

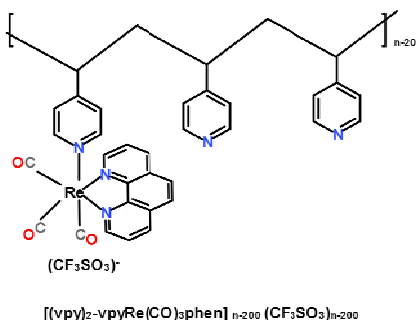
# EFFECTO DE LA COORDINACIÓN DE LAS PIRIDINAS LIBRES DEL POLÍMERO P4VP-Rephen A DIFERENTES ESPECIES DE Cu(II)

Alejandra Saavedra M., Yeny A. Tobón C., Gustavo T. Ruiz, Ezequiel Wolcan  
Email: [asaavedra@inifta.unlp.edu.ar](mailto:asaavedra@inifta.unlp.edu.ar)

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP, CCT  
La Plata-CONICET),  
Diag. 113 y 64, Sucursal 4, C.C. 16,1900 La Plata, Argentina

## INTRODUCCIÓN

Durante la última década, se han aplicado las reacciones de sustitución de los ligandos en los complejos tricarbónicos de Re(I) para producir complejos poliméricos de este metal utilizando el esqueleto orgánico polimérico de la poli-4-vinilpiridina,<sup>1-5</sup>(Figura 1).



**Figura 1:** Estructura del polímero 4-vinilpiridina y el grupo colgante  $[Re(CO)_3phen]CF_3SO_3$

El interés en el estudio de sus propiedades fotoquímicas y fotofísicas radica en la posibilidad de usarlos como catalizadores y en dispositivos ópticos.<sup>1</sup> Trabajos anteriores han mostrado diferencias marcadas entre las propiedades fotoquímicas y fotofísicas del monómero  $pyRe(CO)_3(phen)^+$  y el polímero relacionado  $[(vpy)_2-vpyRe(CO)_3phen^+]_{n=200}$  (vpy=vinilpiridina, py=piridina), revelando procesos de transferencia de energía y de electrones en la cadena del polímero.<sup>1</sup>

Nosotros hemos estudiado previamente la coordinación de las piridinas libres del polímero  $\{[(vpy)_2-vpyRe(CO)_3bpy]CF_3SO_3\}_{n=200}$  (bpy=2,2' bipyridina) a especies de Cu(II).<sup>2</sup> En este trabajo, informamos el efecto que tiene la coordinación de las piridinas libres del polímero  $[(vpy)_2-vpyRe(CO)_3phen^+]_{n=200}$  a especies como  $CuCl_2$  y  $Cu(CF_3SO_3)_2$  y el efecto de la protonación con  $HClO_4$  sobre las propiedades fotofísicas del mismo.

## MATERIALES Y METODOS

El polímero  $\{[(vpy)_2-vpyRe(CO)_3phen]CF_3SO_3\}_{n=200}$  (P4VP-Rephen) lo teníamos disponible de un trabajo previo.<sup>1</sup> El Acetonitrilo (ACN) utilizado fue de grado HPLC (J.T. Baker), el  $CuCl_2 \cdot H_2O$  (Riedel-de-Haën) y el  $Cu(CF_3SO_3)_2$  (Sigma-Aldrich) fueron

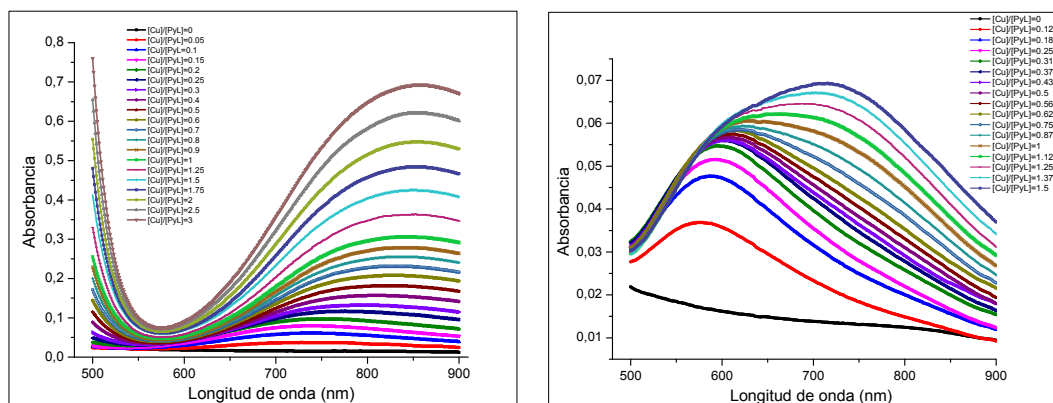
secados a vacío para mantenerlos anhídridos, y el  $\text{HClO}_4$  (Merck) utilizado fue de grado analítico.

Los espectros UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. Los espectros de emisión fueron obtenidos con un Espectrofluorómetro Research Fluorolog-3 NearIR. Las soluciones fueron deaeradas con  $\text{N}_2$  antes de realizar los espectros. Las medidas de tiempos de vida se realizaron utilizando la unidad de Time-correlated Single-Photon Counting (TCSPC) del Fluorolog-3 usando los NanoLED de 341 y/o 388 nm como fuente de excitación.

El análisis de los espectros de absorción y de emisión del polímero en presencia de cantidades crecientes de  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{SO}_3$ ) y/o  $\text{HClO}_4$  se llevó a cabo utilizando un software para técnicas quemométricas.<sup>6</sup> Estos métodos pueden ser aplicados a datos espectroscópico-cinéticos bilineales de una reacción química para obtener información de los cambios en la composición del sistema en evolución.

## RESULTADOS

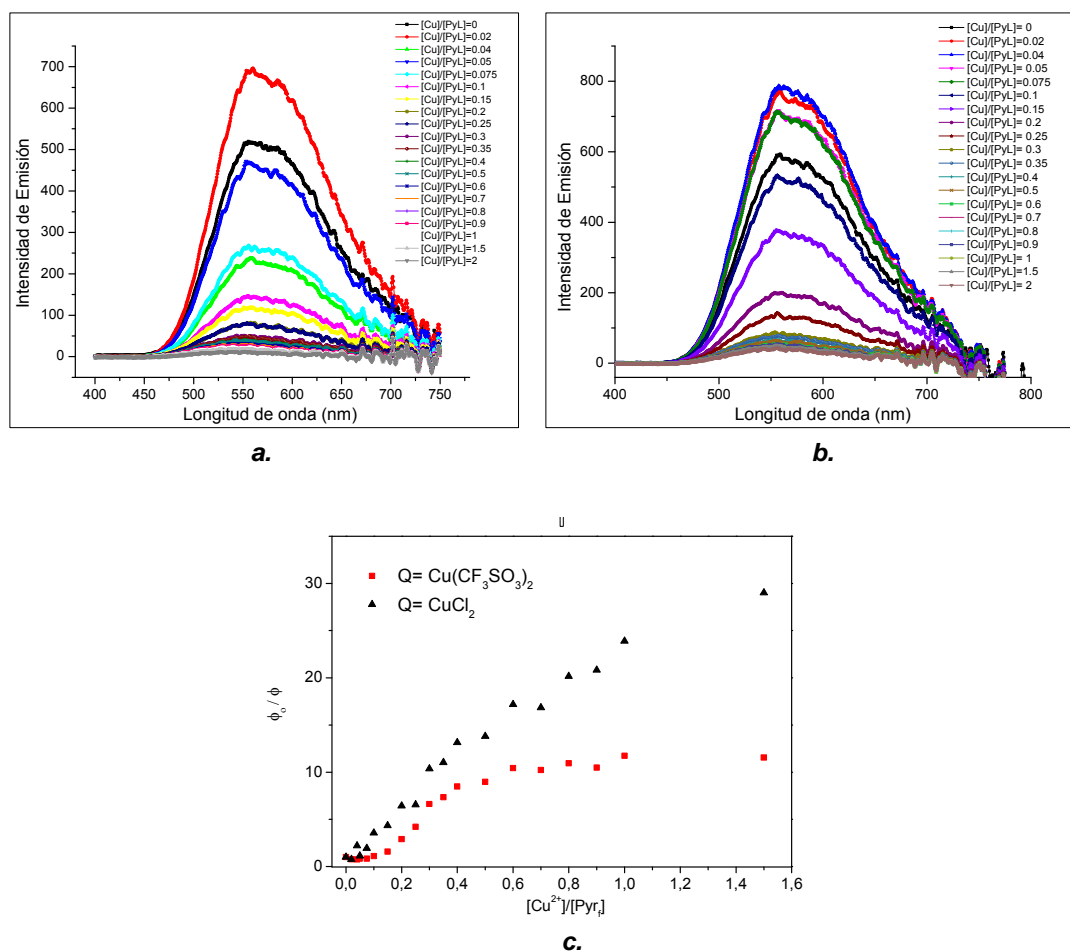
Cuando se mezclan soluciones en ACN de sales de  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  ó  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) y del polímero P4PV-Rephen ( $[\text{Re(I)}] \sim 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{py}]_{\text{libres}} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), ocurre una rápida coordinación de las piridinas libres del P4PV-Rephen a las especies de  $\text{Cu(II)}$ . La coordinación puede monitorearse registrando los cambios espectrales de las débiles bandas d-d del  $\text{Cu(II)}$  en el rango de los 500-900 nm, donde el polímero no tiene absorciones significativas (Figura 2a). El agregado de  $\text{CuCl}_2$  al polímero de  $\text{Re(I)}$  genera la aparición de una nueva banda de absorción centrada en  $\lambda_{\text{max}} \sim 725 \text{ nm}$ , la cual está corrida hacia el azul respecto de la banda d-d del  $\text{CuCl}_2$  libre ( $\lambda_{\text{max}} \sim 850 \text{ nm}$ ). Luego de terminada la coordinación, el máximo de absorción del espectro de la solución se corre desde  $\lambda_{\text{max}} \sim 725 \text{ nm}$  a  $\lambda_{\text{max}} \sim 850 \text{ nm}$  debido a la presencia de cantidades crecientes de  $\text{CuCl}_2$  libre en el seno de la misma. Se observaron cambios espectrales similares cuando se adicionó  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (Figura 2b).



**Figura 2:** Espectro de Absorción de  $\{[(\text{vpy})_2\text{-vpyRe}(\text{CO})_3\text{phen}] \text{CF}_3\text{SO}_3\}_{n=200}$  a diferentes relaciones de  $[\text{Cu(II)}]/[\text{PyL}]$  de (a)  $\text{CuCl}_2$  y (b)  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

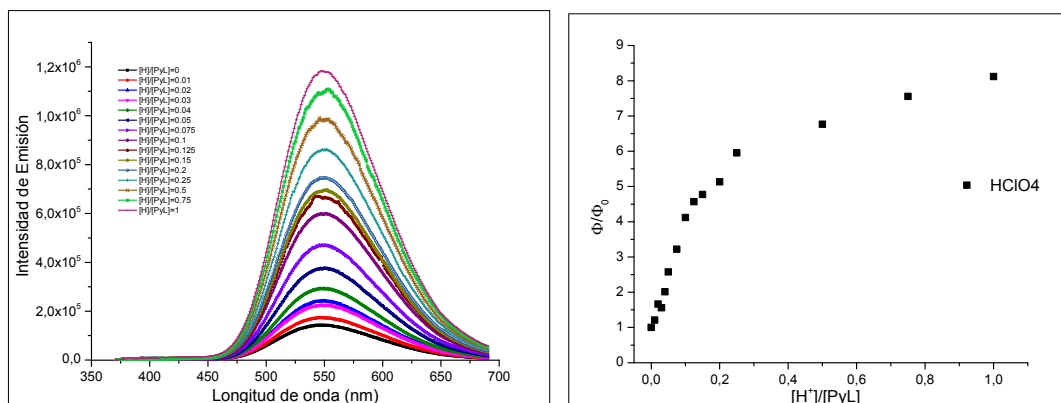
Los espectros de emisión de P4VP-Rephen en ACN desoxigenado a temperatura ambiente mostraron una banda no estructurada centrada en 550 nm. El efecto que tiene la adición de  $\text{CuX}_2$  ó  $\text{H}^+$  ( $\text{HClO}_4$ ) sobre la luminiscencia del polímero de Re(I) fue estudiado utilizando tanto técnicas de estado estacionario como resueltas en el tiempo en las mismas condiciones experimentales. Las figuras 3a y 3b muestran, respectivamente, el efecto que tiene sobre la emisión de P4VP-Rephen la coordinación de las piridinas libres a las especies  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . En ambos casos, se observa que con los primeros agregados inicialmente la emisión del complejo aumenta, y luego para relaciones de  $[\text{Cu(II)}]/[\text{PyL}] > 0.05$  la luminiscencia del complejo se desactiva fuertemente (Figura 3c).

Sin embargo, mientras que en la desactivación con  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  la relación  $\Phi_0/\Phi$  sigue una curva sigmoidea con un valor límite de  $(\Phi_0/\Phi)_{\text{max}} \approx 10$ , en la desactivación con  $\text{CuCl}_2$   $\Phi_0/\Phi$  se desvía hacia abajo respecto del comportamiento lineal usual de las gráficas de Stern-Volmer y no parece haber un valor límite para la relación  $\Phi_0/\Phi$ .



**Figura 3:** Espectro de emisión de  $\{[(\text{vpy})_2\text{-vpyRe}(\text{CO})_3\text{phen}]\text{CF}_3\text{SO}_3\}_{n=200}$  a diferentes concentraciones de  $\text{Cu(II)}$  en la desactivación por (a)  $\text{CuCl}_2$  y (b)  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (c) Relaciones  $[\text{Cu(II)}]/[\text{PyL}]$

Por otra parte, cuando se protonan las piridinas libres del complejo se observa un progresivo aumento de la emisión del polímero (Figura4). En este caso no se observa quenching.



**Figura 4:**(a)Espectro de emisión de  $\{[(vpy)_2-vpyRe(CO)_3phen]CF_3SO_3\}_{n=200}$  a diferentes concentraciones de  $HClO_4$ , (b) Relación  $[H^+]/[PyL]$ .

Actualmente estamos realizando los análisis de regresión bilinearsobre los espectros de absorción y emisión en las distintas condiciones experimentales para separar las contribuciones de las distintas especies a los cambios de composición del sistema en evolución. También se están realizando las medidas de los tiempos de vida de emisión en las mismas condiciones experimentales.

## CONCLUSIONES

La coordinación de las piridinas libres del polímero a especies de Cu(II) tiene una profunda influencia sobre sus propiedades fotofísicas observándose un quenching de la emisión del mismo al aumentar la relación  $[Cu(II)]/[PyL]$ . La protonación de las piridinas, sin embargo, genera un aumento del rendimiento cuántico de emisión. Ese aumento del rendimiento cuántico de emisión también es observado para bajas relaciones  $[Cu(II)]/[PyL]$  ( $< 0.05$ ).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Wolcan, E.; Ferraudi, G. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 9285.
- [2] Wolcan, E.; Alessandrini, J. L.; Féliz, M. R. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 22890.
- [3] Wolcan, E.; Féliz, M. R. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2003, 2, 412.
- [4] Wolcan, E.; Feliz, M. R.; Alessandrini, J. L.; Ferraudi, G. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 6666.
- [5] Wolcan, E.; Ferraudi, G.; Feliz, M. R.; Gómez, R. V.; Mikelsons, L. *Supramol. Chem.* 2003, 15, 143.
- [6] San Roman, E.; Gonzalez, M. C. *The Journal of Physical Chemistry* 1989, 93, 3532.