complejos es mucho más alta que $10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ comúnmente observadas para transiciones TCML de complejos de Re diaminados. Esto indica que en esta región hay también una contribución de la transición que provoca un desplazamiento hacia el rojo debido a la coordinación del ligando *t*-bpe. Por tanto, las bandas de absorción ubicadas a más baja energía en el complejo $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{Cl(fen)(}t\text{-bpe)]}^+$ corresponde a una mezcla de transición IL, $\pi \rightarrow \pi^*_{t\text{-bpe}}$ y una TCML, $d\pi_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*_L$.

El interés de los primeros complejos de Renio (I) con ligandos polipiridínicos, reportados por Wrighton y Morse⁽¹⁷⁾, y sus posteriores síntesis, llevaron a una serie de investigaciones que complementan dicho estudios. Surge el interés en estos complejos, ya que la mayoría de éstos son luminiscentes y acceden a estados excitados vía TCML, por lo que han sido objeto de numerosos estudios fotofísicos y fotoquímicos. Además, debido, en parte, a la sensibilidad de sus estados emisores al entorno (solvente), han sido estudiados en aplicaciones como transferencia fotoinducida de electrones y energía, monitoreo de reacciones de polimerización, fotointercalación a ADN y fotocátalisis.

Dentro del contexto fotocátalisis, hemos encontrado, a través de literatura que una alternativa para mejorar el sistema modelo es con moléculas que posean más de un centro metálico (bi- o polinucleares), las que se sintetizan usando un ligando puente de unión entre complejos monomoleculares. Los ligandos que se usen como puentes deben poseer:

- ❖ Un potencial redox que favorezca la transferencia electrónica en cadena desde el donador hasta el aceptor.
- ❖ Una longitud de onda adecuada para mantener distanciados el centro dador y aceptor; evitando la recombinación de cargas y la posterior pérdida de energía.

Es así como, Thomas J Meyer y colaboradores⁽¹⁸⁾ han trabajado en complejos similares al descrito anteriormente, como es el caso de:



Donde los ligandos puente y terminales son del tipo polipiridínicos, como el que se muestra en la figura 10. En este tipo de complejos se ha logrado establecer la presencia de un estado de separación de cargas entre los dos centros el cual decae en un tiempo de 90 ns.

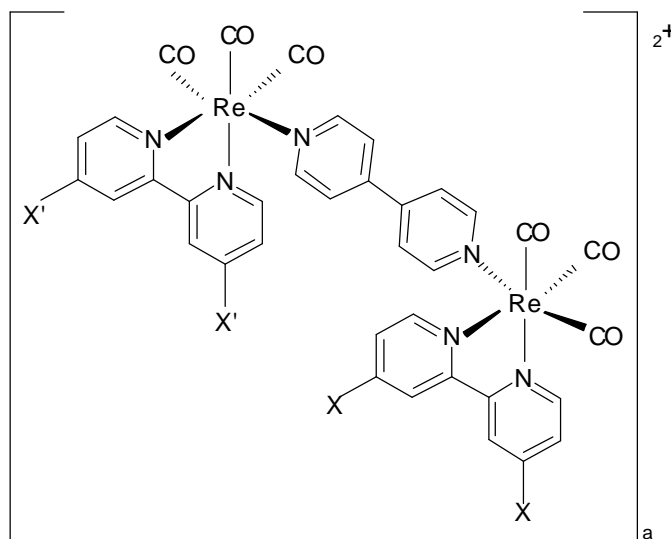


Figura 10: Estructura general de un complejo binuclear de Renio.

Un ejemplo lo constituye el siguiente complejo:

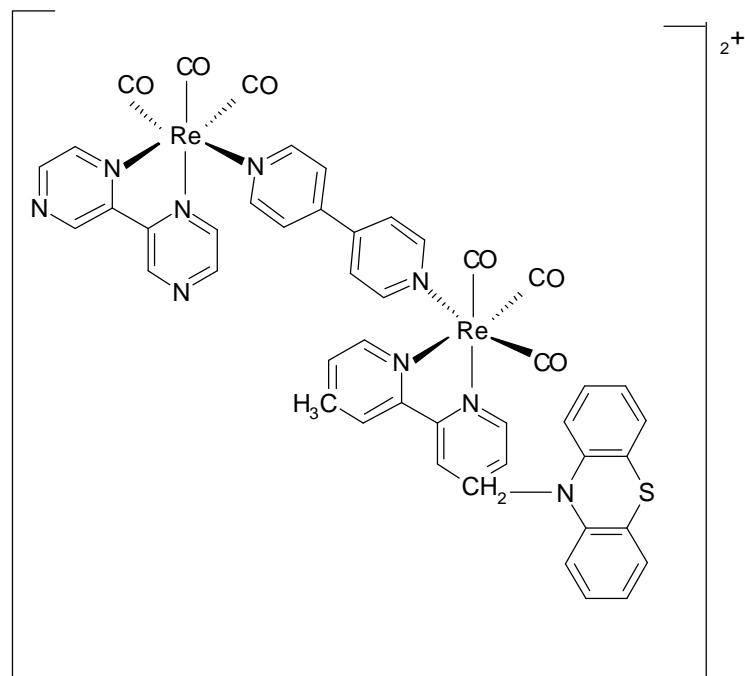


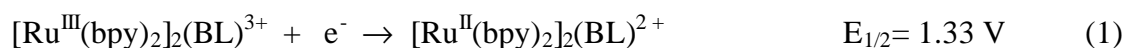
Figura 11: Estructura del complejo $[(bpz)(CO)_3Re(4,4'-bpy)Re(CO)_3(bpyPTZ)]^{2+}$

En este complejo se demostró que bpy-PTZ actúa como ligando donador, y el bpz es el ligando aceptor.

Ambos centros metálicos se unen al ligando puente 4,4' bpy a una distancia de 11 \AA . Al excitar la molécula a $\lambda = 355 \text{ nm}$, se detectó la formación de un estado de separación de carga entre aceptor y donador a una distancia espacialmente distantes, favoreciendo su tiempo de vida media (τ) de $5 \text{ ns}^{(8)}$.

Los complejos polipiridínicos de Rutenio, también han tenido una gran expansión desde hace dos décadas, debido en parte a la variedad de las propiedades redox en el estado

fundamental y estados excitados asociados con estas moléculas. Es así como dentro del desarrollo de la química del Rutenio, también encontramos complejos bimetalicos con ligandos puentes como el $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\text{BL})^{4+}$, [donde bpy: 2,2'-bipiridina y BL: 2,3-bis(2-piridil)pirazina (dpp) y 2,3-bis(2-piridil)quinoxalina (dpq)] (ver figura 12). Estos dos ligandos son similares a la bpy con respecto a la coordinación alrededor del centro metálico. Basándose en lo anterior Gafney y colaboradores⁽¹⁹⁾ muestran medidas electroquímicas del $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ y sus potenciales de reducción. En la ecuación 1 y 2, se infiere que la energía del orbital $d\pi$ del centro metálico es similar en ambos sistemas mono y bimetalicos.



Por otro lado, las propiedades que dependen de la baja energía del orbital π^* tal como las reducciones ligando- centro y las absorciones de TCML, son fuertemente afectadas por la identidad del ligando puente y la nuclearidad del complejo.

En este sentido, sobre la base del ligando dpp, se trabajo con el ligando dpb (ver figura 12), con la finalidad de extender la serie de ligandos puentes. Así el estudio de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\text{dpb})^{4+}$, muestra al dpb como un ligando puente efectivo, con una primera y segunda reducción de este complejo localizadas en este ligando.

Así para analizar el comportamiento de estos nuevos ligandos puentes (dpp, dpq y dpb) se trabajo en forma análoga con los complejos de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ y $[\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Cl}$.

Según Juris A.⁽¹⁴⁾ y colaboradores, los complejos polipiridínicos derivados del complejo $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]\text{Cl}$, tiene propiedades similares respecto al complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ambos complejos polipiridínicos tricarbonílicos son de bajo espín y exhiben absorvancias de TCML alrededor de los 400 nm. Además ambos sirven eficientemente como foto y electrocatalisis para la reducción de CO_2 a CO y otros productos.

La diferencia de los complejos bimetalicos análogos de Ru que contienen los ligandos dpp y dpq y complejos bimetalicos de Re que contienen estos ligandos, es que estos no presentan luminiscencia.

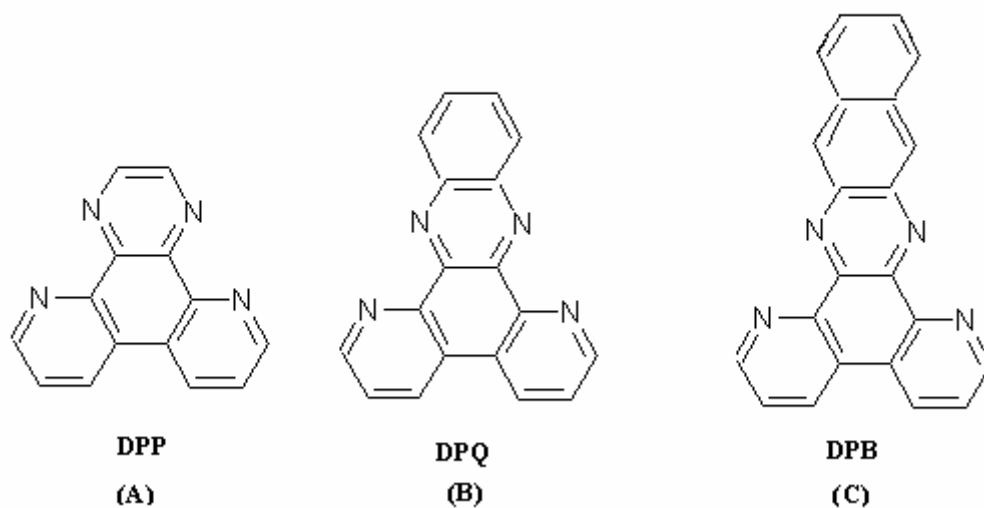


Figura 12: Estructura del ligando 2,3-bis(2-piridil)quinoxalina, DPQ (B), del ligando 2,3-bis(2-piridil)pirazina, DPP (A), y del ligando 2,3-bis(2-piridil)benzo[g]quinoxalina, DPB (C).

La primera reducción de estos complejos ocurre entre -0.12 y -1.00 V y se localiza en el ligando puente. Con excepción del $\text{Re}(\text{dpp})(\text{CO}_3)\text{Cl}$, la segunda reducción de estos complejos también se localiza en el ligando puente. Basándose en los datos se observa que el $\text{Re}(\text{dpp})(\text{CO}_3)\text{Cl}$ tiene una forma reducida más estable para el dpp, dpq y dpb que para el $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$.

Tabla 5: Comparación de Potenciales de Reducción de $\text{Re}(\text{CO}_3)\text{Cl}$ y $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$.

	$E_{1/2}(\text{M}(\text{BL})/\text{M}(\text{BL}^-))$		
	dpp	dpq	DPB (C)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BL})]^{2+}$	-1.06	-0.77	-0.54
$\text{Re}(\text{BL})(\text{CO}_3)\text{Cl}$	-0.97	-0.70	-0.54
Diferencia	0.09	0.07	0.00
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\text{BL})^{4+}$	-0.66	-0.37	-0.20
$\text{Re}(\text{BL})(\text{CO}_3)\text{Cl}$	-0.52	-0.25	-0.12
Diferencia	0.14	0.12	0.08
$\text{Re}(\text{BL})(\text{CO}_3)\text{Cl}$	-0.97	-0.70	0.54
$[\text{Re}(\text{CO}_3\text{Cl})_2(\text{BL})]$	-0.52	-0.25	-0.12
Diferencia	0.45	0.45	0.42
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BL})]^{2+}$	-1.06	-0.77	-0.54
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\text{BL})^{4+}$	-0.66	-0.37	-0.20
Diferencia	0.40	0.40	0.34

Como podemos observar los datos electroquímicos muestran que el grupo $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ estabiliza la forma reducida del ligando puente (BL^-) mas que en el $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$.

Por otra parte, el interés también se ha centrado en complejos tetracarbonílicos de $\text{Re}(\text{I})$, debido a que recientemente los complejos de $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{X}$ han sido foco de innumerables investigaciones debido a sus atractivas propiedades en el estado fundamental y a su alta eficiencia cuántica de sus emisiones de TCML en el estado excitado, esto ha sido posible al variar L-L con un amplio rango de ligandos heterocíclicos bidentados y con un número de ligandos monodentados X, lo que demuestra un control fotofísico por la energía gap law observada. Shaver y Rillema⁽²⁰⁾ estudiaron complejos del tipo $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L-L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$, donde L-L = (bpm); (dmb); (bpy) y (fen). Estos complejos tienen especies inestables en el estado sólido y en solución. En el estado sólido, el complejo experimenta un reordenamiento térmico y en solución los complejos son más estables en oscuridad, pero son extremadamente sensibles a la luz a longitudes de onda menores a 400 nm. Además estos complejos muestran reducciones y no oxidaciones dentro de los +2 y -2 V. Sus absorciones electrónicas se asocian con transiciones electrónicas $d\pi \rightarrow \pi^*$ entre los 300 y 400 nm, en tanto a longitudes de onda menores a 300 nm a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ asociados con el ligando heterocíclicos aromático.

Los numerosos estudios de complejos polipiridínicos de Rutenio y Renio, además han permitido establecer que los grupos quinónicos presentan propiedades que juegan un rol importante en la obtención del estado de separación de carga. Por ejemplo se ha reportado la síntesis de un nuevo ligando aceptor, que incluye en su estructura un grupo quinona: “dipirido[3,2-a:2'3'-c] benzo[3,4] fenacina-11,16 quinona” Nqfen, sintetizado

a partir de la condensación de 1,10-fenantrolina-5,6-diona y 2,3-diamino-1,4-naftoquinona⁽²¹⁾, ligando que fuera reportado en nuestra Universidad, en el Laboratorio de Investigación de Química Inorgánica. Este ligando se caracteriza por su linealidad estructural; lo que le confiere un sistema π conjugado que no presenta quiebre estructural. Con este ligando se han estudiado, como posibles modelos artificiales de conversión de energía, los complejos de Re(I) en los que se ha considerado además la presencia de ligandos donores⁽²¹⁾.

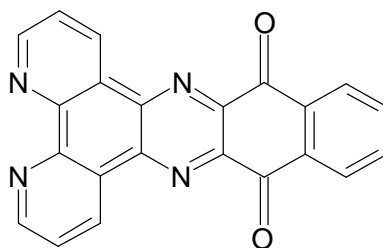


Figura 13: Estructura del ligando aceptor Nqfen.

En las síntesis de los diversos complejos de Re(I) el reactivo precursor más utilizado es el $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$. En este complejo dos de sus carbonilos se sustituyen por un ligando heteronuclear bidentado N-coordinante (N-N), obteniendo complejos del tipo *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})\text{Cl}$. El átomo de Cl, además es posible sustituirlo por un ligando monodentado, obteniendo complejos de tipo general; $[(\text{N-N})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, con dos ligandos diferentes unidos a una misma unidad *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$.

Los ligandos bidentados más utilizados en síntesis de este tipo de compuestos son, 2,2'-bipiridina(bpy) y sus derivados sustituidos(X_2 -bpy), fenantrolina(fen),

bipirimidina(bpm) y dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenacina (dppz). Como ligando monodentado se han utilizado fosfinas, isonitrilos o piridina y sus derivados.

Tras un análisis de lo expuesto anteriormente, se tiene que uno de los factores más importantes ha considerar en el éxito de un modelo artificial, **es lograr tiempos de vida del estado excitado relativamente prolongados**, lo cual se logra al aumentar el espaciamiento entre los equivalentes redox por absorción de luz.

Finalmente, se infiere que la utilización de complejos monomericos en sistemas de acumulación de energía fotoquímica, se encuentra limitada, en parte, debido a la dificultad de producir, en el estado excitado, una separación de cargas con los centros oxidante y reductor lo suficientemente alejados, ya que en un mismo monómero a lo mas se pueden coordinar ligandos aceptores y donores. Por otra parte, la probabilidad de transferencia intermolecular de energía o electrones es muy baja, pues esto involucra un choque adecuado entre moléculas del complejo. Por estas razones, es que desde un tiempo a esta fecha, se ha centrado la atención en el desarrollo de sistemas multimetálicos. En base a esta información y a lo presentado en las secciones anteriores, se propone la síntesis de un complejo binuclear de Renio (I), de características simétricas.

El complejo binuclear de Renio (I) a ser sintetizado, como sus precursores, deberán ser caracterizados estructuralmente a través de técnicas convencionales y, a la ves, ser evaluada su potencialidad como modelos de conversión de energía. Con este propósito se usaran técnicas espectroscópicas y electroquímicas.

2.0 OBJETIVOS

2.1 GENERAL:

- ❖ “Sintetizar un complejo polipiridinico de Re^I , con el ligando electro aceptor, Dipirido [2,2-d: 2', 3'-f] quinoxalina (DPQ), y caracterizarlo a través de técnicas espectroscópicas y electroquímicas”

2.2 ESPECIFICOS:

- ❖ Sintetizar el complejo binuclear de Re^I , [(DPQ)Re(CO)₃(4,4'-bpy)-Re(CO)₃DPQ].
- ❖ Conocer técnicas espectroscópicas, usadas para la caracterización del complejo binuclear de Re^I , tales como; UV-Vis, IR, ¹H-RMN y Voltametría Cíclica.
- ❖ Caracterizar espectroscópicamente ligando y complejos sintetizados, usando técnicas espectroscópicas UV-Vis, IR, ¹H-RMN y caracterizar electroquímicamente usando Voltametría Cíclica.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TECNICAS DE CARACTERIZACION: EQUIPOS

Espectrofotometria UV- VISIBLE (UV-Vis):

Para este tipo de análisis se utilizaron dos espectrofotómetros:

- Espectrofotómetro marca CECIL, modelo CE2041; existente en la Universidad Católica de Temuco, usado para el seguimiento de las reacciones.
- Espectrofotómetro UV-Vis-NIR, marca Shimadza UV3101PC, existente en el laboratorio de química inorgánica de la Pontificia Universidad Católica de Chile, en el cual se obtuvieron los espectros de mayor resolución.

Espectrofotometria INFRARROJO (IR):

Los espectros de absorción en el IR se registraron en pastilla de KBr en un equipo Bruker con transformada de Fourier, modelo Vector-22 acoplado a PC Micron modelo Pentium 133Mhz con impresora HP Deskjet 660 C, perteneciente al Centro de Instrumentación de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (¹H-RMN):

Los espectros de RMN (¹H-RMN) se registraron en un equipo BRUKER AC/200 Mhz, perteneciente a la Pontificia Universidad Católica de Chile.

Los espectros se registraron en solución usando solventes deuterados.

VOLTAMETRIA CICLICA:

Los voltamogramas se registraron en un equipo Bas modelo Voltametric Analyzer CV-50W, acoplado a un PC Pentium Celeron de 550 Mhz. Las medidas fueron registradas en acetonitrilo o dicloroetano grado espectrofotométrico (Merck) y como electrolito soporte fue utilizado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (HBTA, $[N(n-C_4H_9)_4]^+ PF_6^-$) (Aldrich).

3.2 MATERIALES

Se utilizó el material del laboratorio de investigación N° 403 del departamento de Ciencias Biológicas y Químicas de la Universidad Católica de Temuco, UCT, que posee principalmente materiales de vidrio para síntesis y purificación de solventes, rotavapor, centrifuga, calentadores / agitadores magnéticos, red de nitrógeno, línea de vacío, etc.

Para el secado de los productos se utilizó una línea de vacío conectada a una bomba modelo CA55KXDJW-2137, usando trampa de Nitrógeno líquido para atrapar los solventes.

REACTIVOS

Los productos químicos más comunes (ácidos, sales, etc.) fueron de calidad p.a.

Los reactivos específicos utilizados en síntesis como reactivo $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, fuer adquirido a la Universidad Católica de Valparaíso, UCV; 1,10-fenantrolina, AgCF_3SO_3 , y otros, fueron adquiridos en la empresa internacional Aldrich Chemical Company.

SOLVENTES

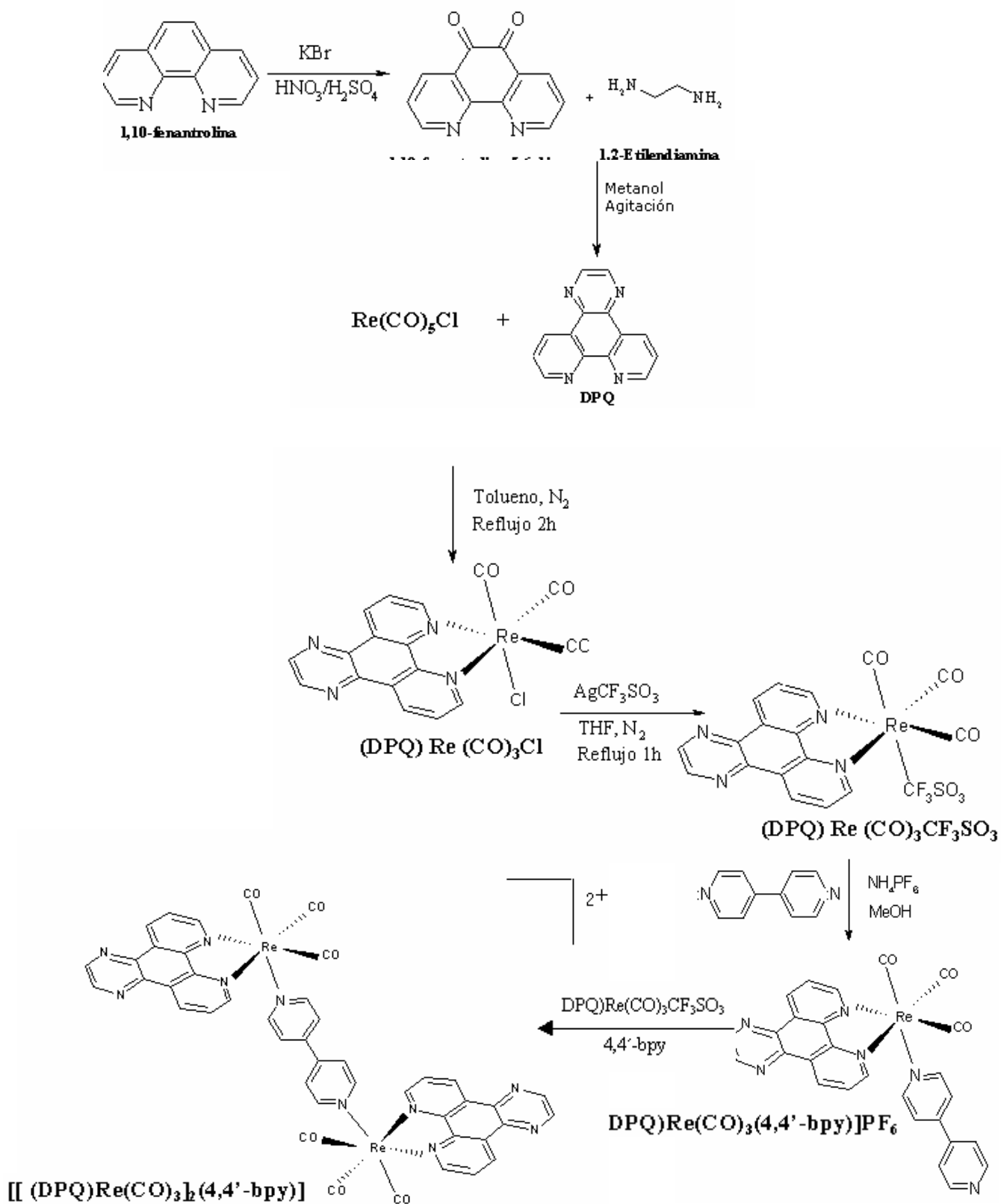
Para la síntesis de ligando y complejos se usaron solventes tipo p.a adquiridos en Merck y cuando fue necesario se sometieron a secado, según se detalla:

Tolueno(PhCH₃). Este solvente se secó refluendo sobre cloruro de calcio, (CaCl₂), en atmósfera de nitrógeno, durante un periodo de cuatro hrs. Después de ese lapso se sacó del receptáculo utilizando una jeringa, previamente purgada con nitrógeno.

Tetrahidrofurano(THF). Este solvente se refluó en presencia de sodio metálico p.a, en un tiempo de dos hrs, luego se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó benzofenona como indicador de humedad. Luego se continuo refluendo hasta que la mezcla tomó una coloración azul intensa que se debe a la formación de la especie radical [(C₆H₅)₂CO[•]], estable sólo en condiciones anhidridras, indicando que el solvente estaba totalmente seco. A partir de este momento, se pudo sacar el solvente puro del receptáculo utilizando una jeringa, previamente purgada con nitrógeno.

3.5 SÍNTESIS

Esquema de Síntesis del ligando DPQ y sus complejos de Re I:

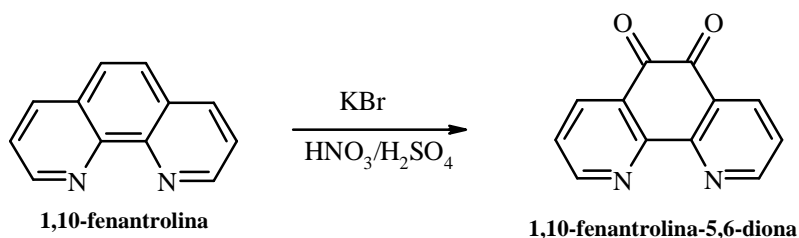


El reactivo de partida para la obtención de los complejos de renio es $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, donde en una primera etapa se sustituyen dos grupos carbonilos lábiles por el ligando DPQ. El complejo $(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ formado, es tratado con AgCF_3SO_3 , donde el ión cloruro es precipitado como AgCl y sustituido por el ion triflato. Cuando este ligando está en la esfera de coordinación, es uno de los ligandos más lábiles conocidos, por lo que es muy usado en reacciones de sustitución⁽²²⁾. Finalmente el ión triflato es sustituido por la piridina, que posee un sustituyente electrodonor en la posición 4 (ver ruta de síntesis). Así para obtener el complejo binuclear de renio(I) se coordinan dos unidades de $(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3$, al ligando puente 4,4'-bpy en razón 2:1 respectivamente.

3.5.1 Síntesis de Ligandos:

I.- 1,10-fenantrolina-5,6-diona (fendiona):

Esta síntesis se realizó de acuerdo al procedimiento descrito por Yamada et al⁽²³⁾, según:

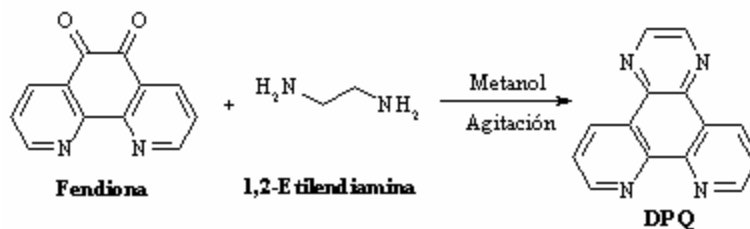


En un balón de 200 ml se agregó 1 gr. (5.5 mmol) de 1,10-fenantrolina y 5.95 gr. (0.05 mol) de KBr y se colocó en un baño de hielo. Posteriormente agregó por las paredes del

balón gota a gota 20 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 10 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrados. La mezcla se calentó con agitación entre 80–85 °C aproximadamente durante 12 hr, hasta desaparición de los vapores nitrosos. La mezcla se vertió sobre 400 ml de agua y se neutralizó la solución con bicarbonato de sodio (NaHCO_3) hasta que no se observó desprendimiento de CO_2 . El producto se extrajo con cloroformo (CHCl_3) y se llevó a sequedad en rotavapor, quedando un sólido de color amarillo, el que se redisolvió en metanol y precipitó con éter dietílico, se filtró y secó en alto vacío. Se obtuvo 0.96 gr. de producto con un rendimiento del 83 %.

II.- Dipirido [2,2-d: 2', 3'-f] quinoxalina (DPQ)

Para obtener este ligando se tomó como base el procedimiento reportado por Schmidt y Druey⁽²⁴⁾ para la síntesis del ligando dpp, a través de una reacción de condensación en este caso entre la fendiona y el ligando bidentado etilendiamina.



En 6 ml de metanol (CH_3OH) seco se disolvió 0.15 gr. (0.7 mmol) de fendiona y se agregó 0.06 ml de etilendiamina. La solución se agitó por 17 hrs., tiempo tras el cual se obtuvo un precipitado color crema, luego se agregó éter etílico a la mezcla para mejorar la precipitación; se filtró el sólido, se lavó con éter etílico y se secó en alto vacío.

Se obtuvo 0.15 gr. de producto con un rendimiento de 86.5 %.

3.5.2 COMPLEJOS DE RENIO

I.- $(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$:

Este complejo se obtuvo al sustituir dos carbonilos del reactivo $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ por el ligando aceptor, dipirido [2,2-d: 2', 3'-f] quinoxalina (DPQ), la reacción se representa por la siguiente ecuación:



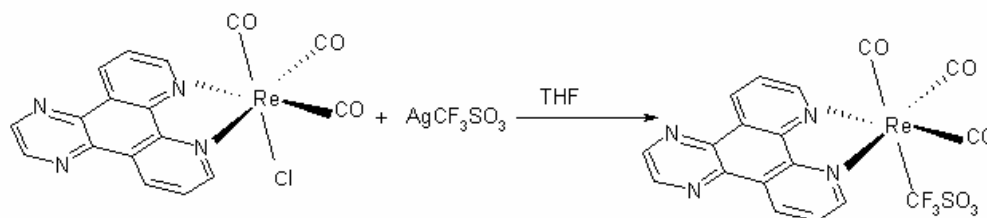
En 20 ml de tolueno seco, se suspendieron 0.19 gr. (0.8 mmol) de DPQ y 0.30 gr. (0.8 mmol) de cloruro de pentacarbonilo Renio(I), $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$. La mezcla se reflujo durante 2 horas en atmósfera inerte, luego se evaporó el solvente y el sólido amarillo obtenido

fue lavado con 3 porciones de etanol y tres veces con éter dietílico. El producto se secó en alto vacío.

Se obtuvo 0.40 gr. de producto con un rendimiento de 88.7 %.

II.- $(DPQ)Re(CO)_3CF_3SO_3$

Este producto se obtuvo por sustitución del ligando cloro del complejo $(DPQ)Re(CO)_3Cl$ por el ligando trifluorometanosulfonato.

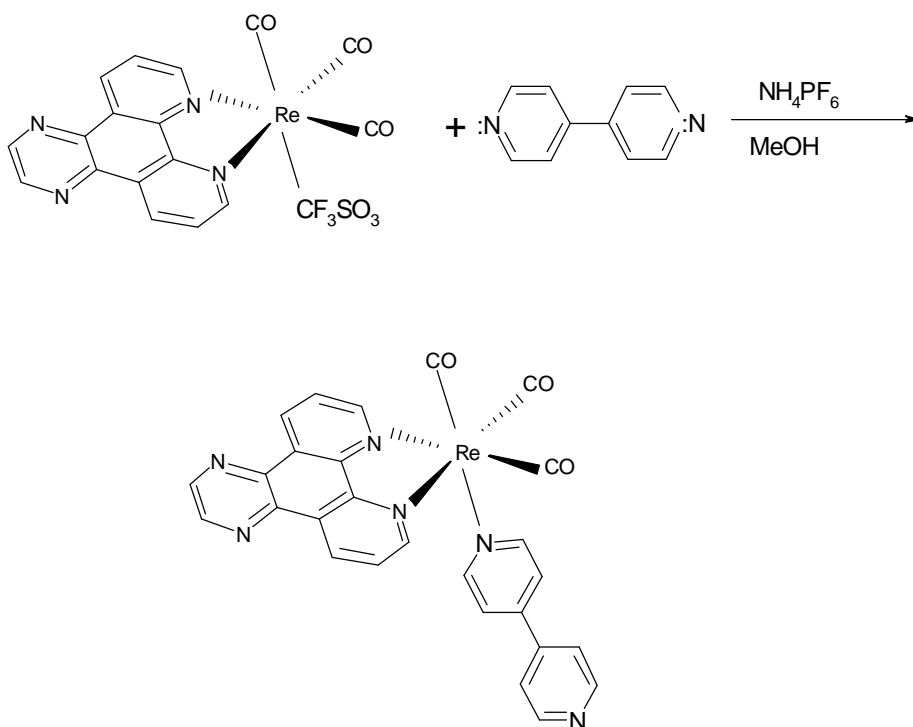


0.35 gr. (0.6 mmol) de $(DPQ)Re(CO)_3Cl$ con 0.17 gr (0.6 mmol) de $AgCF_3SO_3$ se suspendieron en 25 ml de THF seco. La mezcla se reflujo durante 2 horas en atmósfera inerte y en ausencia de luz. El $AgCl$ formado se filtró, utilizando como agente filtrante tierras de diatomea. Se eliminó el THF de la solución y el residuo amarillo fue disuelto en una mínima cantidad de acetonitrilo (CH_3CN), la solución resultante se llevó a sequedad en rotavapor. El sólido obtenido se lavó con tres porciones de éter dietílico y se secó en alto vacío.

Se obtuvo 0.28 gr. de producto con un rendimiento de 66.6 %.

III.- $[\text{DPQRe}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})]\text{PF}_6$

Este complejo se obtuvo al sustituir el ligando trifluorometanosulfonato (CF_3SO_3) por el ligando puente 4,4'-bpy.



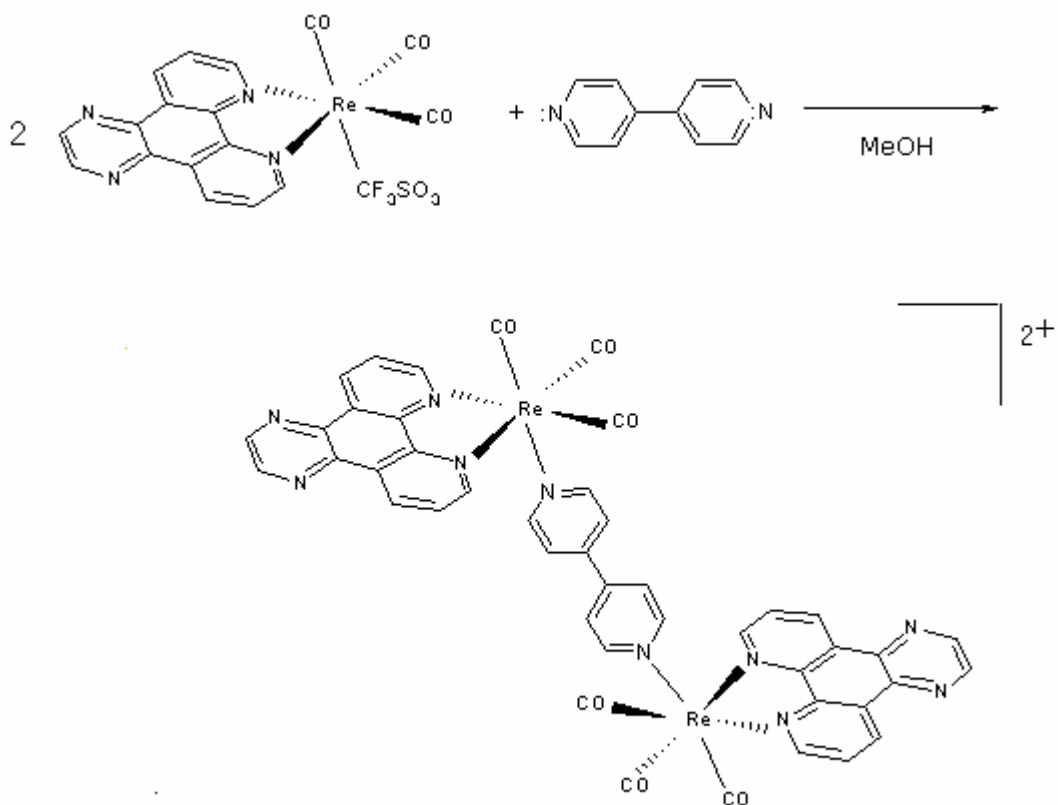
Se disolvió 0.1 g (0.15 mmoles) de $(\text{DPQRe}(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{SO}_3)$ en 20 ml de metanol anhidro y se agregó 0.024 g (0.15 mmoles) de 4,4'-bipiridina. La mezcla se reflujo durante 5 horas en atmósfera inerte. La solución se enfrió y se agregó hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6) en exceso continuando con la agitación aproximadamente por 12 h, período en el cual se formó un precipitado amarillo. Se eliminó el solvente por decantación y el precipitado fue lavado repetidas veces con éter de petróleo. El producto fue

cromatografiado en columna de alúmina eluyendo primero con éter de petróleo para eliminar el exceso de 4,4'-bipiridina que pudiera aún permanecer y, finalmente con acetonitrilo/diclorometano. Se obtuvo una solución amarilla, la que fue concentrada. Por adición de éter etílico se precipitó un sólido amarillo que fue secado en alto vacío.

Se obtuvo 0.1 gr. de producto con un rendimiento de 76 %.

IV.- [(DPQ)Re(CO)₃(4,4'-bpy)-Re(CO)₃DPQ]

En esta reacción se coordinan dos unidades de (DPQ)Re(CO)₃ al ligando puente 4,4'-bpy, según el siguiente esquema:



Se suspenden 0.1 gr. (0.15 mmol) de $(DPQ)Re(CO)_3 CF_3SO_3$ con 0.012 gr (0.075 mmol) de 4,4-bpy en 25 ml de Metanol seco. La mezcla se reflujo durante 5 horas en atmósfera inerte y se enfrió la mezcla y se agregó hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6) en exceso, y se siguió agitando durante 5 horas mas, periodo en el cual se formó un precipitado amarillo. La solución resultante se enfrió en refrigerador, para posteriormente eliminar el solvente por decantación. El precipitado fue lavado repetidas veces con éter de petróleo. El producto fue cromatografiado en columna con alúmina eluyendo primero con éter de petróleo para eliminar el exceso de 4,4-bpy que pudiera aun permanecer y, finalmente, se eluyó en una mezcla acetonitrilo/diclorometano 1:1. El sólido amarillo resultante se llevó a sequedad y se lavó repetidas veces con éter de petróleo.

Se obtuvo 0.032. gr. de producto con un rendimiento de 63.5 %.

4.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta los resultados y discusión de los resultados de los complejos tricarbonilos de Re(I) con el ligando bidentado de características aceptoras *Dipirido*[2,2-*D*:2',3'-*F*] *Quinoxalina* (DPQ).

Los complejos sintetizados tienen la forma general [(DPQ)Re(CO)₃L](PF₆), donde L es una bipyridina. La síntesis de los complejos se efectúa a través de los complejos precursores con L = Cl⁻ y CF₃SO₃⁻ (anión trifluormetansulfonato)

Se caracterizaron los complejos por técnicas convencionales como espectroscopia *Ultravioleta-Visible* (UV-Vis), *Infrarrojo* (IR) y *Resonancia Magnética Nuclear* (¹H-RMN). Además se caracterizó electroquímicamente a través de *Voltametría Cíclica*.

4.1 *Espectroscopia UV- VISIBLE (UV-Vis):*

Esta técnica permite conocer los tipos de transiciones electrónicas y las energías involucradas. En los compuestos inorgánicos que poseen algún ion metálico, cuando absorben radiación en la zona del visible pueden producir tres tipos de transferencia electrónica; *Transferencia centrada en el metal*, *Transferencia centrada en el ligando*, *Transferencia de carga*. En esta última, cuando el metal actúa como aceptor de electrones y el ligando como donador, se trata de una transferencia de carga ligando metal (*TCLM*), por otro lado, si el ligando es el aceptor y el ion metálico es el donador, entonces se trata

de una transferencia de carga metal ligando (*TCML*). De ellas, para fines de modelar sistemas de conversión de energía, interesa la *TCML*, por ser la única que permite obtener separación de carga en el estado excitado.

El primer paso es asignar las bandas y luego hacer un estudio de las mismas. Por ejemplo saber como se afecta la energía de la banda *TCML* al variar factores como la nuclearidad del complejo y las características donoras oceptoras del ligando. Por ejemplo, para complejos monomericos con ligandos sustituidos con grupos aceptores, se espera que aumente la capacidad aceptora de los orbitales π^* del ligando, desplazando la banda *TCML* a menor energía. Los espectros UV-Visible, a pesar de que no permiten una identificación inequívoca de un compuesto orgánico, son útiles, sin embargo, para detectar la presencia de ciertos grupos funcionales que actúan como cromoforos. Así por ejemplo, una banda débil de absorción en la región de 280 a 290 nm, que se desplaza hacia longitudes de onda mas cortas cuando la polaridad del disolvente aumenta, indica la presencia de un carbonilo, y una banda de absorción débil alrededor de 260 nm que muestre una estructura vibracional fina constituye una evidencia de la existencia del anillo aromático⁽²⁵⁾. De ahí que la espectroscopia UV-Visible sea una herramienta muy útil en la elección del tipo de ligando y el sustituyente más adecuado.

CARACTERIZACION DE LIGANDOS

Ligando 1,10-fenantrolina-5,6 - diona (fendiona):

Este ligando a sido reportado en literatura⁽²³⁾, por lo que sólo se corroboró su obtención por espectroscopia IR y ¹H-RMN.

Ligando Dipirido [2,2-d: 2', 3'-f] quinoxalina (DPQ)

La síntesis de este ligando se llevó a cabo por una adaptación del procedimiento reportado por Schmidt y Druey⁽²⁴⁾ para la síntesis del ligando dpp'. Estructuralmente este ligando posee sitios de coordinación tipo fenantrolina, es plano y altamente conjugado. Es soluble en solventes poco polares como cloroformo, acetona y en menor grado, en solventes polares como metanol y etanol. Es insoluble en agua.

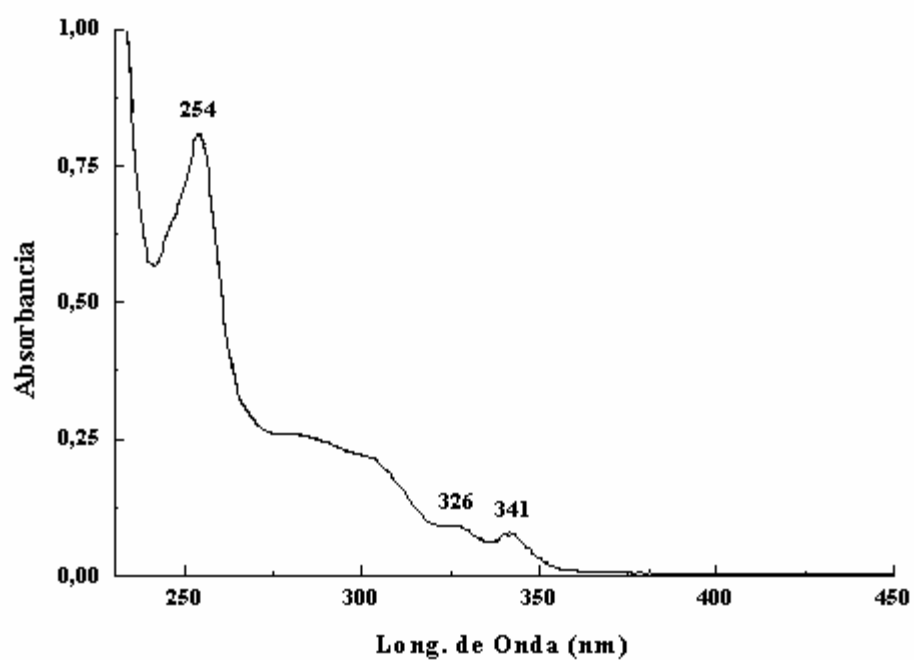


Figura 14: Espectro UV-visible del ligando DPQ

En la figura 14, se presenta el espectro UV-visible del ligando DPQ, en el cual se aprecia una banda a 254 nm, que corresponde a transiciones intraligando (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$), debido a la excitación de electrones π desde orbitales moleculares ocupados del estado fundamental hasta estados antienlazantes π^* . En la fendiona esta transición ocurre aproximadamente a la misma energía. Se observa además la aparición de dos bandas a 326 y 341 nm, señales que se asocian a transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$, debido a los pares no compartidos del nitrógeno, tanto en la porción fenantrolina, como en la piracina del ligando DPQ. En la zona intermedia del espectro, aparecen otras bandas como un hombro entre 208 y 315 nm, atribuibles a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.

Tabla 6: Datos de Espectroscopia UV-Visible de los ligandos Fendiona y DPQ.

Ligando	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
1,10-fenantrolina-5,6-diona	259,290-310	380
DPQ	254, 270-320	326, 341

CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RENIO

Para la síntesis de los complejos de Renio del tipo $[(DPQ)Re(CO)_3L]$, el reactivo de partida es el $Re(CO)_5Cl$, en el cual se sustituyen dos grupos carbonilos por el ligando DPQ.

El espectro UV-Visible del complejo $(DPQ)Re(CO)_3Cl$ se presenta en la figura 15. Este muestra cuatro señales, donde las más destacables son las de la banda de energía a 290 nm asignada a transiciones electrónicas intraligando (CL, $\pi \rightarrow \pi^*$), y el hombro centrado en 380 nm asignada a transferencias de carga metal ligando (TCML, $d\pi \rightarrow \pi^*$), donde un electrón es promovido desde un orbital $d\pi$ centrado en el metal a uno antienlazante π^* centrado en el ligando. Esta última banda no aparece en el ligando libre DPQ.

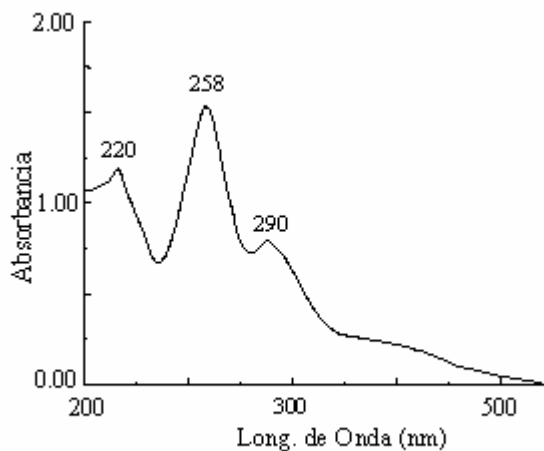


Figura 15: Espectro UV-Vis del complejo $(DPQ)Re(CO)_3Cl$

La banda de TCML se encuentra enmascarada por la mayor intensidad de las bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. A fin de asignar la banda de TCML, se realizó el espectro de diferencia para todos los complejos. Para ello se normalizaron los fid de cada espectro y

se restó el espectro del ligando libre a cada espectro de los respectivos complejos. Los datos obtenidos se resumen en la tabla 7.

Tabla 7: Datos de espectroscopia UV-Vis. de los complejos de Re(I) con el ligando DPQ.

Complejos	Espectro UV-Vis (nm)		
	p → p*	n → p*	dp → p*
[(DPQ)Re(CO) ₃ Cl]	220 258	290	380
(DPQ)Re(CO) ₃ CF ₃ SO ₃]	214 220 257	287	360
[(DPQ)Re(CO) ₃ (4,4'-bpy)]PF ₆	258	≈275(h)	360
[[DPQ)Re(CO) ₃] ₂ (4,4'-bpy)]	258	280	358

El complejo [(DPQ)Re(CO)₃(4,4'-bpy)]PF₆ se caracteriza por poseer coordinados al mismo centro metálico, un ligando con características electrón aceptor como el DPQ y un ligando puente como el 4,4'-bpy. Para sintetizar este complejo se debió adicionar un exceso del ligando puente 4,4'-bpy, para así impedir la coordinación de este por ambos átomos de nitrógeno. En todos los complejos catiónicos se agregó un exceso de hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆) para estabilizar la carga del complejo y permitir que este precipitara en el medio disolvente.

Para la síntesis del complejo binuclear, se hizo reaccionar el ligando puente 4,4'-bpy con (DPQ)Re(CO)₃CF₃SO₃, en proporciones de 1:2 respectivamente, obteniéndose el

complejo binuclear de renio (I) simétrico. Al observar el espectro UV-visible de este complejo binuclear de renio se pueden observar las bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ a 258 nm y las bandas $n \rightarrow \pi^*$ a 280 nm y el máximo de la TCML, $d\pi \rightarrow \pi^*$ a 358 nm.

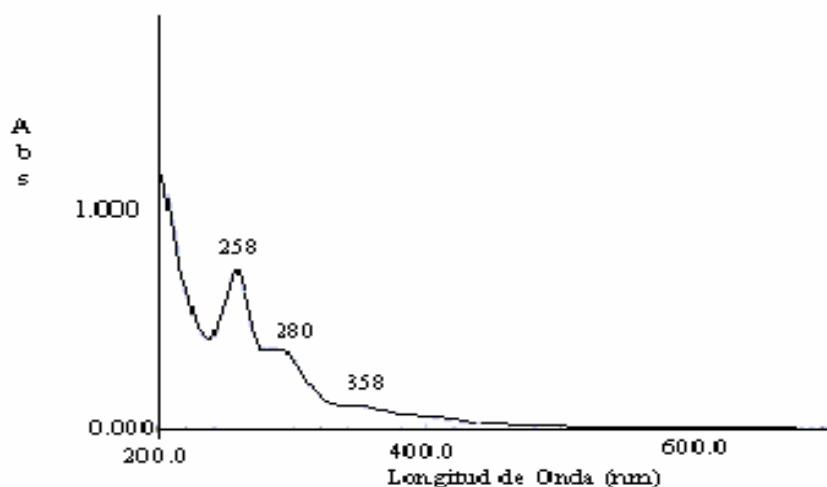


Figura 16: Espectro UV-Vis del complejo [(DPQ)Re(CO)₃(4,4'-bpy)-Re(CO)₃DPQ].

Se destaca las diferencias entre el UV-Vis del complejo [(DPQ)Re(CO)₃(4,4'-bpy)]PF₆ el cual tiene una transición de $n \rightarrow \pi^*$ a ≈ 275 (h) nm y el complejo [(DPQ)Re(CO)₃(4,4'-bpy)-Re(CO)₃DPQ], con una transición de $n \rightarrow \pi^*$ a 280 nm, lo que podría ser problema de origen del equipo de lectura o, que al variar la nuclearidad afectaría el orbital π^* . Por otro lado en la transición $d\pi \rightarrow \pi^*$ (TCML) no hay variación, lo que sugiere que ambas unidades en el dimero no se afectan y se comportarían como unidades independientes.

4.2 Espectroscopia INFRARROJO (IR)

Su radiación no es suficientemente energética para producir transiciones electrónicas como es el caso de las radiaciones UV-Vis, sin embargo, es suficientemente energética como para provocar vibraciones moleculares, lo cual es una importante herramienta para dilucidar la estructura molecular de compuestos orgánicos, específicamente, identificando la presencia de ciertos grupos funcionales en una molécula.

Las energías vibracionales de tensión de moléculas orgánicas corresponden a una radiación infrarroja con un número de onda comprendido entre los 1200 y 4000 cm^{-1} , a esta región se le denomina *Región de los Grupos Funcionales*, puesto que en esta parte del espectro se puede detectar la presencia de una señal de absorción de un grupo funcional determinado que se encuentre en la muestra. A frecuencias inferiores a 1600 cm^{-1} se observa generalmente un número abundante de bandas, que corresponden a deformaciones moleculares que permiten realizar una interpretación completa en el análisis de la muestra. Este conjunto de señales son características de cada compuesto, por lo cual a esta región se le denomina *Región de la Huella Digital*.

Entonces, en conclusión, esta técnica es muy importante y útil, ya que puede emplearse para establecer la identidad de compuestos e identificar la presencia de uno nuevo.

CARACTERIZACION DE LIGANDO POR ESPECTROSCOPIA IR.

Ligando 1,10-fenantrolina-5,6-diona (fendiona):

La figura 17 presenta el espectro IR del ligando precursor fendiona y del ligando DPQ.

La mayor evidencia de la obtención del ligando fendiona es la aparición en el IR de una banda intensa a 1685 cm^{-1} , la cual esta asociada a la tensión en el carbonilo (C=O).

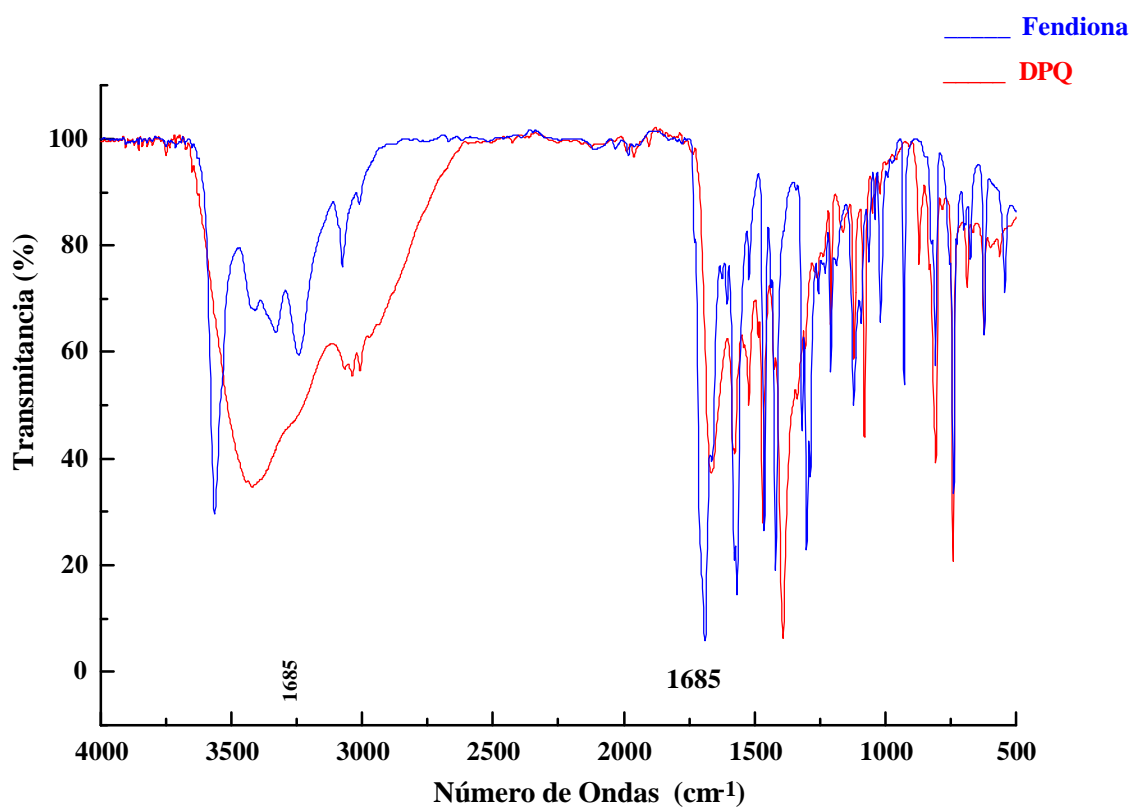


Figura 17: Espectro IR de los ligandos fendiona y DPQ

El valor asociado a la tensión en el carbonilo (C=O), es aproximadamente 25 cm^{-1} más bajo que los observados en compuestos carbonílicos clásicos, pero es típico de

carbonilos α - β insaturados,⁽²⁷⁾ donde la conjugación reduce la densidad electrónica sobre grupo C=O, tal como se muestra en la figura 18. Otras bandas importantes aparecen a 1576 y 1560 cm^{-1} , asociadas a C=N y C=C respectivamente, las cuales, a diferencia de la anterior, también se encuentran en el reactivo de partida fenantrolina.

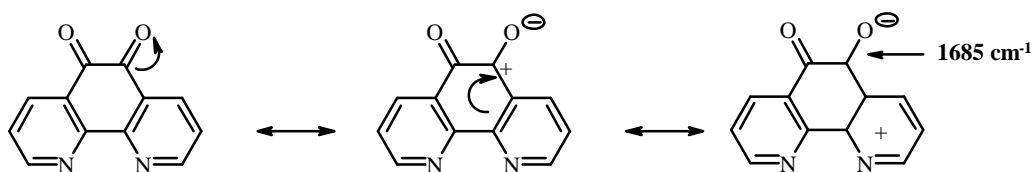


Figura 18: Estructuras resonantes del sistema π - conjugado del reactivo fendiona

En la tabla 8 se comparan los datos con su precursor 1,10-fenantrolina y el ligando DPQ.

Tabla 8: Tabla de frecuencias de absorción de los ligandos 1,10-fenantrolina y DPQ.

Ligando	Frecuencia de Absorción(cm^{-1})		
	C=C	C=N	C=O
1,10-fenantrolina	1560	1576	-----
1,10-fenantrolina-5,6-diona	1561	1577	1685
DPQ	1581	1654	-----

Respecto al espectro IR del ligando **DPQ**, se observa la desaparición de la banda a 1685 cm^{-1} característico de su ligando precursor fendiona, la cual esta asociada a la tensión en el carbonilo C=O. Tampoco se observan bandas entre 2800 y 3000 cm^{-1} de C-H

alifáticos, lo que sustenta la formación de DPQ como un sistema completamente aromático.

CARACTERIZACION DE COMPLEJOS DE RENIO

Al observar la figura 19, el espectro IR del complejo $(DPQ)Re(CO)_3Cl$, se destaca una banda desdoblada intensa entre 1941 y 1902 cm^{-1} , típica de complejos metálicos tricarbónílicos con coordinación facial⁽²⁷⁾, lo que constituye una evidencia de la formación del complejo. También se observa una banda angosta a 2022 cm^{-1} la cual corresponde al estiramiento simétrico del carbonilo axial.

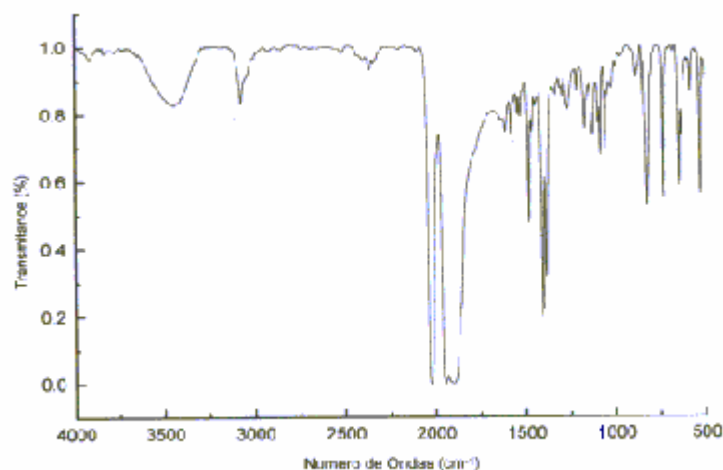


Figura 19: Espectro IR del complejo $(DPQ)Re(CO)_3Cl$

En la tabla 9 se resumen los datos de la espectroscopía IR de los complejos sintetizados.

Tabla 9: Datos de espectroscopia IR de los complejos de Re del tipo
 $[(DPQ)Re(CO)_3(L)]$

Complejos	Espectro IR (cm^{-1})		PF_6
	n $C^{\circ}O$		
$[(DPQ)Re(CO)_3 Cl]$	2020	1920	----
$(DPQ)Re(CO)_3CF_3SO_3$	2045	1962	----
$[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)]PF_6$	2030	1942	840
$[[DPQ)Re(CO)_3]_2(4,4'-bpy)]$	2029	1920	840

En la figura 20, se presenta el espectro IR del complejo monomérico. Este presenta las mismas bandas que sus precursores con leves cambios, por ejemplo se observa una banda ancha correspondiente al contraión hexafluorofosfato (PF_6) que se encuentra aproximadamente a 840 cm^{-1} .

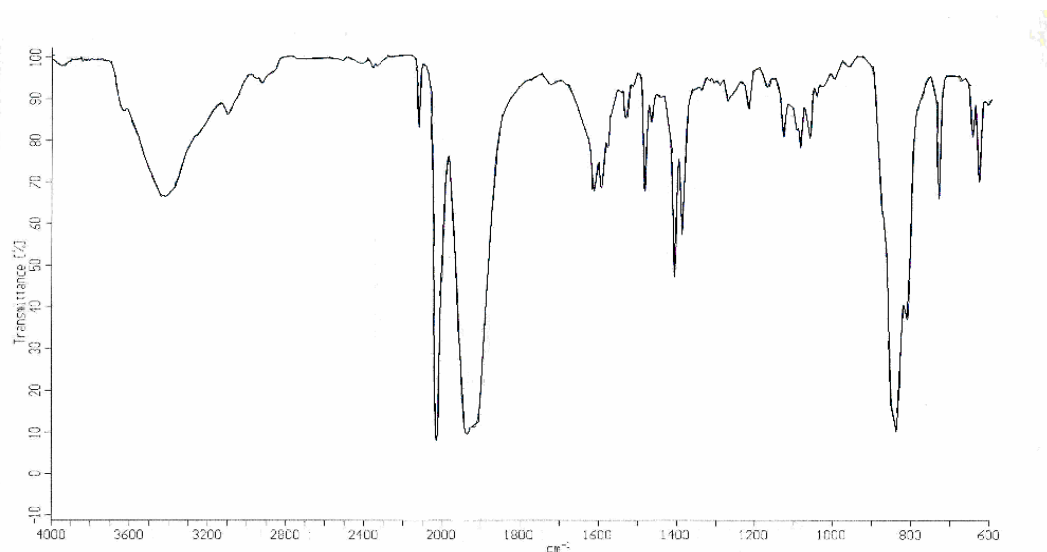


Figura 20: Espectro IR del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)]PF_6$

En la figura 21, se presenta el espectro IR del complejo binuclear simétrico $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)-Re(CO)_3DPQ]$. En este se aprecia las bandas de absorción de los grupos carbonilos a 1920 cm^{-1} y 2029 cm^{-1} . Entre $1638-1467\text{ cm}^{-1}$ aparecen las bandas de estiramiento C=C y C=N, además aproximadamente a los 840 cm^{-1} aparece la banda característica del contraión hexafluorofosfato (PF_6).

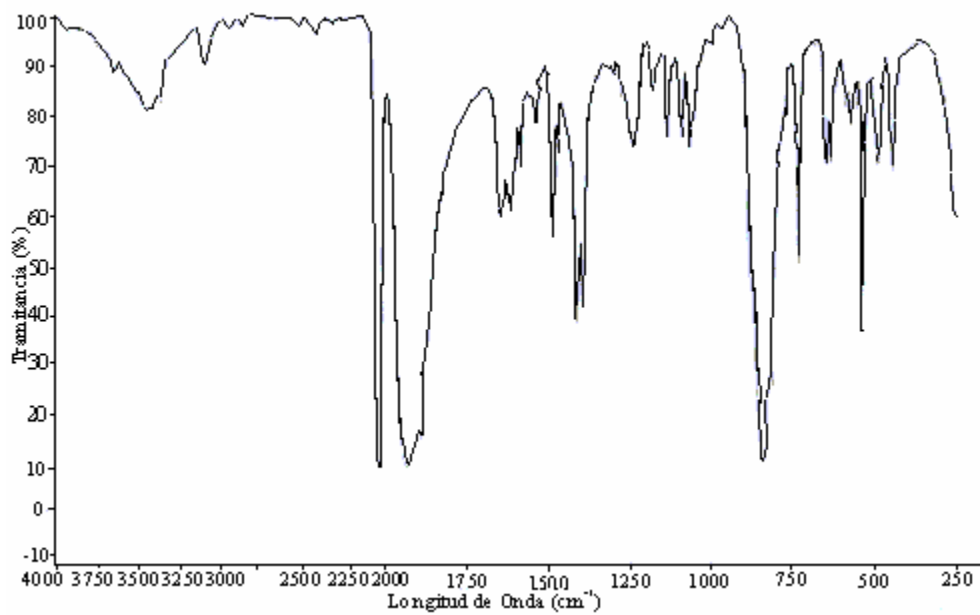


Figura 21: Espectro IR del complejo [(DPQ)Re(CO)₃(4,4'-bpy)-Re(CO)₃DPQ]

4.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^1H -RMN):

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear es una de las técnicas de elucidación estructural más útil de que se dispone, ya que esta proporciona información sobre la estructura molecular de los compuestos, observando los ambientes químicos de los átomos de hidrogeno (o de los átomos de carbono) y proporciona evidencia de la estructura de los grupos alquilo e indicaciones acerca de los grupos funcionales presentes.

Durante el análisis por RMN, los núcleos se perturban energéticamente mediante una combinación del campo magnético aplicado y de radiación de radiofrecuencia. Cuando la energía que se hace incidir sobre el núcleo, iguala la diferencia de energía entre los estados de espín, se alcanza la llamada condición de resonancia, y se absorbe energía al mismo tiempo que el núcleo pasa de un espín a otro. La absorción y subsiguiente emisión de energía correspondiente a este cambio de espín es detectada por un receptor de radiofrecuencia y registrada como una señal en el espectro RMN.

Para interpretar adecuadamente los espectros RMN de protones se consideran aspectos tales como; *numero de señales, desplazamiento químico, intensidad de señales y multiplicidad.*

CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS

Al comparar el espectro de ^1H -RMN del reactivo *1,10-fenantrolina-5,6-diona*, con el espectro de su precursor *1,10-fenantrolina*, se destaca la desaparición de la señal singlete a 7,7 ppm asignada a los protones Hd presentes en el ligando precursor (ver figura 22 A). Así, en la *1,10-fenantrolina-5,6-diona*, aparecen tres señales, por la presencia de tres pares de H equivalentes, debido a la simetría de la molécula. La identificación de cada protón se observa en la figura 22.

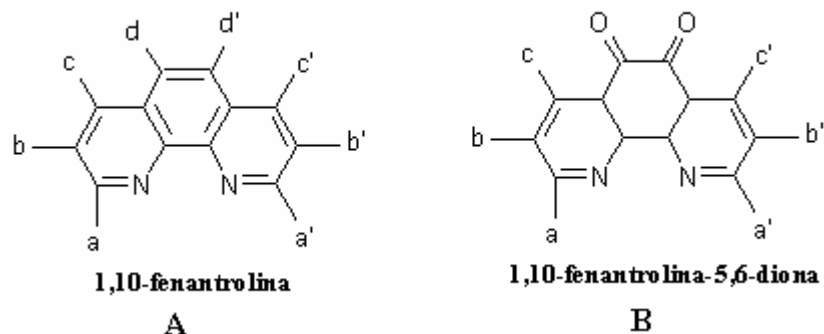


Figura 22: Identificación de protones del ligando 1,10-fenantrolina-5,6-diona (**B**) y de su ligando precursor 1,10-fenantrolina (**A**).

Por efecto atrayente del N, el protón Ha está más desapantalleado que los otros protones y por lo tanto, su señal aparece a campo mas bajo. Además presenta una multiplicidad doblete desdoblado (dd) debido al acoplamiento de corta distancia con el protón Hb y a larga distancia con el protón Hc. (figura 23)

La asignación de cada protón, junto con las magnitudes de sus corrimientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento, se resumen en la tabla 10.

Tabla 10: Corrimientos químicos y constantes acoplamiento de los protones de la Fendiona.

<i>Protón</i>	Corrimiento Qco. (ppm)	Cte. Acoplamiento (Hz)
Ha	9.12(dd)	$J_{a,b}=4.71$; $J_{a,c}=1.81$
Hb	7.60(dd)	$J_{a,c}=7.80$; $J_{b,a}=4.70$
Hc	8.52(dd)	$J_{c,a}=1.81$; $J_{c,b}=7.90$

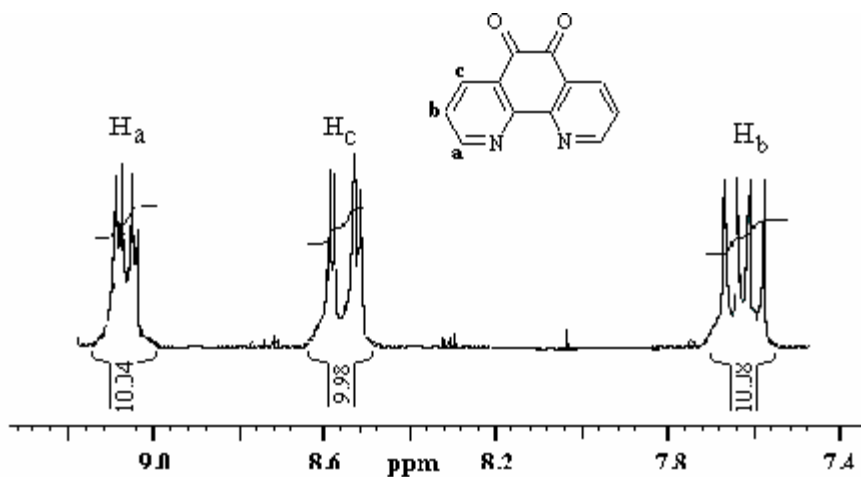


Figura 23: Espectro RMN de la Fendiona

En el espectro de H^1 -RMN del ligando **DPQ** se observan cuatro señales, lo cual difiere con el H^1 -RMN de su ligando precursor fendiona, el cual presenta tres señales, esto es debido a la existencia de cuatro hidrógenos equivalentes presentes en el ligando DPQ, lo cual es esperable, puesto que la porción piracina de la estructura aromática del ligando DPQ, posee dos protones equivalentes (H_d , $H_{d'}$), que no existía en su precursor. Para comprender mejor lo señalado anteriormente, se identifican cada uno de los protones del ligando DPQ, tal como se presenta en la de la figura 24.

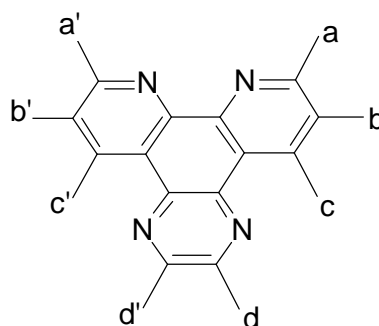


Figura 24: Identificación de los protones del ligando DPQ.

Con respecto a los desplazamientos químicos, este espectro presenta señales de protones a un campo mas bajo, respecto a su ligando precursor (ver figura 25). Esto se debe al efecto desapantallante de los nitrógenos que conforman la estructura aromática de la molécula. Entonces, se explica así la ubicación a campo mas bajo de los protones $H_{a,a'}$; $H_{c,c'}$ y $H_{d,d'}$ respecto al protón $H_{b,b'}$. Los protones $H_{c,c'}$ se desapantallan además por efecto anisotrópico de los nitrógenos pertenecientes a la porción piracina del ligando, en tanto los protones $H_{a,a'}$, se desapantallan por la electronegatividad de sus nitrógenos vecinos en la porción fenantrolina de la molécula.

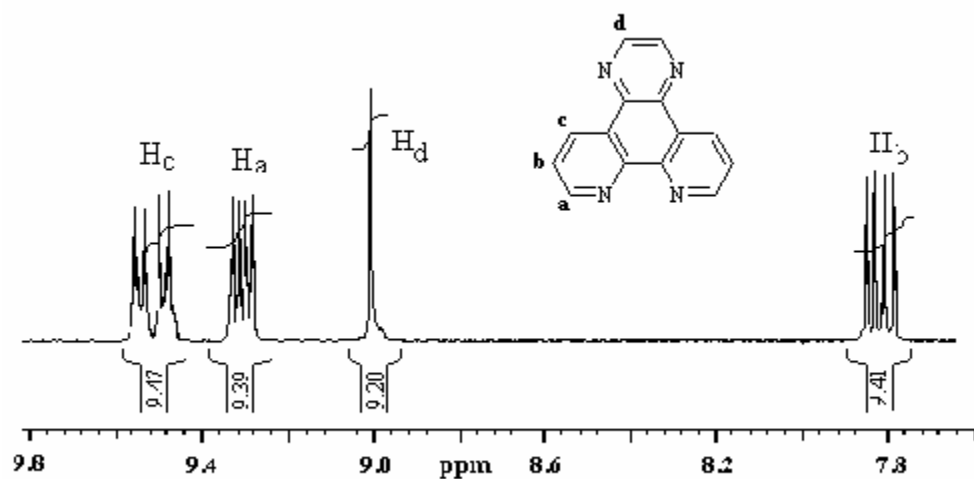


Figura 25: Espectro ¹H-RNM del ligando DPQ libre.

En la tabla 11, se resumen los datos obtenidos de desplazamiento químicos, multiplicidad, y las constantes de acoplamiento del espectro H¹-RMN.

Tabla 11: Corrimientos químicos y constantes acoplamiento de los protones del ligando DPQ.

<i>Protón</i>	Corrimiento Qco. (ppm)	Cte. Acoplamiento (Hz)
Ha	9.29(dd)	J a,b=8.2; J a,c=1.8
Hb	7.79(dd)	J b,c=8.2; J b,c=4.5
Hc	9.47(dd)	J c,a=1.8; J c,b=4.5
Hd	8.96(s)	

CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RENIO

El compuesto $(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ es escasamente soluble en la mayoría de los solventes deuterados, sin embargo esta propiedad es una buena evidencia para sospechar la presencia del producto.

El complejo $(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{SO}_3$, es mucho más soluble en solventes deuterados, por lo que su espectro ^1H -RNM, se obtuvo con una buena resolución. (Figura 26).

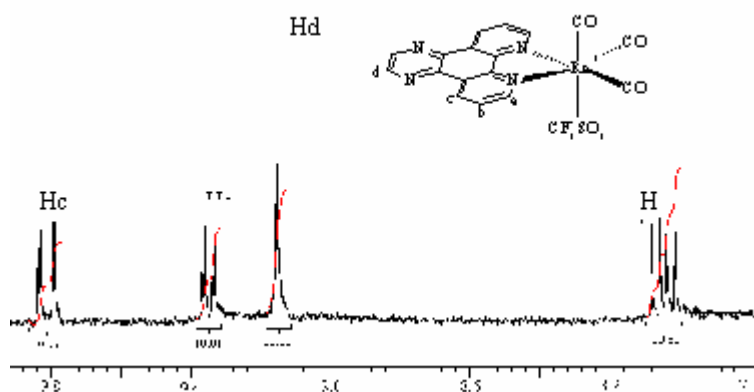


Figura 26: Espectro ^1H -RNM del complejo $(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ en acetonitrilo.

Al comparar los espectros correspondientes al complejo $(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ con el del ligando DPQ libre (figura 26 y figura 25 respectivamente), se observa el efecto de coordinación sobre los protones del ligando. La elección de este complejo se debe a que en este sólo el ligando DPQ da señal en el ^1H -RNM, por lo que se pueden identificar de mejor forma las señales, de modo de ver este efecto de la coordinación.

En la tabla 12 se aprecian los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de los complejos de renio I y de su ligando precursor.

Tabla 12: Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los protones del ligando DPQ y de los complejos de renio.

<i>Compuesto</i>	$H_{a,a'}$	$H_{b,b'}$	$H_{c,c'}$	$H_{d,d'}$	$H_{e,e'}$	$H_{f,f'}$	$H_{g,g}$
DPQ (ligando libre)	9.29 (dd) $J_{ab} = 4.5$ $J_{ac} = 1.8$	7.79 (dd) $J_{ba} = 4.5$ $J_{bc} = 8.2$	9.47(dd) $J_{cb} = 8.2$ $J_{ca} = 1.8$	8.96(s)			
(DPQ)Re(CO) ₃ Cl	9.50 (dd) $J_{ab} = 5.17$ $J_{ac} = 1.47$	8.04 (dd) $J_{ba} = 5.17$ $J_{bc} = 8.12$	9.73 (d) $J_{cb} = 8.12$ $J_{ca} = 1.47$	9.17(s)	---	---	---
(DPQ)Re(CO) ₃ CF ₃	9.40 (dd) $J_{ab} = 5.3$ $J_{ac} = 1.3$	8.30 (dd) $J_{ba} = 5.3$ $J_{bc} = 8.4$	9.81(dd) $J_{cb} = 8.4$ $J_{ca} = 1.3$	9.25(s)	---	---	---
(1)	9.84 (dd) $J_{ab} = 5.3$ $J_{ac} = 1.3$	8.40(dd) $J_{ba} = 5.3$ $J_{bc} = 8.3$	9.88(dd) $J_{cb} = 8.3$ $J_{ca} = 1.3$	9.22(s)	8.76	7.56	7.54

Donde,



Si en el complejo (DPQ)Re(CO)₃CF₃SO₃⁻ el ligando CF₃SO₃⁻ es sustituido por un ligando polipiridinico como la 4,4-bipiridina, el corrimiento hacia campo bajo de las señales de los protones Ha, Hb, Hc, Hd se ve acentuado por la coordinación vía nitrógeno del ligando polipiridinico al metal. Lo anterior se origina en el aumento de densidad de carga en el renio por efecto electrodonor del ligando generando un aumento en la retrodonación del renio a este ligando, produciendo la desprotección de los átomos

de hidrógeno del ligando DPQ, lo que se ve reflejado en el corrimiento de las señales a campo mas bajo. (Ver tabla 12)

Se asume la formación del complejo mononuclear de renio $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)]PF_6$ (ósea, el ligando puente se coordino por un sólo nitrógeno), al comparar las intensidades de las señales correspondientes al ligando DPQ y 4,4-bpy, obtenidas de la integral de cada señal, observándose que la señal H del ligando DPQ integra en relación 1:1 con la señal del H del ligando 4,4-bpy.

En la figura 27 se presenta el espectro RMN del complejo mononuclear de renio $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)]PF_6$. Además, su estructura y localización de sus protones.

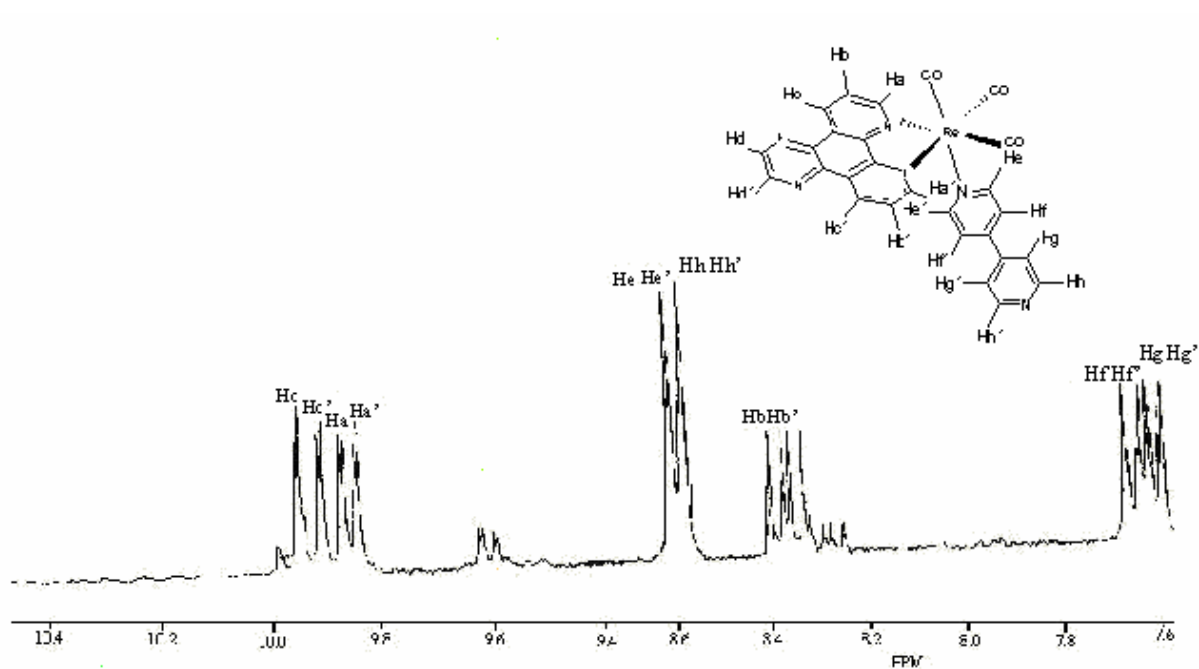


Figura 27: Espectro RMN del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)]PF_6$ e identificación de sus protones.

La asignación de señales para el complejo $[(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})\text{-Re}(\text{CO})_3(\text{DPQ})]$ presento muchas dificultades debido a la gran cantidad de señales. Junto a esto la baja resolución del espectro hizo difícil la determinación de las constantes de acoplamiento, sin embargo el análisis por RMN muestra una pequeña fracción del dimero, ya que protones como Ha y Hc conservan sus corrimientos a campos bajos mientras que las señales de los protones Hf y Hg aparecen a campos mas altos, el resto de las señales aparecen superpuestas. En la figura 28 se presenta el espectro RMN del complejo $[(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})\text{-Re}(\text{CO})_3(\text{DPQ})]$ y en la figura 29, se presenta el espectro ampliado en la zona aromática del espectro RMN de este complejo binuclear de renio, junto a la identificación de sus protones.

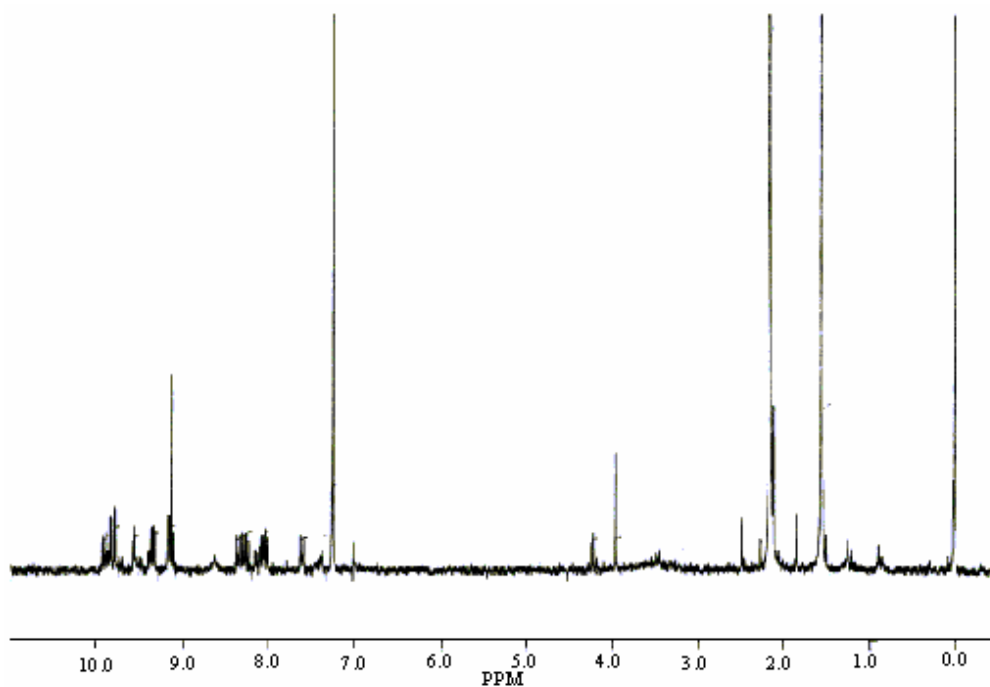


Figura 28: Espectro RMN del complejo $[(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})\text{-Re}(\text{CO})_3(\text{DPQ})]$

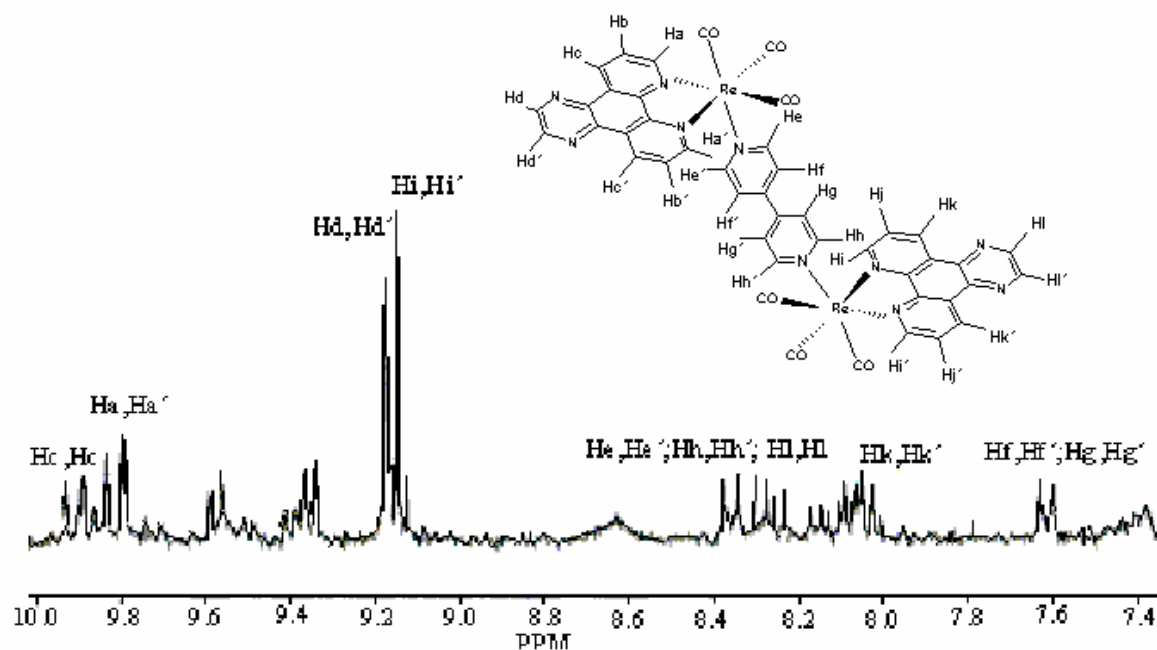


Figura 29: Ampliación en la zona aromática del espectro RMN del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)-Re(CO)_3(DPQ)]$ e identificación de sus protones.

Por lo tanto los resultados espectroscópicos de este compuesto estaría indicando, preliminarmente la formación del dimero simétrico, aunque con impurezas difíciles de separar por cromatografía de columna, se sugiere por lo tanto, primero la purificación por columna y luego por HPLC. Además, hay que considerar que el rendimiento de la síntesis del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)-Re(CO)_3(DPQ)]$ fue de 63.5 %, sin embargo por el hecho de comenzar la síntesis con cantidades mínimas, este porcentaje en gramos es de 0.032.

4.4 VOLTAMETRIA CICLICA:

Las técnicas de que se vale la electroquímica tiene por objeto estudiar las transformaciones químicas originadas por el paso de corriente eléctrica, cuando a un sistema de dos electrodos introducidos en la solución de un electrolito se le aplica una diferencia de potencial. Los iones que existen en la solución se mueven en la dirección del electrodo de carga opuesta al ión, con esto se da a lugar a que la solución sea conductora de electricidad, es decir, se produzca un aumento de corriente y por lo tanto, se lleven a cabo procesos electroquímicos en los electrodos.

Para el estudio de los procesos de transferencia de electrones, ocurrido en la superficie del electrodo existen varias técnicas de electroanálisis, dependiendo de cómo sean manejadas las variables de intensidad de corriente y de potencial. En este trabajo de título se utiliza Voltametría Cíclica, técnica que consiste en que a un electrodo sumergido en una solución que contiene especies electroactivas se le varía el potencial en forma lineal respecto al tiempo, efectuando un barrido, lo cual puede llevar a una variación de la corriente si se logra un potencial en que una reducción o una oxidación de la especie en estudio tenga lugar.

La técnica de Voltametría cíclica puede ser utilizada especialmente para obtener información acerca de aspectos cualitativos de un proceso de electrodo. Sin embargo en algunos casos cuando los procesos son controlados principalmente por difusión, es posible la evaluación de parámetros cuantitativos.

CARACTERIZACIÓN DE LIGANDO Y SUS COMPLEJOS DE Re I

Ligando DPQ

En la figura 30 se presenta el voltamograma cíclico del ligando DPQ, en este se observa una onda de reducción reversible con un potencial medio ($E_{1/2}$) de 1.51 Volt, asignado a un proceso sobre la fracción piracina del compuesto.

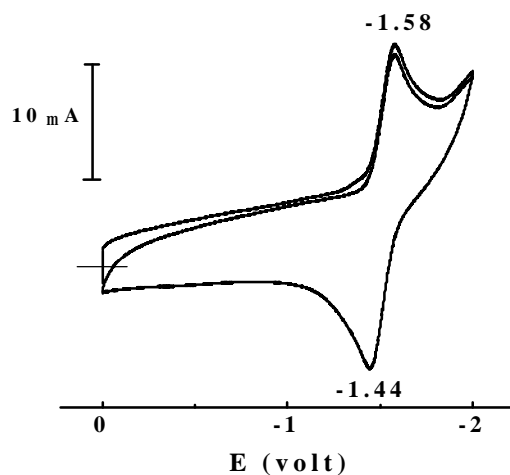


Figura 30: Voltamograma del ligando DPQ

CARACTERIZACION DE COMPLEJOS DE RENIO

En el complejo $(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{SO}_3$, la reducción a -1.36 V es asignado sobre la porción piracina del ligando **DPQ**. La reducción a -1.61 V (irreversible), es asignada a la porción fenantrolina del ligando.

En los complejos se observan algunas variaciones en los potenciales de reducción, lo que tendría su origen en las variaciones de energía del orbital π^* del ligando **DPQ**.

Al observar los datos obtenidos para la serie de complejos en la tabla 13 y al comparar los complejos con los ligandos Cl⁻ y CF₃SO₃, con el ligando 4,4'-bpy; el potencial de oxidación del Renio no varía significativamente, a pesar de las diferencias en las características aceptoras – donoras de estos ligandos, lo cual indica que este ligando polipiridinico no afectaría significativamente al orbital *d* del Renio, a pesar de su carácter electrodonor.

Tabla 13: Datos de voltametría cíclica (V) de los complejos de Renio

	Ep (ox)	Ep(red)
Compuestos	Re ^{III}	DPQ ^(0/-1)
DPQ (ligando libre)	--	-1.51
(DPQ) Re(CO) ₃ Cl	+1.18	-1.53
(DPQ) Re(CO) ₃ CF ₃ SO ₃	+1.18	-1.36
[(DPQ) Re(CO) ₃ 4,4'-bpy] ⁺	+1.08	-1.05
[(DPQ)Re(CO) ₃ (4,4'-bpy)-Re(CO) ₃ DPQ]	+1.35	-1.15

A continuación se presentan los voltamogramas del complejo [(DPQ) Re(CO)₃ Cl] (figura 31) y del complejo [(DPQ)Re(CO)₃CF₃SO₃] (figura 32).

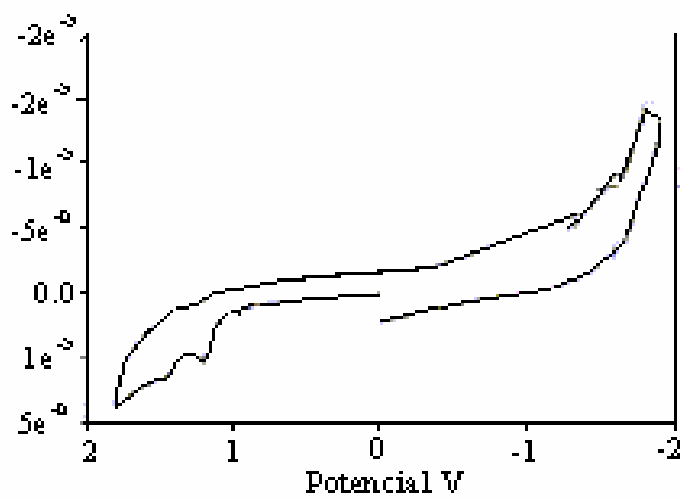


Figura 31: Voltamograma Cíclico del complejo [(DPQ) Re(CO)₃ Cl]

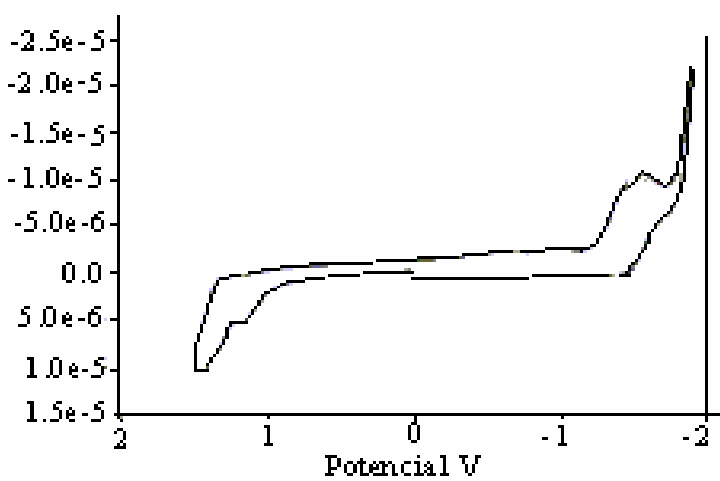


Figura 32: Voltamograma Cíclico [(DPQ)Re(CO)₃CF₃SO₃]

Respecto al voltamograma del complejo $[(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3\text{4,4'-bpy}]^+$ (figura 33) se observa una leve variación en la oxidación y reducción, variando a 1.08 V y -1.05 V respectivamente. Sin embargo se observa una variación un poco mayor al compararlo con el complejo binuclear de renio $[(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})-\text{Re}(\text{CO})_3\text{DPQ}]$ (figura 34), donde es posible identificar una oxidación a 1.35 V y una reducción a -1.15 V. En ambos casos el proceso de reducción requiere de mayor energía, debido a la presencia de un sistema donador como la 4,4 bipiridina, la cual dificulta la reducción del DPQ desplazando la posición de la onda reversible a potenciales mas negativos.

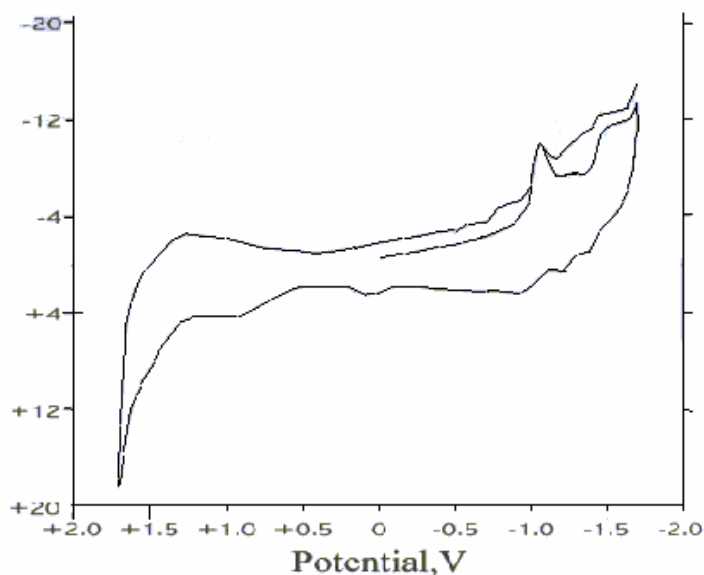


Figura 33: Voltamograma Cíclico $[(\text{DPQ})\text{Re}(\text{CO})_3\text{4,4'-bpy}]^+$

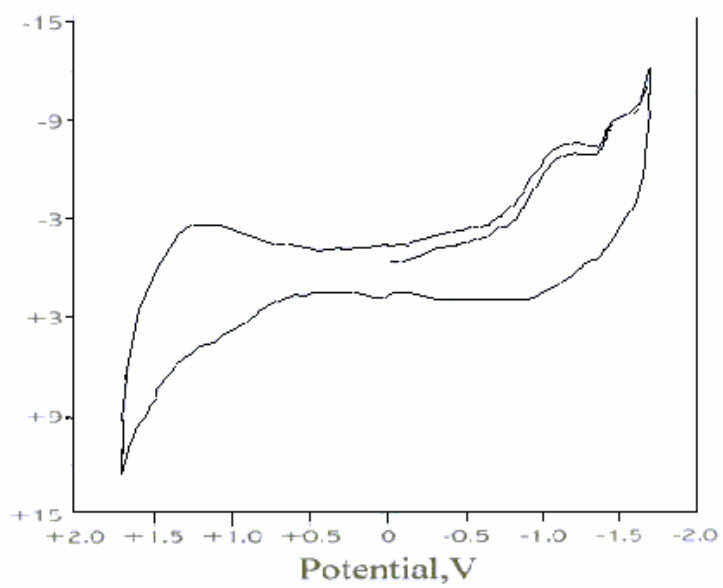


Figura 34: Voltamograma Cíclico Complejo binuclear de Renio I
[(DPQ)Re(CO)₃(4,4'-bpy)-Re(CO)₃DPQ] (red)

5.0 CONCLUSIONES

- ❖ Se logro la síntesis de complejos de forma general $[(DPQ)Re(CO)_3L](PF_6)$, donde L es una bipyridina. La síntesis de los complejos se efectúa a través de los complejos precursores con $L = Cl^-$ y $CF_3SO_3^-$, obteniendo como producto final el complejo binuclear $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)-Re(CO)_3(DPQ)]$ de características simétricas. Durante las síntesis se obtuvo buenos rendimientos de formación de productos con tiempos de reacción aceptables, lo cual es alentador en este tipo de síntesis.
- ❖ Al caracterizar el ligando, cada producto precursor y el complejo binuclear $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)-Re(CO)_3(DPQ)]$ utilizando las técnicas espectroscópicas, UV-Vis, IR, 1H -RMN y Voltametría Cíclica, se logra destacar interesantes apreciaciones, tales como:
 - Las diferencias entre el UV-Vis del complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)]PF_6$ el cual tiene una transición de $n \rightarrow \pi^*$ a ≈ 275 (h) nm y el complejo $[(DPQ)Re(CO)_3(4,4'-bpy)-Re(CO)_3DPQ]$, con una transición de $n \rightarrow \pi^*$ a 280 nm, podría deberse a que al variar la nuclearidad esto afectaría el orbital π^* . Por otro lado en la transición de $d\pi \rightarrow \pi^*$ (TCML) no hay variación, lo que sugiere que ambas

unidades en el dimerio no se afectan y se comportarían como unidades independientes.

- Al comparar los datos electroquímicos se observa una variación del complejo monomérico con respecto a sus complejos precursores respecto a los potenciales de reducción ($\text{DPQ}^{(0/-1)}$), donde el proceso de reducción requiere de mayor energía, debido a la presencia de un sistema donador como la 4,4 bipyridina, la cual dificulta la reducción del DPQ desplazando la posición de la onda reversible a potenciales más negativos, además, la doble presencia del ligando DPQ en el complejo binuclear de renio, respecto al monómero, también influye en el proceso de reducción.

- ❖ Se logró el objetivo general de este trabajo de tesis al obtener un complejo polipiridinico de Re^{I} binuclear. La proyección del complejo sintetizado en estudios fotofísicos permitirán la evaluación como potencial modelo de conversión de energía.

6.0 REFERENCIAS

- 1.- D. F. Shiver, P.W Atkins, C.H Langford, “*Química Inorgánica*”. Editorial Reverte, S.A. **1998**, Volumen 2, 834-835.
- 2.- Lubert Stryer. “*Bioquímica*”. IV Ed. Tomo II. Ed. Reverte, S.A, **1995**. 655, 657.
- 3.- Baran Enrique, “*Química Bioinorganica*”. Editorial McGraw-Hill, **1995**. 192
- 4.- Burriel F; Arribas S; Hernandez J, “*Química Analítica Cualitativa*”. Ed. Paraninfo, **1991**, 102.
- 5.- Orgel E. “*Introducción a la Química de los Metales de Transición*”, Ed. Reverte, **1964**.
- 6.- Huheey J, “*Química Inorgánica*” Editorial OUP- Harla , **1993**, 455, 944, 954.
- 7.- Rodgers G, “*Química Inorgánica*”. Editorial McGraw-Hill, 92, 93,108, 112,130-134,155-158, 164, 165,170-172.
- 8.- López, R. Tesis de Doctorado. Pontificia Universidad Católica de Chile, **1996**, 24, 25.
- 9.- Rojas A. Tesis para optar al título de Químico y al grado de Licenciado en Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, **1987**. 3, 4.
- 10.- Danielson E; Elliot C M; Merkert J W ; Meyer T.J. *J AM Chem Soc* **1987**,109, 2519.

- 11.- Yañes M, Trabajo de título para optar al título de Ingeniero de Ejecución en Química. Universidad Católica de Temuco. **2001**, 11,12, 13.
- 12.- Conolli, J.S; Bolton, J.R. “ Photoinduced Electrón Transfer” for Fox, M.A; Chanon, M. *Ed Elsevier*, **1998**,303.
- 13.- Meclenburg, S.L; Mc Cafferty, D.C; Schonnover, J.R; Peek, B.M; Erickson,B.W; Meyer, T.J; *Inorg. Chem.***1994**, 33, 2974.
- 14.- A Juris, S. Campagna, I. Bidd, J. M. Lehn and R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **1988**. 27, 4007.
- 15.- J.B. Chlistunoff and A. J. Bard, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3521.
- 16.- Itokazu M; Polo A; Araujo de Faria D; Bignozzi C; Murakami. *Ed Elsevier*, **2001**, 149-155.
- 17.- a) Wrighton M S, and Morse D.L. *J. Am Chem Soc.* **1974**, 96, 998.
b) Morse D.L and Wrighton M.S. *J. Am Chem Soc.* **1976**, 98, 1931.
- 18.- a) Taplosky G; Duesing R; Meyer T.J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2285.
b) Taplosky G; Duesing R; Meyer T.J. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3885.
- 19.- Fuchs Y; Lofters S; Dieter T; Shi W; Morgan R; Streckas T.C; Gafney H.D; Baker A.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**,109, 2691.
- 20.- Shaver R; Rillema P; *Am Chem Soc.* **1992**, 4101.

- 21.- Díaz, R; Reyes, O; Francois, A; Leiva, A; Loeb, B; *tetrahedrom lett.* **2001**, 42, 6463.
- 22.- Díaz, R. Tesis de Doctorado. Universidad de Concepción, **2003**.
- 23.- Yamada M, Tanaka Y; Yoshimoto S; Kurada S; Shimaio II. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1006, Vol. 65, **1992**.
- 24.- Schmidt, P.; Drury, J., *Helv. Chim. Acta.*, **1957**, 40, 350.
- 25.- Skoog, D. "*Análisis Instrumental*", Ed McGraw-Hill, **1996**, 185.
- 26.- Wade L.G., "*Química Orgánica*", Prentice Hall S. A., 2a. ed. **1993**.
- 27.- a) Harris, D.C, Bertolucci, M.D.: "*Symmetry and Spectroscopy*", Dover Publications Inc., New York, **1989**.
- b) Balk, R.W.; Stufkens, D.J.; Oskam, A., *J. Chem., Soc., Dalton Tras.*, **1981**, 1124.
- c) Giordano, P.J.; Wrighton, M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2888.
- d) Wrighton, M.S. and Morse, D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 998.