

## EFFECTO DE LAS PROPIEDADES MORFOLOGICAS SOBRE LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DEL GRUPO COLGANTE $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PHEN})$ UNIDO AL ESQUELETO DE LA POLI-4-VINILPIRIDINA

Alejandra Saavedra Moncada<sup>1</sup>; Fernando S. García Einschlag<sup>1</sup>; Eduardo D. Prieto<sup>1</sup>; Gustavo T. Ruiz<sup>1</sup>; Alexander G. Lappin<sup>2</sup>; Guillermo J. Ferraudi<sup>3</sup>; Ezequiel Wolcan<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Calle 64 Diag. 113, CP (1900), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, United States.

<sup>3</sup>Radiation Research Building, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, United States.

[asaavedra@inifta.unlp.edu.ar](mailto:asaavedra@inifta.unlp.edu.ar)

**RESUMEN:** Las propiedades fotoquímicas y fotofísicas del polímero Re-P4VP, donde los cromóforos de  $-\text{Re}(\text{I})(\text{CO})_3(\text{phen})$  están unidos a la cadena de la poli-4-vinilpiridina, fueron interpretadas en base a las transformaciones morfológicas del mismo. La morfología del Re-P4VP se estudió bajo diferentes medios y condiciones de concentración por las técnicas de TEM y AFM. Los resultados de estos estudios en Re-P4VP y Re-P4VP en presencia de  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Re-P4VP} \cdot \text{H}^+$ , revelaron que sus morfologías son dependientes de la concentración del polímero de Re(I). Estos cambios morfológicos tienen una influencia directa en las propiedades fotofísicas del polímero de Re-P4VP, siendo responsables de un incremento significativo del tiempo de vida del estado excitado  $\text{MLCT}_{\text{Re}(\text{I})} \rightarrow \text{phen}$  con la concentración del polímero y de un aumento de casi 8 veces en el rendimiento cuántico de luminiscencia después de la protonación del Re-P4VP.

**PALABRAS CLAVE:** polímero, complejos de Re(I), nanodominios

Dentro de la tercera fila de los elementos de transición, los complejos tricarbónicos de Re(I) coordinados a azinas mono o bidentadas de fórmula general  $\text{fac-XRe}(\text{CO})_3\text{L}$  (donde X= haluro y/o azina sustituida y L=  $\alpha$  diimina) muestran un comportamiento extraordinariamente rico en sus estados excitados, en sus reacciones redox, así como también una buena estabilidad térmica y fotoquímica [1].

Variaciones estructurales generales del ligando L permite utilizarlos en estudios de transferencia de electrones, en conversión de la energía solar y catálisis, como sensores luminiscentes, materiales moleculares para la óptica no-lineal y como interruptores ópticos [2]. Además, la variación de los ligando X/L permite incorporar estos cromóforos a diferentes macromoléculas como polímeros, proteínas e intercalarlos al ADN así como también incluirlos en estructuras supramoleculares.

El polímero usado en este trabajo y en trabajos previos tiene un grupo colgante  $\text{fac-XRe}(\text{CO})_3\text{L}$  unido a la cadena del polímero poli-4-vinilpiridina, P4VP, Figura 1 [3,4,5]. Estos polímeros de Re(I), los cuales son polielectrolitos, tienen en promedio  $\sim 200$   $-\text{[Re}(\text{CO})_3\text{L}]^+$  grupos colgantes unidos a la cadena de la P4VP, Figura 1.

En este trabajo usamos técnicas en estado estacionario y resuelta en el tiempo para estudiar el efecto de la nano-agregación sobre las propiedades fotofísicas del polímero Re-P4VP, que contiene grupos colgantes de  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$  unidos a la P4VP. Se encontró que el tiempo de vida de luminiscencia aumenta con el incremento de la concentración del polímero. Por otro lado, la protonación de las piridinas libres del Re-P4VP con ácido  $\text{HClO}_4$  en acetonitrilo cambia el patrón de agregación de los agregados del Re-P4VP conforme a lo observado usando microscopía electrónica AFM y TEM. La protonación de las piridinas induce a cambios morfológicos el cual afecta, sucesivamente, las propiedades fotofísicas del polímero de Re(I).

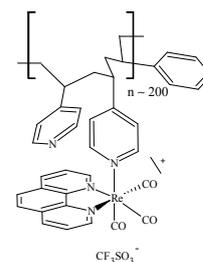


Figura 1. Fórmula estructural del polímero de Re-P4VP

**Materiales:** El polímero Re-P4VP y la poli(4-vinilpiridina), P4VP, fueron obtenidos de trabajos anteriores [5]. Otros materiales fueron de grado reactivo y usados como se recibieron.

**Medidas Fotofísicas:** Los espectros de absorción UV-Visible se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. Los espectros de emisión fueron obtenidos en un espectrofluorómetro Horiba Jovin-Ivón Fluorolog-3, y fueron corregidos por diferencias en la respuesta espectral y la dispersión de luz. Las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno libre de  $\text{O}_2$  antes de medir el espectro. Las medidas de tiempos de vida de luminiscencia fueron llevadas a cabo usando el accesorio de Time Correlated Single-photon counting (TCSPC) del Fluorolog-3 con un NanoLED de 341 nm como fuente de excitación.

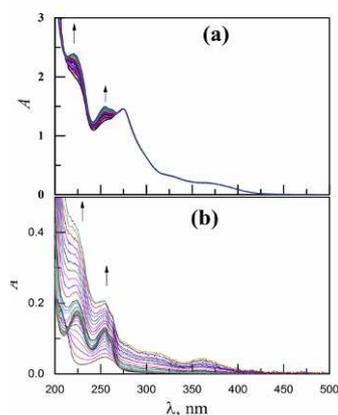
**Estudios de protonación y análisis espectroscópico:** Titulaciones espectrofotométricas fueron llevadas a cabo, monitoreando los cambios en el espectro de absorción UV-vis luego de la adición de diferentes volúmenes de  $\text{HClO}_4$  a la solución de polímero de Re(I) en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Las absorbancias fueron corregidas por el factor de dilución correspondiente en cada caso. De esta manera, se siguieron los cambios espectrales de la mezcla del polímero de Re(I) y  $\text{HClO}_4$  para las relaciones  $[\text{HClO}_4]/[\text{py}]$  entre 0 y 1.5.

**AFM:** La formación de los agregados del polímero de Re(I) a partir de soluciones en  $\text{CH}_3\text{CN}$  o  $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  fueron monitoreados por

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). En todos los experimentos, la concentración del polímero se ajustó, en unidades de cromóforo, a  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-7}$  M. Se colocó sobre mica una alcuota de 10  $\mu$ L de muestra y luego la misma fue secada bajo  $N_2$ . Las imágenes fueron obtenidas a temperatura ambiente usando un Microscopio MultiMode Scanning Probe equipado con un controlador Nanoscopio V (Veeco, Santa Barbara, CA).

**TEM:** Se registraron micrografías electrónicas de Transmisión en un microscopio electrónico JEOL JEM 1200 EX II usando una grilla de cobre recubierta de carbón de 300-mesh. Las películas de los polímeros Re-P4VP y Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>n+</sup> fueron obtenidas a temperatura ambiente por evaporación del solvente CH<sub>3</sub>CN, respectivamente.

**Espectroscopia de Absorción.** La Figura 2 muestra los cambios en los espectros de absorción UV-Vis del Re-P4VP y del P4VP luego de la acidificación con HClO<sub>4</sub> en soluciones de CH<sub>3</sub>CN. En la Figura 2a se observa que la absorbancia a  $\lambda = 221, 254$  y  $263$  nm del polímero de Re(I) aumenta con el agregado de HClO<sub>4</sub>. Por otro lado, en la Figura 2b se observa que el espectro inicial del P4VP cambia abruptamente cuando la relación  $[HClO_4]/[py]$  varía entre 0.01 y 0.1. En el rango de longitud de onda entre 200 y 240 nm la absorbancia aumenta en forma sistemática definiendo una nueva banda centrada a  $\lambda_{max} = 223$  nm mientras que la banda centrada en  $\lambda_{max} = 257$  nm experimenta un corrimiento hipsocrómico a  $\lambda_{max} = 255$  nm. Luego, cuando la relación  $[HClO_4]/[py]$  aumenta entre 0.1 y 1.5, la absorbancia en todo el rango del espectro se incrementa en forma gradual.



**Figura 2.** Cambios en los espectros de absorción UV-vis luego de la adición de diferentes volúmenes de HClO<sub>4</sub> a soluciones en CH<sub>3</sub>CN de: (a) polímero de Re(I); (b) poli(4-vinilpiridina), P4VP.

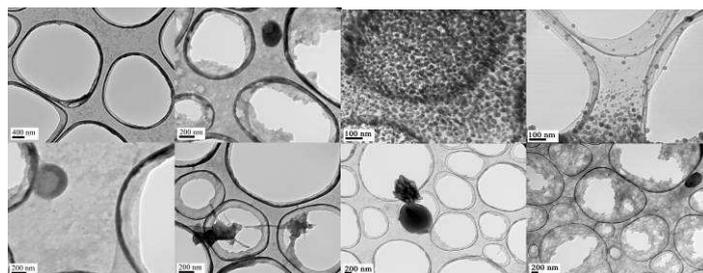
#### Morfología de los agregados de Re-P4VP y Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>n+</sup>

Para entender las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del Re-P4VP se requiere conocer la morfología del polímero. Las muestras de los polímeros Re-P4VP y Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>n+</sup> fueron estudiadas por TEM y AFM.

**Imágenes TEM:** Las observaciones por TEM del Re-P4VP se llevaron a cabo usando películas preparadas con soluciones en CH<sub>3</sub>CN de  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-5}$  M y  $2 \times 10^{-4}$  M, Figuras 3a y 3b, respectivamente.

En estos experimentos se observa el efecto de la concentración del polímero de Re(I) sobre las propiedades morfológicas. Mientras que la concentración más diluida de polímero, Figura 3a, muestra principalmente la formación de una bicapa desordenada con nanodominios esféricos dispersos de 200 nm de diámetro y estructuras en forma de fibras, los experimentos observados en la Figura 3b muestra claramente que hay una gran cantidad de agregados de Re-P4VP

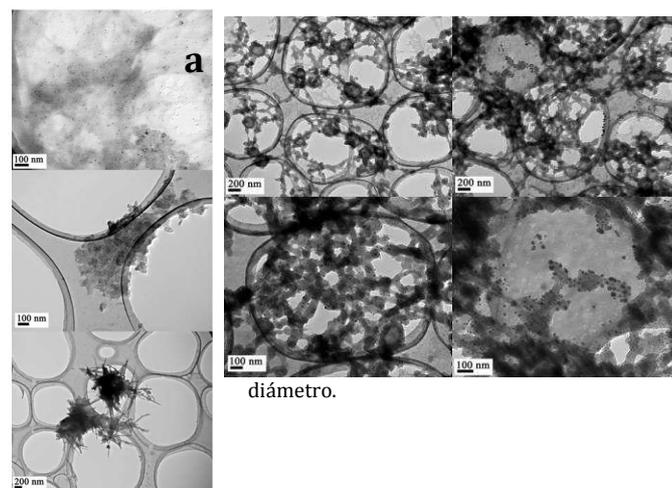
sugiriendo la existencia de nanodominios casi esféricos cuyas dimensiones son de 25 nm de diámetro.



**Figura 3.** Imágenes TEM de las

películas de polímero Re-P4VP a diferentes concentraciones de: (a)  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-5}$  M; (b)  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-4}$  M.

Por otra parte, la protonación de los polímeros Re-P4VP a diferentes concentraciones, son observadas en las Figuras 4a y 4b respectivamente, donde la relación  $[HClO_4]/[py] = 1.5$ . La Figura 4a muestra las películas del polímero Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>n+</sup> preparadas con  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-5}$  M, se pueden observar agregados pequeños casi esféricos, por debajo de 10 nm de diámetro. Además, se distinguen también compuestos grandes en forma de vesículas y agregados en forma de fibra. En la Figura 4b se muestran las imágenes obtenidas de las películas del polímero Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>n+</sup> preparadas con  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-4}$  M. Se observa abundante material depositado en una disposición de tipo bicapa interconectada que contiene en su interior nanoagregados de tipo esféricos de 10 nm de



**Figura 4.** Imágenes TEM de las películas de polímero Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>n+</sup> a diferentes concentraciones de: (a)  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-5}$  M; (b)  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-4}$  M, con una relación  $[HClO_4]/[py] = 1.5$ .

**Imágenes AFM:** En las Figuras 5a y 5b, podemos observar la morfología de los agregados del polímero Re-P4VP y Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>n+</sup>, respectivamente. En la Figura 5a se observa una diversidad de formas y tamaños de los agregados del polímero de Re(I): grupos de 100-400 nm de diámetro, fibras largas (~600-1000 nm) y delgadas (10 nm ancho). En cambio, en las imágenes AFM del Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>n+</sup> (Figura 5b), se observan agregados esféricos uniformes que forman islas en forma de collar de perlas (aquí no se observan fibras). Además, los agregados son más pequeños que aquellos observados en el Re-P4VP.

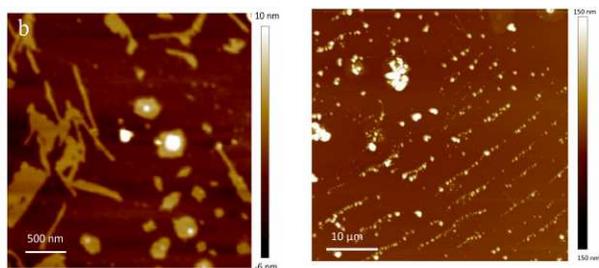


Figura 5. Imágenes AFM de las películas de: (a) Re-P4VP; (b) Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>+</sup> ([HClO<sub>4</sub>]/[py]= 1.5).

### Dependencia del tiempo de vida de luminiscencia sobre la concentración de Re-P4VP

Se determinó el tiempo de vida de la luminiscencia del polímero como una función de la concentración variando la concentración del mismo entre una concentración total de cromóforos de  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-5} M$  y  $4 \times 10^{-4} M$ . La Figura 6, muestra que a concentraciones de  $[Re(I)] < 1 \times 10^{-4} M$ , el decaimiento de la emisión es de tipo biexponencial, donde el tiempo de vida más corto  $\tau_{EM,1} = 55 \pm 7$  ns, se mantiene constante entre  $2 \times 10^{-5} M$  y  $1 \times 10^{-4} M$ . Por otro lado, el tiempo de vida más largo,  $\tau_{EM,2}$ , aumenta gradualmente desde 240 a 490 ns. También observamos que cuando la concentración de polímero aumenta a  $[Re(I)] > 1 \times 10^{-4} M$  el decaimiento es monoexponencial, con un  $\tau_{EM} = 581 \pm 7$  ns, el cual es independiente de la concentración de polímero.

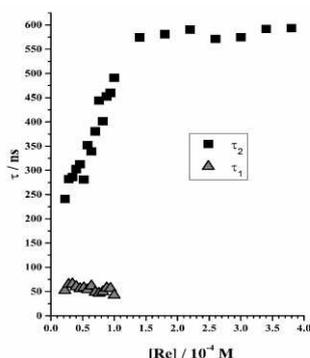


Figura 6. Dependencia del tiempo de vida de luminiscencia sobre la concentración de Re-P4VP.

### Efecto de la protonación de las piridinas sobre la luminiscencia del Re-P4VP

Los experimentos de emisión en estado estacionario, irradiando con luz de 350 nm, realizados con una concentración total constante de cromóforo  $[Re(I)] = 2 \times 10^{-5} M$  en Re-P4VP, muestran una banda ancha no estructurada centrada a  $\sim 550$  nm. Este espectro posee los rasgos típicos de la emisión adjudicada a un estado excitado de transferencia de carga MLCT de los cromóforos de  $-Re(CO)_3(phen)$  del polímero. La figura 7 muestra el efecto sobre la luminiscencia de la protonación del polímero a diferentes relaciones  $[HClO_4]/[py]$ . Se puede observar un aumento importante en la luminiscencia del Re-P4VP cuando las piridinas libres del polímero se protonan con  $HClO_4$ . La Figura insertada en la Figura 7 muestra un aumento en más de 8 veces de la luminiscencia total de la solución debido a la protonación de las piridinas libres del Re-P4VP.

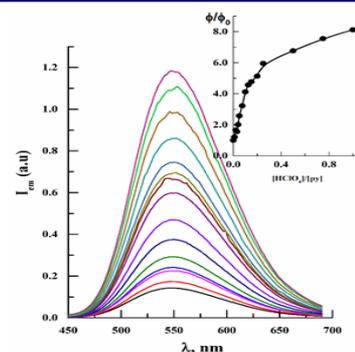


Figura 7. Espectro de emisión del Re-P4VP a diferentes relaciones de  $[HClO_4]/[py]$ . La imagen insertada muestra el aumento relativo en el rendimiento cuántico de luminiscencia en función de la relación  $[HClO_4]/[py]$ .

Los estudios TEM y AFM en los polímeros Re-P4VP y Re-P4VPH<sub>n</sub><sup>+</sup> han mostrado que la morfología del polímero de Re(I) es dependiente de la concentración y que la protonación del polímero altera fuertemente su morfología. A bajas concentraciones de polímero Re-P4VP su morfología está caracterizada por una distribución no homogénea de nanoagregados esféricos en coexistencia con fibras. Mientras que a altas concentraciones de Re-P4VP, su morfología está constituida mayormente por nanoagregados esféricos. Por otro lado, al protonar el polímero Re-P4VP en concentraciones bajas, el tamaño de los nanoagregados disminuye observándose estructuras pequeñas. Sin embargo, la protonación de soluciones concentradas de Re-P4VP provoca un cambio en su morfología hacia una bicapa bicontinua.

Estos cambios morfológicos, han tenido un impacto directo sobre las propiedades foto físicas del polímero Re-P4VP siendo responsables del aumento del tiempo de vida de luminiscencia a medida que se incrementa la concentración de polímero. La protonación de las piridinas libres del Re-P4VP también provoca un aumento del rendimiento cuántico de emisión. Estos resultados fueron racionalizados en relación a los cambios ambientales en torno del estado excitado <sup>3</sup>MLCT responsable de la emisión producto de los cambios morfológicos establecidos en cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

### REFERENCIAS

- [1] A. Vlček, "Ultrafast Excited-State Processes in Re(I) Carbonyl-Dimine Complexes: From Excitation to Photochemistry", *Photophysics of Organometallics*, 29, 2010, 73-114.
- [2] V.W.W Yam, V.C.Y Lau, K.K Cheung, "Synthesis, Photophysics and Photochemistry of Novel Luminescent Rhenium(I) Photoswitchable Materials", *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1995, 259-261.
- [3] E. Wolcan, J.L Alessandrini, M.R Féliz, "On the Quenching of MICT<sub>Re-Bpy</sub> Luminescence by Cu(II) Species in Re(I) Polymer Micelles", *J. Phys. Chem. B*, 109, 2005, 22890-22898.
- [4] E. Wolcan, M.R Feliz, J.L Alessandrini, G. Ferraudi, "Aggregation in Nanobundles and the Effect of Diverse Environments on the Solution-Phase Photochemistry and Photophysics of  $-Re(Co)_3L^+$  (L= 1,10-Phenanthroline, 2,2'-Bipyridine) Pendants Bonded to Poly(4-Vinylpyridine)", *Inorg. Chem.* 45, 2006, 6666-6677.
- [5] 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, 9285-9286.