

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL COMPLEJO BINUCLEAR

fac-[Ferroceno-CO₂-Re^I(CO)₃(DPPZ)]



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

Yoskiel Laurencio Lorca¹, Elena Pellizzoni², Gabriela Petroselli³, Tatiana Da Ros² y Ruiz Gustavo T.¹

¹ INIFTA, UNLP, (CCT La Plata-CONICET), Diag. 113 y 64, C.C. 16, Suc. 4, (B1906ZAA), La Plata, Argentina.
² Università degli Studi di Trieste | University of Trieste, Via Licio Giorgieri, 1 - 34127 Trieste (Italy).
³ CIHIDECAR - CONICET, FCEyN, UBA, C. Univ., (1428), Buenos Aires, Argentina.

gruiz@inifta.unlp.edu.ar

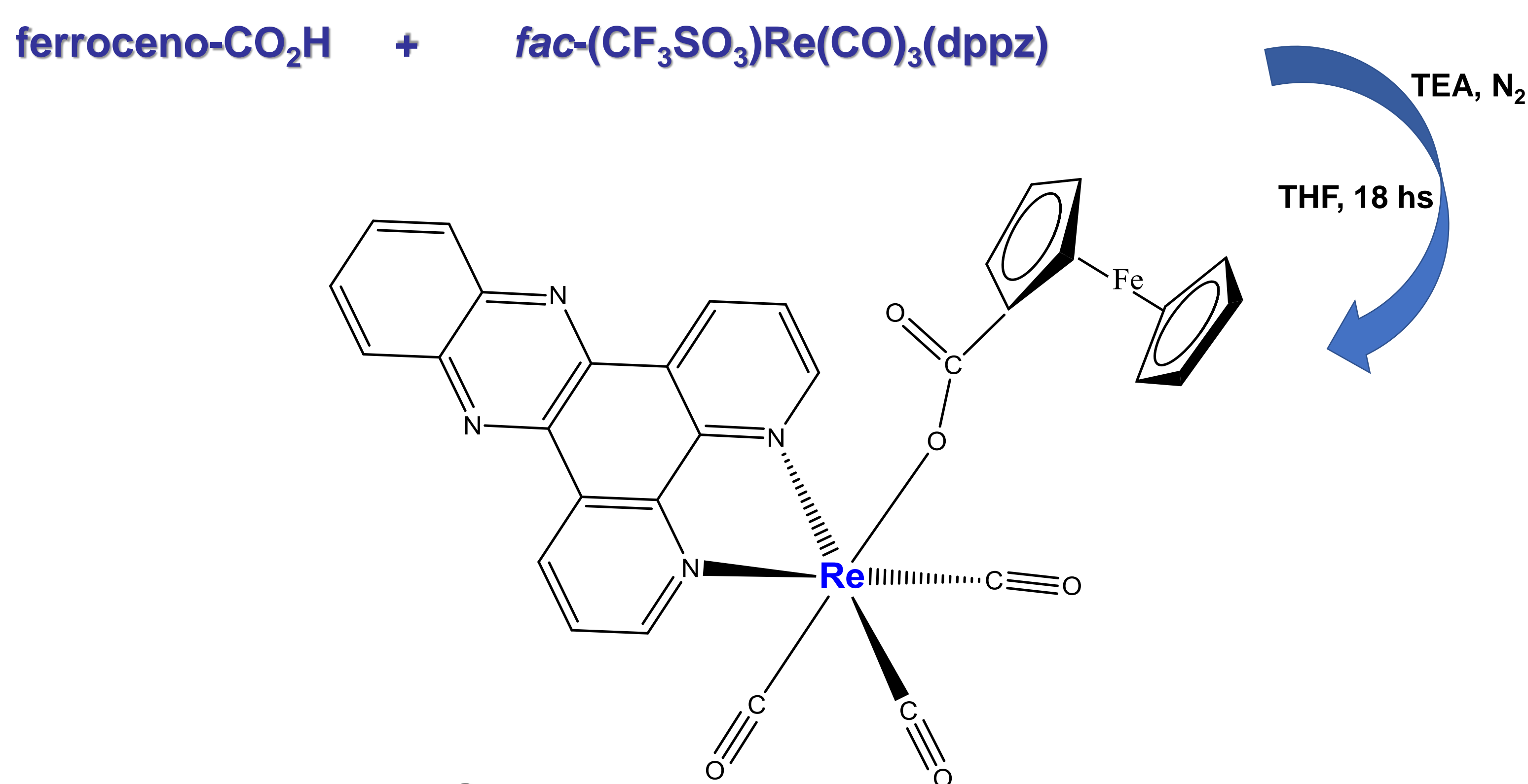


INTRODUCCIÓN

Existen pocos ejemplos de complejos binucleares de Fe y Re. Complejos tricarbónicos de Re con ligandos ferrocenocarboxilato y bi-azinas como bpy y phen han mostrado características fotofísicas particulares donde se han identificados estados excitados de transferencia de carga (MLCT_{Re→bi-azina}, MLCT_{Re→Fe-CO₂}), intraligando (IL_{bi-azinas}) y con localización de carga sobre los ligandos ferrocenocarboxilato y la bi-azina (LLCT).¹ En este trabajo presentamos la obtención y caracterización de un nuevo complejo de esta familia con una bi-azina de mayor aromaticidad como el dppz (dipiridil[3,2-a:2'3'-c]fenazina) que impactan en sus propiedades fotofísicas.

El complejo se obtuvo fusionando dos rutas de síntesis reportadas para complejos parientes.^{1,2} El procedimiento consiste en tratar 10 ml de una solución de ácido ferroceno carboxílico (56 mg, 0,24 mmol) en tetrahidrofurano anhidro con una base como la trietilamina (0,36 mmol, 50 ml) para garantizar la formación del anión carboxilato. A la solución anterior se le adiciona, manteniendo agitación constante, otra solución que contiene 0,170 g de *fac*-(CF₃SO₃)Re(CO)₃(dppz) en 60 ml del mismo solvente. La mezcla de reacción se llevó a reflujo bajo atmósfera de N₂ durante 18 hs. Después del enfriamiento, la solución se filtró y se evaporó el THF remanente mediante vacío. El sólido naranja obtenido se disolvió en el mínimo volumen de CH₂Cl₂ para obtener el producto puro mediante la lenta adición de isooctano frío. Después de la recrystalización, el sólido puro (rendimiento 80%) se secó al vacío.

SÍNTESIS



CARACTERIZACIÓN

El complejo obtenido ha sido caracterizado mediante UV-vis, FTIR, RMN (¹H y ¹³C) y ESI-MS. El espectro de ¹H-RMN (*d*₆-DMSO) mostró un grupo de señales que pudo ser asignado a las que corresponden a los protones de los anillos aromáticos del ligando dppz en 9,90, 9,50, 8,50, 8,27 y 8,18 ppm. Otras señales obtenidas a 4,75, 4,40 y 3,83 ppm corresponden a protones del ferroceno carboxilato. En el caso del espectro de ¹³C-RMN se obtuvieron señales a 69,0, 70,0 y 72,1 ppm asignables a carbonos del ferroceno-CO₂- junto con el grupo de señales característicos de los C del dppz a desplazamientos de 128,1, 130,0, 132,2, 137,5, 140,0, 143,1, 156,6 ppm. En forma adicional se pudo detectar señales poco intensas a altos desplazamientos en 173,8, 192,1 y 211,8 ppm asignables a los carbono carbonílicos del complejo.

En el ESI-MS (modo positivo) el complejo ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(dppz) (C₃₂H₁₉O₅N₄ReFe) PM = 781,37 se pudo detectar como radical [M] (782,0) y como ión molecular asociado a Na⁺ o a K⁺ en los valores de m/z esperados. En la tabla 1 se resalta en amarillo los iones moleculares de las especies encontradas experimentalmente comparados con la masa exacta calculada.

| | Fórmula | Radical | [M+H] ⁺ | [M+Na] ⁺ | [M+K] ⁺ |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------|--------------------|---------------------|--------------------|
| C ₃₂ H ₁₉ O ₅ N ₄ ReFe | ferroceno-CO ₂ -Re(CO) ₃ (dppz) | 782.0262 | 783.0341 | 805.0160 | 820.9899 |
| C ₃₁ H ₁₉ O ₄ N ₄ ReFe | ferroceno-CO ₂ -Re(CO) ₂ (dppz) | 754.0313 | 755.0391 | | 792.9950 |
| C ₁₄ H ₁₀ O ₃ ReFe | ferroceno-CO ₂ -ReH(CO) ₃ | 500.9435 | 501.9513 | | 539.9072 |
| C ₂₁ H ₁₀ N ₄ O ₃ Re | [(CO) ₃ Re(dppz)] ⁺ | 553.0310 | | | |
| C ₂₁ H ₁₀ N ₄ O ₄ Re | O(CO) ₃ Re(dppz) | 569.0260 | 570.0338 | | 607.9897 |

tabla 1: Iones moleculares detectados en ESI-MS (amarillo).

CONCLUSIONES

- ✓ El complejo ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(dppz) se ha obtenido con éxito, lo cual se desprende de los resultados obtenidos en las técnicas utilizadas para su profunda caracterización.
- ✓ La ruta de síntesis, que combina las dos reportadas para complejos similares, ha mostrado ser más eficiente con un alto rendimiento de obtención.
- ✓ Los características espectroscópicas permiten identificar los estados excitados que dominan la fotofísica del complejo: IL_{dppz} y MLCT_{Re→dppz} aunque no se descarta la presencia de otros como MLCT_{Re→Fe-CO₂} y LLCT_{R-CO₂→L}.
- ✓ La formación del estado excitado de cargas separadas debe ser considerarlo para interpretar el proceso de "auto quenching" observado en soluciones del complejo en acetonitrilo.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

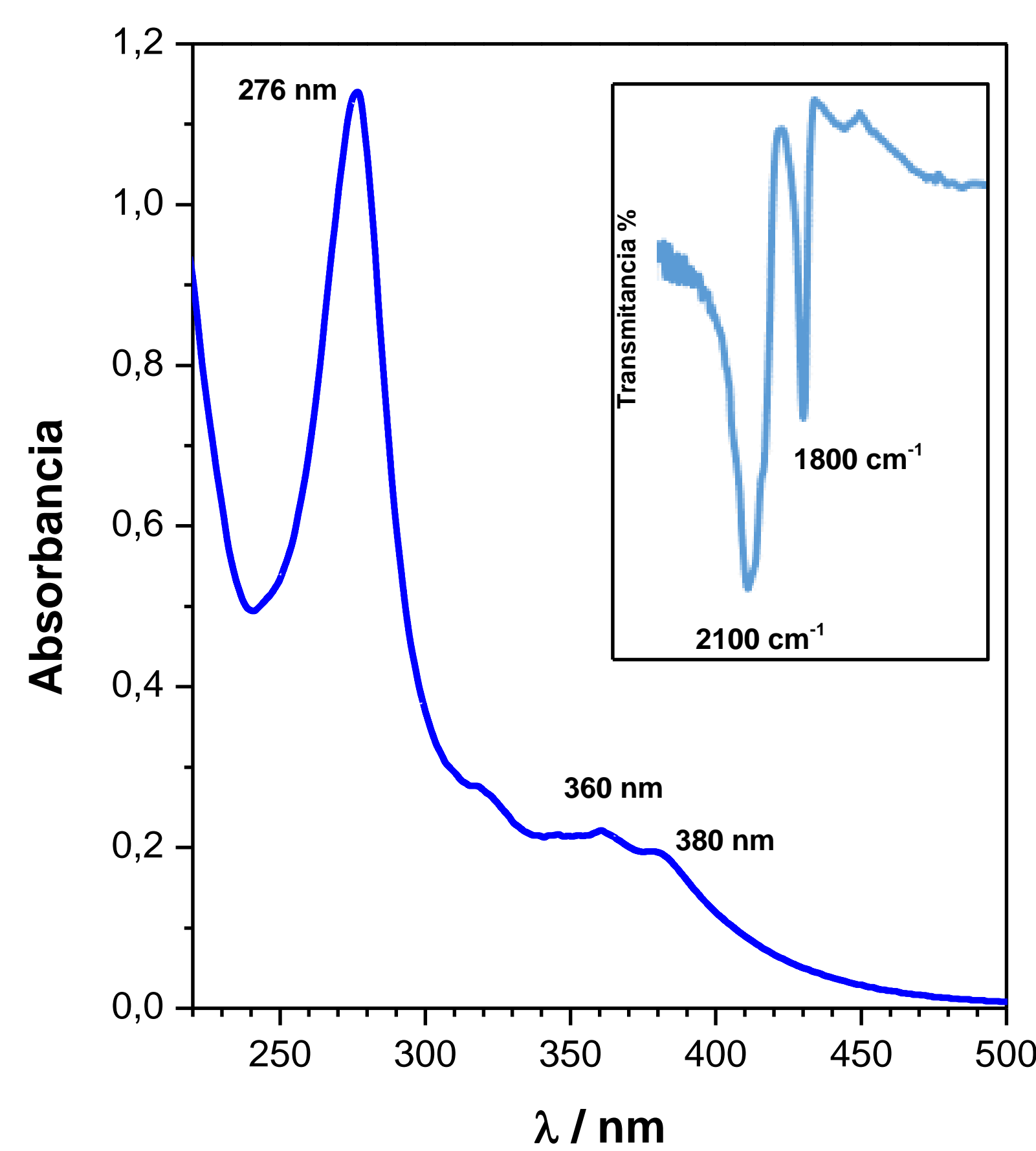


figura 1: Espectro UV-vis del complejo en acetonitrilo. Inset: Espectro IR (ATR)

El espectro de absorción de una solución del complejo en acetonitrilo en la región del UV-vis, figura 1, muestra un máximo de absorción a $\lambda_{m\acute{a}x} = 276$ nm que pudo ser asignada a una transición de tipo $\pi\pi^*_{dppz}$ junto con una región de absorción estructurada característica de transiciones $\pi\pi^*/n\pi^*_{dppz}$ entre 310-400 nm. Estas absorciones se encuentran solapadas con las de transferencia de carga MLCT_{Re→dppz} que se extiende hasta los 500 nm. En el espectro en la región IR, inset de la figura 1, se pudo distinguir el arreglo de dos bandas intensas entre 1900-2200 cm⁻¹ de los tres ligandos CO dispuestos en el espacio en posición facial característico de los complejos tricarbónicos de Re(I).

LUMINISCENCIA

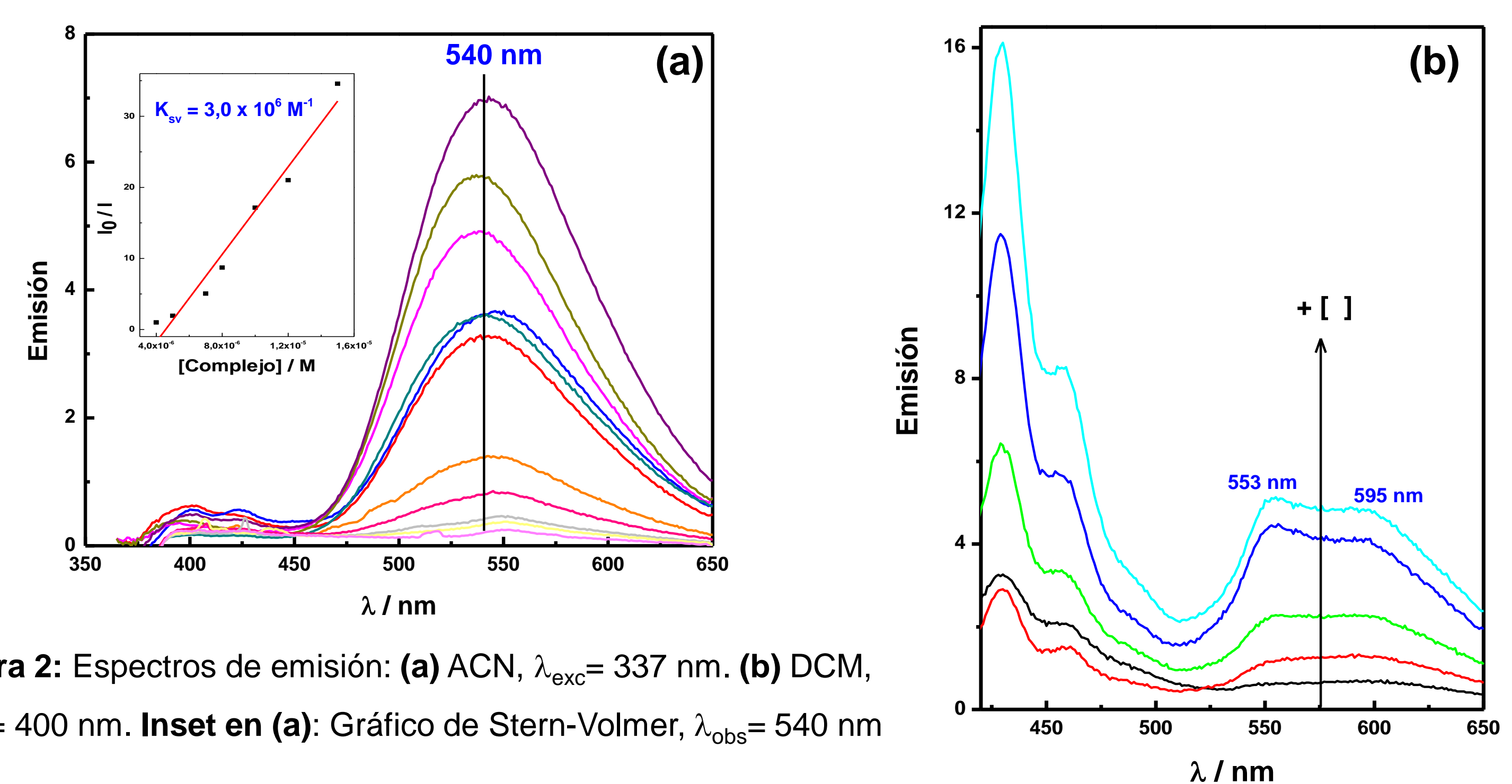
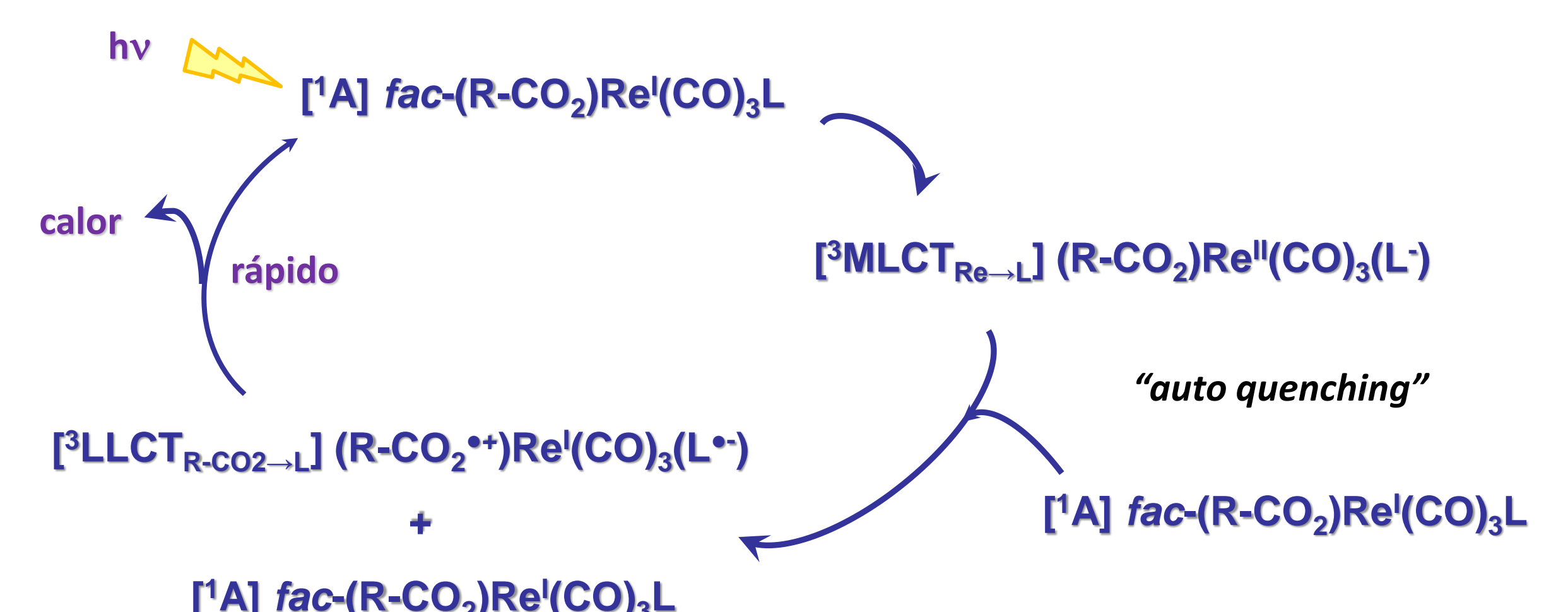


figura 2: Espectros de emisión: (a) ACN, $\lambda_{exc} = 337$ nm. (b) DCM, $\lambda_{exc} = 400$ nm. Inset en (a): Gráfico de Stern-Volmer, $\lambda_{obs} = 540$ nm

La dependencia de la emisión con la concentración del complejo observada en ACN, figura 2a, es consistente con más de un estado excitado emisor relajando radiativamente al estado fundamental. Además, el auto quenching deja en evidencia que los rasgos de la emisión cambian desde una banda ancha centrada en $\lambda \sim 540$ nm hacia una emisión residual estructurada similar a la observada en DCM, figura 2b, donde no opera este proceso de auto quenching. Las características de la emisión en este solvente de baja polaridad pueden ser asignadas a la desactivación radiativa de un estado excitado de tipo IL_{dppz}. En ACN, el valor de $K_{SV} = 3,0 \times 10^6$ M⁻¹ sugiere que este proceso sucede vía pasos de desactivación estático y dinámico, en donde el estado excitado involucrado puede ser asignado a un ³MLCT_{Re→dppz} quedando la emisión residual del IL_{dppz}. Sobre la base de lo reportado para el complejo pariente ferroceno-CO₂-Re(CO)₃(phen)¹ el proceso de auto quenching de luminiscencia puede ser asignado a procesos rápidos de transferencia de energía entre complejos en estado excitado ³MLCT_{Re→dppz} y complejos en estado fundamental ¹A (R = ferroceno, L = dppz):



BIBLIOGRAFÍA

- 1- Juliarena M.P., Ruiz G.T., Wolcan E., Lezna R.O., Féliz M.R., Ferraudi G. and Guerrero J. *Organometallics* 2007, 26, 272-280.
2- J. Skiba, Tytus Bernás, D. Trzybiński, K. Woźniak, G. Ferraro, D. Marasco, A. Merlino, M.Z. Shafikov, R. Czerwieńiec and K. Kowalski. *Molecules* 2017, 22, 809-826