

EFFECTO DE LA COORDINACIÓN DE LAS PIRIDINAS

LIBRES DEL POLÍMERO P4VP-REPHEN A DIFERENTES ESPECIES DE Cu(II)

Alejandra Saavedra, Gustavo Ruiz y Ezequiel Wolcan

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

asaavedra@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: Piridinas, P4VP-Rephen, coordinación

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 (Figura 1) [1-2]. 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.

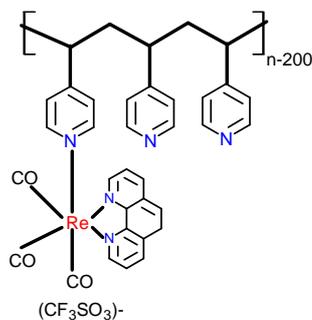


Figura 1: Estructura del polímero 4-vinilpiridina y el grupo colgante $[Re(CO)_3phen]CF_3SO_3$

El polímero $\{[(vpy)_2-vpyRe(CO)_3phen]CF_3SO_3\}_{n=200}$ (P4VP-Rephen) se sintetizó a partir de una solución de la poli(4-vinilpiridina) (Aldrich) y $CF_3SO_3Re(CO)_3phen$, ambas en CH_2Cl_2 . 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 $HClO_4$ (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 ResearchFluorolog-3 Near IR. Las soluciones fueron deaeradas con 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.

Cuando se mezclan soluciones en ACN de sales de CuX_2 ($X = Cl$ ó CF_3SO_3) y del polímero P4VP-Rephen, ocurre una rápida coordinación de las piridinas libres del P4VP-Rephen a las especies de Cu(II). La coordinación puede monitorearse en el rango de los 500-900 nm en los espectros de absorción, donde el polímero no tiene absorciones significativas. Por otra parte, los espectros de emisión de P4VP-Rephen en ACN mostraron una banda no estructurada centrada en 550 nm. 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 $[Cu(II)]/[PyL]$. Mientras que 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).

REFERENCIAS.

- [1] E. Wolcan, G. Ferraudi, "Photochemical and Photophysical Properties of Fac-Re(I) Tricarbonyl Complexes: A Comparison of Monomer and Polymer Species with $-Re^I(CO)_3Phen$ Chromophores", *J. Phys. Chem. A*, 104, **2000**, 981-986.
- [2] E. Wolcan, J. L. Alesaandrini, M. R. Félix, "On the Quenching of $MLCT_{Re-bpy}$ Luminescence by Cu(II) Species in Re(I) Polymer Micelles", *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 22890-22898.