



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

Trabajo de Tesis Doctoral

**Síntesis, caracterización y estudios fotofísicos y
fotoquímicos de complejos tricarbonílicos de
Re(I) en estructuras poliméricas**

Lic. Alejandra Saavedra Moncada

Director de Tesis: Dr. Ezequiel Wolcan

Codirector de Tesis: Dr. Gustavo T. Ruiz

**Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y
Aplicadas (INIFTA)**

La Plata, 2018

El presente trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) bajo la dirección del Dr. Ezequiel Wolcan y la codirección del Dr. Gustavo T. Ruiz. Se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

A mis padres Wvelny y Aldemar

A mi hermana Andrea

AGRADECIMIENTOS

En este trabajo de tesis quiero expresar mis agradecimientos a todas aquellas personas que directa o indirectamente me acompañaron y me apoyaron durante todo este tiempo para que se llevara a cabo.

En primer lugar, al CONICET por la beca otorgada, a la UNLP y el INIFTA por brindarme un lugar y las herramientas para realizar el trabajo de tesis.

A mi director de tesis el Dr. Ezequiel Wolcan, mi más amplio agradecimiento por haberme recibido en su grupo, por su infinita paciencia y sus consejos. Porque durante estos cinco años fue alguien en quien pude confiar y siempre con respeto me enseñó y me guió para que siguiera adelante con el doctorado.

A mi codirector el Dr. Gustavo T. Ruiz, le agradezco porque siempre se preocupó por mi salud y porque estuviera bien. Por escuchar mis preocupaciones y darme consejos para que pudiera seguir adelante. Infinitas gracias por su apoyo y paciencia.

Al Dr. German Gunther y el Dr. Luis de la Fuente de la Universidad de Chile, por las medidas de FP en Chile, por la paciencia para explicarme y enseñarme.

Al Dr. Luis Lemus de la Universidad de Santiago de Chile, por su buena disposición para recibirme en su laboratorio. Un gran profesor y amigo. También a su grupo por permitirme hacer otras medidas.

A la gente del INIFTA, especialmente a los del primer piso y al club del café, Adela, Carlos, Mario Feliz, Paula, Eugenia, Daniel y Sebastián, por sus agradables historias mientras compartíamos una torta y se tomaba el café.

Al Dr. Sebastián García Einschlag, por su colaboración en este trabajo de tesis y porque siempre estuvo dispuesto a ayudarme o explicarme cualquier cosa que necesitara. Una gran persona e investigador. También a su grupo, en especial a Bruno y Andrés por compartir grandes momentos en estos cinco años, salidas y reuniones en las que la pasamos bien.

Al grupo del LEAR, por compartir momentos agradables y salidas de aventuras.

A mis compañeros de grupo Héctor y Fabricio, porque siempre estuvieron dispuestos a ayudarme desde el primer día que llegué. Gracias por recibirme y porque más que compañeros son amigos.

A mis jefes, compañeras y compañeros de la Cátedra de Inorgánica, a Patricia, Eugenia, Carlitos, Luciana, Andrés, Mauricio, el Chino, Pedro, Facu B, Lucas M, Lucas RP, Coqui, Facu M, Favio, Vicky, Sole, Khalo, Damián y Yani. Por hacerme sentir como una más de ellos, porque siempre estuvieron dispuestos a ayudarme y aprender de ustedes.

Al grupo de las chicas, Luciana, Vicky, Vale, Sole y Yani. Gracias por su amistad, por compartir tan agradables meriendas y estar ahí cuando más las necesitaba.

A Fede Rasse, por su amistad, los momentos y cervezas compartidas. Porque siempre con sus consejos y experiencias de vida me ayudaron a terminar este proceso.

A Julieta, mi amiga y compañera de alemán, gracias por compartir tantas meriendas conmigo, siempre con sus charlas y compañía me alegraron la tarde. Obviamente siempre pasándola bien en el Oktoberfest.

A mi amiga y roommate de Chile Roberta, porque me recibió con los brazos abiertos en su casa, compartiendo grandes momentos conmigo entre piscos y sushi. Gracias por dejarme compartir con tu familia y por ser mi polo a tierra estando allá, permitiendo que mi estadía en Chile fuera una de las mejores.

A Gabi Navarro, the best teacher ever. Gracias por tanto, por tu buena energía y tus consejos. Siempre dispuesta a escucharme cuando estaba mal y por querer siempre ver el lado bueno de las cosas. Gracias por tu motivación y enseñanzas, más que una teacher eres una de las mejores personas que he conocido en Argentina.

A Pao Jiménez, porque en tan poco tiempo no solo fuiste mi compañera de instituto sino que te convertiste en una gran amiga, que siempre estuvo dispuesta a escucharme y con tu linda y calmada personalidad estuviste ahí todo el tiempo cuando yo más lo necesitaba. Gracias por no dejarme sola y estar dispuesta en ayudarme en lo que sea.

A Iván Maisuls, porque desde el principio estuvo dispuesto a ayudarme no solo con los experimentos sino con las cosas de la vida. Gracias porque no solo fuiste mi compañero

de grupo sino un gran amigo que nunca me dejó sola, siempre me motivaste para que terminara y estuviste en los peores momentos escuchando y apoyándome. También por los buenos momentos que pasamos, las salidas y borracheras con gin, jagger y vino.

A mi amiga y roommate Aura, por estar siempre acompañándome y escuchándome. Por todos los buenos y malos momentos que hemos pasado y las morbosas conversaciones. Gracias porque sin importar estuviste dispuesta a ayudarme en lo que sea y por supuesto por ser una gran mamá para Gaia.

A Eduar, siempre estaré muy agradecida por todo lo que has hecho por mí, incluso estando lejos. Gracias por ser tan buen compañero y amigo, por las noches de vinos, música y catarsis. Porque siempre trataste de sacarme una sonrisa aun cuando estaba triste. Gracias por tu apoyo incondicional en estos últimos años y por las ricas comidas que preparaste para que seamos unas gordas felices.

A Andrés Villadiego, porque en todo este tiempo estuviste pendiente de que estuviera bien. Siempre me ayudaste desde el primer día que nos conocimos y has sido un gran apoyo en todo este proceso. Gracias por ser tan linda y especial persona conmigo, por ayudarme y escucharme durante tantos años. Gracias por tus buenos deseos.

A Marce, la mejor amiga y chef del mundo. Eres uno de mis motores, siempre estando allí con tu buena energía a pesar de estar lejos. Mi hermana de vida que siempre me deseaste lo mejor. Gracias por tu comprensión y amor.

Los agradecimientos más especiales son para mi familia, mi hermana Andrea, mis padres Wvelny y Aldemar, mis abuelitos Orfelina y Oscar. Ellos fueron el motor para lograr esta meta, gracias por estar siempre allí dispuestos a acompañarme a pesar de la distancia. Gracias porque siempre me animaron a seguir, que con solo una llamada sentía que estaba con ellos. Mami gracias por tus buenas energías y escuchar mis quejidos, eres la principal razón por la que pude terminar esta etapa. Este logro es de ustedes.

Por último, agradezco a Dios por permitirme vivir todos esos momentos en Argentina y en Colombia. Por las enseñanzas que he recibido y las grandes personas que he conocido en este largo camino.

Gracias a todos.

ÍNDICE

ÍNDICE DE ESQUEMAS	1
ÍNDICE DE FIGURAS	2
ÍNDICE DE TABLAS	7
LISTA DE ABREVIATURAS	8
INTRODUCCIÓN GENERAL	12
OBJETIVOS	14
ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE TESIS	15
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN: CONCEPTOS GENERALES	17
<hr/>	
1.1 INTRODUCCIÓN A LA FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA	18
1.1.1 Procesos fotofísicos	19
1.1.1.1 Transiciones Radiativas	20
1.1.1.2 Transiciones no radiativas	21
1.1.1.3 Quenching o desactivación física por otra molécula	21
1.1.2 Procesos fotoquímicos	22
1.1.2.1 Transferencia de energía (TE)	23
<i>1.1.2.1.1 Transferencia de energía triplete-triplete</i>	24
<i>1.1.2.1.2 Producción de oxígeno singlete</i>	24
1.1.2.2 Transferencia de electrones	26
1.2 FOTOQUÍMICA Y FOTOFÍSICA DE LOS COMPLEJOS DE RENIO (I)	27
1.2.1 Complejos tricarbonílicos de Renio	27
1.2.2 Transiciones electrónicas en los complejos tricarbonílicos de Re(I)	29
1.2.2.1 Transferencia de Carga del Metal hacia el Ligando (MLCT, Metal to Ligand Charge Transfer).	31
1.2.2.2 Transferencia de Carga del Ligando hacia el Metal (LMCT, Ligand to Metal Charge Transfer)	31
1.2.2.3 Transferencia de carga desde el metal hacia el solvente (CTTS, Charge Transfer Transition to Solvent)	31

1.2.2.4 Transiciones Intraligando (IL, Intra-ligand transfer)	31
1.2.2.5 Transiciones Centradas en el Metal (MCT, Metal Centered Transition)	32
1.2.3 Propiedades fotofísicas de los complejos tricarbonílicos de Re(I) con ligandos α -diimina	32
1.2.3.1 Complejos con estados excitados de menor energía del tipo MLCT	33
1.2.3.2 Complejos con estados excitados de menor energía del tipo LLCT	35
1.2.3.3 Complejos con estados excitados de menor energía del tipo IL	36
1.2.4 Propiedades fotoquímicas de los complejos tricarbonílicos de Re(I) con ligandos α -diimina	37
1.2.4.1 Reacciones Fotoquímicas de sustitución del ligando	37
1.2.4.2 Disociación del enlace Renio-ligando	38
1.2.4.3 Transferencia de Energía: sensibilización de la isomerización del ligando axial	39
1.2.4.4 Transferencia de Electrones	40

CAPÍTULO II

DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES 43

2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	44
2.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	44
2.1.2 Análisis Elemental	44
2.2 TÉCNICAS FOTOQUÍMICAS Y FOTOFÍSICAS	45
2.2.1 Espectroscopía de absorción UV-Visible	45
2.2.2 Espectroscopía de emisión luminiscente en estado estacionario	46
2.2.3 Espectroscopía de emisión luminiscente resuelta en el tiempo	51
2.2.4 Laser flash fotólisis	53
2.2.4.1 Descripción general del método y detalles experimentales	53
2.2.4.2 Componentes del equipo de láser flash fotólisis	56
2.2.4.3 Procesamiento de los datos	58
2.2.5 Radiólisis de Pulso	59
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	61
2.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	61
2.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	63

2.3.2.1 Operación del AFM	63
2.3.2.2 Obtención de las imágenes AFM	67
2.3.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)	68
CAPÍTULO III	
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS DE RE(I)	71
<hr/>	
3.1 INTRODUCCIÓN	72
3.2 MATERIALES Y MÉTODOS	75
3.3. SÍNTESIS	76
3.3.1 Ligando dipiridil[3,2-a:2'3'-c]fenacina (dppz)	76
3.3.2. Complejos <i>fac</i> -ClRe(CO) ₃ (L) (L= phen o dppz)	76
3.3.3 Complejos <i>fac</i> - Re(CO) ₃ (L)CF ₃ SO ₃	77
3.3.4 Polímero P4VP-Re(L)	77
3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	82
3.4.1 Polímero P4VP-Re(phen)	82
3.4.1.1 Síntesis	82
3.4.1.2 Caracterización	83
3.4.1.2.1 Espectroscopía de absorción UV-Visible	83
3.4.1.2.2 Espectroscopía FTIR	84
3.4.1.2.3 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	86
3.4.1.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	88
3.4.1.2.5 Dispersión dinámica de luz (DLS)	89
3.4.2 Polímero P4VP-Re(dppz)	90
3.4.2.1 Síntesis	90
3.4.2.2 Caracterización	91
3.4.2.2.1 Espectroscopía de absorción UV-Visible	91
3.4.2.2.2 Espectroscopía FTIR	94
3.4.2.2.3 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	95
3.4.2.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	96
3.4.2.2.5 Dispersión dinámica de luz (DLS)	97
3.5 CONCLUSIONES	100

CAPÍTULO IV

ESTUDIOS FOTOFÍSICOS, FOTOQUÍMICOS Y MORFOLÓGICOS REALIZADOS SOBRE EL POLÍMERO P4VP-RE(PHEN) 103

4.1 INTRODUCCIÓN	104
4.2 PARTE EXPERIMENTAL	107
4.2.1 Materiales	107
4.2.2 Estudios de protonación y análisis espectroscópicos	107
4.2.3 Métodos Quimiométricos	107
4.2.4 Estudios morfológicos	108
4.2.5 Estudios fotofísicos y fotoquímicos	109
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	110
4.3.1 Estudios de protonación y espectroscopía de absorción	110
4.3.2 Análisis quimiométricos	111
4.3.3 Estudios morfológicos de los agregados del polímero P4VP-Re(phen) protonado	113
4.3.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	113
4.3.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	115
4.3.3.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)	116
4.3.4 Luminiscencia estacionaria y resuelta en el tiempo del polímero P4VP-Re(phen) protonado	118
4.3.4.1 Efectos morfológicos sobre la luminiscencia del polímero P4VP-Re(phen)	121
4.3.5 Experimentos de Flash fotólisis	122
4.3.5.1 Efecto del polímero sobre el decaimiento ³ MLCT	125
4.4. CONCLUSIONES	128

CAPÍTULO V

ESTUDIOS FOTOFÍSICOS, FOTOQUÍMICOS Y MORFOLÓGICOS REALIZADOS SOBRE EL POLÍMERO P4VP-RE(DPPZ)

129

5.1 INTRODUCCIÓN	130
5.2 PARTE EXPERIMENTAL	133
5.2.1 Materiales	133
5.2.2 Estudios de protonación y análisis espectroscópicos	133
5.2.3 Métodos Computacionales	133
5.2.4 Experimentos de láser flash fotólisis y radiólisis de pulso	134
5.2.5 Estudios morfológicos	134
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	136
5.3.1 Estudios de protonación y espectroscopía de absorción	136
5.3.2 Cálculos DFT y TD-DFT	137
5.3.2.1 Caracterización estructural	137
5.3.2.2 Espectroscopía UV-Vis	138
5.3.3 Estudios de las reacciones térmicas y fotoquímicas por láser flash fotólisis y radiólisis de pulso	143
5.3.3.1 Estudios de los estados excitados del complejo -fac[Re(CO) ₃ (dppz)CF ₃ SO ₃] por la técnica de FP	143
5.3.3.2 Estudios de los estados excitados del polímero P4VP-Re(dppz) por la técnica de FP	145
5.3.3.3 Estudios de los estados excitados del polímero P4VP-Re(dppz) protonado con HClO ₄ por la técnica FP	146
5.3.3.4 Estudios de los estados excitados del polímero P4VP-Re(dppz) en presencia del reductor de sacrificio TEOA por la técnica de FP	148
5.3.3.5 Experimentos de Radiólisis de Pulso	151
5.3.3.6 Estudios de las reacciones térmicas del polímero P4VP-Re(dppz) y reacciones rédox del estado excitado	152
5.3.4 Estudios morfológicos de los agregados del polímero P4VP-Re(dppz) protonado	154
5.3.4.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	154
5.3.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	155

5.3.4.3	Dispersión dinámica de luz (DLS)	157
5.4	CONCLUSIONES	162
	CONCLUSIONES GENERALES	163
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164
	ANEXO 1	191
	ANEXO 2	193

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1 Diagrama de Jablonski modificado y las ilustraciones de las posiciones relativas de los espectros de absorción, fluorescencia y fosforescencia.	20
Esquema 1.2 Reacciones Fotoquímicas	22
Esquema 1.3 Proceso fotosensibilizado que ocurre a través de mecanismos de transferencia de energía.	23
Esquema 1.4 Diagrama de Orbitales Moleculares para la coordinación entre el átomo de Renio en un entorno octaédrico con un CO.	28
Esquema 1.5 Descripción cualitativa de los orbitales moleculares del $\text{Ru}(2,2'\text{bpy})_3^{2+}$ y los tipos de transiciones electrónicas posibles: (–) MLCT, (–) LMCT, (–) IL, (–) MC y (–) CCTS.	30
Esquema 1.6 Diagrama de Jablonski que representa los procesos de desactivación de los estados excitados de los complejos <i>fac</i> - $\text{ReL}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$; a. Modelo MLCT, b. Modelo Intraligando. k_r y k_{nr} son las constantes de decaimiento radiativo y no radiativo respectivamente, desde el estado excitado al estado basal.	34
Esquema 1.7 Diagrama de energía describiendo el mecanismo de las reacciones fotoquímicas de sustitución del ligando.	37
Esquema 2.1 Reacción del CH_3OH luego de un pulso de electrones.	60
Esquema 3.1 Estructura del polímero P4VP y los grupos colgantes $-\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$	74
Esquema 4.1 Estructura esquemática de la 1,10-fenentrolina (phen)	105
Esquema 4.2 Reacciones de los grupos colgantes $-\text{[Re(I)(CO)}_3(\text{phen})]$ dentro de la cadena polimérica P4VP.	126
Esquema 5.1 Estructura del ligando dppz.	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Excitación de luz de una molécula con un fotón, desde el estado basal al estado excitado.	18
Figura 1.2 Diagrama de energía para el O ₂ en sus diferentes estados electrónicos.	25
Figura 2.1 Componentes básicos de un espectrofotómetro UV-Visible.	46
Figura 2.2 Espectrofluorómetro FluoroMax 3 de Horiba Jobin Yvon.	47
Figura 2.3 Sistema óptico del espectrofluorómetro utilizado para los experimentos de emisión en estado Estacionario.	48
Figura 2.4 Sistema óptico del equipo utilizado para los experimentos de emisión resuelta en el tiempo.	51
Figura 2.5 Arreglo experimental y componentes de un equipo de laser FP.	56
Figura 2.6 Esquema de una traza obtenida en un experimento de láser FP en la que se observa la desaparición (decaimiento) de una especie transitoria formada luego del pulso del láser.	58
Figura 2.7 Diagrama esquemático de un TEM.	62
Figura 2.8 Gráfico de Lennard–Jones, donde se muestra la dependencia de las fuerzas atractivas y repulsivas con la distancia entre átomos.	63
Figura 2.9 Microscopio de AFM Multimode utilizado en esta tesis en la que se indican sus componentes	64
Figura 2.10 Esquema del detector piezoeléctrico del AFM.	65
Figura 2.11 Curva de fuerza en función de la distancia de separación entre la punta y a la muestra. Se muestra en qué zona de la curva operan los modos contacto, no contacto e intermitente.	66
Figura 2.12 Diagrama de un experimento de DLS.	69
Figura 3.1 Espectro de absorción UV-Visible de a.) el complejo <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)CF ₃ SO ₃] y b.) el polímero P4VP-Re(phen) en ACN.	83
Figura 3.2 Espectro FTIR de a.) la P4VP, b.) <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (phen)CF ₃ SO ₃] y c.) P4VP-Re(phen).	86
Figura 3.3. Imágenes TEM de películas del polímero P4VP-Re(phen) preparadas a una concentración [Re(I)]= 2x10 ⁻⁵ M.	87

Figura 3.4 Imágenes TEM de películas del polímero P4VP-Re(phen) preparadas a una concentración $[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-4}$ M.	88
Figura 3.5 Imágenes AFM de películas del polímero P4VP-Re(phen) preparadas a una concentración $[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-7}$ M.	89
Figura 3.6 Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(phen) en ACN.	90
Figura 3.7 Espectro de absorción UV-Visible del ligando dppz en ACN.	92
Figura 3.8 Espectros de absorción UV-Visible de: a.) el complejo <i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ en DMF, y b.) el polímero P4VP-Re(dppz) en DMF.	92
Figura 3.9 Espectro FTIR de a.) <i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$, b.) P4VP-Re(dppz) y c.) el ligando dppz.	94
Figura 3.10 Imágenes TEM de las películas de P4VP-Re(dppz) ($[\text{Re}]=2 \times 10^{-5}$ M) en DMF.	95
Figura 3.11 Imágenes TEM de las películas de P4VP-Re(dppz) ($[\text{Re}]=2 \times 10^{-5}$ M) en DCM.	96
Figura 3.12 Imágenes AFM de las películas de P4VP-Re(dppz) ($[\text{Re}]=1 \times 10^{-6}$ M) en DMF.	96
Figura 3.13 Imágenes AFM de las películas de P4VP-Re(dppz) ($[\text{Re}]=1 \times 10^{-6}$ M) en DCM.	97
Figura 3.14 Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(dppz) en DMF.	98
Figura 3.15 Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(dppz) en DCM.	99
Figura 4.1 Cambios espectrales en el UV-vis del polímero P4VP-Re(phen) ($[\text{Re(I)}]=6 \times 10^{-5}$ M) luego de la adición de diferentes volúmenes de HClO_4 .	110
Figura 4.2 Cambios espectrales en el UV-vis la P4VP ($[\text{P4VP}]=4 \times 10^{-4}$ M) luego de la adición de diferentes volúmenes de HClO_4 .	111

- Figura 4.3** Formas espectrales y perfiles de concentración relativas obtenidas de los análisis quimiométricos de los cambios espectrales de las Figuras 4.1 y 4.2. a.) P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺: C1=contribución del polímero desprotonado; C2= contribución de las piridinas protonadas; C3 y C4= contribuciones de los cambios conformacionales inducidos por la protonación. b.) P4VP/HClO₄: C1= contribución del polímero desprotonado; C2= contribución de las piridinas protonadas; C3= contribución de los cambios conformacionales inducidos por la protonación. **112**
- Figura 4.4** Imágenes TEM de películas del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) preparadas a una concentración [Re(I)]= 2x10⁻⁵ M. **114**
- Figura 4.5** Imágenes TEM de películas del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]=1,5) preparadas a una concentración [Re(I)]= 2x10⁻⁴ M. **115**
- Figura 4.6** Imágenes AFM de películas del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) preparadas a una concentración [Re(I)]= 2x10⁻⁷ M. **116**
- Figura 4.7** Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) en ACN. **117**
- Figura 4.8** Histograma de las medidas DLS a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(phen) y polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) en ACN. **118**
- Figura 4.9** Espectro de luminiscencia del P4VP-Re(phen) a diferentes relaciones de [HClO₄]/[py]. **119**
- Figura 4.10** Rendimiento cuántico de luminiscencia del P4VP-Re(phen) a diferentes relaciones de [HClO₄]/[py]. **119**
- Figura 4.11** Dependencia de los tiempos de vida de luminiscencia, τ_{EM,1} y τ_{EM,2}, con la concentración del P4VP-Re(phen). **121**
- Figura 4.12** Cambios espectrales irradiando con láser a 351 nm soluciones de P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ en ACN ([Re(I)]= 1,8x10⁻⁴ M, [HClO₄]= 0,05 M). a.) Energía de laser n_{hv}=5x10⁻⁵ Einstein L⁻¹ flash⁻¹; b.) Energía de laser n_{hv}=1,5x10⁻⁴ Einstein L⁻¹ flash⁻¹. **123**
- Figura 4.13** Trazas oscilográficas registradas a λ_{ob}= 465 nm, el cual muestra el decaimiento del estado excitado MLCT de los polímeros P4VP-Re(phen) y

- P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ a.) Energía de laser $n_{hv}=5 \times 10^{-5}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹;
 b.) Energía de laser $n_{hv}=1,5 \times 10^{-4}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹. **124**
- Figura 5.1** Cambios espectrales en el UV-vis del polímero P4VP-Re(dppz) ([Re(I)]= 3×10^{-5} M) luego de la adición de diferentes volúmenes de HClO₄ en DMF. **136**
- Figura 5.2** Estructuras optimizadas GS para (py)₃-Redppz⁺, (pyH)₂-pyRedppz³⁺, (pyH)₂-pyRedppzH⁴⁺ y (pyH)₂-pyRedppzH₂⁵⁺. **137**
- Figura 5.3** Comparación del espectro de absorción UV-vis experimental del P4VP-Re(dppz) en DMF y en DMF/HClO₄ 0,05 M (líneas negras y rojas respectivamente) con los cálculos TD-DFT de las transiciones electrónicas para el (py)₃-Redppz⁺, (pyH)₂-pyRedppz³⁺, (pyH)₂-pyRedppzH⁴⁺ (f_{osc} , líneas verticales). **139**
- Figura 5.4** Imágenes espaciales de los OMs del (py)₃-Redppz⁺, el cual describe su espectroscopía en la región de los 300-400 nm. **140**
- Figura 5.5** Diagrama del Nivel de energía de los OMs frontera del (py)₃-Redppz⁺, (pyH)₂-pyRedppz³⁺, (pyH)₂-pyRedppzH⁴⁺ y (pyH)₂-pyRedppzH₂⁵⁺. **140**
- Figura 5.6** Imágenes espaciales de los OMs de: a.) (pyH)₂-pyRedppz³⁺, b.) (pyH)₂-pyRedppzH⁴⁺ y c.) (pyH)₂-pyRedppzH₂⁵⁺ el cual describe su espectroscopía en la región de los 300-400 nm. **141**
- Figura 5.7** Espectros UV-Vis del transiente de absorción del complejo -*fac*[Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃] en MeOH, tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser. **144**
- Figura 5.8** Traza oscilográfica registrada a $\lambda_{ob}=460$ nm del decaimiento ³IL($\pi \pi^*$) del complejo -*fac*[Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃]. **145**
- Figura 5.9** Espectros UV-Vis del transiente de absorción del P4VP-Re(dppz) en DMF, tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser. **145**
- Figura 5.10** Traza oscilográfica registrada a $\lambda_{ob}=470$ nm del P4VP-Re(dppz) en DMF. **146**
- Figura 5.11** Espectros UV-Vis del transiente de absorción del P4VP-Re(dppz) protonado con HClO₄ en DMF, tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser. **147**
- Figura 5.12** Traza oscilográfica registrada a $\lambda_{ob}=470$ nm del P4VP-Re(dppz) protonado con HClO₄ en DMF. **147**

- Figura 5.13** Espectros UV-Vis de los transientes de absorción del P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA 0,075 M en DMF, tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser. **149**
- Figura 5.14** Trazas oscilográficas registradas a $\lambda_{ob}= 450$ y 600 nm del P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA 0,075 M en DMF, a diferentes rangos de tiempos a. 0-10 μ s y b. 0-400 μ s. **149**
- Figura 5.15** Espectros UV-Vis del transiente de absorción del P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA 0,075 M y HClO₄ 0,05 M en DMF, tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser. **150**
- Figura 5.16** Trazas oscilográficas registradas a $\lambda_{ob}= 450$ y 600 nm del P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA 0,075 M en DMF, a diferentes rangos de tiempos a. 0-10 μ s y b. 0-200 μ s. **150**
- Figura 5.17** Espectro de RP del P4VP-Re(dppz) en MeOH/N₂ a diferentes tiempos. **152**
- Figura 5.18** Imágenes TEM de los agregados del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DMF. **155**
- Figura 5.19** Imágenes AFM del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DMF. **156**
- Figura 5.20** Imágenes AFM del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DCM. **157**
- Figura 5.21** Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) en DMF. **158**
- Figura 5.22** Histograma de las medidas DLS a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(dppz) y polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) en DMF. **159**
- Figura 5.23** Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) en DCM. **160**
- Figura 5.24** Histograma de las medidas DLS a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(dppz) y polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) en DCM. **161**

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Resultados calculados y medidos del análisis elemental para el polímero P4VP-Re(phen).	82
Tabla 3.2 Asignación de transiciones a las bandas observadas en el espectro de absorción UV-Vis del complejo $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CF}_3\text{SO}_3$ y el polímero P4VP-Re(phen).	84
Tabla 3.3 Resultados calculados y medidos del Análisis Elemental para el polímero P4VP-Re(dppz).	91
Tabla 3.4 Bandas de absorción presentes en el ligando dppz, el complejo <i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ y el polímero P4VP-Re(dppz).	93
Tabla 4.1 Tiempos de vida de luminiscencia del polímero P4VP-Re(phen) ($\lambda_{\text{exc}}=350$ nm, $\lambda_{\text{ob}}=550$ nm).	120
Tabla 4.2 Tiempos de vida de decaimiento de las especies transitorias del P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(phen) H_n^{n+} ($\lambda_{\text{exc}}=351$ nm)	125

LISTA DE ABREVIATURAS

$^1\text{O}_2$	Oxígeno singlete
<i>A</i>	Absorbancia
ACN	Acetonitrilo
ADN	Acido desoxirribonucleico
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> / Microscopía de fuerza atómica
ALS	<i>Alternating Least-Squares</i> / Algoritmo de mínimos cuadrados
bpy	2,2'-bipiridina
<i>c</i>	Concentración de las especies absorbentes
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CO	Carbonilo
CTTS	<i>Charge transfer transition to solvent</i> / Transferencia de carga al solvente
DCM	Diclorometano
DFT	<i>Density Functional Theory</i> / Teoría funcional de densidad
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> / Dispersión dinámica de luz
dmb	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
DMF	N,N-Dimetilformamida
dppz	Dipiridil[3,2-a:2'3'-c]fenacina
E_{emi}	Energía de emisión
e_g	Orbitales e_g
e^-_{sol}	Electrón solvatado
Et	Etilo
ET	<i>Electron transfer</i> / Transferencia de electrones
EtOH	Etanol
<i>fac</i>	Facial (ubicación espacial de los 3 grupos carbonilo)
<i>f_{osc}</i>	Fuerza del oscilador
FP	<i>Flash Photolysis</i> /Flash Fotólisis
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> / Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> / Orbital molecular ocupado de más alta energía

$h\nu$	Energía
I	Intensidad en el centro de la cubeta
I_0	Intensidad de luz incidente
I_A	Intensidad de radiación absorbida
IC	<i>Internal Conversion</i> / Conversión Interna
I_{em}	Intensidad de emisión
IL	Intraligando
ILET	<i>Interligand electron transfer</i> / Transferencia de electrones interligando
IR	Infrarrojo
ISC	<i>Intersystem Crossing</i> / Entrecruzamiento de sistemas
I_t	Intensidad de luz transmitida
k_D	Constante de velocidad total
k_d	Constante de velocidad difusional para la formación del complejo de encuentro
k_{ic}	Constante de velocidad de conversión interna
k_{isc}	Constante de velocidad de entrecruzamiento de sistemas
k_{nr}	Constante de velocidad no radiativa
k_r	Constante de velocidad radiativa
k_{th}	Constante de velocidad de la conversión interna directa
k^{-th}	Constante de velocidad de la conversión interna inversa
l	Camino óptico de la absorción
LC	<i>Ligand centered</i> / Centrado en el ligando
LF	<i>Ligand Field</i> / Campo del ligando
LINAC	<i>Linear Accelerator</i> / Acelerador de partículas lineal
LLCT	<i>Ligand to ligand charge transfer</i> / Transferencia de carga ligando a ligando
LMCT	<i>Ligand to metal charge transfer</i> / Transferencia de carga de ligando al metal
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> / Orbital molecular desocupado de más baja energía
MCT	<i>Metal centered transition</i> / Transición centrada en el metal
MCR-ALS	<i>Multivariate Curve Resolution - Alternating Least-Squares</i> / Resolución Multivariable de Curvas por Mínimos Cuadrados Alternados

Me	Metilo
mer	Meridional
MeOH	Metanol
MLCT	<i>Metal to ligand charge transfer</i> / Transferencia de carga metal ligando
MLCT_{md}	Transferencia de carga metal ligando desestabilizada por el entorno
MLCT_{ms}	Transferencia de carga metal ligando estabilizada por el entorno
MLLCT	<i>Metal-ligand to ligand charge transfer</i> / Transferencia de carga metal ligando a ligando
MQ⁺	Catión <i>N</i> -metil-4,4'-bipiridina
<i>n</i>_{abs}	Cantidad de fotones absorbidos
Nd:YAG	Neodymium-doped yttrium aluminium garnet
N_{ph}	Cantidad de fotones incidentes
OM	Orbital Molecular
P4VP	Poli-4-vinilpiridina
PDT	<i>Photodynamic Therapy</i> / Terapia Fotodinámica
phen	1,10 fenantrolina
phz	Fenacina
PLS	<i>Photochemical ligand substitution</i> / Reacciones fotoquímicas de sustitución del ligando
PPh₃	Tri-fenilfosfina
py	Piridina
RP	Radiólisis de pulso
SBLCT	<i>Sigma bond-to-metal charge transfer</i> / Transferencia de carga del enlace σ al metal en estado triplete
S₀	Estado basal singlete
S₁	Estado excitado singlete
T	Transmitancia
T₁	Estado triplete de más baja energía
t_{2g}	Orbitales t _{2g}
TC	Transferencia de carga
TCSPC	<i>Time Correlated Single Photon Counting</i> / Recuento de fotones individuales correlacionados temporalmente

TD-DFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> / Teoría Funcional de densidad dependiente del tiempo
TE	Transferencia de energía
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> / Microscopía electrónica de transmisión
TEOA	Trietanolamina
TRIR	Espectroscopía infrarroja resuelta en el tiempo
U.A	Unidades arbitrarias de absorción
U.E	Unidades arbitrarias de emisión
UV-vis	Ultravioleta visible
VR	<i>Vibrational relaxation</i> / Relajación vibracional
ϵ	Coefficiente de absortividad molar
λ	Longitud de onda
λ_{em}	Longitud de onda de emisión
λ_{exc}	Longitud de onda de excitación
λ_{obs}	Longitud de onda de observación
ΔA	Cambio de absorción o densidad óptica a tiempo t
ΔA_{inf}	Cambio de absorción o densidad óptica a tiempo infinito
$^1\Delta_g$	Oxígeno singlete en su estado de más baja energía
$^1\Sigma_g^+$	Oxígeno singlete en un estado de energía superior al $^1\Delta_g$
$^3\Sigma$	Oxígeno en estado basal triplete
τ_{em}	Tiempo de vida de emisión
Φ_{em}	Rendimiento cuántico de emisión

INTRODUCCIÓN GENERAL

Los procesos fotoquímicos y fotofísicos han sido íntimamente relacionados con el desarrollo del hombre y su entorno, incluso antes de su aparición en la tierra. Desde entonces la vida no ha sido simplemente un proceso químico, la luz solar ha jugado un papel muy significativo desde el principio, y por tanto la fotoquímica. Al principio, simples reacciones fotoquímicas causadas por los rayos del sol generaron moléculas orgánicas a partir de elementos de la atmosfera primitiva de la tierra. Posteriormente, una serie de procesos fotoquímicos y fotofísicos, conocida actualmente como *fotosíntesis*, hizo posible que células simples se convirtieran en autótrofos, proporcionando las necesidades básicas para su propia vida, permitiendo almacenar la energía solar en forma de combustibles fósiles, y finalmente suministrarle al hombre la alimentación necesaria para la supervivencia.¹

Teniendo en cuenta la importancia de la fotoquímica en la historia del hombre, se considera una ciencia de principios del siglo XX, como se demuestra por la amplia variedad de reacciones químicas descubiertas por Giacomo Ciamician en 1912, sin embargo, solo los estudios cuantitativos a nivel molecular en estado sólido comenzaron en los años 1950's. Desde décadas pasadas ha sido claramente demostrado que los estados electrónicamente excitados, los cuales son obtenidos cuando las moléculas en estado basal absorben fotones a energías adecuadas, deben ser considerados como nuevas especies químicas con propiedades que pueden ser muy diferentes a las del estado basal.²

En los últimos 30 años hemos sido testigos del desarrollo de la fotoquímica supramolecular. El ensamblaje mediante el diseño de fragmentos moleculares con funciones específicas, por ejemplo la captura de luz, para armar una arquitectura supramolecular capaz de capturar fotones dando como resultado una respuesta superior, como la conversión de energía o un movimiento mecánico, es el concepto central de esta disciplina. Esta investigación puede ser vista en última instancia como una clase de ingeniería electrónica del estado excitado, en la cual los químicos preparan y prueban sistemas supramoleculares que dan como respuesta una acción específica, pero sólo

cuando están adecuadamente diseñados en términos de las interacciones entre los estados excitados dentro de sus componentes, tratando de emular a la naturaleza, tomando como ejemplo los procesos fotosintéticos. De esta manera, un gran número de sistemas supramoleculares fotoactivos, como por ejemplo nano-máquinas movidas por luz o prototipos de módulos para la fotosíntesis artificial, han sido preparados a lo largo de estos años.³

En este sentido, el interés que ha dado lugar a este trabajo de tesis se ha centrado sobre polímeros derivados de la poli-4-vinilpiridina (P4VP) coordinados a complejos tricarbónicos de Renio(I) α -diimina. Estos sistemas muestran, además de las propiedades relacionadas a cada componente basado en el metal, las propiedades relacionadas con la estructura y la composición de todo el arreglo polimérico. Mediante variaciones externas (cambio en la polaridad del solvente, protonación de las piridinas libres), es posible lograr la agregación de cientos de cadenas de polímero en arreglos supramoleculares de tamaño nanométrico, y estudiar el efecto que tienen estos cambios morfológicos sobre las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de estas supramoleculas.

OBJETIVOS

Esta tesis tiene como objetivo general sintetizar y estudiar las propiedades fotoquímicas, fotofísicas y morfológicas de complejos de Re(I) en sistemas poliméricos derivados de la P4VP. De esta manera, se pretende investigar el vínculo entre los aspectos morfológicos y las propiedades fotoquímicas de estos polímeros.

A continuación, se mencionan los objetivos específicos que han dirigido el desarrollo de este trabajo de tesis:

- Sintetizar y caracterizar los complejos de $-\text{Re(I)}(\text{CO})_3(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3$ (L= 1,10 fenentrolina (phen) y dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenacina (dppz)), y sus respectivos polímeros inorgánicos.
- Caracterizar la morfología de los polímeros de Re(I), mediante diferentes técnicas de microscopía electrónica (TEM, AFM) y dispersión dinámica de luz (DLS).
- Estudiar las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de los polímeros P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(dppz) bajo diferentes condiciones experimentales y el efecto que tiene la estructura polimérica sobre las mismas.
- Estudiar la reactividad térmica y fotoquímica de los polímeros de Re(I) frente a diferentes especies reactivas.

ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE TESIS

El presente trabajo de tesis doctoral se encuentra dividido en cinco capítulos, resumidos a continuación.

Capítulo I, se describe brevemente los fundamentos fotofísicos y fotoquímicos de los metales de transición y de los complejos de Re(I), con el propósito de facilitar la lectura y correcta interpretación del presente trabajo.

Capítulo II, se detallan las técnicas y equipamiento utilizado para el estudio y monitoreo de los estados excitados y la morfología de los polímeros inorgánicos.

Capítulo III, se describe el método de obtención y caracterización primero de los complejos $\text{-Re(I)(CO)}_3(\text{phen})\text{CF}_3\text{SO}_3$ y el polímero P4VP-Re(phen), luego del complejo $\text{-Re(I)(CO)}_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3$ y su polímero P4VP-Re(dppz), respectivamente.

Capítulo IV, se estudian las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del polímero P4VP-Re(phen) y su relación con los cambios morfológicos del polímero. Además, se analizó el efecto que tiene la protonación de las piridinas libres de la cadena polimérica.

Capítulo V, se estudian los estados excitados del polímero P4VP-Re(dppz) y su reactividad redox en relación con el reductor de sacrificio trietanolamina (TEOA) bajo diferentes condiciones experimentales. Además, se relacionan las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del polímero en términos de una interacción entre los estados $^3\text{IL}(\pi\pi^*)$, $^3\text{MLCT}(\text{phz})$ y $^3\text{MLCT}(\text{phen})$.

Por último, se presenta la lista de referencias bibliográficas citadas en cada uno de los capítulos y las conclusiones.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN: CONCEPTOS GENERALES

1.1 INTRODUCCIÓN A LA FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA

La excitación de luz con un fotón de energía apropiada promueve una molécula desde su **estado basal** a un estado electrónicamente excitado, llamado **estado excitado** (Figura 1.1). Esta excitación causa cambios en la estructura electrónica de la molécula, por lo que cada tipo de estado excitado tiene también su propia estructura electrónica, diferente a la del estado basal. Debido a que las propiedades químicas y físicas de una molécula dependen de su estructura electrónica, cada estado excitado tiene sus propias propiedades químicas y físicas.

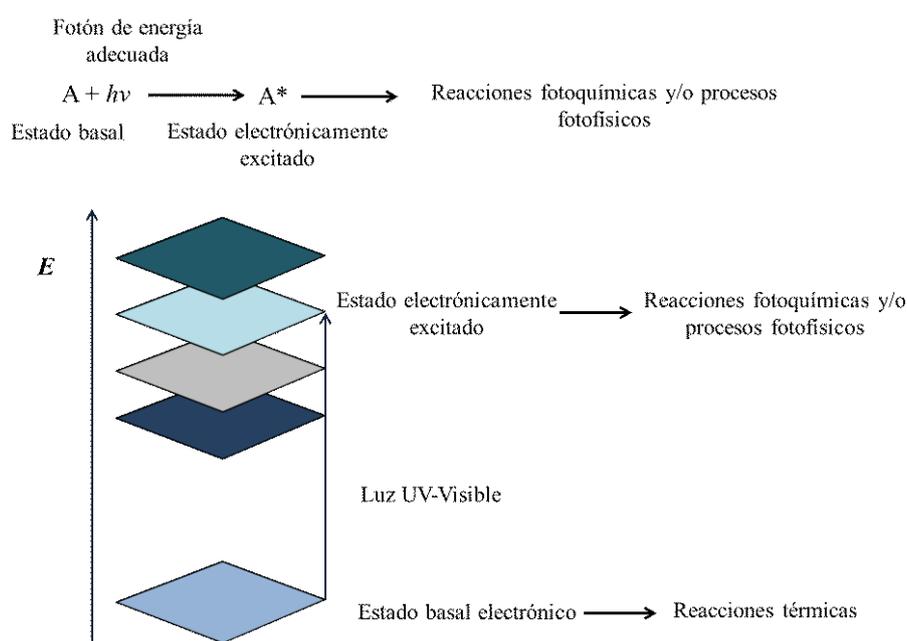


Figura 1.1 Excitación de luz de una molécula con un fotón, desde el estado basal al estado excitado.

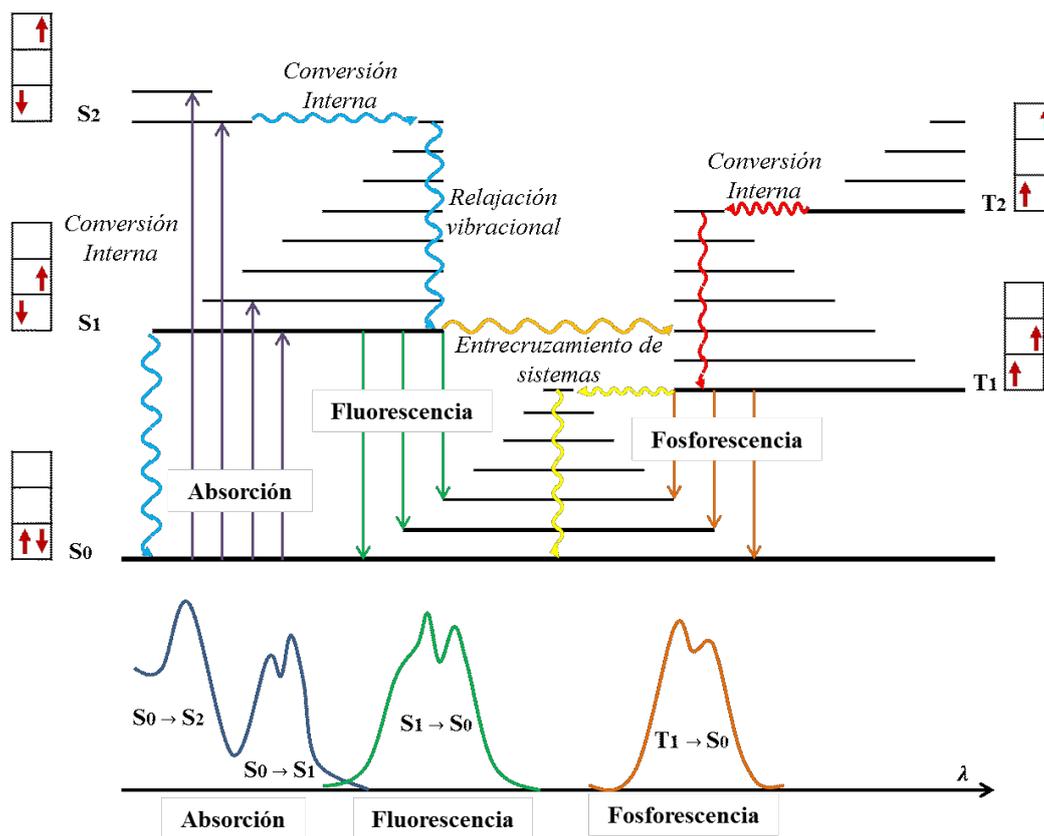
En este estado excitado, la molécula se encuentra en una situación muy inestable respecto de su estado basal, motivo por el cual puede perder el exceso de energía de diferentes modos. Si la molécula sufre una transformación química, entonces el proceso se denomina **fotoquímico**. En cambio, si permanece químicamente inalterada luego de la desactivación el proceso es **fotofísico**.

Por lo tanto, la excitación de luz abre nuevas dimensiones a la química y física. A la química, porque los estados excitados pueden reaccionar de diversas maneras, tanto cualitativamente como cuantitativamente, comparado con el estado basal. A la física, porque cada estado excitado no solo muestra su propio espectro de absorción (color) sino que también puede ser desactivado por sus propios procesos fotofísicos, incluyendo la emisión de luz.

1.1.1 Procesos fotofísicos

Los procesos fotofísicos, incluyendo la absorción de la luz, son representados por el diagrama de Jablonski, **Esquema 1.1**. En este diagrama se muestran los caminos de desexcitación física posible, las transiciones radiativas y no radiativas, donde el camino más favorable dependerá del tipo de molécula, de la naturaleza de los estados electrónicos involucrados y de las propiedades del medio. A su vez se muestran los distintos procesos que puede sufrir una molécula.

Las transiciones radiativas se representan con flechas de línea recta y las transiciones no radiativas con flechas de líneas onduladas. Los niveles vibro-rotacionales asociados a cada estado electrónico se representan con líneas horizontales. Típicamente, las moléculas orgánicas se encuentran en un estado electrónico basal del tipo singlete, S_0 . Cuando se produce la absorción de radiación electromagnética se promueve un electrón a un orbital de mayor energía. Si no hay cambio en la multiplicidad de spin, el estado electrónico excitado alcanzado continúa siendo singlete, S_1 . En cambio, si ocurre un cambio en la multiplicidad de spin el estado electrónico alcanzado será del tipo triplete, T_1 , el cual posee menor energía que el estado excitado S_1 .



Esquema 1.1 Diagrama de Jablonski modificado y las ilustraciones de las posiciones relativas de los espectros de absorción, fluorescencia y fosforescencia.

Cuando se produce un proceso de excitación electrónica siempre existe una preferencia sobre la conservación del spin, motivo por el cual las bandas de absorción más intensas en un espectro corresponden a transiciones del tipo $S_0 \rightarrow S_1$. En cambio, las transiciones $S_0 \rightarrow T_1$ están “prohibidas por spin”, es decir, que tienen una probabilidad de ocurrencia extremadamente baja, lo que deriva en transiciones muy débiles.

Usualmente, la excitación al primer estado excitado (S_1) es el proceso más favorable. Sin embargo, muchas moléculas pueden absorber radiación a un segundo estado excitado singlete de mayor energía presentando transiciones $S_0 \rightarrow S_2$.

1.1.1.1 Transiciones Radiativas

En este decaimiento la molécula excitada emite radiación electromagnética para regresar al estado de menor energía. Esta energía emitida es menor que la utilizada para generar el estado excitado. Los procesos que pueden ocurrir se denominan fluorescencia y fosforescencia. En ambos casos, la emisión de la radiación sucede a longitudes de onda mayores que la radiación absorbida inicialmente. Esto se debe a que el estado excitado inicialmente formado se equilibra térmicamente para alcanzar el menor estado

vibro-rotacional dentro de dicho estado electrónico excitado (*Regla de Kasha*). Si la transición ocurre desde un estado electrónico de igual multiplicidad de spin que el estado final, la emisión se denomina **fluorescencia**. La misma es una transición fuertemente permitida y muy rápida. La **fosforescencia**, en cambio, es una transición que involucra estados de diferente multiplicidad de spin, es decir, es una transición prohibida en términos de la teoría mecano-cuántica. No obstante, esta puede ocurrir, y generalmente es de menor intensidad y más lenta que la fluorescencia.

1.1.1.2 Transiciones no radiativas

En este tipo de desactivación, un estado previamente excitado se convierte en otro de menor energía, sin emisión de radiación, por transferencia intramolecular de energía. Pueden ocurrir dos procesos:

-Proceso de conversión interna (IC, *Internal Conversion*), la transición ocurre entre estados de igual multiplicidad. Desde S_1 , la conversión interna a S_0 es posible, pero es menos eficiente que la conversión desde S_2 a S_1 , debido a que el espacio de energía entre S_1 y S_0 es mucho más grande.

-Entrecruzamiento de sistemas (ISC, *Intersystem Crossing*), la transición ocurre entre estados de distinta multiplicidad, la molécula excitada en el nivel vibracional 0 del estado S_1 puede moverse al nivel vibracional isoenergético del estado triplete T_n , luego la relajación vibracional lo lleva hacia el nivel vibracional más bajo de T_1 . ISC puede ser rápido como para competir con otros procesos de desexcitación desde S_1 (fluorescencia y conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$).

Las transiciones horizontales entre estados, por IC o ISC, dejan a la molécula con un exceso de energía vibro-rotacional. En solución esta energía es rápidamente removida por colisiones con moléculas del solvente, en un proceso denominado relajación vibracional (VR, *Vibrational relaxation*).

1.1.1.3 Quenching o desactivación física por otra molécula

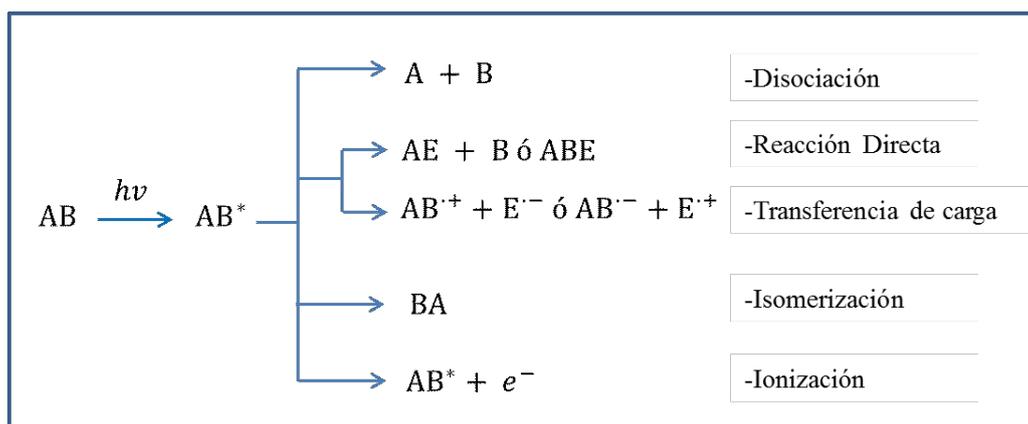
Procesos de desactivación física que involucran la transferencia de energía de la molécula inicialmente excitada a otras moléculas que se encuentran presentes en el medio. Esta vía está presente cuando se encuentra, en el sistema o medio de reacción, otra especie química capaz de interactuar con el estado excitado de la molécula que absorbió, en primera instancia, la radiación electromagnética. Esta segunda molécula se conoce, usualmente como desactivador o *quencher*. De esta manera, una molécula

excitada puede interaccionar con el desactivador dando lugar a la desexcitación sin emisión de radiación. En este proceso generalmente está involucrada la transferencia de energía de la molécula excitada a la otra molécula en una colisión. En este sentido, la intensidad de la radiación se reduce en una cantidad dependiente de la concentración del desactivador y de la eficiencia del proceso de desactivación. Además, la presencia del desactivador aumenta la velocidad del decaimiento de la emisión. Por lo tanto, medidas de la intensidad de la emisión y su dependencia en el tiempo proveen información acerca de las velocidades de reacción entre la molécula excitada y el desactivador.

1.1.2 Procesos fotoquímicos

Tanto los estados electrónicamente excitados como sus fotoproductos son altamente reactivos. Por consiguiente, los procesos intermoleculares que ocurren en cada encuentro entre las moléculas reactivas en solución, también llamadas reacciones de difusión controlada, son bastantes comunes en la fotoquímica. Las reacciones fotoquímicas ocurren por distintos mecanismos: la energía puede ser utilizada para romper una unión química, para superar una energía de activación, etc. Queda claro que la reactividad química de una molécula en un estado excitado puede ser diferente a la reactividad química de esa misma molécula en su estado basal.

Según el tipo de transformación química las reacciones fotoquímicas pueden clasificarse en (**Esquema 1.2**):

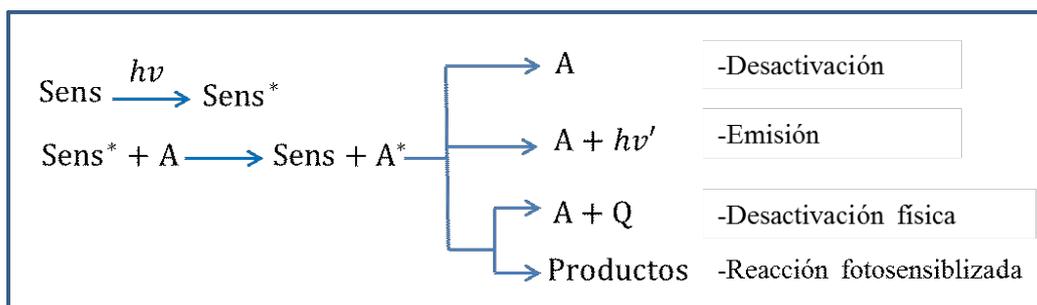


Esquema 1.2 Reacciones Fotoquímicas

- **Reacciones de disociación:** la energía de radiación debe ser suficiente para producir la ruptura de un enlace, dando lugar a la fragmentación de la molécula.
- **Reacciones o procesos intermoleculares:** la excitación de una molécula favorece la reacción con una segunda molécula, reacción que no tiene lugar desde el estado electrónico fundamental. Pueden ser reacciones directas entre la molécula excitada y una segunda molécula, o procesos de transferencia de electrones entre ambas moléculas generando especies radicales.
- **Procesos intramoleculares:** en un estado excitado una parte de una molécula interacciona con otra parte de la misma molécula. Estos procesos conducen a cambios estructurales de la molécula y/o procesos de isomerización.
- **Procesos de ionización:** la energía de la radiación produce la separación de un electrón y, por tanto, la ionización de la molécula excitada. La molécula ionizada posteriormente sufre una transformación química, por ejemplo, por reacción con otra molécula.

1.1.2.1 Transferencia de energía (TE)

La fotosensibilización por transferencia de energía es un proceso en el cual una especie química electrónicamente excitada, dador, se desactiva transfiriendo energía a una segunda especie química, aceptor. Como consecuencia, esa energía produce en el aceptor una transición electrónica poblando estados excitados, generalmente los de más baja energía S_1 o T_1 , que luego se transforma en algún fenómeno químico o físico. La secuencia de reacciones involucradas en este mecanismo se muestra en el **Esquema 1.3**.



Esquema 1.3 Proceso fotosensibilizado que ocurre a través de mecanismos de transferencia de energía.

Primero, el sensibilizador (Sens) obtiene energía de excitación a partir de la absorción de un fotón generando un estado excitado (Sens*). Luego, la energía se transfiere al aceptor (A) y las moléculas excitadas del Sens regresan al estado basal. Esta energía transferida es menor a la absorbida inicialmente debido a la relajación o pérdida de energía vibro-rotacional. Posteriormente, A* puede volver a su estado fundamental desactivándose a través de cualquiera de las vías fotofísicas descritas anteriormente o sufrir alguno de los cambios químicos presentados.

La transferencia de energía genera la excitación de la especie que no absorbe la radiación electromagnética, lo cual puede traducirse en cambios químicos sufridos por A que no ocurrirán en ausencia de radiación y del Sens. Por otro lado, esta vía alternativa de excitación puede poblar estados excitados distintos a los obtenidos por absorción directa, y por tanto, puede dar lugar a distintas reacciones químicas. La transferencia de energía puede ocurrir, a su vez, a través de dos mecanismos distintos.

- **Transferencia de energía radiativa:** la energía se transfiere por desactivación radiativa de la molécula dadora (Sens) y absorción de la radiación emitida por una molécula aceptora (A).
- **Transferencia de energía no radiativa:** requiere una interacción directa entre Sens* y A.

1.1.2.1.1 Transferencia de energía triplete-triplete

La transferencia de energía triplete-triplete es el tipo más frecuente y más importante. La misma es utilizada comúnmente para generar estados excitados tripletes de moléculas con bajos rendimientos cuánticos de producción de este tipo de estados excitados. Es decir, compuestos que no pueden generar estados tripletes por absorción directa de radiación pero que pueden generarlos aceptando energía de un fotosensibilizador excitado. La eficiencia del proceso de transferencia de energía depende de las configuraciones de spin y de la energía relativa de los estados excitados del dador y del aceptor.

1.1.2.1.2 Producción de oxígeno singlete

Otro caso de transferencia de energía es la excitación fotosensibilizada del O₂ para generar oxígeno singlete (¹O₂). El oxígeno es uno de los elementos más abundantes sobre la corteza terrestre, principalmente en su forma de molécula biatómica gaseosa,

constituyendo el 21 % en volumen del aire seco. Por ello, su presencia es casi inevitable en cualquier sistema de reacción. Es uno de los elementos más importantes desde el punto de vista biológico debido a que reacciones en las que participa el oxígeno molecular proveen la fuerza termodinámica necesaria para el metabolismo de todos los organismos superiores. Su alto contenido energético, su gran reactividad y sus estados excitados, de relativamente baja energía, hacen al oxígeno molecular una especie muy importante desde el punto de vista fotoquímico.

Con la teoría de orbitales moleculares se puede construir un diagrama para el estado basal del oxígeno molecular, que posee 16 electrones. La configuración resultante es $(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi^*_{2p})^2$. Esto da tres estados electrónicos correspondientes a tres arreglos posibles para los electrones. El estado basal del O_2 es un triplete ($^3\Sigma^-$), paramagnético, debido a sus dos electrones no apareados. Los dos estados electrónicamente excitados energéticamente más próximos son singletes, cuyas notaciones espectroscópicas son $^1\Delta_g$ y $^1\Sigma_g^+$. En la **Figura 1.2** puede apreciarse el diagrama de energía para el O_2 . De los dos estados excitados mencionados, sólo el de menor energía ($^1\Delta_g$) parece jugar un papel significativo en reacciones en solución y es este estado al cual se denomina comúnmente oxígeno singlete o, simplemente, 1O_2 . Se encuentra a 22,5 Kcal/mol sobre el estado basal. Esta especie emite luz fosforescente en la región del infrarrojo (1270 nm). El estado de mayor energía ($^1\Sigma_g^+$), por su parte, se desactiva tan rápidamente al $^1\Delta_g$ que no tiene chances de participar en reacciones. El oxígeno singlete (1O_2) es, entonces, una especie electrónicamente excitada del oxígeno molecular (O_2) y participa en numerosas reacciones de oxidación como especie activada.

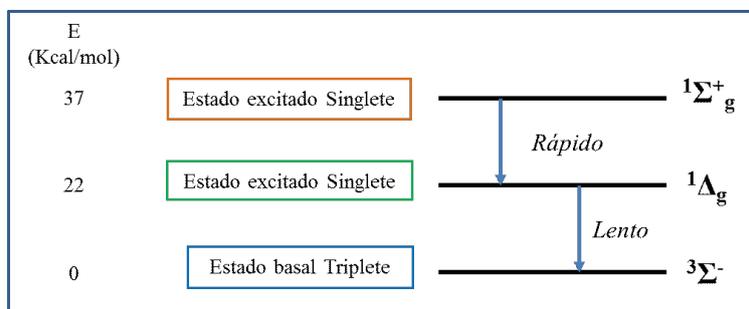
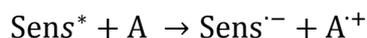
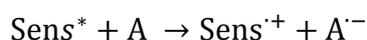


Figura 1.2 Diagrama de energía para el O_2 en sus diferentes estados electrónicos.

El oxígeno singlete es una especie electrofílica sumamente reactiva y tiene la capacidad de atacar rápidamente a los compuestos orgánicos. Es alrededor de 1000 veces más reactivo que el estado basal del oxígeno. Esta mayor reactividad se debe simplemente a que numerosas sustancias con las que reacciona se encuentran en estado basal singlete, entonces la reacción es singlete-singlete, más probable que una reacción triplete-singlete, como debería ser con el oxígeno en su estado basal.

1.1.2.2 Transferencia de electrones

En el estado excitado, las moléculas sufren cambios en sus propiedades fisicoquímicas respecto al estado basal, en particular su acidez y potencial rédox. Cuando una especie química se oxida o reduce, por reacción con otra especie electrónicamente excitada, se dice que la transferencia de electrones es fotosensibilizada. Esta transferencia de electrones consiste en una reacción en la cual un electrón es cedido (o aceptado) por una molécula excitada hacia o desde un aceptor en su estado fundamental, de acuerdo con los respectivos potenciales rédox de los dos involucrados. Si la transferencia de electrones se produce entre dos moléculas sin carga se produce un par de iones radicales. La molécula electrónicamente excitada puede ser tanto de tipo dadora como aceptora de electrones:



Los radicales formados pueden posteriormente sufrir diferentes reacciones que dependerán de sus propiedades, de la presencia de otros compuestos en el medio y de diversas condiciones experimentales, como son la temperatura, el pH y las características del solvente.

1.2 FOTOQUÍMICA Y FOTOFÍSICA DE LOS COMPLEJOS DE RENIO (I)

Los primeros trabajos del siglo pasado se enfocaron en establecer los principios básicos de la fotoquímica, el diseño molecular, la síntesis de moléculas fotosensibles, el entendimiento teórico de los procesos del estado excitado y el desarrollo de las herramientas espectroscópicas para probar los procesos fotoinducidos.⁴ La fotoquímica ha experimentado un enorme cambio, sobre todo la fotoquímica de complejos de metales de transición, ya que se ha establecido como un campo de investigación activo y muy bien constituido.⁵⁻¹⁰

A finales de los años 1950's creció el interés por el estudio sobre el comportamiento fotoquímico de los compuestos de coordinación,¹¹⁻¹³ donde se demostró una fuerte actividad en las caracterizaciones cualitativas y cuantitativas de la reactividad de varias clases de estos compuestos, algunos ejemplos de ellos son los complejos de Cr(III)^{11,14} y Co(III).¹² Al mismo tiempo, se dedicaron esfuerzos para caracterizar el comportamiento fotofísico de diferentes complejos de metales de transición del tipo: Ru(III), Os(II), Rh(III) e Ir(III).¹⁵

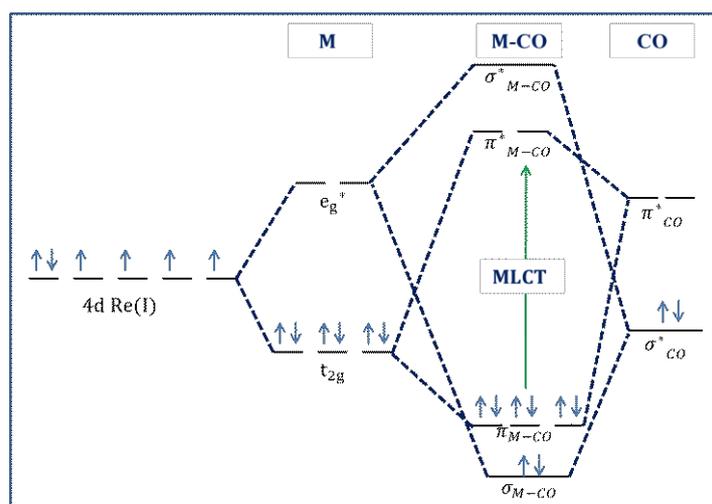
En este desarrollo los complejos organometálicos de Renio también ocupan una destacada posición en la fotofísica y fotoquímica de los complejos de metales de transición. Los primeros estudios se realizaron en la década de los 70 por Wrighton y colaboradores, donde las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de los complejos polipiridínicos de Re(I), contribuyeron al entendimiento de la fotofísica y los procesos de transferencia electrónica inducida por la luz (ET) y la transferencia electrónica de energía (EnT).^{7,16-19} A partir de estos estudios, se dieron a conocer las propiedades del estado excitado de los complejos de Re(I) y las ventajas que ofrecen estos para continuar su estudio.²⁰

1.2.1 Complejos tricarbonílicos de Renio

El Renio (Re) es un elemento de transición de la tercera serie de la tabla periódica con una electronegatividad, en su estado elemental, similar a la del hidrogeno. Fue descubierto por los químicos alemanes Ida y Walter Noddack y Otto Carl Berg, quienes en 1925 obtuvieron el espectro de rayos X del elemento a partir de gadolinita

concentrada y también del mineral platino concentrado. El renio no se encuentra libre en la naturaleza; sino que se encuentra distribuido ampliamente en pequeñas cantidades en otros minerales, usualmente en concentraciones cerca de 0,001 ppm. Es un metal blanco plateado y extremadamente duro; resistente a la corrosión y tiene uno de los puntos de fusión más altos de los elementos, a excepción del tungsteno. Su radio covalente es de 159 pm. Hay evidencia de que se presenta en un amplio rango de estados de oxidación, desde -1 hasta +7. Su configuración electrónica es $[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$, y sus dos isotopos estables más abundantes son ^{185}Re (37,4%) y ^{187}Re (62,6%).

La primera energía de ionización es 760 KJ/mol, necesaria para generar el estado de oxidación +1. Aunque este estado de oxidación es uno de los menos estables, la coordinación con distintos ligandos, como los carbonilos (CO), logra compuestos altamente estables. En el estado de oxidación +1 la configuración electrónica es $[\text{Xe}]4f^{14}5d^6$, en la cual los seis electrones de la última capa se encuentran en los cinco orbitales degenerados $5d$. En el **Esquema 1.4** se muestra el diagrama de los orbitales moleculares $5d$ degenerados del metal, en un entorno de coordinación octaédrico, en el cual se diferencian en energía. Esta diferenciación ocurre como producto de su diferente simetría, la cual es generada por la repulsión ejercida por los ligandos. De este modo se obtienen dos tipos de orbitales, dos e_g y tres t_{2g} . Los electrones $5d$ en los complejos octaédricos de Re(I), que son generalmente de bajo spin, se ubican apareados en estos tres orbitales degenerados t_{2g} con multiplicidad de spin igual a 1 (estado singlete).

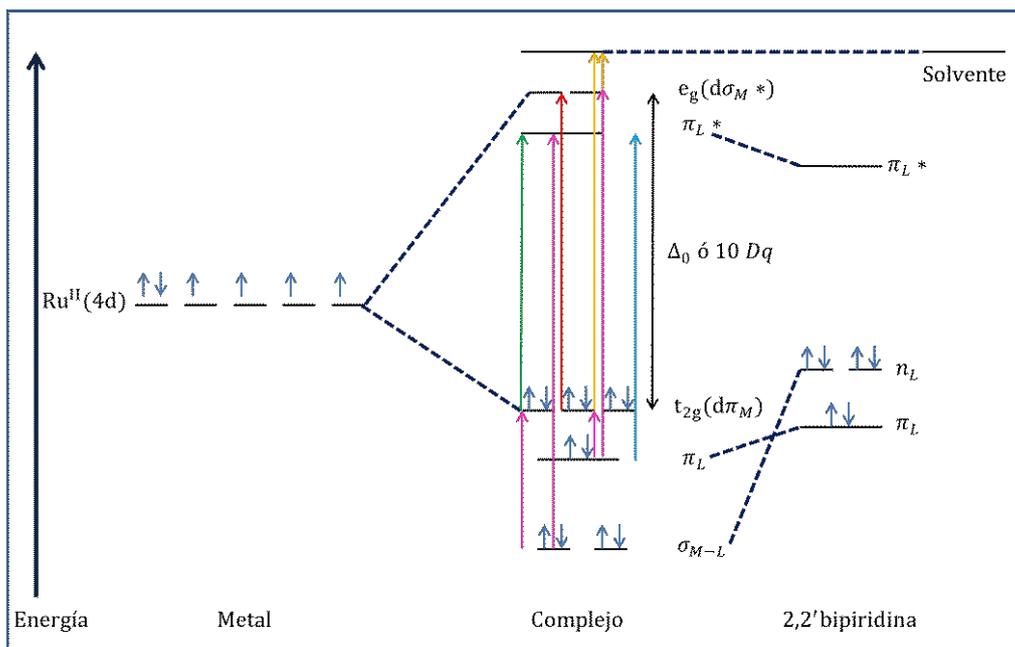


Esquema 1.4 Diagrama de Orbitales Moleculares para la coordinación entre el átomo de Renio en un entorno octaédrico con un CO.

La coordinación entre el metal y el carbonilo posee propiedades particulares. El CO libre posee una distribución de electrones en la cual el orbital de simetría sigma antienlazante centrado sobre el carbono (σ^*_{CO}) se encuentra ocupado por un par de electrones. Este par de electrones participa en el enlace con el metal (**Esquema 1.4**), ocupando el orbital molecular formado por el σ^*_{CO} y un orbital vacío (*s*, *p* o *d*) del metal. El orbital de simetría π antienlazante del CO (π^*_{CO}) forma, junto al t_{2g} del Renio, el orbital π^*_{M-CO} . Este enlace puede resumirse como una donación σ del par libre alojado sobre el C al orbital libre del Re(I) y una retro-donación π hacia el CO. La transición MLCT que ocurre es una transición $Re-d\pi \rightarrow CO-\pi^*$. Este enlace sinérgico estabiliza al Re en su estado de oxidación +1.²¹

1.2.2 Transiciones electrónicas en los complejos tricarbónicos de Re(I)

Como se explicó anteriormente, los complejos de Re(I) presentan una configuración electrónica en la cual los orbitales $5d$ poseen 6 electrones. En general, los complejos de metales de transición d^6 que poseen en su esfera de coordinación ligandos polipiridínicos, presentan estados excitados que se asemejan mucho a los observados para el $Ru(bpy)_3^{2+}$. Este ha sido ampliamente estudiado y se presentará aquí como complejo “modelo” para entender, de manera simplificada, la naturaleza de los estados excitados puestos en juego luego de la excitación electrónica. En el **Esquema 1.5** se ilustra el diagrama de orbitales moleculares resultante de la combinación de los orbitales $4d$ del Ru(II) y orbitales n , π y π^* de la 2,2' bipyridina.



Esquema 1.5 Descripción cualitativa de los orbitales moleculares del $\text{Ru}(2,2'\text{bpy})_3^{2+}$ y los tipos de transiciones electrónicas posibles: (→) MLCT, (←) LMCT, (↔) IL, (→) MC y (↔) CCTS.

En un entorno pseudo-octaédrico, los cinco orbitales $4d$ se dividen en dos grupos, como producto de su diferente simetría y energía de repulsión, generada luego de la coordinación de cada ligando y su ubicación en el espacio octaédrico: dos orbitales e_g y tres t_{2g} . Los primeros son de mayor energía y por lo tanto se los ha denominado también como orbitales $d\sigma^*$ -metal, mientras que los segundos, que disminuyen su energía con la coordinación, se denominan orbitales $d\pi$ -metal. Los 6 electrones $4d$ están apareados y se ubican en estos tres orbitales degenerados, de naturaleza no enlazante (complejos de bajo spin). La magnitud, en energía, de la separación entre los orbitales e_g y t_{2g} , Δ_0 o $10Dq$, depende de algunos parámetros que incluyen el radio iónico y carga del metal y la naturaleza química de los ligandos. Los ligandos polipiridínicos tienen orbitales n no enlazantes y orbitales π ocupados ó llenos, y orbitales π^* anti-ligandos vacíos de baja energía. Los pares de electrones no enlazantes de los átomos de nitrógeno (u orbitales n llenos) participan en la formación de enlaces metal-ligando, estabilizándose y disminuyendo sustancialmente su energía. En función de este diagrama simplificado se pueden identificar las diferentes transiciones electrónicas posibles en esta familia de compuestos luego de la absorción de radiación de longitud de onda apropiada.

1.2.2.1 Transferencia de Carga del Metal hacia el Ligando (MLCT, *Metal to Ligand Charge Transfer*).

La aparición de una intensa absorción en la región visible es un rasgo característico de estos complejos y corresponde a la **Transferencia de carga del metal hacia el ligando**, MLCT. Estas transiciones ocurren cuando un electrón alojado en un orbital localizado sobre el metal es promovido hacia un orbital localizado sobre el ligando, $t_{2g} \rightarrow \pi_L^*$ (**Esquema 1.5**), presentando típicamente, valores del coeficiente de extinción, $\epsilon \geq 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ya que están permitidas por las reglas de Laporte y usualmente por las de spin. Además, se caracterizan por su tendencia a producir separación de cargas, las cuales pueden llevar a reacciones rédox.

1.2.2.2 Transferencia de Carga del Ligando hacia el Metal (LMCT, *Ligand to Metal Charge Transfer*)

Las transiciones en las cuales la carga electrónica es transferida esencialmente desde los ligandos hacia el metal coordinante, pertenecen a otro tipo de transferencia de carga denominada **Transferencia de carga de ligando a metal**, LMCT, $\pi_L \rightarrow e_g$ (**Esquema 1.5**). Que se verifique una u otra transición, dependerá de la capacidad donora ó aceptora de electrones de los ligandos y de la capacidad de oxidarse ó reducirse del metal central.

1.2.2.3 Transferencia de carga desde el metal hacia el solvente (CTTS, *Charge Transfer Transition to Solvent*)

Ocasionalmente puede observarse también la **Transferencia de carga desde el metal hacia el solvente**, CTTS. En los casos en los cuales se observa dicha transición, la posición de la banda de absorción depende de la facilidad que tenga el solvente para reducirse y el centro metálico para oxidarse. Estas transiciones donde la carga se mueve hacia el solvente pueden llegar a tener valores de ϵ de $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

1.2.2.4 Transiciones Intraligando (IL, *Intra-ligand transfer*)

Además de las transferencias de carga, pueden presentarse transiciones en donde solamente están involucrados orbitales de los ligandos y se denominan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas en el ligando o **Transiciones intraligando**, IL, $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$, las cuales se pueden ver en la **Esquema 1.5**. Estas transiciones son relativamente poco afectadas por los centros metálicos (se corren levemente hacia el rojo con respecto a la correspondiente transición $\pi \rightarrow \pi^*$ para el ligando libre), ocurren típicamente en el

ultravioleta ($\lambda < 350$ nm) y poseen un alto coeficiente de absorptividad molar ($\epsilon \geq 10^4$ M⁻¹ cm⁻¹).

1.2.2.5 Transiciones Centradas en el Metal (MCT, *Metal Centered Transition*)

Otro tipo de transición que puede ocurrir, es aquella en la cual están involucrados los orbitales *d* del metal y se denominan **Transiciones Centradas en el Metal**, MC, ó transiciones $d \rightarrow d$, $t_{2g} \rightarrow e_g$ (**Esquema 1.5**). Estas transiciones están formalmente prohibidas en una geometría octaédrica, resultando absorciones muy débiles ($\epsilon \sim 10$ - 100 M⁻¹ cm⁻¹), usualmente en la región visible. Como estas transiciones involucran la promoción de un electrón hacia un orbital de naturaleza antiligante ($d\sigma^*$ -metal) el enlace metal-ligando se debilita y, por lo tanto las transiciones $d \rightarrow d$ comúnmente resultan en reacciones fotoquímicas de sustitución de ligandos.

Los complejos tricarbónílicos de Re(I) prácticamente no experimentan todos estos tipos de transiciones, debido al gran efecto de campo ligando que producen los carbonilos. Por lo tanto, dichos orbitales se encuentran a mayor energía y, como consecuencia de ello, presentan una notable estabilidad en relación con el cambio de ligandos. De esta manera, las absorciones que se observan en los carbonilos de Re(I), corresponden, generalmente, a las transiciones fuertemente permitidas MLCT e IL.

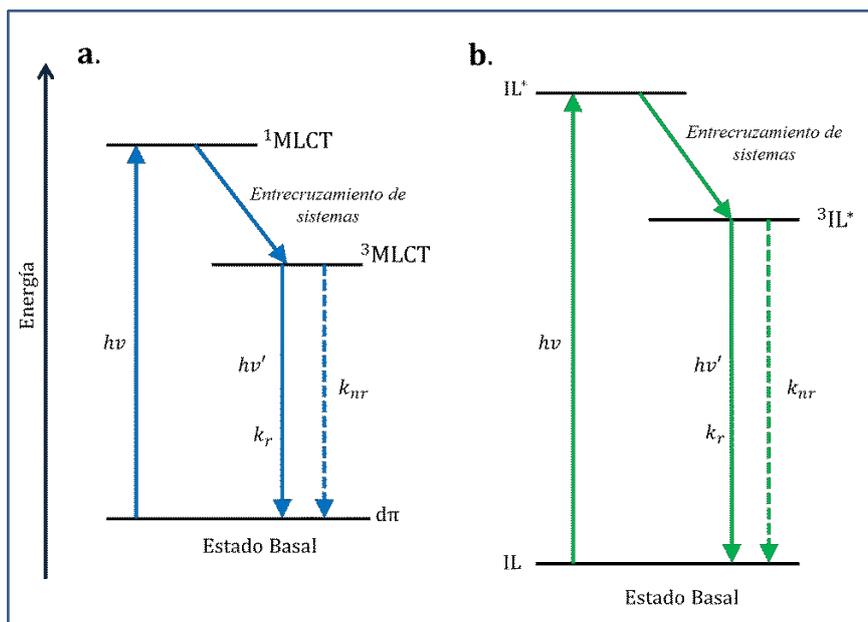
1.2.3 Propiedades fotofísicas de los complejos tricarbónílicos de Re(I) con ligandos α -diimina

Cálculos teóricos mostraron que en los complejos *fac*-LRe(I)(CO)₃(α -diimina) el orbital molecular de más alta energía ocupado (HOMO, *Highest occupied molecular orbital*) corresponde a un orbital mayormente localizado en el Re con cierta deslocalización sobre los ligandos L y α -diimina. Esta deslocalización da cuenta de la mezcla que ocurre entre los estados IL y MLCT. Por otra parte, el orbital desocupado de más baja energía (LUMO, *Lowest unoccupied molecular orbital*) está localizado exclusivamente en los ligandos α -diimina de carácter π^* , de este modo la transición óptica de más baja energía fue asignada a una transición de transferencia de carga metal-ligando a ligando (MLLCT).²² En los complejos tricarbónílicos de Re(I) con ligandos orgánicos mono o bidentados, el espectro de absorción está dominado por la transferencia de carga y las transiciones IL, ya que las transiciones $d-d$ son de intensidades muchos menores. La transferencia de carga ocurre de Re \rightarrow α -diimina y es una transferencia del tipo MLCT.

La mayoría de estos complejos presentan emisión a temperatura ambiente en medios fluidos, además de la emisión a bajas temperaturas en medios rígidos (vidrios a $T=77$ K). Mientras que la emisión de estos complejos a bajas temperaturas tiene un carácter considerable de mezcla de estados emisores MLCT e IL, la emisión a temperatura ambiente está dominada en muchos casos por los estados MLCT.^{16,23–26}

1.2.3.1 Complejos con estados excitados de menor energía del tipo MLCT

La banda de absorción MLCT en los complejos *fac*-LRe(I)(CO)₃(α -diimina), generalmente se encuentra ubicada a energías más bajas que las bandas IL ($\pi \rightarrow \pi^*$) del ligando α -diimina y aparece como un hombro en la “cola” de la misma. Por lo tanto, luego de la excitación óptica, ambos estados singletes ¹MLCT y ¹IL se pueblan simultáneamente. Luego, mediante el cruzamiento entre sistemas se pueblan los estados tripletes ³MLCT y ³IL, **Esquema 1.6**. Estos estados tripletes varían en energía en relación uno con el otro en los diferentes complejos. Debido a esto, cuando los espectros de emisión se centran en la región de los 500 nm ($\lambda_{\text{máx}} \sim 500$ nm) a menudo se observa que el espectro de emisión tiene cierta estructura vibracional que es consistente con una gran contribución de carácter ³IL a la forma del espectro de emisión. Por otra parte, cuando los máximos de emisión están cercanos a los 600 nm, los espectros de emisión generalmente no muestran estructura vibracional y pueden ser asignados exclusivamente al estado ³MLCT (**Esquema 1.6**). Sin embargo, cuando ocurre que el espectro de emisión del ligando α -diimina coordinado se encuentra corrido hacia el rojo respecto del espectro de emisión del ligando libre, la mezcla de los estados ³MLCT y ³IL es la más adecuada para describir el comportamiento fotofísico del sistema.²⁰



Esquema 1.6 Diagrama de Jablonski que representa los procesos de desactivación de los estados excitados de los complejos *fac*-ReL(CO)₃(α -diimina); **a.** Modelo MLCT, **b.** Modelo Intraligando. k_r y k_{nr} son las constantes de decaimiento radiativo y no radiativo respectivamente, desde el estado excitado al estado basal.

Estas bandas muestran solvatochromismo negativo como se demuestra por los corrimientos de las bandas a energías menores en solventes menos polares.^{7,17,18,27} La tendencia de la dependencia del solvente está asociada con un dipolo molecular menor (e invertido) en su estado excitado MLCT. Las emisiones de estos complejos tricarbónicos de Re(I) son comúnmente amplias y sin estructura, y a menudo también muestran un efecto rigidocrómico.^{17-19,27-29}

Tanto los rendimientos cuánticos de emisión (ϕ_{em}) como los tiempos de vida de la misma aumentan significativamente cuando las soluciones de estos complejos son enfriadas hasta 77K, lo que implica que los caminos de decaimiento radiativo se ven favorecidos en entornos rígidos. Por otra parte, los tiempos de vida de emisión normalmente se rigen por la Ley de la Diferencia de Energía (*Energy Gap Law*, en inglés).³⁰⁻³³ Esta ley establece que la constante de decaimiento no radiativo (k_{nr}) de un complejo metálico (del tipo metal-ligando) se incrementa en forma exponencial cuanto menor es la diferencia de energía entre el estado excitado emisor y el estado basal de la molécula.

La estructura electrónica del estado excitado MLCT de complejos LRe(I)(CO)₃(α -diimina) puede interpretarse como una especie en la cual existe una separación de cargas, [LRe(II)(CO)₃(diimina^{•-})]*, con un centro metálico oxidado y un ligando α -

diimina reducido. El estado excitado MLCT presenta una disminución en la longitud de la unión Re-CO por retrodonación π , respecto de la distancia de enlace en el estado fundamental. Este efecto se ha verificado por espectroscopia IR resuelta en el tiempo.^{34,35}

1.2.3.2 Complejos con estados excitados de menor energía del tipo LLCT

En complejos con ligandos oxidantes y reductores, pueden surgir estados excitados que son el resultado de la transferencia de carga de un ligando (donor) a otro ligando (aceptor). Debido a la débil interacción electrónica entre el donador y el aceptor, los coeficientes de extinción para las bandas LLCT (Transferencia de carga Ligando a ligando) suelen ser muy bajos. Sin embargo, el estado LLCT puede poblarse indirectamente por excitación de la MLCT, seguido de un proceso de transferencia electrónica intramolecular. Como es el caso del cromóforo [(py-ptz)Re(I)(CO)₃(bpy)]⁺ (py-ptz= 10-(4-picolil)-fenotiazina), donde la excitación óptica hacia las transiciones MLCT, $d\pi(\text{Re})$ a $\pi^*(\text{bpy})$, genera las especies en estado excitado, [(py-ptz)Re(II)(CO)₃(bpy^{•-})]⁺. Luego, ocurre una rápida transferencia de electrones desde py-ptz al Re(II), con una constante de velocidad $>4,8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. La especie formada es [(py-ptz^{•+})Re(I)(CO)₃(bpy^{•-})]⁺, el cual puede ser considerado como un estado excitado de LLCT, py-ptz a bpy. Se ha demostrado la formación de esta separación de cargas de las especies por medio de la espectroscopia Raman de resonancia resuelta en el tiempo y de absorción UV-Vis, comprobándose que los complejos tienen ambas características tanto de la parte reducida bpy^{•-} como de la parte oxidada ptz^{•+}.³⁶⁻³⁸ Por lo general, los parámetros de decaimiento no radiativo de los estados excitados LLCT en estos complejos, siguen la Ley de la Diferencia de Energía. Debido a la naturaleza no emisiva del estado LLCT, sus propiedades en estado excitado sólo pueden ser estudiadas por espectroscopia de absorción del transiente, o indirectamente analizando su efecto en los tiempos vida del estado excitado MLCT de los cromóforos emisivos. Sin embargo, si el ligando donador de electrones no es estable a la oxidación, pueden ocurrir reacciones fotoquímicas posteriores. Por lo tanto, estas reacciones fotoquímicas irreversibles pueden ser monitoreadas para determinar cuantitativamente los parámetros fotofísicos de los estados LLCT.³⁹⁻⁴⁴

1.2.3.3 Complejos con estados excitados de menor energía del tipo IL

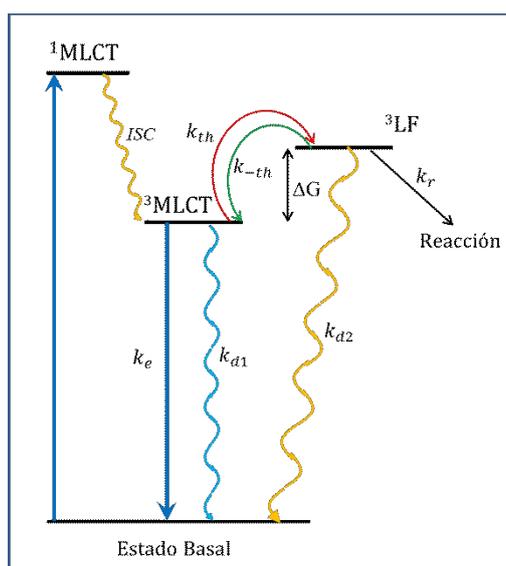
Los sistemas con estados excitados de menor energía del tipo IL usualmente se encuentran en los complejos que contienen ligandos con conjugación extendida, donde el electrón se excita principalmente desde los orbitales basales n o π del ligando. Las características típicas de las emisiones ${}^3\text{IL}$, son sus perfiles estructurados y los largos tiempos de vida de la emisión, en comparación con las transiciones ${}^3\text{MLCT}$. Los tiempos de vida de emisión están a veces enormemente influenciados por los efectos de la temperatura o el medio, debido a la presencia de los estados cercanos ${}^3\text{MLCT}$. Como es el caso del complejo $\text{ClRe}(\text{CO})_3(3\text{-benzopiridina})$, el cual muestra una emisión típica ${}^3\text{MLCT}$ en solución con benceno como solvente a temperatura ambiente.⁴⁵ Sin embargo, en un vidrio EPA a 77 K, el efecto rigidocrómico cambia el estado ${}^3\text{MLCT}$ a energías más altas. Por lo tanto, múltiples emisiones de ambos estados excitados ${}^3\text{MLCT}$ e ${}^3\text{IL}$ ($n\text{-}\pi^*$) pueden ser observados. En esta parte, los estados ${}^3\text{MLCT}$ y ${}^3n\text{-}\pi^*$ están desequilibrados térmicamente en este ambiente vítreo de bajas temperaturas.⁴⁵ Muchos complejos del tipo $\text{LRe}(\text{I})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$, donde L es una base de Lewis y el ligando $\alpha\text{-diimina}$ es la 1,10 fenantrolina (phen) o sus derivados, muestran emisiones superpuestas de los estados excitados ${}^3\text{MLCT}$ e ${}^3\text{IL}$ ($n\text{-}\pi^*$) a temperatura ambiente. Variando L, el ligando $\alpha\text{-diimina}$, y la temperatura, los estados de emisión pueden ser llevados desde ${}^3\text{MLCT}$ a ${}^3\pi\text{-}\pi^*$. Mas emisiones estructuradas fueron observadas a 77 K, de igual manera en complejos con altos estados excitados ${}^3\text{MLCT}$.^{46,47} Meyer y colaboradores demostraron que la emisión ${}^3\text{MLCT}$ observada en un sistema con estados cercanos ${}^3\text{MLCT}$ e ${}^3\text{IL}$, no necesariamente prueba que los estados excitados más bajos son de naturaleza ${}^3\text{MLCT}$. Como es el caso del complejo *fac*- $[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{dppz})]$, donde por espectroscopia Raman de resonancia resuelta en el tiempo, se determinó que el estado excitado de menor energía era el estado excitado ${}^3\pi\text{-}\pi^*$, aunque la emisión se origina en el estado excitado ${}^3\text{MLCT}$. Este complejo con cloro es un emisor del tipo MLCT a temperatura ambiente, pero es un emisor $\pi\pi^*$ a 77 K. El reemplazo de Cl por PPh_3 (tri-fenilfosfina) produce emisiones procedentes del estado ${}^3\pi\text{-}\pi^*$, a temperatura ambiente.⁴⁸

1.2.4 Propiedades fotoquímicas de los complejos tricarbónicos de Re(I) con ligandos α -diimina

Los complejos $\text{Re(I)(CO)}_3(\alpha\text{-diimina})$ muestran una gran variedad de reacciones fotoquímicas, las cuales se resumirán en esta sección.

1.2.4.1 Reacciones Fotoquímicas de sustitución del ligando

Las reacciones fotoquímicas de sustitución del ligando (PLS, *Photochemical ligand substitution*) de estos complejos de Re(I), proceden a través de un estado excitado ^3LF (campo ligando) que está térmicamente accesible desde un estado $^3\text{MLCT}$, especialmente cuando la fotosustitución involucra mecanismos disociativos.⁴⁹ La dependencia con la temperatura del rendimiento de emisión y los tiempos de vida de las reacciones de fotosustitución, sugieren que se trata de un proceso activado desde el estado $^3\text{MLCT}$ a uno ^3LF , como se muestra en el **Esquema 1.7**.



Esquema 1.7 Diagrama de energía describiendo el mecanismo de las reacciones fotoquímicas de sustitución del ligando.

Las constantes k_{d1} y k_{d2} son las constantes de velocidad del decaimiento no radiativo al estado basal para los estados $^3\text{MLCT}$ y ^3LF , respectivamente. Las constantes de velocidad k_{th} y k_{-th} son las velocidades de la conversión interna directa e inversa entre el estado $^3\text{MLCT}$ y el estado fotoexcitado térmicamente accesible desde el estado $^3\text{MLCT}$. El análisis de los datos termodinámicos respalda inequívocamente que el estado fotoexcitado es el ^3LF (**Esquema 1.7**). Hay tres posibles caminos de relajación a través

del estado ^3LF : i.) La fotodisociación que da productos de reacción; ii.) La fotodisociación y recombinación sucesiva; iii.) El decaimiento directo no radiativo al estado basal. Tanto el decaimiento no radiativo como los caminos de reacción desde el estado ^3LF , son extremadamente rápidos con constantes de velocidad $>10^{14} \text{ s}^{-1}$, esto sugiere que los estados excitados ^3LF de los complejos tienen curvas de potencial repulsivo y que los procesos de decaimiento no radiativo dependientes de la temperatura, se dan a través de la disociación del ligando CO y la recombinación sucesiva de las especies producidas en los complejos tricarbónicos de Re(I) α -diimina.⁵⁰

1.2.4.2 Disociación del enlace Renio-ligando

La mayoría de los complejos $\text{Re(I)}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$ son estables con respecto a la fotodisociación del ligando cuando son irradiados en sus bandas de absorción de transferencia de carga en la región espectral cercana al UV. Sin embargo, la disociación del CO o la isomerización fotoinducida *fac* \rightarrow *mer* ocurre bajo irradiación UV ($\leq 313 \text{ nm}$).^{51,52} Los complejos donde la transferencia de carga del enlace σ al metal en estado triplete ($^3\text{SBLCT}$, *Sigma bond-to-metal charge transfer*), es el estado excitado más bajo, son propensos a la ruptura ultrarrápida del enlace entre el Renio y el ligando axial, produciendo radicales. Como es el caso de los complejos $[\text{Re}(\text{alquilo})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})]$ y $[\text{Re}(\text{M})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})]$, donde M representa el enlace metal-ligando, como por ejemplo $\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, SnPh_3 , etc. Tanto los mecanismos, como la velocidad y el rendimiento de la ruptura fotoquímica de los enlaces Re-alquilo o Re-metal, son fuertemente dependientes de las suaves variaciones estructurales que suceden en el ligando α -diimina, los enlaces alquilo o Metal-ligando y el solvente. Por ejemplo, mientras que el complejo $[\text{Re}(\text{Me})(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ (Me= metilo) emite y es fotoestable, el complejo $[\text{Re}(\text{Et})(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ (Et= etilo) experimenta una ruptura del enlace Re-Et en tiempos menores que un picosegundo, con un rendimiento cuántico de uno, ya que al cambiar el ligando alquilo desde Me a Et es suficiente para que cambie el orden de energía de los estados $^3\text{SBLCT}$ y $^3\text{MLCT}$.⁵³

1.2.4.3 Transferencia de Energía: sensibilización de la isomerización del ligando axial

Las reacciones fotoquímicas, generalmente las isomerizaciones del ligando axial L en el complejo $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})]^n$, pueden ser inducidas por la excitación de transferencia de carga (TC) en el UV cercano (400 nm) de la unidad cromófora $\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$, siempre y cuando el ligando L tenga un estado excitado triplete reactivo bajo, normalmente ${}^3\pi\pi^*$ o ${}^3n\pi^*$. Por ejemplo, los complejos donde L es un derivado de la estilpiridina o fenilazopiridina, experimentan la fotoisomerización *trans*→*cis* del –CH=CH– o del enlace –N=N–, respectivamente.^{54–56}

Estas reacciones siguen el mismo mecanismo, a través del cual la ${}^1\text{TC}$ de baja energía y las excitaciones ${}^1\text{IL}$ son seguidas por un ISC en femtosegundos a un estado ${}^3\text{TC}$, el cual experimenta una conversión interna a un estado triplete localizado en el ligando L, ${}^3\text{IL}(\text{L})$, a partir de allí ocurre una isomerización paralela y un regreso al estado basal. Este mecanismo tiene varios aspectos importantes:

- La fotoquímica del ligando orgánico L esta inducida por la excitación del cromóforo $\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$, usando irradiaciones a longitudes de onda que no son absorbidas por el ligando L libre. Por consiguiente, se podría estar hablando de una “sensibilización intramolecular”. El estado ${}^1\text{TC}$ actúa como una entrada de energía de excitación a la molécula.
- Debido al gran acoplamiento de spin-órbita del átomo de Re, el entrecruzamiento de sistemas hacia los diversos estados excitados triplete ocurre en una escala de tiempo en femtosegundos.⁵⁷ La fotoquímica del enlace Re-L se produce a partir de un estado excitado triplete localizado en el ligando (${}^3\pi\pi^*$ o ${}^3n\pi^*$). Esto diferencia la fotoquímica de las especies libres L, las cuales reaccionan desde el estado singlete correspondiente. El enlace L a Re en los complejos $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})]^+$ ó $[\text{Re}(\text{Cl})(\text{CO})_3(\text{L})_2]$, presenta de esta manera una excelente oportunidad para generar el estado triplete más bajo de L en altos rendimientos, permitiendo estudiar sus propiedades espectroscópicas y su reactividad. Esto es difícil de lograr para el ligando L libre.
- La conversión ${}^3\text{TC} \rightarrow {}^3\text{IL}(\text{L})$ puede ser considerada como una transferencia de energía intramolecular del tipo Dexter, desde la unidad ${}^3\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$ hacia L. Esto puede ser descrito formalmente como un intercambio electrónico doble. Esta es una

reacción ultrarrápida, en la que la constante de tiempo ha sido determinada para $[\text{Re}(t\text{-estirilpiridina})(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ y $[\text{Re}(t\text{-fenilazopiridina})(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ como 3-4 ps.^{56,58}

1.2.4.4 Transferencia de Electrones

La excitación electrónica hace de los complejos $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})]$ fuertes oxidantes del estado excitado y ligeramente más débiles, pero aun así buenos reductores. El gran potencial de los cromóforos de Re para la transferencia de electrones intramolecular, ha sido utilizado para desarrollar los llamados cromóforos-quencher, donde un grupo redox activo está unido al ligando L, normalmente a través de una unidad de piridina. Dos tipos de mecanismos de transferencia de electrones intramolecular son posibles, dependiendo si el grupo remoto es un reductor o un oxidante. Otro tipo de reacción de transferencia de electrones del estado excitado ocurre en complejos donde el grupo reductor está unido a un ligando α -diimina, como por ejemplo bpy.⁵⁹⁻⁶¹

Los sistemas moleculares donde el cromóforo $\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$ actúa como un fotoreductor, como por ejemplo el $[\text{Re}(\text{MQ}^+)(\text{CO})_3(\text{dmb})]^{2+}$ ($\text{MQ}^+ = N\text{-metil-4,4'}$ -bipiridina y $\text{dmb} = 4,4'$ -dimetil-2,2'-bipiridina), es un oxidante fuerte que experimenta una reorganización interna significativa (planarización, formación de una estructura quinoidal), luego de la oxidación. El estado ${}^3\text{MLCT}(\text{dmb})$ de $*[\text{Re}(\text{II})(\text{MQ}^+)(\text{CO})_3(\text{dmb}^{\cdot-})]^{2+}$, experimenta una transferencia de electrones interligando (ILET, *Interligand electron transfer*) $\text{dmb}^{\cdot-} \rightarrow \text{MQ}^+$, produciendo el estado ${}^3\text{MLCT}(\text{MQ}^+)$ del $*[\text{Re}(\text{II})(\text{MQ}^{\cdot})(\text{CO})_3(\text{dmb})]^{2+}$.⁶²⁻⁶⁴ Esta reacción ocurre a dos escalas de tiempo: <1 ps ($\sim 60\%$) y 8-17 ps ($\sim 40\%$), el último valor depende del solvente.^{62,64} El componente cinético en subpicosegundos corresponde a ILET desde el estado ${}^1\text{MLCT}(\text{dmb})$ ó a la transición óptica hacia ${}^1\text{MLCT}(\text{MQ}^+)$ seguida por un entrecruzamiento de sistemas. Los análisis de las cinéticas desde el punto de vista de la teoría de Marcus, ha mostrado que ILET está fuertemente acelerada por la excitación vibracional inicial del estado precursor ${}^3\text{MLCT}(\text{dmb})$. ILET tiene lugar en el mismo dominio de tiempo igual al del componente cinético intermediario de la relajación del estado excitado. De hecho, los espectros registrados por espectroscopía infrarroja resuelta en el tiempo (TRIR) en la trayectoria de ILET, muestra los cambios espectrales debido a la relajación, la cual ocurre simultáneamente con la conversión de

$*[\text{Re(II)}(\text{MQ}^+)(\text{CO})_3(\text{dmb}^{\bullet-})]^{2+}$ a los productos ILET de $*[\text{Re(II)}(\text{MQ}^{\bullet})(\text{CO})_3(\text{dmb})]^{2+}$. Esta última especie es débilmente emisiva, decae al estado basal por una transferencia de electrones $\text{MQ}^{\bullet} \rightarrow \text{Re(II)}$, el cual está fuertemente invertida y parece ser que ocurre a través de los niveles vibracionales más altos del producto, el estado electrónico basal $[\text{Re(I)}(\text{MQ}^{\bullet+})(\text{CO})_3(\text{dmb})]^{2+}$.⁶⁵

CAPÍTULO II

DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En el presente trabajo de tesis se utilizaron distintas técnicas para la correcta caracterización estructural de los complejos y polímeros sintetizados, las cuales serán detalladas a continuación.

2.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica espectroscópica fue utilizada para caracterizar los complejos y polímeros sintetizados. El equipo utilizado es un *Nicolet 8700 Thermo Scientific instrument*. Equipado con un láser de Helio-Neón. La preparación de las muestras se realizó prensando a altas presiones una fracción de la muestra junto con KBr para obtener una pastilla sólida, la cual se depositó en el equipo.

2.1.2 Análisis Elemental

El análisis elemental es una técnica instrumental que permite determinar el contenido porcentual de carbono, nitrógeno e hidrógeno presente en una muestra homogénea. Esta técnica se basa en la oxidación completa de la muestra, que tiene lugar a 1000 °C en oxígeno puro u otro oxidante. Los productos que resultan de la combustión son separados y analizados por cromatografía gaseosa con detección de conductividad. El resultado se expresa como la cantidad porcentual de C, H y N presente en la muestra. Alternativamente se realizó la determinación independiente de %S. El equipo utilizado fue un *CE 440 (Exeter)* y realizado por Midwest Microlab, LLC (IN, USA).

2.2 TÉCNICAS FOTOQUÍMICAS Y FOTOFÍSICAS

Se utilizaron distintas técnicas y equipos para el estudio fotofísico y fotoquímico de los complejos y los polímeros de Re(I) sintetizados. En esta sección se detallarán las bases teóricas y experimentales utilizadas para cada una de las técnicas descritas a continuación:

2.2.1 Espectroscopía de absorción UV-Visible

La espectroscopía UV-Visible es una técnica analítica basada en la medida de la absorción de la radiación electromagnética por una molécula determinada en las regiones del Ultra-violeta y del visible del espectro, emitiendo fotones de diferente energía. Esta energía es usada para excitar los electrones a niveles de energía más altos, provocando diferentes transiciones electrónicas. La energía y las intensidades de las transiciones electrónicas aportan información sobre la estructura electrónica y el entorno químico. Además, los cambios en las propiedades espectrales son usados para monitorear el progreso de las reacciones.

Básicamente, el rayo de la radiación incidente se divide en dos, uno pasa a través de la muestra y el otro pasa a través de una celda con el solvente, sin la muestra (blanco). Los rayos de luz que traspasan la muestra y el blanco son comparados en el detector (un fotodiodo), y la absorción es obtenida como una función de longitud de onda (λ).

Figura 2.1. La intensidad de la absorción medida se puede expresar en unidades de transmitancia (T), las cuales pueden convertirse matemáticamente a unidades de Absorbancia (A), mediante la **Ecuación 2.1**.

$$T = \frac{I_t}{I_0} \rightarrow A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde I_0 e I_t son las intensidades de luz incidente y transmitida, respectivamente a una determinada longitud de onda.

La absorbancia se puede relacionar con la concentración molar de la especie absorbente por medio de la ley de Lambert – Beer **Ecuación 2.2**.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde ϵ es el coeficiente de absorptividad molar (expresado en $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); c es la concentración de las especies absorbentes (mol L^{-1}) y l es el camino óptico de la absorción (cm).

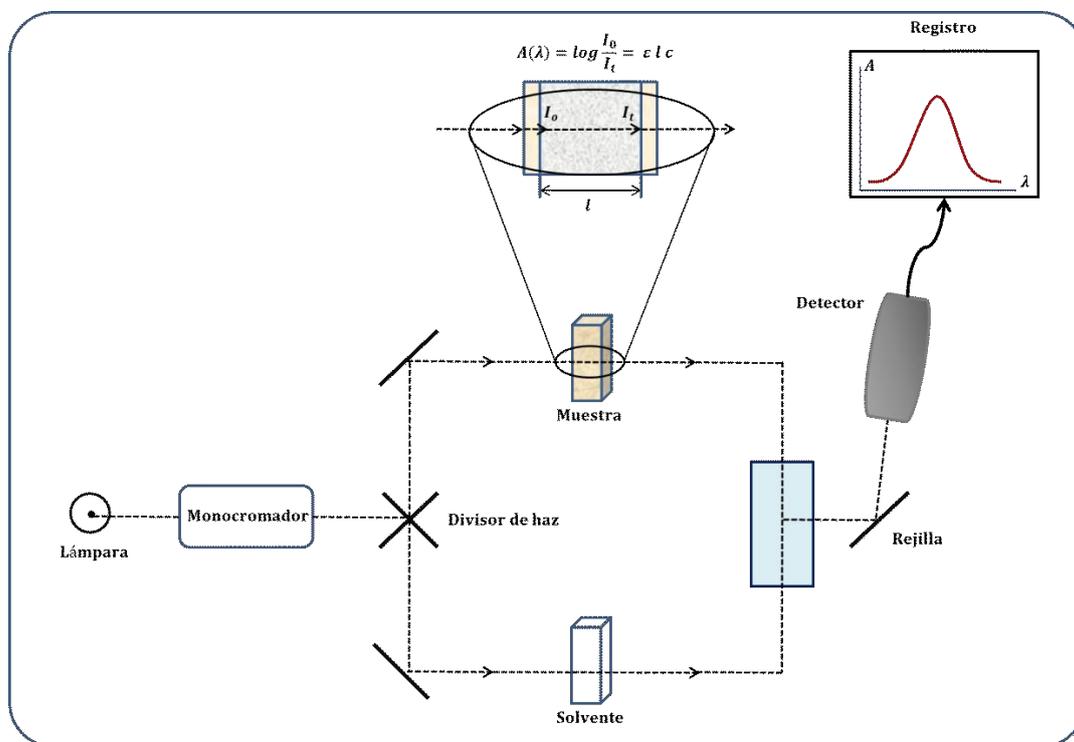


Figura 2.1 Componentes básicos de un espectrofotómetro UV-Visible.

En este trabajo de tesis, los espectros de absorción UV-Visible se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary-60 de marca *Agilent*. Este equipo se compone de una lámpara de arco de Xe, la cual permite un barrido del intervalo de longitudes de onda completo (entre 190 nm y 1100 nm), un haz dual, el cual lee simultáneamente el haz de muestra y el de referencia, y un monocromador para seleccionar la longitud de onda deseada. El equipo cuenta con dos detectores de diodos de silicio para la medición simultánea de la muestra y la referencia.

2.2.2 Espectroscopia de emisión luminiscente en estado estacionario

La aplicación satisfactoria de los métodos de luminiscencia requiere una comprensión de la instrumentación utilizada, siendo necesario prestar una atención considerable a los detalles experimentales. Hay dos razones que justifican que esto sea así. Primero, la fluorescencia es un método altamente sensible. La ganancia o amplificación de los instrumentos puede ser incrementada para hacer observables emisiones muy débiles. Sin embargo, estas emisiones pueden no estar originadas por el fluoróforo de interés. Tales

interferencias pueden deberse a la emisión del solvente, pérdidas de luz de los instrumentos, luz dispersada por soluciones turbias, dispersión Rayleigh y/o dispersión Raman, para nombrar solo algunas. Segundo, no existe espectrofluorómetro ideal y tales instrumentos no dan verdaderos espectros de excitación ni de emisión debido a la no uniformidad de la salida espectral de las fuentes de luz y a la dependencia de la eficiencia de los monocromadores y tubos fotomultiplicadores con la longitud de onda. Además, la polarización o anisotropía de la luz emitida también puede afectar la medición de las intensidades de fluorescencia. Para obtener datos espectrales confiables, entonces, es necesario controlar todos estos factores para poder efectuar las correcciones necesarias.

Un espectro de emisión es la distribución espectral de la emisión de la muestra en estudio, medido excitando con una longitud de onda fija (λ_{exc}). Inversamente, un espectro de excitación consiste en la dependencia de la intensidad de emisión a una dada longitud de onda (λ_{obs}), con la variación de la longitud de onda de excitación.

Para un instrumento ideal, el espectro de emisión registrado directamente representaría el flujo de fotones emitidos a cada longitud de onda, sobre un intervalo de longitud de onda determinado por el ancho de las rendijas y la dispersión del monocromador de emisión. Similarmente, el espectro de excitación representaría el rendimiento cuántico relativo de emisión a cada longitud de onda de excitación. En el **Figura 2.2** se muestra el espectrofluorómetro *FluoroMax 3*, de *Horiba Jobin Yvon* utilizado para nuestros experimentos.



Figura 2.2 Espectrofluorómetro FluoroMax 3 de Horiba Jobin Yvon.

La **Figura 2.3** muestra un diagrama esquemático del sistema óptico del espectrofluorómetro. Básicamente, los espectros de emisión en estado estacionario, se obtienen excitando con luz monocromática desde una fuente de excitación luminosa (una lámpara de arco de Xenón en nuestro instrumento), focalizando el haz (cuya pureza espectral se obtiene del monocromador de excitación), sobre la cubeta. Para evitar complicaciones por efecto de la luz dispersada la emisión de la muestra se detecta a 90° con respecto al haz de excitación. El espectro de emisión se obtiene por barrido de un segundo monocromador (monocromador de emisión) situado entre la muestra y el detector, un tubo fotomultiplicador R928. La lámpara de Arco de Xenón emite con alta intensidad en todo el rango de longitudes de onda por encima de 250 nm por lo tanto es muy útil para trabajar en la región UV-visible. Por esta razón se utilizaron celdas de cuarzo.

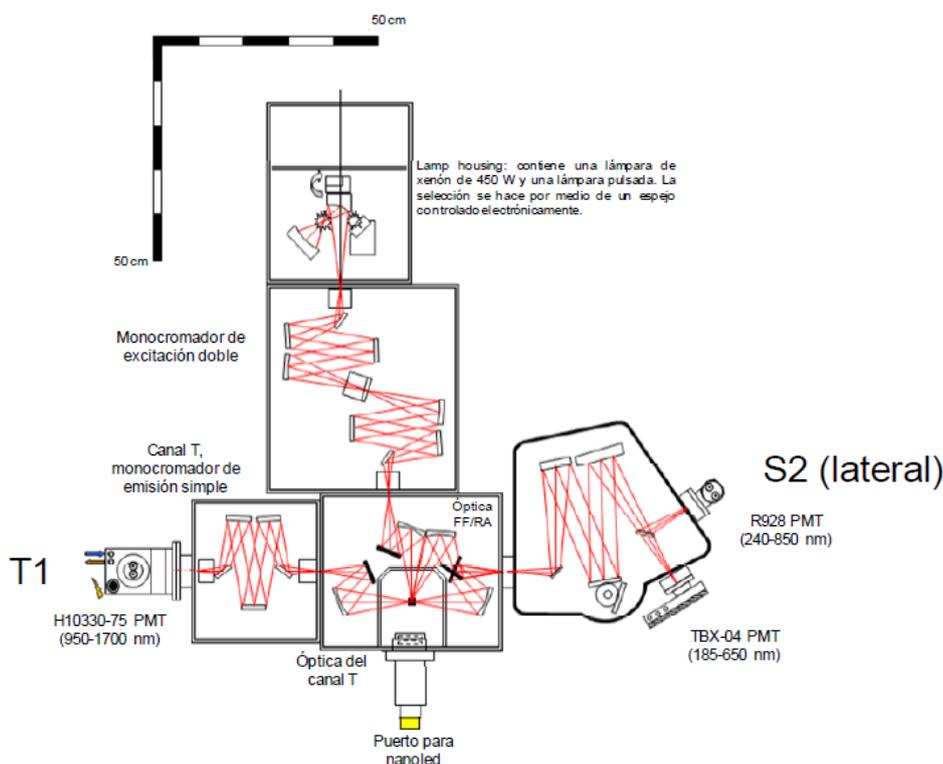


Figura 2.3 Sistema óptico del espectrofluorómetro utilizado para los experimentos de emisión en estado Estacionario.

El espectro de emisión obtenido es corregido haciendo la diferencia entre éste y el espectro de emisión del solvente ó matriz tomado en las mismas condiciones, y al espectro así obtenido se lo corrige por la respuesta del instrumento (la sensibilidad del detector y la eficiencia de los monocromadores varían con la longitud de onda). Esta

corrección se realiza dividiendo la señal de emisión de la muestra por la respuesta de instrumento, que en nuestro caso, el equipo *Horiba* utilizado ya la incluye. El denominado espectro de emisión corregido hace referencia, generalmente, a este tipo de corrección. Otro factor que hay que tener en cuenta en todos los experimentos de luminiscencia es la posibilidad de que la intensidad aparente de la emisión y su distribución espectral sean dependientes de la densidad óptica de la muestra y de la geometría del sistema. Para la geometría más común usada en espectrofluorometría, que implica la observación de la emisión en ángulo recto de una cubeta iluminada centralmente, se puede demostrar que, si la absorbancia de la muestra a la longitud de onda de excitación es de 0,1 la intensidad en el centro de la cubeta, I , es 0,88. I_0 , es la intensidad incidente sobre la cubeta. Como la intensidad de la luminiscencia observada es proporcional a la intensidad de la luz de excitación, el rendimiento cuántico aparente será alrededor de un 10% menor que el observado con una solución infinitamente diluida. Este es el denominado efecto de filtro interno. Tal fenómeno puede disminuir la intensidad de excitación en el punto de observación o disminuir la emisión observada por absorción de ésta. Por lo general, y para minimizar este efecto, los espectros de emisión y excitación se tomaron utilizando soluciones con una absorbancia a la longitud de onda de excitación, $A_{\lambda_{exc}} \leq 0,1$.

Como se mencionó anteriormente, otro parámetro directamente medible en experimentos de emisión en estado estacionario y de vital importancia para la caracterización del estado excitado emisor de un complejo dado, es el rendimiento cuántico de emisión. Los rendimientos cuánticos dan cuenta de la eficiencia de un proceso en términos de la cantidad de energía lumínica absorbida. El rendimiento cuántico de un proceso fotofísico como la emisión de luz, Φ_{emi} , (**Ecuación 2.3**), se puede expresar como el número de moléculas emisoras respecto de los fotones de luz absorbidos:

$$\Phi_{emi} = \frac{N_{em}}{N_q} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde, N_{em} es el número de moléculas emisoras por unidad de tiempo y volumen, y N_q es el número de cuantos absorbidos por unidad de tiempo y volumen. Dado que N_q es

proporcional a la intensidad de la radiación absorbida, I_A , y N_{em} es proporcional a la intensidad de la radiación emitida, I_{em} , se puede considerar y escribir:

$$\Phi_{emi} = \frac{I_{emi}}{I_A} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Hay que aclarar que la **Ecuación 2.4** es estrictamente válida cuando el estado excitado emisor es poblado en forma directa por la absorción de luz, es decir, cuando el rendimiento cuántico coincide con la eficiencia η . Si, por otro lado, el estado excitado emisor es poblado en forma indirecta siguiendo algún camino no radiativo, desde otro estado excitado que absorbió la luz, entonces el Φ_{emi} se obtiene multiplicando la expresión por la eficiencia del camino seguido. Como se mencionó anteriormente, éste es el caso para los estados excitados ³MLCT de los complejos de Re(I) que son poblados desde el correspondiente singlete a través de un paso de ISC. Por lo tanto, la **Ecuación 2.4** debe transformarse en la **Ecuación 2.5**, y η_{isc} es la eficiencia del ISC.

$$\Phi_{emi} = \eta_{isc} \frac{I_{em}}{I_A} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Experimentalmente, los rendimientos cuánticos de emisión de la muestra en estudio, se determinan por comparación de la intensidad de la emisión, I_{em} , tomada como el área bajo la curva del espectro de emisión, $I_{muestra}$, y la intensidad de emisión, tomada en iguales condiciones, para una solución de una referencia con rendimiento cuántico conocido, $I_{referencia}$. La referencia a utilizar debería ser ópticamente comparable con la muestra (es decir, tener la misma densidad óptica y camino óptico y similar perfil de energía de emisión). Si la absorbancia de ambas soluciones a la longitud de onda de excitación, $A_{muestra}$ y $A_{referencia}$, es diferente, debe realizarse una corrección teniendo en cuenta esta condición. Finalmente, y tomando ambos espectros con el mismo equipo y en idénticas condiciones de temperatura, celda utilizada, ancho de las rendijas, etc., los rendimientos cuánticos de emisión relativos fueron calculados de acuerdo a la **Ecuación 2.6**:

$$\Phi_{emi} = \left(\frac{A_{referencia}}{A_{muestra}} \right) \left(\frac{I_{muestra}}{I_{referencia}} \right) \left(\frac{n_{muestra}}{n_{referencia}} \right)^2 \Phi_{referencia} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde, n es el índice de refracción del solvente puro empleado en cada una de las soluciones. Estas medidas requieren, como mencionamos más arriba, que las soluciones sean ópticamente diluidas ($A_{\lambda_{exc}} \leq 0,1$) permitiendo, además, despreciar las diferencias entre los n del solvente puro y la solución.

2.2.3 Espectroscopía de emisión luminiscente resuelta en el tiempo

Mientras que con la espectroscopía de emisión en estado estacionario se obtiene información sobre los rasgos espectrales de la emisión (máximo de emisión, intensidad integrada, dependencia con la temperatura ó el solvente), por medio de los experimentos de emisión resuelta en el tiempo se adquiere información cinética a una longitud de onda, normalmente la correspondiente al máximo de emisión.

Existen distintos métodos con los cuales es posible realizar medidas de la emisión resuelta en el tiempo que incluyen: modulación de fase, excitación pulsada y conteo de fotones (TCSPC, *Time correlated single photon counting*). El sistema de medición se describe en la **Figura 2.4**.

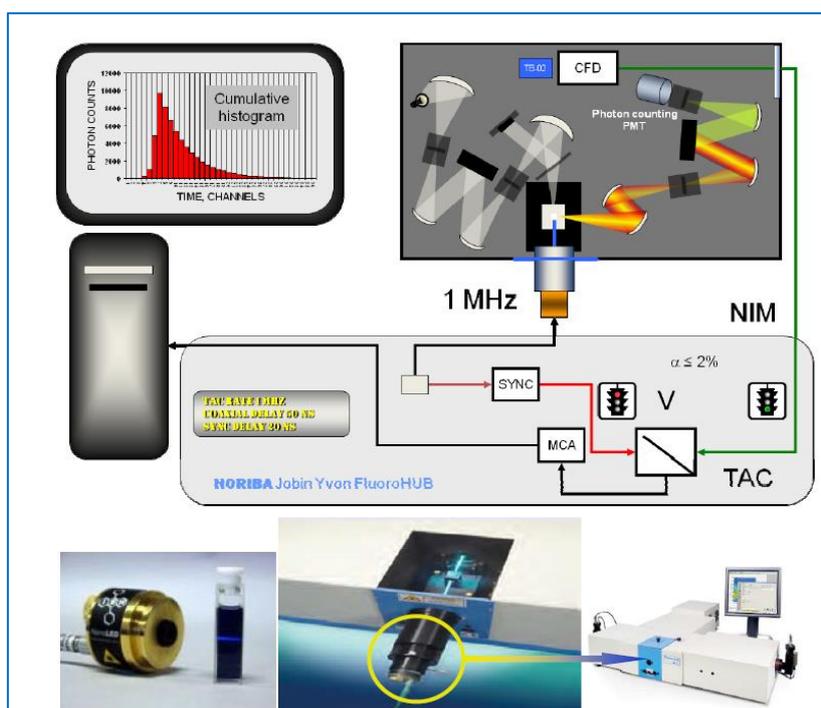


Figura 2.4 Sistema óptico del equipo utilizado para los experimentos de emisión resuelta en el tiempo.

Para obtener información cinética a partir de la medida del decaimiento de una traza de emisión, es necesario que el ancho del pulso de excitación sea estable, reproducible y más corto que el tiempo de vida del estado excitado en estudio. Además, debe ser de

energía suficiente como para generar una cantidad detectable de fotones emitidos, pero no tan elevada como para inducir eventos multifotónicos. También, la velocidad en la repetición del pulso de excitación debe ser lo suficientemente baja como para permitir un completo retorno, entre pulsos, al estado fundamental.

La solución muestra, se coloca en una celda de cuarzo de calidad óptica. El detector está ubicado a 90° del haz de excitación y en el monocromador se selecciona la λ_{obs} . La señal de salida es promediada convenientemente con el fin de obtener una buena relación señal/ruido. La mayoría de las medidas de los tiempos de vida de un estado excitado involucran procesos de primer orden ó de pseudo-primer orden. Un proceso de estas características puede describirse con la **Ecuación 2.7**:

$$-\frac{d[D^*]}{dt} = k[D^*] \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde D^* representa al estado excitado, $d[D^*]/dt$ su velocidad de desaparición y k es la constante de velocidad específica de primer orden en s^{-1} para la desaparición de D^* . Cuando se monitorea la luminiscencia de D^* , la señal de emisión es frecuentemente proporcional a la concentración de D^* , es decir,

$$\text{Velocidad de emisión de fotones} = -k_r[D^*] \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Ahora k_r es la constante de velocidad específica de emisión ó radiativa. La resolución de la **Ecuación 2.8** permite obtener la siguiente expresión:

$$[D^*] = [D^*]_0 e^{-kt} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Donde $[D^*]_0$ es la $[D^*]$ inicial. En función de la **Ecuación 2.9** se espera que los decaimientos radiativos sean de tipo exponencial. El tiempo que debe transcurrir para que el número de moléculas excitadas disminuya desde D_0^* hasta $D_0^*/2$, se denomina tiempo de vida media ó $t_{1/2}$. En las medidas de emisión, será el tiempo necesario para que la intensidad de emisión decaiga a la mitad. Si bien el $t_{1/2}$ se puede determinar relativamente fácil matemáticamente, este parámetro tiene una significancia teórica limitada. A efectos de utilizar un parámetro que pueda brindar un dato más cercano a la realidad del sistema, se utiliza el valor de tiempo de vida, en el cual el número de

moléculas excitadas disminuye desde su valor inicial D_0^* hasta el valor de D_0^*/e . A este parámetro se lo denomina usualmente como τ . Así, cuando la intensidad de la emisión alcance un valor de $1/e$ de su valor inicial, el tiempo de vida de la luminiscencia será el τ_{emi} (**Ecuación 2.10**) y, por lo tanto, en una situación donde el radiativo sea el único camino de desactivación, se puede establecer que,

$$\tau_{emi} = \frac{1}{k_r} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Las medidas realizadas en este trabajo de tesis se llevaron a cabo en un fluorómetro *Jobin Yvon Fluorohub* (Horiba), utilizando el método TCSPC. La fuente de excitación fue un nanoled de $\lambda = 341$ nm, con un ancho de pulso de 2 nm. Se utilizaron cubetas de cuarzo 1 cm x 1 cm x 4 cm equipadas con un robinete para evitar la entrada de O_2 . Antes de realizar cada medida, las soluciones se burbujearon 15 minutos con N_2 . Las trazas obtenidas para determinar los tiempos de vida de las especies estudiadas en esta tesis se lograron por medio del programa Data Station y se procesaron con el software DAS6.

2.2.4 Laser flash fotólisis

2.2.4.1 Descripción general del método y detalles experimentales

El método de flash fotólisis (FP, *Flash Photolysis*) fue desarrollado por R. G. W. Morrish y G. Porter en 1948. Es un método utilizado para la iniciación y el estudio de procesos fotoquímicos. En esta técnica se crea una situación de no-equilibrio en la mezcla de reacción en un intervalo de tiempo corto, generando intermediarios inestables en concentraciones más altas que las que pueden ser obtenidas por otros métodos.

El procedimiento consiste en someter al material en estudio a un corto e intenso flash de luz con lo que se forma una concentración relativamente alta de moléculas excitadas y/o radicales libres. Las especies transitorias producidas son detectadas por espectroscopía de absorción o de emisión, pudiéndose seguir la evolución temporal de las mismas.

Al producirse la absorción de luz por una molécula se originan especies en estados electrónicos excitados. Dichas especies pueden sufrir una transformación química permanente, es decir una reacción fotoquímica, o volver al estado fundamental del cual partieron a través de decaimiento radiativo y/o no radiativo. Estos procesos de

decaimiento cubren un amplio intervalo de tiempos desde los picosegundos (para la relajación vibracional en solución), nanosegundos (para los procesos radiativos entre estados de igual multiplicidad), microsegundos (para los procesos radiativos entre estados de distinta multiplicidad) y en algunos casos hasta segundos (para algunos radicales y especies químicas de vida larga).

Los estudios fotoquímicos resultan de gran importancia ya que han permitido investigar numerosas reacciones químicas, sus mecanismos y la naturaleza de los intermediarios involucrados. Además, su aplicación al estudio de reacciones rápidas se basa en el hecho de que la iniciación fotoquímica es muy conveniente para producir una reacción química en forma homogénea, en un corto intervalo de tiempo. La resolución temporal está limitada por la duración del flash, que es usualmente de unos pocos microsegundos en el caso de lámparas de plasma (FP convencional). También, la intensidad del flash debe ser suficientemente alta como para producir un cambio medible en la composición química, pero de muy corta duración comparada con la vida media de los procesos que quieren estudiarse. Estas, son dos de las limitaciones más importantes de esta técnica, cuando se desea estudiar intermediarios o estados excitados de vida muy corta, usando lámparas pulsadas como fuente de excitación.

En todos los láseres, la absorción de energía proveniente de una fuente externa eleva a un número suficiente de moléculas desde su estado fundamental a un estado excitado de modo de permitir que ocurra una inversión de la población a ciertos niveles de energía favorecidos. La emisión espontánea de un fotón de alguna de las moléculas excitadas estimula la emisión de otras emitiendo en fase y cuando la cascada de energía aumenta muy rápidamente, ocurre la acción láser (amplificación de luz por emisión de radiación estimulada, LASER en inglés), produciéndose un haz de radiación intenso y coherente, de ancho de banda pequeño. Las ventajas de excitar con luz láser respecto de hacerlo con lámparas de plasma son las siguientes:

- Las potencias de pico pueden ser enormes (10⁹ a 10¹² watts).
- La luz emitida es coherente (los fotones están en fase), monocromática (porque los fotones estimulan fotones de la misma frecuencia), y puede ser enfocada en áreas muy pequeñas.
- El pulso de luz es generalmente simétrico con el tiempo y no está acompañado por una larga cola.

- La duración del pulso luminoso es muy corto (nano al femtosegundo).

Existe una gran cantidad de tipos de láseres que emiten a longitudes de onda característica abarcando amplias regiones del espectro electromagnético, desde los 193 nm hasta la décima de μm . También, la energía y duración del pulso de luz difiere en cada caso, así como la naturaleza de la especie emisora. En función de estos parámetros, los láseres, que pueden ser continuos o pulsados, se clasifican en varios grupos.

- Láseres de gas continuos de modo acoplado, como los de helio-neón, helio-cadmio, argón, y kriptón, producen pulsos menores que el nanosegundo, repetitivos, de relativamente baja energía, que son apropiados para los estudios de emisión. Los láseres de gas pulsados como los de nitrógeno, hidrógeno y monóxido de carbono emiten pulsos de luz ultravioleta de hasta unos cientos de kilowatts de potencia, con anchos de pulso de unos pocos nanosegundos.
- Láseres pulsados de dióxido de carbono de alta potencia emiten en la región del infrarrojo, cerca de $10,6 \mu\text{m}$. Los láseres de semiconductores, que pueden ser continuos o pulsados, emiten generalmente bajas potencias en el infrarrojo. Los láseres de líquidos, que incluyen los de colorantes, pueden producir pulsos cuya energía se encuentra entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo. Los láseres de estado sólido (rubí, neodimio) pueden producir pulsos de luz de muy alta potencia, y son los que han encontrado el uso más extensivo en FP. Para excitar en la región UV, son extremadamente importantes y utilizados los denominados láseres de excímeros, ya que emiten con pulsos de luz de muy alta energía (35 a 200 mJ / pulso). Están compuestos por una mezcla de un gas halógeno con un gas noble y la energía, ancho de pulso y frecuencia de emisión dependen de la composición de la mezcla gaseosa.

Para los experimentos de láser FP realizados en este trabajo de tesis, se utilizaron celdas de emisión de cuarzo de calidad óptica de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ las cuales tenían adosado en el extremo superior un robinete para permitir el burbujeo constante de N_2 o impedir la entrada de aire a la solución. Como fuente de luz de análisis, se utilizó una lámpara de arco de Xe con potencia de 1 Kw. La luz de análisis fue colimada y enfocada sobre la celda, pasando por un pequeño orificio de 1 mm. Como fuente de excitación se utilizó un láser de excímero de XeF (*Lambda-Physik SLL-200* a una $\lambda = 351 \text{ nm}$). El haz del

láser se concentró sobre la celda con una geometría de 90° para asegurarse bajos niveles de dispersión.

El equipo trabaja en modo cinético, es decir, registrando los cambios de absorción o densidad óptica (ΔA) en función del tiempo, para las especies transitorias originadas por el pulso de luz, a una longitud de onda fija. Esto se realiza utilizando el haz luminoso proveniente de la fuente de luz de análisis o monitoreo que se colima, se hace pasar a través de la celda de reacción y, luego de atravesar un monocromador (PTI-1695), es detectado por un fotomultiplicador (Hamamatsu R758) y registrado en un osciloscopio digital HP-54600B con una computadora. Los espectros de absorción de los estados excitados se obtienen a partir de la determinación de ΔA a un tiempo fijo, de las trazas obtenidas para cada longitud de onda.

2.2.4.2 Componentes del equipo de láser flash fotólisis

En general, un equipo de láser FP debe incluir los componentes mostrados en la [Figura 2.5](#):

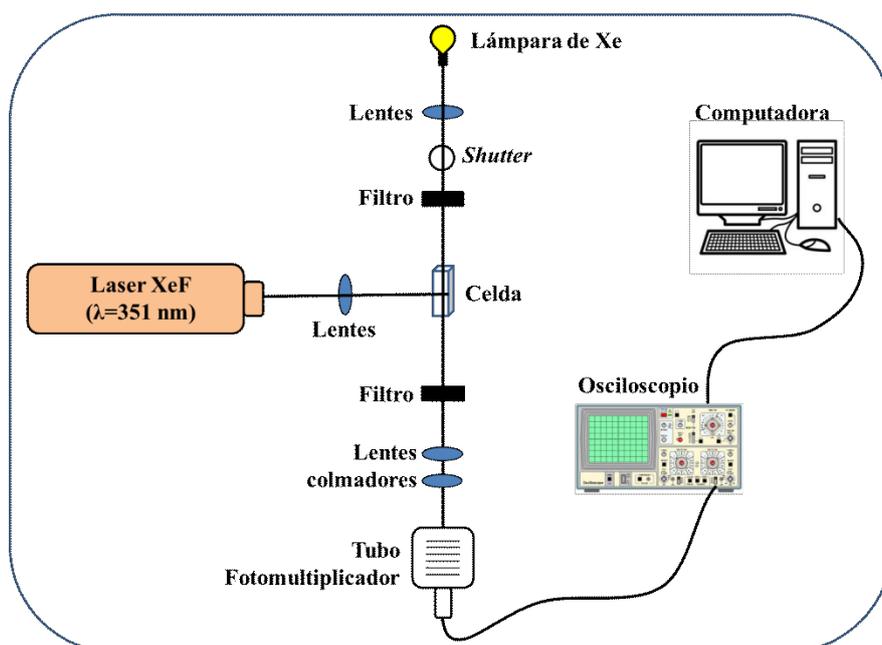


Figura 2.5 Arreglo experimental y componentes de un equipo de laser FP.

1. **Una celda** que contiene la muestra, que puede ser de geometría y material variable dependiendo del tipo de láser utilizado y del volumen de muestra utilizado). Para los experimentos presentados en este trabajo, se utilizaron celdas de cuarzo de calidad óptica de cuatro ventanas (1 cm x 1 cm x 4 cm de altura). En el extremo superior, la celda posee un robinete para permitir la deaereación de la solución

antes, y/o durante, la medida. Cuando las condiciones de trabajo así lo requirieron, se utilizó una celda similar que permitía el flujo continuo de solución (a una velocidad adecuada) de manera de trabajar constantemente con solución fresca (sin fotolizar).

2. **Una fuente de luz de análisis**, que típicamente puede ser una lámpara de arco de Xe con potencia de la luz emitida dentro del rango de 150 y 1000 watts o de tungsteno-halógeno. La luz de análisis es convenientemente colimada y enfocada sobre la celda de reacción, entrando usualmente por una pequeña ventana u orificio (1 o 2 mm). La intensidad de la luz de análisis, para el registro en el nanosegundo, debe ser alta de modo de producir una señal fotométrica con adecuada relación señal / ruido y reducir los efectos de la fluorescencia dispersada.
3. **Una fuente de excitación láser** cuya elección deberá hacerse teniendo en cuenta, fundamentalmente, la energía, longitud de onda de excitación y duración del pulso. El valor de la energía requerida dependerá de los coeficientes de extinción de los estados excitados y/o intermediarios de reacción bajo estudio y de sus rendimientos cuánticos de formación. Un sistema versátil es aquel que permite trabajar en un rango entre 1 y 100 mJ / pulso. La duración del pulso debe ser cuidadosamente seleccionada. Un ancho de pulso entre 5 y 20 ns es común y usualmente aceptado. El λ_{exc} dependerá, fundamentalmente, de la naturaleza del láser en sí mismo (como se describió anteriormente). El haz del láser se concentra sobre la celda con geometría de 90° cubriendo totalmente el camino óptico del haz de análisis y la imagen de salida de la celda se proyecta sobre la rendija de un monocromador.
4. **Un sistema de lentes y filtros** adecuado para colimar, dirigir y enfocar el haz de luz de análisis y el pulso de la luz de excitación. Los filtros comúnmente usados son de paso de banda, de vidrio de calidad óptica o soluciones de sustancias que absorben la luz del láser atenuando su energía. Si bien se pueden emplear otros arreglos geométricos la excitación a 90° es fácil de alinear y asegura bajos niveles de dispersión.
5. **Un detector de la señal luminosa** que consiste típicamente de una combinación de un monocromador y un tubo fotomultiplicador. El monocromador es

frecuentemente de tipo holográfico y cubre el rango de 230 a 800 nm. El fotomultiplicador toma la señal a la salida del monocromador y genera una señal eléctrica que se amplifica y, controlando el voltaje aplicado, se ajusta a la región de respuesta lineal.

6. Un **osciloscopio digitalizador** que recibe la señal del fotomultiplicador y la convierte a la forma digital y transfiere estos datos a una computadora para el procesamiento posterior (análisis y almacenamiento de los datos).

2.2.4.3 Procesamiento de los datos

La señal registrada en el osciloscopio de un sistema de láser FP consiste en una representación en función del tiempo de la intensidad de la luz de análisis constituida por algunos cientos de puntos conteniendo la señal de voltaje del fotomultiplicador. Si durante el proceso estudiado se forma una especie transitoria que absorbe más luz que la solución de partida a la longitud de onda de análisis, el osciloscopio registrará una señal del tipo de la que se muestra en la **Figura 2.6**. En el caso contrario, es decir, cuando la absorción de la especie transitoria es menor que la del material de partida, se pueden registrar señales que corresponden a absorciones negativas (“bleaching”). Es posible también obtener señales en las cuales la absorbancia final sea mayor a la absorbancia antes del pulso del láser, es decir, que no coincida con la línea de base debido a la absorción de fotoproductos ó especies transitorias de vida más larga. En este punto se debe enfatizar que las medidas no corresponden a valores absolutos de la densidad óptica sino a los cambios de la absorción donde el valor cero corresponde a la absorción del material de partida.

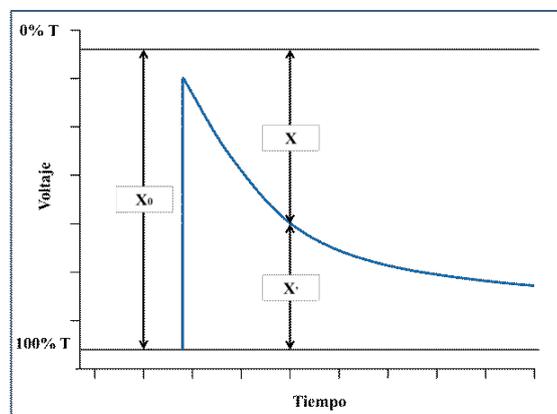


Figura 2.6 Esquema de una traza obtenida en un experimento de láser FP en la que se observa la desaparición (decaimiento) de una especie transitoria formada luego del pulso del láser.

Debe aclararse que, como la especie transitoria absorbe sólo una pequeña fracción de luz, es necesario amplificar la ganancia del osciloscopio, en cuyo caso la posición correspondiente al 0% de transmitancia no aparecerá en la pantalla del mismo. La respuesta del osciloscopio, X , es proporcional a la intensidad luminosa, I ; por lo tanto, pueden plantearse las **Ecuaciones 2.11** y **2.12**:

$$I_0 = k \cdot X_0 \quad \text{Ecuación 2.11}$$

$$I = k \cdot X \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Donde k es una constante que depende de la sensibilidad del detector. Combinando estas ecuaciones en la ecuación de la ley de Lambert-Beer puede escribirse la **Ecuación 2.13**:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{X_0}{X}\right) = \varepsilon_\lambda c_t l \quad \text{Ecuación 2.13}$$

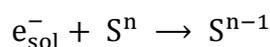
Donde ε_λ es el coeficiente de extinción de la especie transitoria a la longitud de onda λ , C_t es su concentración al tiempo t después del pulso del láser y l es el camino óptico.

2.2.5 Radiólisis de Pulso

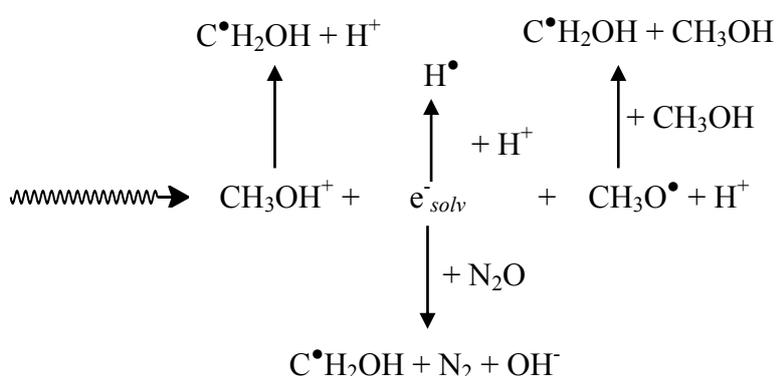
La técnica de radiólisis de pulso (PR, *Pulse radiolysis*), es un método utilizado para el estudio de especies inestables, de muy rápida desaparición. Esta técnica consiste en la irradiación de una muestra con un haz lineal de electrones de muy alta energía, dando como resultado la ionización del solvente. Estos iones y radicales generados pueden recombinarse entre ellos para formar radicales libres. Al ser especies con un gran poder oxidante o reductor (dependiendo del radical generado), interaccionaran con las moléculas de la muestra produciendo nuevas especies químicas. La formación de estas especies puede ser estudiada de manera óptica mediante los cambios en la absorbancia generada, detectados por medio de espectroscopía de absorción.

En solución acuosa (H_2O), los radicales mayoritarios generados serán el radical hidroxilo (OH^\bullet), el átomo de H y el electrón solvatado (e^-_{sol}).⁶⁶ En este trabajo se realizaron los experimentos en soluciones metanólicas (CH_3OH), donde los principales radicales formados luego del pulso de electrones son el $C^\bullet H_2OH$ y el e^-_{sol} .⁶⁷ Estos radicales poseen potenciales de reducción muy altos (-0,92 V y -2,80 V, respectivamente)⁶⁸ por lo que pueden ser utilizados para estudiar reacciones de

transferencia de electrones o reacciones de reducción de diferentes especies, tales como complejos de metales de transición. El e^-_{sol} es una especie altamente reductora, la cual reacciona con un soluto S mediante una reacción de transferencia de electrones:



A efectos de estudiar lo que ocurre solo con el radical $C^\bullet H_2OH$, a la solución se la burbujea con N_2O para que esta especie reaccione con el e^-_{sol} . En el **Esquema 2.1** se observa la reacción completa del CH_3OH luego del pulso de electrones.



Esquema 2.1 Reacción del CH_3OH luego de un pulso de electrones.

Los experimentos de RP se realizaron utilizando un acelerador lineal de electrones (*LINAC*) modelo TB-8/16-1S. Las soluciones se prepararon en MeOH calidad HPLC, a las cuales se les eliminó el aire mediante una bomba de vacío en celdas de cuarzo de 1 cm x 1 cm x 4 cm. Los detalles instrumentales del equipo y de la colección de datos se encuentran explicados en la bibliografía.^{66,69} La dosimetría con tiocianato, realizada antes de cada medida para conocer el número de electrones que inciden en la solución, se realizó utilizando una solución 10^{-2} M de KSCN. Los detalles de la dosimetría han sido reportados en la literatura.^{69,70} El proceso se basa en calcular la concentración de e^-_{sol} del pulso observando cual fue la concentración final de radicales $(SCN)_2^-$ generados. Los cálculos, se hicieron con $G=6,13$ y un $\epsilon (SCN)_2^- = 7,58 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 472 nm.^{69,70} En estos estudios, la concentración de e^-_{sol} generado se encontró siempre entre $(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ M a $(6,0 \pm 0,3) \times 10^{-6}$ M.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

2.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El funcionamiento del TEM consiste en que un haz de electrones de alta energía es transmitido a través de una muestra delgada, revelando información acerca de su morfología, cristalinidad, distribución de tamaño y composición elemental. Este es capaz de proporcionar imágenes con resolución atómica, así como proporcionar información química a una resolución espacial de 1 nm o menos. Debido a que las propiedades físicas y químicas únicas de los nanomateriales no sólo dependen de su composición, sino también de sus estructuras, el TEM es una herramienta capaz de caracterizar y comprender tales estructuras. El TEM es único, ya que es capaz de enfocar una sola nanopartícula en una muestra, e identificar y cuantificar directamente su estructura química y electrónica. Tal vez la aplicación más importante del TEM es la resolución atómica de imágenes en espacio real de las nanopartículas.⁷¹

El TEM opera de manera similar a un proyector de películas. A medida que el haz de electrones pasa a través de la muestra, sólo ciertas partes de ella se transmiten, produciendo una imagen de contraste de amplitud. La imagen pasa a través de una lente de aumento y luego se proyecta sobre una pantalla de fósforo o un dispositivo de carga acoplada (CCD), que permite el procesamiento de datos cuantitativos. La información también puede ser obtenida de electrones secundarios o retrodispersados, así como de fotones emitidos. Una gran variedad de materiales puede ser caracterizados con un TEM, incluyendo metales, minerales, cerámicas, semiconductores y polímeros. Debido a que los electrones deben transmitirse a través del material esto requiere que la muestra sea lo suficientemente delgada.

En la **Figura 2.7**, se observa de manera simplificada el TEM. El cañón de electrones es un cátodo en forma de perno que está hecho típicamente de materiales tales como LaB₆. El calentamiento de este cátodo mediante la aplicación de una gran corriente produce un vapor de electrones casi monocromáticos que se desplaza por una columna larga después de ser acelerada por un alto voltaje (kV). Al aumentar este voltaje aumenta la energía cinética de los electrones y por lo tanto disminuye su longitud de onda. Cuanto menor sea la longitud de onda del haz de electrones, mayor será la resolución, aunque la

calidad de los sistemas de lentes es el factor limitante. Las lentes del condensador enfocan el haz a un cilindro pequeño y coherente, mientras que la abertura del condensador elimina electrones dispersos en ángulos grandes.

El haz de electrones atraviesa la muestra, se dispersan al pasar a través de ella y se enfocan con un lente objetivo, para luego amplificarse en los lentes de proyección y construir una imagen del objeto.

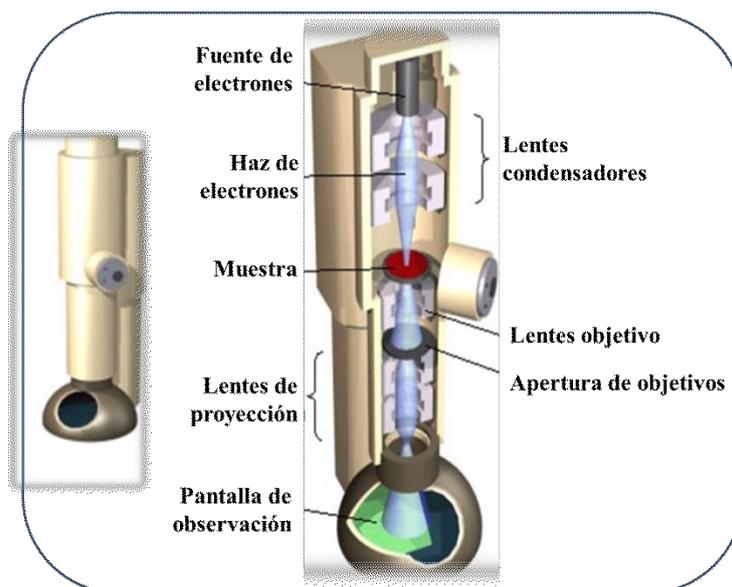


Figura 2.7 Diagrama esquemático de un TEM.

El TEM es capaz de crear tanto imágenes de microscopía electrónica (información en espacio real) como patrones de difracción para la misma región ajustando la resistencia de las lentes magnéticas.⁷² Mediante la inserción de una abertura de área seleccionada y el uso de iluminación de haz incidente paralelo, se obtiene un patrón de difracción de electrones del área seleccionada desde un área tan pequeña como unos pocos nanómetros a unos cientos de nanómetros.

Las imágenes TEM fueron obtenidas en dos microscopios electrónicos de marcas diferentes. Para la caracterización morfológica del polímero P4VP-Re(phen) se utilizó un microscopio JEOL JEM 1200 EX II, y para el polímero P4VP-Re(dppz) un microscopio Philips EM 301 con un voltaje de aceleración electrónica de 60 kV. Se usaron grillas de Cobre Formvar de 300 mesh recubiertas de carbón, con un tamaño de orificio de la rejilla de 63 μm .

2.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El AFM es una de las pocas herramientas capaz de brindar información espacial acerca de una superficie en las coordenadas X, Y y Z con suma precisión en la escala nanométrica. Por ejemplo, la adsorción de materiales sobre la superficie, la erosión de una superficie o cambios en la rugosidad por la acción de un agente pueden ser cuantificados mediante esta técnica.

Además de su gran poder para la obtención de información topográfica, el AFM es una herramienta muy versátil que hoy en día goza de una enorme ramificación en distintas técnicas derivadas. Entre ellas cabe destacar la nanolitografía, la espectroscopia de fuerzas, la microscopía de fuerzas de fricción (FFM) y la microscopía de fuerzas magnéticas (MFM).

2.3.2.1 Operación del AFM

El principio básico de operación del AFM consiste en realizar el barrido controlado de la superficie de un sustrato con una sonda, la cual puede o no estar en estrecho contacto físico con la superficie mediante un régimen de fuerzas intermoleculares controladas por un mecanismo de retroalimentación. Las fuerzas intermoleculares que actúan entre la punta y la muestra son estudiadas a través del modelo de Lennard-Jones, **Figura 2.8**, en el que un par de átomos o moléculas están sujetos a dos tipos de fuerzas de interacción distintas, según se encuentren a una distancia de separación grande o pequeña. A grandes distancias actúan las fuerzas atractivas (van der Waals) y a pequeñas distancias las fuerzas repulsivas (repulsión de Pauli).

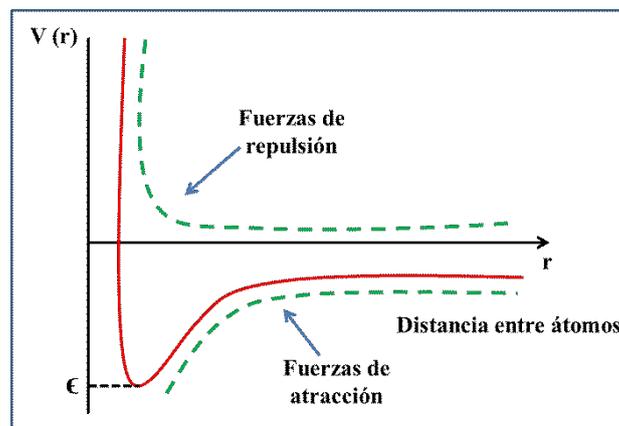


Figura 2.8 Gráfico de Lennard-Jones, donde se muestra la dependencia de las fuerzas atractivas y repulsivas con la distancia entre átomos.

El AFM consta de 5 elementos fundamentales: la punta, el fleje o cantiléver, el detector piezoeléctrico (o escáner), el sistema óptico de detección y el sistema de retroalimentación, en la **Figura 2.9** se muestran los componentes principales del microscopio.⁷³

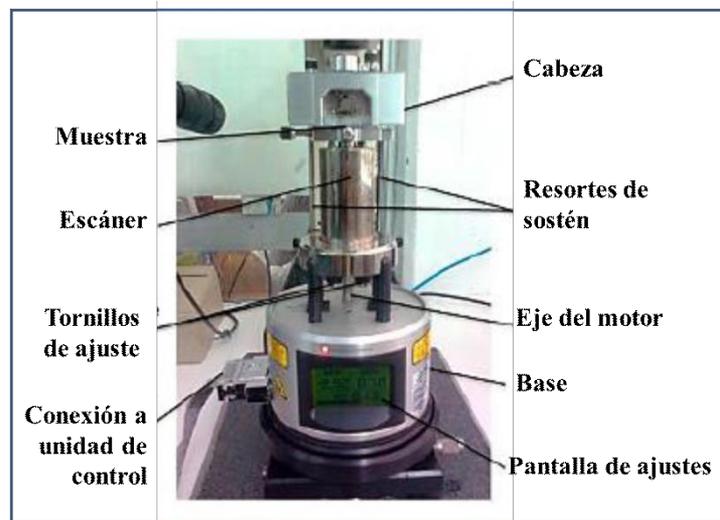


Figura 2.9 Microscopio de AFM Multimode utilizado en esta tesis en la que se indican sus componentes

- **La punta** se selecciona de acuerdo al tipo de muestra, a las propiedades que se desean medir y al modo de operación del microscopio. De acuerdo con esto pueden ser de diferentes materiales, siendo los más comunes Si_3N_4 o Si. Las puntas poseen un radio de curvatura característico, el cual se elige dependiendo de la muestra, ya que la calidad de las imágenes dependerá en gran medida de la geometría de la punta. Las puntas están soportadas en el extremo del cantiléver, el cual se defleca según la topografía de la muestra. Éste tiene una superficie reflectante (en general es una capa de oro o de aluminio) para poder detectar los movimientos y/o deflexiones del mismo cuando la punta “barre” la superficie de una muestra.
- **El detector piezoeléctrico o escáner**, **Figura 2.10**, es un componente que proporciona el control de posicionamiento preciso de la muestra. El escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia sus dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Es necesario el aislamiento térmico del escáner, ya que los cerámicos del piezoeléctrico son sensibles a las fluctuaciones de temperatura.

En los microscopios usados para esta tesis la muestra se monta sobre un disco unido al escáner, por lo que la aproximación punta-muestra se realiza acercando la muestra

a la punta. Así, los desplazamientos en Z (y también en X-Y) se producen en realidad por movimientos controlados de la muestra, ya que es ésta la que está unida al escáner).

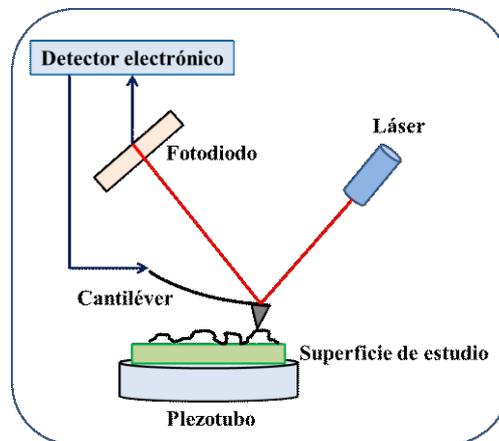


Figura 2.10 Esquema del detector piezoeléctrico del AFM.

- **El sistema de detección óptica** (cabeza óptica), en el que se utiliza un láser que se refleja en el cantiléver y es enfocado hacia un fotodetector. La cabeza óptica contiene una ventana en la parte superior, un diodo, espejos y un láser para registrar los movimientos de deflexión generados por el cantiléver. En ciertos cantilévers que poseen un diámetro de 100 o 200 nm es posible magnificar la señal del fotodetector en un factor de 750 o más, permitiendo la detección de deflexiones del cantiléver por debajo del angstrom.
- **El Fotodetector**, los AFM Multimode (nueva generación de AFM de la marca Bruker) poseen un fotodetector con un sistema de cuatro cuadrantes que permite la realización de medidas de fuerzas laterales de interacción laterales entre la punta y la muestra. Estos fotodetectores de cuatro cuadrantes utilizan como referencia un plano cartesiano (x, y) con su centro en (0, 0) y en el que cualquier cambio que sufra el cantiléver va a verse manifestado en uno o más vectores de la posición (x_i ; y_i).
- **El sistema de retroalimentación**, permite el ajuste de la distancia punta-muestra para mantener una fuerza constante entre ambas. Los componentes del microscopio están conectados de manera tal que el escáner controla la altura de la muestra, el cantiléver y el sistema óptico permiten detectar la altura local de la muestra y el

sistema de retroalimentación mantiene la deflexión del cantiléver constante (detectada por el sistema óptico) mediante el ajuste del voltaje aplicado al escáner. Como se indicó antes, el AFM puede operar bajo distintos regímenes de fuerzas, de acuerdo al modo de operación elegido: contacto, no contacto o intermitente. Los modos de operación se definen en base a la interacción punta-muestra, es decir, dependiendo del régimen de fuerzas aplicadas, sean repulsivas, atractivas o una combinación de ellas. En el modo contacto, en el que la punta está en contacto físico con la muestra, se opera con interacciones repulsivas. Para el modo no contacto, en el cual la distancia entre punta y muestra es del orden de decenas a cientos de angstroms, el régimen de fuerzas es atractivo. En esta técnica se hace vibrar el cantiléver cerca de la superficie de la muestra con una frecuencia de resonancia entre 100 a 400 kHz. El sistema detecta los cambios en la frecuencia de resonancia del cantiléver o la amplitud de la vibración. La fuerza de atracción entre la punta y la muestra es menor a la fuerza repulsiva utilizada en modo de contacto. Por último, el modo intermitente (o Tapping mode®) es aquél en el que una punta oscilante se va aproximando a la superficie y se produce un cambio en la oscilación debido a la interacción entre la punta y la muestra. En este modo la punta oscilante debe estar lo suficientemente cerca de la superficie en un régimen de fuerzas atractivas, sin que se alcancen interacciones repulsivas.⁷⁴ La fuerza entre la punta y la muestra se calcula a medida que se modifica la distancia relativa punta-muestra, para ello se realiza una curva de fuerzas para determinar qué régimen de fuerzas se desea aplicar entre la punta y la muestra. **Figura 2.11.**

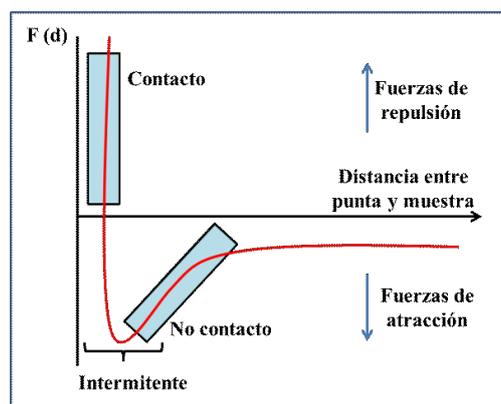


Figura 2.11 Curva de fuerza en función de la distancia de separación entre la punta y la muestra. Se muestra en qué zona de la curva operan los modos contacto, no contacto e intermitente.

2.3.2.2 Obtención de las imágenes AFM

Para obtener una imagen de una superficie por AFM, es decir, información topográfica de una muestra, se procede de la siguiente manera: en primer lugar, la muestra a evaluar es montada sobre el escáner y éste acerca la muestra a la punta hasta detectar interacciones entre ellas. Las fuerzas de interacción entre la punta y superficie de la muestra hacen que el cantiléver se curve y un detector mide la magnitud de la deflexión del cantiléver, la cual está relacionada con la magnitud de la interacción, la que a su vez depende de la distancia punta-muestra. Esta señal detectada se denomina señal de ajuste o *setpoint*. El sistema de retroalimentación mantiene esta distancia o deflexión del cantiléver a un valor determinado. La imagen topográfica se obtiene mediante el desplazamiento de la muestra en X e Y que produce el piezoeléctrico del escáner y el registro de la deflexión del cantiléver que proporciona la información en Z. Además, se puede visualizar la señal de deflexión como una curva a medida que la punta barre la muestra. En este caso la señal de deflexión se denomina error de la señal e indica la deflexión del cantiléver antes de que el circuito de retroalimentación corrija o ajuste la altura del escáner. Por ende, el sistema de retroalimentación es uno de los componentes de mayor importancia y el operador ajusta los parámetros dependiendo de la muestra a evaluar.

La imagen topográfica se construye con los datos obtenidos cuando la muestra se desplaza o barre de izquierda a derecha (denominada traza) y de derecha a izquierda (denominada retraza) respecto de la punta. El movimiento en ambas direcciones (traza-retraza) es referido como la dirección de escaneo rápida, mientras que la dirección de escaneo perpendicular a la anterior es la lenta. Las líneas de escaneo en X forman un patrón en zigzag en el extremo de cada línea de barrido, en la que el punto de finalización del barrido a la izquierda es idéntico al del comienzo de la siguiente línea de barrido hacia la derecha, y viceversa. En general, las líneas de barrido cubren un área cuadrada de tamaño predeterminado por el operador.

Para la caracterización morfológica de los polímeros de Re(I) sintetizados, usando la técnica AFM, se utilizaron dos microscopios Multimode de sonda de exploración controlado por una unidad Nanoscope V, de marcas diferentes. Para la caracterización del polímero P4VP-Re(phen), la marca del microscopio fue Veeco (Santa Bárbara, CA,

USA), y para el polímero P4VP-Re(dppz) la marca fue Bruker AXS (Santa Bárbara, CA, USA) equipado con un J-Scanner.

2.3.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)

La técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, *Dynamic light scattering*), también conocida como dispersión de la luz cuasi-elástica y espectroscopía de correlación de fotones, se emplea comúnmente para estudiar sistemas coloidales, ya que es una técnica relativamente rápida y directa, en la que un haz de luz se dirige a una muestra que dispersa la luz elásticamente. Esta luz se dispersa durante un período de tiempo y luego se analiza estadísticamente.^{75,76}

La DLS tiene dos aplicaciones principales: el estudio de la dinámica del sistema en tiempo real y la determinación absoluta de los tamaños de las nanopartículas,^{77,78} quizá siendo esta última más importante en nanotecnología. De hecho, es adecuada para examinar la monodispersidad de nanopartículas sintetizadas y para determinar pequeños cambios en el diámetro medio de las partículas después de la adsorción de moléculas o cambio en el medio de éstas. La DLS tiene algunas limitaciones. Esta solo se cumple para partículas que exhiban dispersión de Rayleigh, también para medir tamaños de partículas en el rango de unos pocos nanómetros a unos pocos micrones. Otras limitaciones incluyen: el uso (en la mayoría de los casos) de suspensiones muy diluidas con el fin de minimizar la dispersión múltiple, la dificultad para diferenciar entre fluctuaciones y ruido,⁷⁹ y por último, la imposibilidad de diferenciar la luz dispersada de un único aglomerado de partículas primarias.

La **Figura 2.12** ilustra un experimento típico de DLS. Un haz de luz monocromática pasa a través de una solución que contiene las partículas, las cuales generalmente son coloides o micelas, generando la dispersión de la luz incidente. La intensidad de la luz dispersada es uniforme en todas las direcciones. La cantidad de dispersión de Rayleigh es dependiente del tamaño de las partículas y de la longitud de onda de la luz incidente. Mientras que en la solución las partículas se mueven alrededor en patrones aleatorios pequeños (movimiento browniano) a temperatura constante, las partículas más grandes se mueven más lentamente que las más pequeñas, y por lo tanto la distancia entre las partículas está variando constantemente. Así, las fluctuaciones dependientes del tiempo en la intensidad de dispersión pueden ser observadas contando el número de fotones que regresan al detector después de la dispersión.^{80,81}

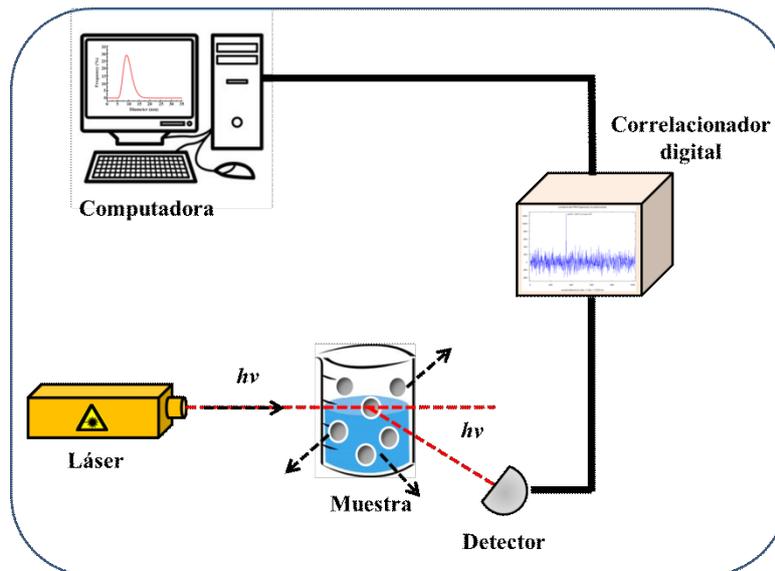


Figura 2.12 Diagrama de un experimento de DLS.

La función de autocorrelación se analiza ajustando numéricamente los datos con cálculos basados en distribuciones de tamaño de partícula. El análisis de la fluctuación dependiente del tiempo da el coeficiente de difusión de las partículas, D . Si se conoce la viscosidad η de la solución, entonces se puede conocer el radio para una partícula esférica mediante la relación Stokes-Einstein, **Ecuación 2.14**:⁸²

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Donde k es la constante de Boltzman (1.380×10^{-23} J/K) y T es la temperatura absoluta.

Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula de los polímeros sintetizados en este trabajo de tesis, se utilizó un equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK) con luz de excitación (532 nm) y a un ángulo de dispersión de 90° a temperatura ambiente (25°C). La función de correlación de la intensidad de luz dispersada se analizó utilizando un paquete de software Zetasizer 6.2 (Malvern).

CAPÍTULO III

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS DE RE(I)

3.1 INTRODUCCIÓN

La fotofísica y fotoquímica de los complejos de metales de transición d^6 coordinados a α -diiminas como ligandos aceptores de electrones, ha sido ampliamente investigada durante las últimas cuatro décadas.⁸³ Los complejos tricarbónicos de Re(I)diimina del tipo *fac*-[Re(L)(CO)₃(α -diimina)] muestran un comportamiento extraordinariamente rico en sus estados excitados, en sus reacciones rédox, así como también una buena estabilidad térmica y fotoquímica.⁸⁴

En estos complejos varias transiciones son posibles, tales como estados excitados de MLCT de baja energía y otros estados importantes originados en transiciones IL del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.^{23,85} Ha habido muy poca o ninguna evidencia de la existencia de estados de LF accesibles. Esto explicaría por qué la mayoría de los complejos de este tipo son extremadamente fotoestables cuando son excitados en sus estados de baja energía. Dependiendo de la naturaleza de los ligandos L y α -diimina, estos complejos pueden llegar a ser fuertes luminóforos tanto en soluciones fluidas como en vidrios a bajas temperaturas.⁸⁶ De hecho, estas características fotofísicas permiten que puedan ser utilizados en diferentes aplicaciones de interés e importancia, tales como en estudios de transferencia electrónica,⁸⁷ en la conversión de energía solar,⁸⁸⁻⁹⁰ catalisis,⁹¹ como sensores luminiscentes,^{85,92,93} materiales moleculares para óptica no lineal^{94,95} e interruptores ópticos.⁹⁶ Además, variaciones tanto en los ligandos α -diimina como en el ligando axial L, permiten que estos complejos sean incorporados en diferentes medios, como proteínas,⁹⁷⁻⁹⁹ polímeros,¹⁰⁰⁻¹¹⁰ intercalarlos al ADN,^{111,112} o hacerlos parte de estructuras supramoleculares.¹¹³

Gracias al descubrimiento del poliacetileno conductor a finales de los años 70s, comenzó el interés por los polímeros como una nueva clase de materiales electrónicos avanzados.^{114,115} A partir de allí, un gran esfuerzo se ha llevado a cabo para el diseño, la síntesis y el estudio de diferentes tipos de estructuras poliméricas.¹¹⁶ Una posibilidad para el diseño de polímeros inorgánicos, es que el complejo metálico que funciona como cromóforo en el producto final, se encuentre anclado a un esqueleto orgánico, apareciendo diferentes números de coordinación y geometrías que son inaccesibles en los polímeros basados solo en el carbono. Estos estudios se encuentran inspirados en la posibilidad de construir estructuras supramoleculares complejas con las que se puedan

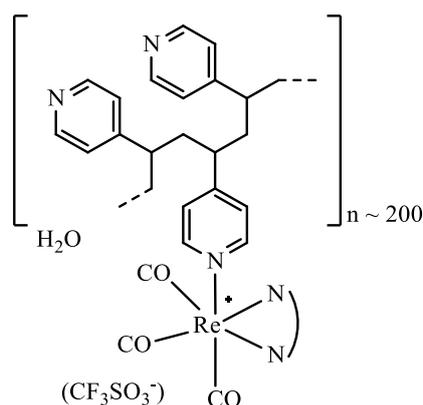
realizar estudios de transferencia de energía y de electrones de modo de poder emular el proceso fotosintético en forma artificial.¹¹⁷ Algunos de los ejemplos que se encuentran en la literatura utilizan metales de transición unidos a un esqueleto de poli-(p-fenilenvinileno) incorporando 2,2'-bipiridinas,¹¹⁸⁻¹²⁰ poliestireno derivatizado con complejos polipiridínicos de Ru(II) y/ó Os(II)¹²¹⁻¹³¹ y algunos oligoméricos multi-metálicos de Ru(II) y/ó Os(II) coordinados a la 1,10 fenantrolina.¹³²

Gracias a estas estructuras hay una interesante fotoquímica y fotofísica para continuar la investigación y utilizar estos compuestos como catalizadores y en dispositivos ópticos.^{30,102,116,133-135}

En lo que respecta a polímeros orgánicos que contienen complejos de Re(I), Schanze y colaboradores estudiaron la fotofísica de oligómeros de Re(I) π -conjugados de arilnetinilenos que contienen el cromóforo (bpy)Re(CO)₃Cl (bpy= 2,2'-bipiridina).¹³⁶ Luego Hou y colaboradores estudiaron la formación de micelas de una serie de polímeros, coordinando la cadena polimérica del poliestireno-bloque-poli(4-vinilpiridina) (PS-*b*-PVP) a los complejos de Re(I)(CO)₃(2,2'-bipiridil), actuando como sensores luminiscentes en el copolímero.¹⁰⁹ Más tarde, Cheng y Chan investigaron la morfología de complejos de Re(I) unidos al polímero PS-*b*-PVP para ser usados como plantillas de auto ensamblaje para nanopartículas.¹¹⁰

En nuestro grupo de investigación, desde el año 2000 se ha venido trabajando en la síntesis, la caracterización fotofísica y el estudio de la fotoquímica de varios polímeros derivados de la 4-vinilpiridina que contienen grupos colgantes, esto es compuestos tricarbónicos de Re(I) con ligandos α -diimina tales como bpy, phen y algunos de sus derivados.¹⁹⁻²⁷ Estos polímeros presentan rasgos muy interesantes tanto en fotoquímica como en nanociencia.

Desde el punto de vista de la fotoquímica, estos polímeros de Re(I), que son polielectrolitos que en promedio contienen cerca de 200 grupos cromofóros $-\text{[Re(CO)}_3\text{L]}^+$ colgantes al esqueleto de la P4VP (**Esquema 3.1**), muestran diferencias bien marcadas en sus propiedades fotofísicas cuando se los compara con las moléculas sencillas $[\text{Re(CO)}_3\text{L}]^+$ en sus soluciones diluidas.¹⁰² Las masas molares de estos polímeros varían de 1,7 a $2,0 \times 10^5$ dependiendo de la naturaleza del ligando α -diimina utilizado en la síntesis de los mismos.



Esquema 3.1 Estructura del polímero P4VP y los grupos colgantes $-\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimina})$

Desde el punto de vista de la nanociencia, los polímeros de Re(I) mostraron la formación de nanoagregados en donde la asociación de varios cientos de cadenas de polímeros derivaba en la formación de estructuras esféricas.^{103,105,107,137,138} Utilizando solventes de diferente polaridad y/o protonando las piridinas del polímero se obtuvieron morfologías múltiples y muy variadas de aquellos agregados de polímeros.¹⁰³ Más aun, uniendo los campos de la fotoquímica y la nanociencia, el quenching de la luminiscencia de los estados excitados MLCT por aminas mostró diferencias significativas entre las moléculas sencillas $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}]^+$ y los sistemas poliméricos de Re(I). Por ejemplo, las constantes de velocidad observadas para el quenching de la luminiscencia de un polímero de P4VP conteniendo cromóforos colgantes $-\text{[Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ por aminas mostró “vestigios” del efecto invertido predicho por Marcus mientras que el quenching de la luminiscencia del complejo $[\text{pyRe}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ siguió el comportamiento de Rehm-Weller.¹⁰¹ Esta diferencia de comportamiento es consecuencia de los movimientos retardados de las moléculas de solvente dentro de los nanoagregados formados por los polímeros.¹⁰¹

En este capítulo, se presenta la síntesis de complejos tricarbónicos de Re(I) para producir complejos poliméricos de este metal, utilizando el esqueleto orgánico de la P4VP. Los polímeros, llamados P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(dppz), (donde phen = 1,10 fenantrolina y dppz = dipirido-[3,2-a:2',3'-c]-fenacina), fueron caracterizados realizando un análisis elemental, espectroscópicamente mediante UV-Vis y, FTIR y morfológicamente utilizando las técnicas TEM, AFM y DLS.

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Los solventes orgánicos como el diclorometano (DCM), acetonitrilo (ACN), isooctano, éter etílico, tolueno y etanol (EtOH) fueron grado HPLC (J.T. Baker, USA). La N,N-Dimetilformamida (DMF) y el metanol (MeOH) grado HPLC (Merck). Todos los solventes fueron usados tal como se recibieron. El nitrógeno utilizado fue de calidad ultrapura. El material de partida $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ y los ligandos 1,10 fenantrolina (phen), 1,10 fenantrolina-5,6-diona (fendiona) y 1,2-fenilendiamina fueron proporcionados por Sigma-Aldrich Chemical Co., USA con la pureza más alta disponible y fueron usados sin posterior purificación. El polímero P4VP y el AgCF_3SO_3 fueron comprados en Sigma-Aldrich Chemical Co., USA, ambos se mantuvieron en un desecador, con el fin de mantenerlos libres de humedad.

Las técnicas y equipos de caracterización espectroscópica, fotofísica, fotoquímica y morfológica, están descritas en detalle en el **Capítulo II**.

3.3. SÍNTESIS

Para la síntesis de los polímeros P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(dppz), se procedió a la derivatización de la P4VP, ($M_w \sim 60000$) con los cromóforos de Re(I) correspondientes a cada polímero, los cuales fueron preparados en base a modificaciones de procedimientos descritos en la literatura.¹⁰²

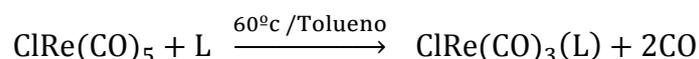
Las estructuras químicas de los materiales usados en este trabajo y las rutas sintéticas están representadas en el **Esquema 3.2** para la obtención del polímero P4VP-Re(phen), y en el **Esquema 3.3** para el polímero P4VP-Re(dppz). Previo a la síntesis del polímero P4VP-Re(dppz) se requirió inicialmente la síntesis del ligando dppz. En definitiva, los compuestos orgánicos y complejos precursores obtenidos fueron los siguientes:

3.3.1 Ligando dipiridil[3,2-a:2'3'-c]fenacina (dppz)

La obtención de este ligando orgánico se realizó disolviendo 210 mg de 1,10-fenantrolina-5,6-diona (1 mmol) y 129,8 mg de 1,2-fenilendiamina (1,2 mmol), en 30 mL de tolueno. La mezcla se calentó a reflujo por 2 h, manteniendo la agitación y bajo atmósfera de N_2 . Se enfrió a temperatura ambiente y el sólido resultante se colectó por filtración a vacío. El sólido se recrystalizó desde etanol. El producto se caracterizó por espectroscopia UV-Visible determinando los coeficientes de extinción molares en etanol. Estos estuvieron en franca concordancia con los que se encuentran en la literatura.¹³⁹ (Rendimiento 70%).

3.3.2. Complejos *fac*-ClRe(CO)₃(L) (L= phen o dppz)

Los complejos *fac*-ClRe(CO)₃(L) fueron preparados basado en una modificación de procedimientos para la síntesis de complejos de Re similares.^{23,140-142} El compuesto de partida fue el Re(I) *fac*-ClRe(CO)₅, siendo el primer paso de síntesis la sustitución de dos grupos carbonilos, CO, por el ligando bidentado correspondiente L, phen o dppz, de acuerdo a la siguiente reacción:



Se mezclaron cantidades equimolares de *fac*-ClRe(CO)₅ comercial 362 mg (1 mmol) con el respectivo ligando L, phen 180 mg (1 mmol) o dppz 282 mg (1 mmol), en 50 mL

de tolueno en un balón de fondo redondo de 100 mL junto con un buzo magnético para su agitación. La solución resultante se llevó a reflujo por 6 horas, bajo atmosfera de N₂ manteniendo la agitación constante, cubierta de la luz con papel metálico.

Luego, se procedió enfriar la solución a temperatura ambiente, aislando el sólido amarillo obtenido mediante filtración en vacío. Se recrystalizó el *fac*-ClRe(CO)₃(L) disolviendo en DCM y mediante la adición lenta de isooctano frío. Este proceso se repitió hasta obtener un valor constante de coeficiente de absorptividad molar. El sólido obtenido se secó al vacío a 60°C por 48 horas.

3.3.3 Complejos *fac*- Re(CO)₃(L)CF₃SO₃

Con el fin de coordinar las piridinas del polímero P4VP al complejo de Re(I), es necesario primero reemplazar el Cl⁻ de la esfera de coordinación por un ligando más lábil como lo es el triflato ([CF₃SO₃]⁻), según lo reportado en la literatura.^{140,143} La reacción resultante es:

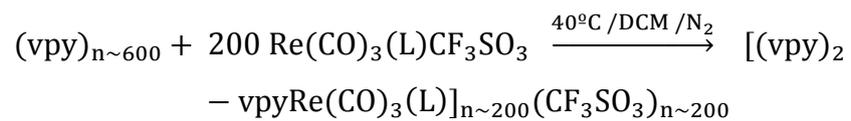


La reacción se llevó a cabo haciendo reaccionar soluciones equimolares de *fac*-ClRe(CO)₃(L), ClRe(CO)₃(phen) 389 mg (0,8 mmol) o ClRe(CO)₃(dppz) 470 mg (0,8 mmol), y AgCF₃SO₃ 206 mg (0,8 mmol) en 50 mL de DCM. Se mantuvo calentando a reflujo por 8 horas a 40°C, agitando, aislado de la luz y en atmosfera de N₂. La solución obtenida se filtró a vacío, para remover el AgCl. Después de evaporar a sequedad la solución, el sólido amarillo se secó al vacío a 60°C por 48 horas.

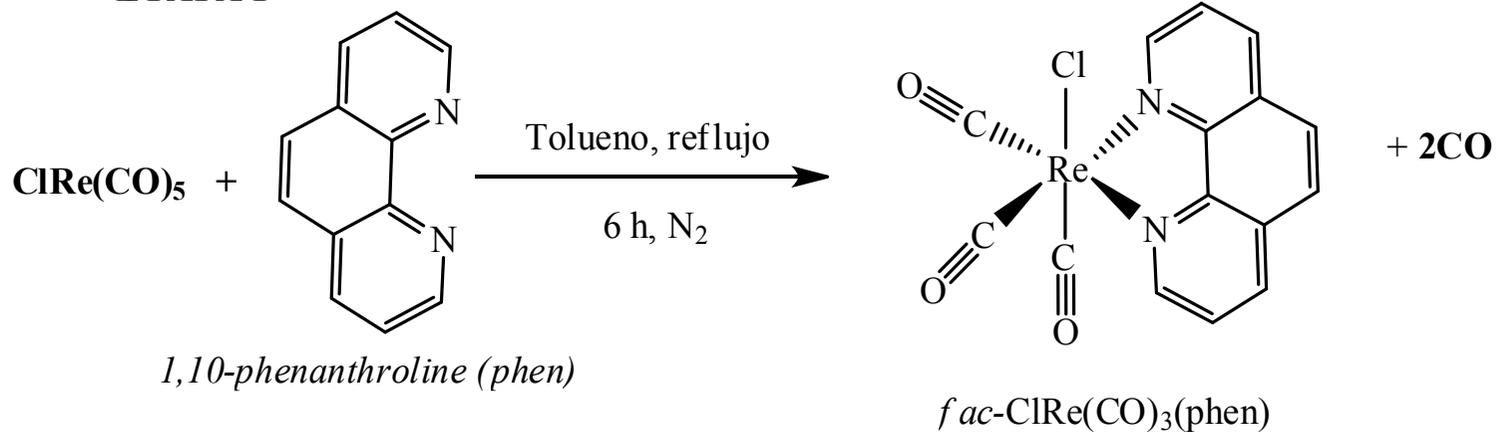
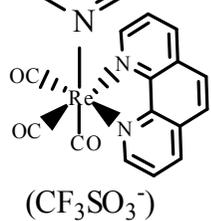
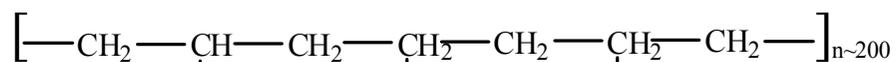
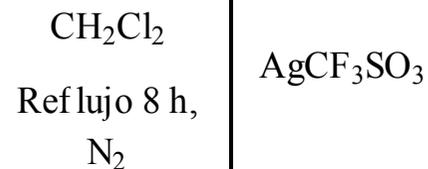
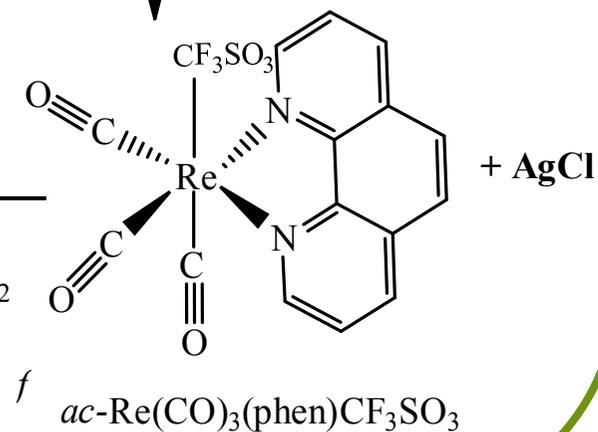
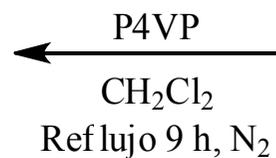
El complejo *fac*-Re(CO)₃(L)CF₃SO₃ se recrystalizó por disolución en DCM y adición lenta de isooctano frío. Se hicieron las repeticiones necesarias hasta obtener el valor del coeficiente molar constante. El sólido se secó a vacío a 60°C por 48 horas.

3.3.4 Polímero P4VP-Re(L)

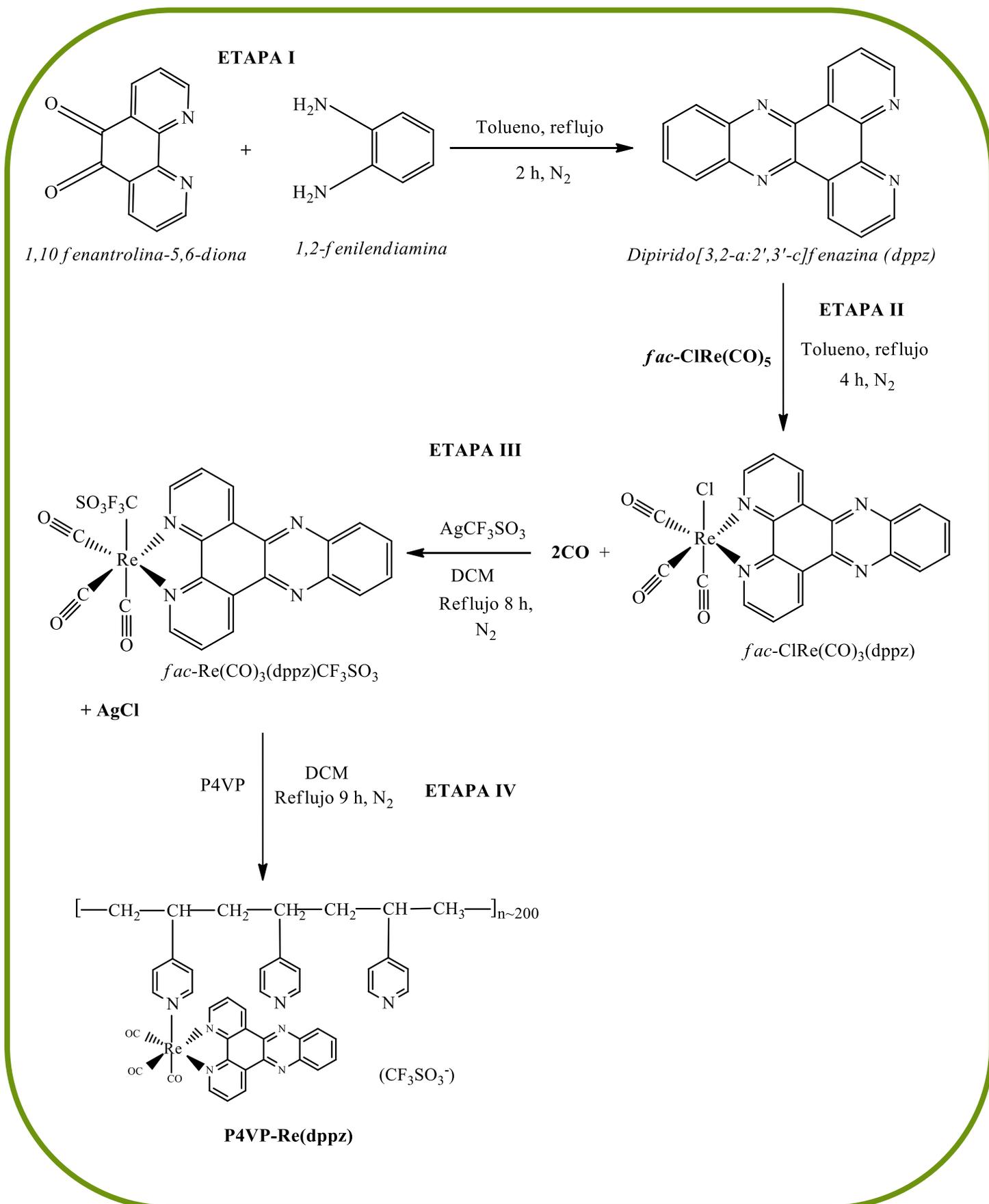
La reacción del complejo *fac*-Re(CO)₃(L)CF₃SO₃ con la P4VP ((vpy)_{n-600}), que en promedio tiene un peso molecular de 6x10⁴, fue utilizada para la preparación del polímero P4VP-Re(L).^{102,103,106,109} La relación estequiométrica hace que 200 cromóforos Re(CO)₃(L)CF₃SO₃ reaccionen con 200 piridinas de las 600 presentes en el polímero P4VP. La reacción ocurre según:



La solución se llevó a reflujo por 9 horas, agitando, aislado de la luz y en atmosfera de N₂. La mezcla se llevó a rotaevaporar hasta sequedad, y el sólido amarillo obtenido se disolvió en una mínima cantidad de ACN, y fue precipitado por la adición lenta de éter etílico. Este proceso de purificación se repitió hasta obtener el valor del coeficiente molar constante. El sólido se secó hasta peso constante.

ETAPA I**ETAPA II****P4VP-Re(phen)****ETAPA III**

Esquema 3.2. Reactivos y rutas sintéticas para la obtención del polímero P4VP- Re(phen)



Esquema 3.3. Reactivos y rutas sintéticas para la obtención del polímero P4VP-Re(dppz).

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1 Polímero P4VP-Re(phen)

3.4.1.1 Síntesis

La ruta de síntesis utilizada para la obtención del polímero P4VP-Re(phen) se ilustra en el **Esquema 3.2**. La estrategia empleada para coordinar las piridinas del polímero P4VP al complejo de Re(I), involucró primero la incorporación del ligando phen en la esfera de coordinación del $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, reemplazando dos moléculas de CO por el ligando α -diimina (Etapa I). Luego, en la Etapa II se requirió la utilización de la sal AgCF_3SO_3 , con el fin de reemplazar el Cl^- por el CF_3SO_3^- , un ligando más lábil. La precipitación con AgCF_3SO_3 se realizó en la oscuridad para evitar la reducción de Ag^+ . Se obtuvo un precipitado en forma de polvo de color gris en cantidades estequiométricas. Los espectros UV-Visible conocidos para este complejo, permitieron verificar que fue obtenido con éxito, con un alto rendimiento y con la pureza adecuada para utilizarlo en el próximo paso de síntesis (etapa III). Esta última etapa es la síntesis propiamente dicha del polímero P4VP-Re(phen) deseado. Los datos obtenidos a partir del análisis elemental, **Tabla 3.1**, indican que la obtención del polímero ha sido exitosa.

Tabla 3.1 Resultados calculados y medidos del análisis elemental para el polímero P4VP-Re(phen).

		Polímero$\{[(\text{CH}_2\text{-CH-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{-(CH}_2\text{-CH-C}_5\text{H}_4\text{N)Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)]\text{CF}_3\text{SO}_3\}_{\sim 200}$	
Análisis Elemental	Calculado	C (%)	48,02
		N (%)	7,56
		H (%)	3,11
	Medido	C (%)	47,83
		N (%)	7,45
		H (%)	3,20

3.4.1.2 Caracterización

3.4.1.2.1 Espectroscopía de absorción UV-Visible

En la **Figura 3.1** se muestran los espectros UV-visible en ACN del complejo sencillo $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**Figura 3.1.a**) y el polímero P4VP- $\text{Re}(\text{phen})$ (**Figura 3.1.b**). En ambos espectros se observan características similares; sin embargo, el coeficiente de absorptividad molar del polímero es mayor que el del complejo molecular. Esto se debe a que hay ~ 200 cromóforos, $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})^+$, por peso fórmula de polímero. Los datos de absorción, tanto para el complejo como para el polímero, están dados en la **Tabla 3.2**.

Las bandas de absorción de más baja energía, comprendidas entre 300-400 nm pueden ser asignadas a transiciones MLCT $d\pi(\text{Re}(\text{I})) \rightarrow \pi^*(1,10 \text{ phen})$. Estas bandas son observadas a 360 nm y 368 nm, tanto en el complejo como en el polímero respectivamente.

Las estructuras de los espectros en la zona de mayor energía, en la zona del UV cercano, presentan una banda intensa a $\lambda_{\text{máx}} \approx 275 \text{ nm}$, que corresponderían a transiciones intra-ligando IL ($\pi \rightarrow \pi^*$) centradas fundamentalmente en la phen. Los rasgos de esta transición se distinguen perfectamente, en el complejo sencillo y el polímero de $\text{Re}(\text{I})$ en estudio. Las bandas observadas entre 200-300 nm también pueden asignarse transiciones intra-ligando.¹⁴⁴

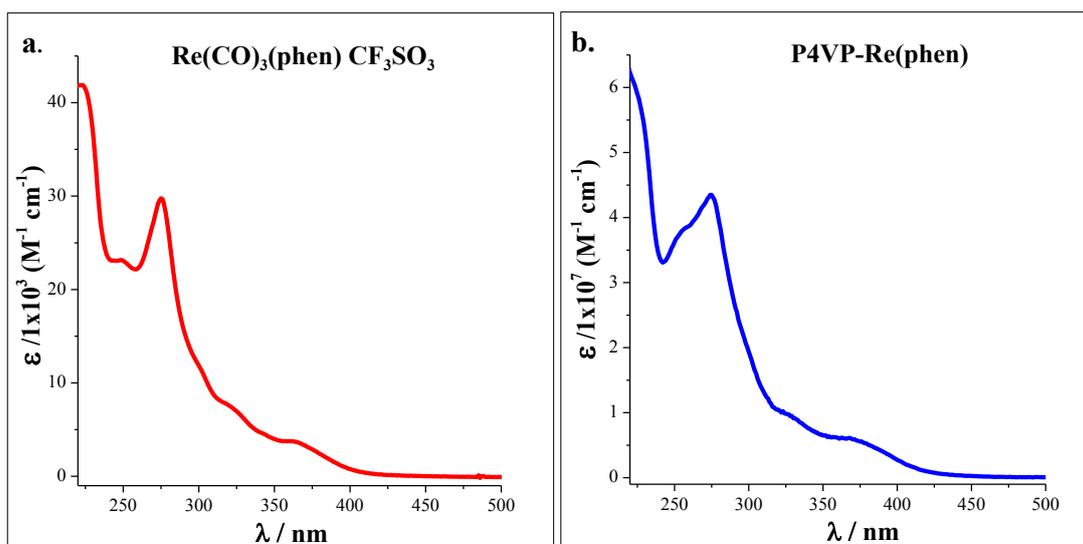


Figura 3.1 Espectro de absorción UV-Visible de **a.)** el complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ y **b.)** el polímero P4VP- $\text{Re}(\text{phen})$ en ACN.

Tabla 3.2 Asignación de transiciones a las bandas observadas en el espectro de absorción UV-Vis del complejo $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CF}_3\text{SO}_3$ y el polímero P4VP- $\text{Re}(\text{phen})$.

Polímero	$\lambda / \text{nm}; \epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CF}_3\text{SO}_3$	223; $41,9 \times 10^3$ 249; $23,1 \times 10^3$ 275; $29,8 \times 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	321; $7,5 \times 10^3$ 360; $3,8 \times 10^3$	$d\pi(\text{Re(I)}) \rightarrow \pi^*$ (1,10 phen)
P4VP-$\text{Re}(\text{phen})$	225; $5,9 \times 10^7$ 253; $3,7 \times 10^7$ 275; $4,3 \times 10^7$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	327; $0,97 \times 10^7$ 368; $0,61 \times 10^7$	$d\pi(\text{Re(I)}) \rightarrow \pi^*$ (1,10 phen)

3.4.1.2.2 Espectroscopía FTIR

Se obtuvieron los espectros de absorción IR de la P4VP, el complejo $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CF}_3\text{SO}_3$ y el polímero de Re(I) , P4VP- $\text{Re}(\text{phen})$, utilizando un equipo provisto del tratamiento de transformada de Fourier para la resolución espectral detallado en el **Capítulo II**.

En la **Figura 3.2.a** podemos observar el espectro FTIR de la P4VP, donde el máximo de absorción a $1596,3 \text{ cm}^{-1}$ es característico de una fracción de las piridinas en el polímero que están sin coordinar. El pico a $819,1 \text{ cm}^{-1}$ se le atribuye a la flexión fuera del plano del anillo aromático. Los picos observados a $1068,9$ y $1218,8 \text{ cm}^{-1}$ muestran los modos de vibración sigma C-H. Los picos de estiramiento C=N en la piridina son observados tanto a 1416 cm^{-1} como a 1556 cm^{-1} . El pico a $2931,8 \text{ cm}^{-1}$ muestra la vibración del grupo CH_2 , y a $3024,4 \text{ cm}^{-1}$ es la vibración oscilante aromática y vinílica de C-H en la cadena del polímero.¹⁴⁵⁻¹⁴⁸

La **Figura 3.2.b** muestra el espectro infrarrojo del complejo sencillo sintetizado $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CF}_3\text{SO}_3$. La estructura cristalina de varios complejos relacionados ha mostrado que el entorno del átomo de Re(I) central es del tipo octaédrico distorsionado. En particular para los complejos del tipo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L})]^+$ (donde L =ligando bidentado)

se ha establecido que el Re coordina a dos grupos carbonilos y por los nitrógenos de L definiendo un plano ecuatorial. La coordinación octaédrica se completa en la posición axial por otro carbonilo. Los tres CO se encuentran sobre los vértices de una de las caras del octaedro, en una conformación que se denomina de tipo facial.¹⁴⁹ La presencia de tres bandas intensas de absorbancia en el espectro IR para el complejo sencillo se pueden observar en la región de los 2030-1880 cm^{-1} , reveló que el espectro es consistente tanto con la configuración facial de los ligandos carbonilo como con el grupo de simetría al cual pertenece (C_s). De acuerdo con reportes previos de compuestos similares, la banda intensa a altas frecuencias ($\sim 2030 \text{ cm}^{-1}$) se le puede atribuir al modo $1A'$ (estiramiento en fase totalmente simétrico de los tres ligandos CO). Mientras que las otras dos bandas a frecuencias intermedias (1922 cm^{-1}) y más bajas (1892 cm^{-1}) se pueden asignar a los modos $2A'$ (estiramiento totalmente simétrico fuera de fase) y A'' (estiramiento asimétrico de los ligandos CO ecuatoriales).¹⁵⁰⁻¹⁵² Las bandas comprendidas entre $1600-700 \text{ cm}^{-1}$ son principalmente vibraciones en los anillos de los ligandos aromáticos heterocíclicos coordinados al Re(I) .¹⁵³

En el espectro FTIR del polímero P4VP-Re(phen), **Figura 3.2.c**, se observan las bandas características al estiramiento de los CO en posición facial del complejo de Re(I) , localizadas en la zona comprendida entre los 1900 y los 2100 cm^{-1} . Esto nos indica que las piridinas de la cadena polimérica están coordinadas al complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$. Además se observa una banda a 1600 cm^{-1} correspondiente al estiramiento CN del anillo de la piridina coordinado al Re(I) .¹⁵⁴

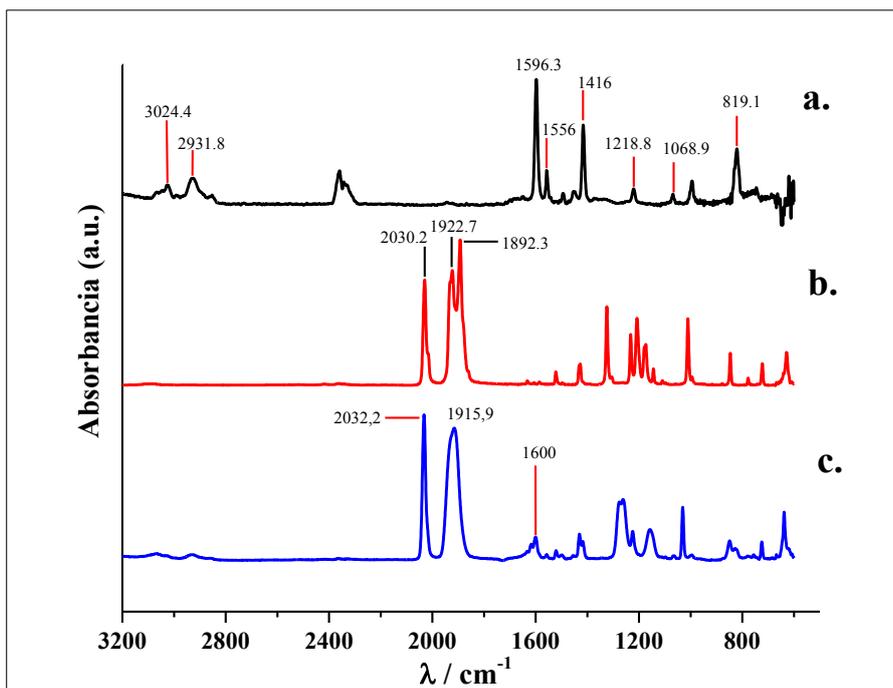


Figura 3.2 Espectro FTIR de **a.)** la P4VP, **b.)** *fac*-[Re(CO)₃(phen)CF₃SO₃] y **c.)** P4VP-Re(phen).

3.4.1.2.3 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

Se caracterizó el polímero P4VP-Re(phen) por TEM a dos concentraciones diferentes de polímero de Re(I) en unidades de cromóforo. Al tomar las micrografías, las películas de los polímeros no se tiñeron con ningún producto químico. Todas las películas se obtuvieron por evaporación lenta de las soluciones sobre las rejillas de Formvar. La técnica y el equipo utilizado esta descrito en detalle en el **Capítulo II**.

La **Figura 3.3** muestra las películas del polímero P4VP-Re(phen) preparadas a una concentración baja [Re(I)]= 2×10^{-5} M en ACN. La **Figura 3.3.a** se observa la grilla de carbono limpia, es decir sin la película de polímero. En las demás imágenes, se observa en la parte trasera de la grilla una matriz de películas de polímero, el cual consiste en una bicapa desordenada que rodea los poros de la grilla. En la **Figura 3.3.b** y **c** se pueden observar nanodominios aislados y dispersos con formas simétricas casi esféricas. Formas de casi 200 nm de diámetro se observan dispersas en la película de la matriz del polímero. Además, se observaron nanodominios en forma de fibras a escala micrométrica, **Figura 3.3.d**.

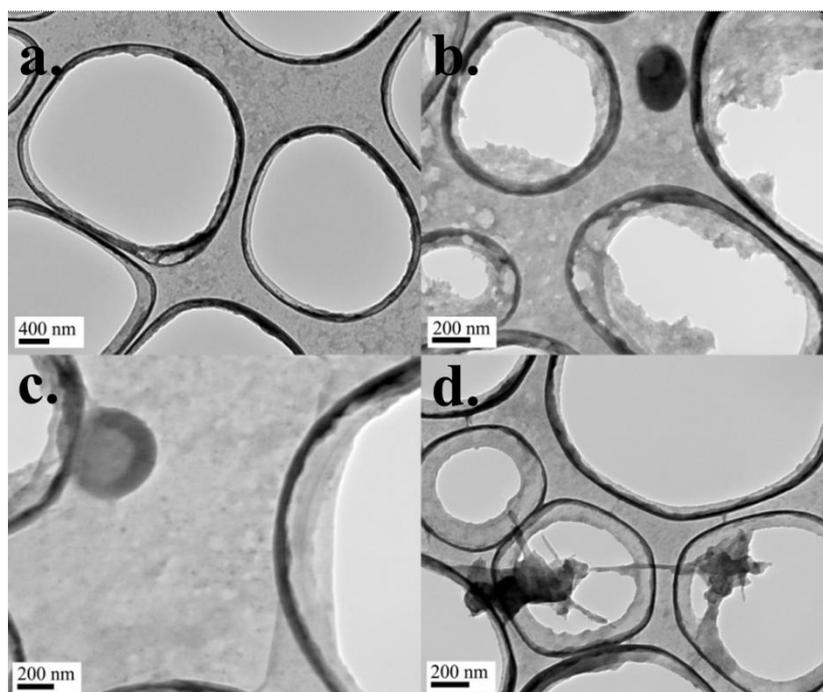


Figura 3.3. Imágenes TEM de películas del polímero P4VP-Re(phen) preparadas a una concentración $[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-5} \text{ M}$.

En la **Figura 3.4** se pueden observar las imágenes TEM de las películas del polímero P4VP-Re(phen) preparadas a una mayor concentración, $[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-4} \text{ M}$. En la **Figura 3.4.a** se observa la imagen a una baja magnificación de aumento, en la cual se puede inspeccionar gran parte de la morfología del polímero de Re(I) y sus nanodominios casi esféricos principalmente de 25 nm de diámetro. La **Figura 3.4.b** tiene una mayor magnificación de aumento lo que permite observar con mayor claridad la morfología y los nanodominios. Algunas estructuras más grandes aparecen dispersas con diámetros entre 50 y 75 nm. En la **Figura 3.4.c** se observa nanodominios grandes en escalas micrométricas y un superenrollamiento del polímero. Por último, en la **Figura 3.4.d** se puede apreciar la bicapa desordenada de películas de polímero que rodea los poros de la grilla y un nanodominio grande.

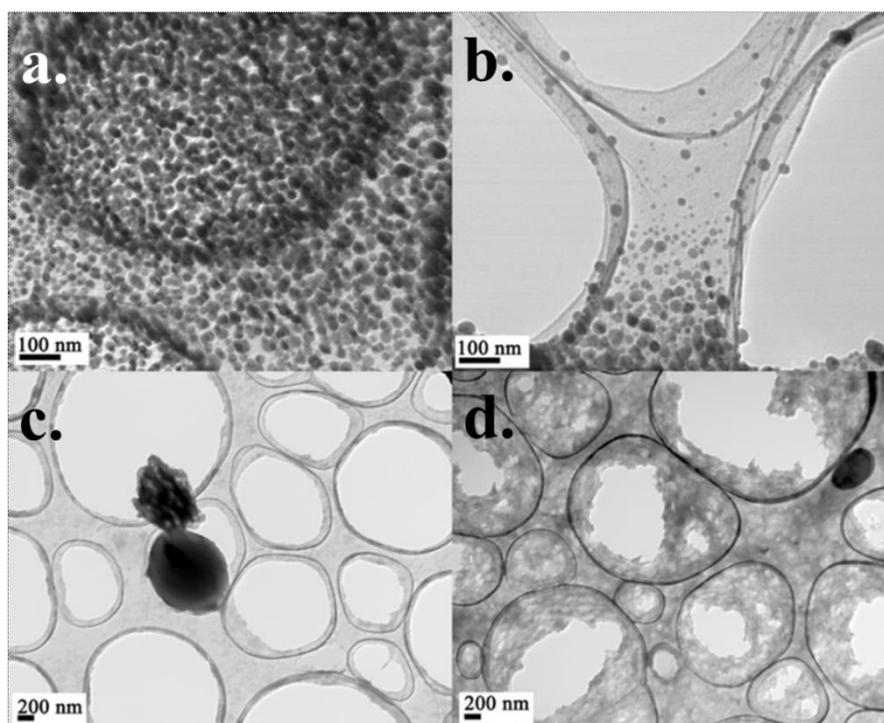


Figura 3.4 Imágenes TEM de películas del polímero P4VP-Re(phen) preparadas a una concentración $[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

3.4.1.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las imágenes AFM muestran la morfología de los agregados formados por el polímero P4VP-Re(phen). Las dimensiones de los oligómeros fueron aproximadas por la medida de sus alturas con el uso del software Nanoscope 7.30. Se emplearon puntas de nitruro de silicio Si_3N_4 (RTESP, Veeco con radio de punta de 8-12 nm, 271-311 kHz, constante de fuerza 20-80 N/m) montadas en un cantiléver. Los rangos de medidas fueron de 1-1.5 Hz. Los detalles de la técnica y el equipo utilizado han sido detallados en el **Capítulo II**.

La **Figura 3.5** muestra las películas del polímero, las cuales fueron preparadas a una concentración $[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-7} \text{ M}$ en ACN y posteriormente cargadas sobre una mica. En la **Figura 3.5.a** se puede observar que el P4VP-Re(phen) es caracterizado por una distribución no homogénea de oligómeros, la mayoría de ellos muestran islas esféricas distorsionadas con diámetros que oscilan desde los 100 a 200 nm y 5 nm de altura. Además, en la **Figura 3.5.b** se pudieron identificar algunos objetos con diámetros entre 300 y 400 nm y fibras de 10 nm de ancho, 5 nm de altura y longitudes de entre 600 y 1000 nm.

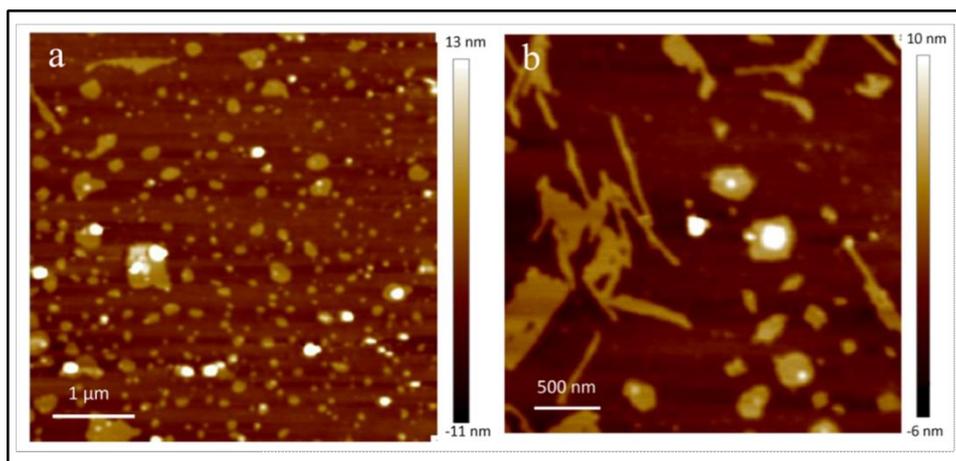


Figura 3.5 Imágenes AFM de películas del polímero P4VP-Re(phen) preparadas a una concentración $[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-7} \text{ M}$.

3.4.1.2.5 *Dispersión dinámica de luz (DLS)*

La caracterización de distribución de los tamaños de los agregados del polímero P4VP-Re(phen) se determinó por la técnica DLS. Los detalles experimentales y el equipo utilizado se detallan en el **Capítulo II**. Las soluciones del polímero de Re(I) se prepararon a diferentes concentraciones en unidades de cromóforo, $[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-6} \text{ M}$, $3,3 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, en ACN y se midieron a temperatura ambiente.

En la **Figura 3.6** se puede observar que, al incrementarse la concentración del polímero, el tamaño de las partículas aumenta, como resultado de la agregación del P4VP-Re(phen). Además, se observan dos bandas, lo que sugiere que hay dos grupos de partículas de diferente tamaño.

En la **Figura 3.6.a** se observan los dos grupos de diferente tamaño de partículas cuando la concentración de polímero es menor ($[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-6} \text{ M}$). El primer grupo corresponde a partículas pequeñas de $\sim 15 \text{ nm}$ de diámetro y se encuentran en menor proporción (menor intensidad). El segundo grupo, a partículas más grandes de $\sim 132 \text{ nm}$ de diámetro. En las **Figuras 3.6.b** y **3.6.c** se puede observar que el mismo grupo de partículas pequeñas van disminuyendo en intensidad de formación cuando se aumenta la concentración.

Cuando la concentración del polímero P4VP-Re(phen) es mayor ($[\text{Re(I)}]= 1 \times 10^{-5} \text{ M}$), **Figura 3.6.c**, el segundo grupo de partículas que están en mayor proporción (intensidad) aumentan de tamaño, $\sim 293 \text{ nm}$ de diámetro. Las partículas mayores, dispersan más la trayectoria del láser y consecuentemente pueden generar cierta

intensidad. Estos resultados los podemos comparar con las imágenes TEM (**Figura 3.3**), en donde también se apreciaron nanodominios muy grandes de polímero P4VP-Re(phen) cuando se aumentó la concentración.

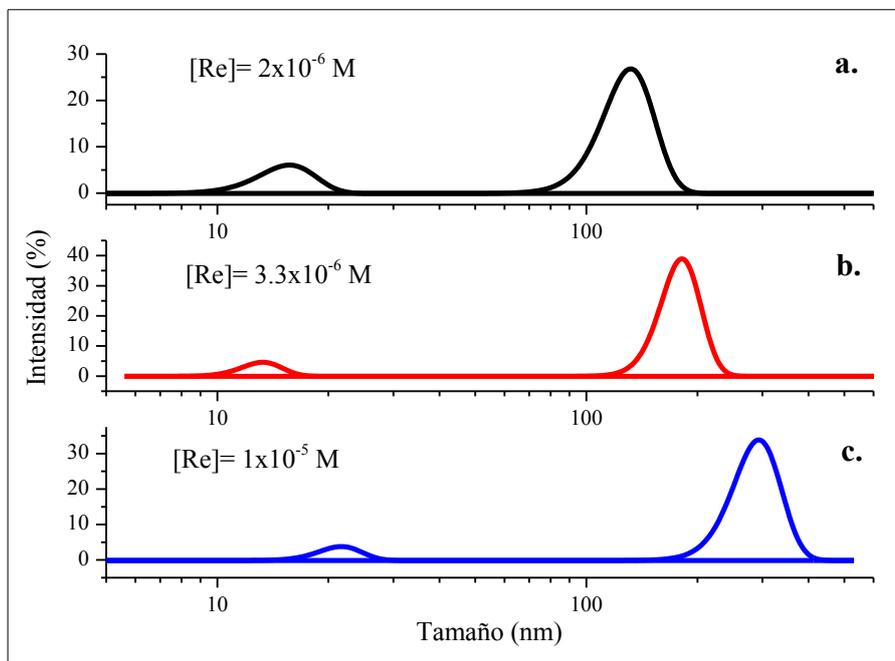


Figura 3.6 Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(phen) en ACN.

3.4.2 Polímero P4VP-Re(dppz)

3.4.2.1 Síntesis

La ruta de síntesis utilizada para la obtención del polímero PVP-Re(dppz) se ilustra en el **Esquema 3.3**. La Etapa I consiste en la síntesis del ligando dppz.^{155,156} Este pudo sintetizarse por condensación de la base de Schiff con el compuesto diamino apropiado, es decir la 1,2 fenilendiamina (de esta forma se obtienen también los diferentes dppz sustituidos utilizando la correspondiente diamina). Sucesivas recrystalizaciones hasta constancia de los ϵ , permitieron comprobar por comparación con lo encontrado en la bibliografía, que el compuesto había sido obtenido libre de impurezas. La caracterización del ligando libre, se complementó con la obtención de la espectroscopía IR (ver más adelante). A partir de aquí podíamos introducir el dppz en la esfera de coordinación del Re siguiendo el procedimiento clásico, ampliamente utilizado para obtención de complejos de Re(I) α -diimino relacionados (Etapa II).¹⁴¹

Para la coordinación de las piridinas de la P4VP a los complejos de Re(I) con ligandos bidentados se requirió la eliminación del ión Cl⁻. Para ello, se hizo precipitar el Cl⁻ con una sal de Ag⁺, como el AgCF₃SO₃ (Etapa III). El último procedimiento (Etapa IV) es la coordinación de 200 complejos *fac*-Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃ con un número similar de piridinas de las aproximadamente 600 contenidas en la P4VP. La confirmación del polímero P4VP-Re(dppz) esperado se vio reflejado en los resultados del análisis elemental, los cuales están listados en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3 Resultados calculados y medidos del Análisis Elemental para el polímero P4VP-Re(dppz).

		Polímero{[(CH₂-CH-C₅H₄N)₂-(CH₂-CH-C₅H₄N)Re(CO)₃(C₁₈N₄H₁₀)]CF₃SO₃}~200	
		Análisis Elemental	Calculado
N (%)	9,64		
H (%)	3,07		
S (%)	3,15		
Medido	C (%)		50,26
	N (%)		9,45
	H (%)		3,21
	S (%)		3,15

Llamativamente, se encontró que el polímero fue muy soluble en DMF, pero solubilidad limitada (muy baja) en otros solventes orgánicos como el DCM, MeOH, EtOH y ACN.

3.4.2.2 Caracterización

3.4.2.2.1 Espectroscopia de absorción UV-Visible

En la **Figura 3.7** se observa el espectro de absorción UV-visible del ligando dppz obtenido en ACN a temperatura ambiente. El espectro consiste en un conjunto de ~13 bandas en λ_s entre 200 y 380 nm. El espectro muestra bandas asignadas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en la región de longitudes de onda entre 377 nm y 330 nm. La primera y segunda banda poseen valores de ϵ de aproximadamente 12573 M⁻¹ cm⁻¹ (377 nm) y 10258 M⁻¹ cm⁻¹ (366 nm) respectivamente, los cuales concuerdan bastante bien con el espectro de absorción descrito en la literatura.¹³⁹ Las bandas entre 300 nm y 200 nm, son asignadas a transiciones más fuertes centradas en el ligando. Características similares se encontraron en el ligando dppz en MeOH.¹⁵⁷

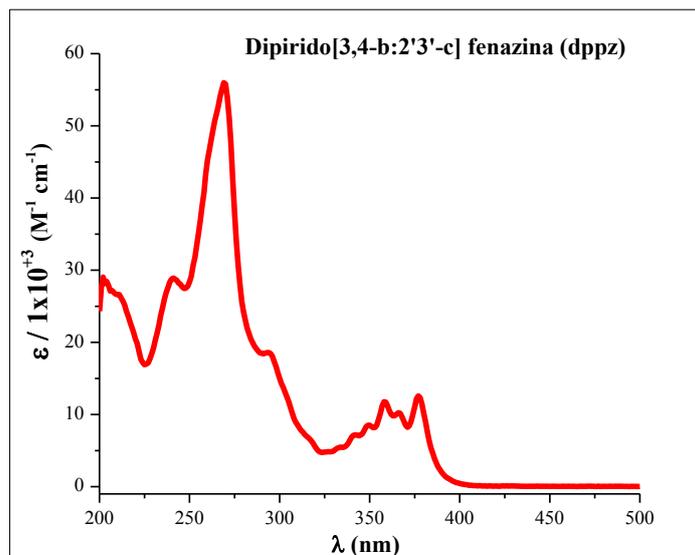


Figura 3.7. Espectro de absorción UV-Visible del ligando dppz en ACN.

Por otra parte, en la **Figura 3.8** se muestran los espectros UV-vis del complejo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃] (**Figura 3.8.a**) y del polímero P4VP-Re(dppz) (**Figura 3.8.b**), ambos en DMF, los cuales muestran características similares. Sin embargo, los coeficientes de absorptividad molar del polímero, en comparación con el complejo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃], corresponde a los ~200 cromóforos -[Re(CO)₃(dppz)] por peso fórmula del polímero. Estos resultados se encuentran avalados por el análisis elemental (**Tabla 3.3**), confirmando que el polímero de Re(I) se ha formado.

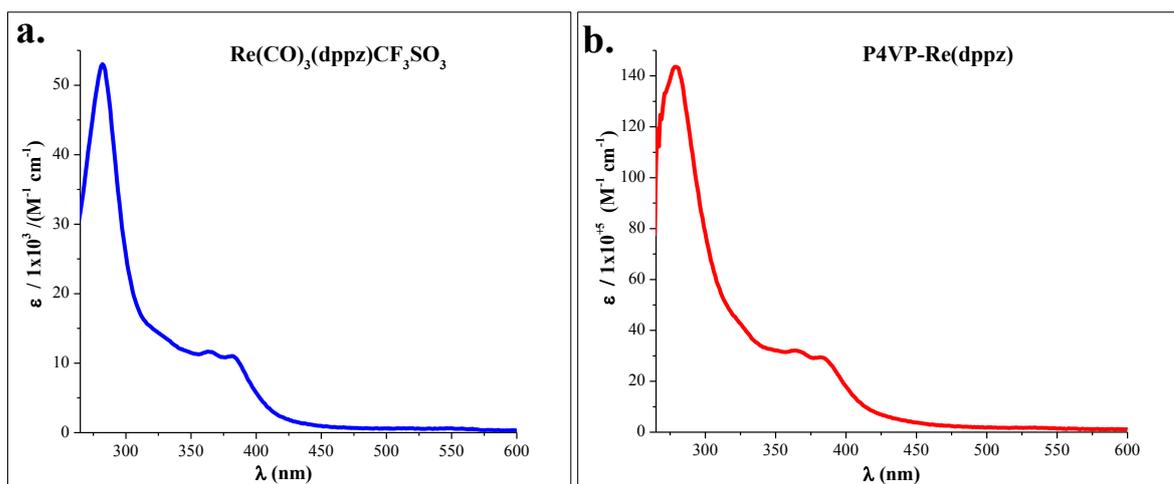


Figura 3.8 Espectros de absorción UV-Visible de: **a.)** el complejo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃] en DMF, y **b.)** el polímero P4VP-Re(dppz) en DMF.

En ambos espectros se observa una banda de menor energía, $\lambda_{\text{máx}} \approx 400$ nm que se extiende hasta los 500 nm, la cual se encuentra asignada a transiciones de transferencia de carga MLCT $d\pi(\text{Re(I)}) \rightarrow \pi^*(\text{dppz})$. Este tipo de transiciones son típicas de los complejos de Re(I) con ligandos bidentados polipiridínicos, estas bandas se presentan como un hombro amplio (en algunos casos esto significa un cambio en la inclinación de la banda), por lo que la posición exacta de la banda y el coeficiente de extinción molar no se puede determinar para ambos casos.¹⁵⁸ Este tipo de transición no se observa en el espectro del ligando dppz (**Figura 3.7**). También se observan dos bandas a $\lambda_{\text{máx}} \approx 363$ y 382 nm en ambos espectros, y otra muy intensa a $\lambda_{\text{máx}} \approx 282$ nm ($\epsilon \sim 53023 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), para el complejo sencillo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃], y $\lambda_{\text{máx}} \approx 279$ nm ($\epsilon \sim 143,6 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), para el polímero P4VP-Re(dppz). Estas bandas corresponden a las transiciones intra-ligando IL $\pi \rightarrow \pi^*(\text{dppz})$. En la **Tabla 3.4** se resumen las bandas de absorción del ligando, el complejo y el polímero de Re(I).

Tabla 3.4 Bandas de absorción presentes en el ligando dppz, el complejo *fac*-[Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃] y el polímero P4VP-Re(dppz).

Compuesto	λ /nm; ϵ / $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Asignación
dppz	202; 29042	$\pi \rightarrow \pi^*$
	210,9; 26621	
	241; 28906	
	268,9; 55976	
	294; 18591	
	342; 7176	
	349; 8510	
	358; 11773	
	366; 10258	
377; 12573		
Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃	282; 53023	$\pi \rightarrow \pi^*$
	328; 13958	
	363; 11667	
	382; 11034	
	400; ~ 5729	$d\pi(\text{Re(I)}) \rightarrow \pi^*(\text{dppz})$
P4VP-Re(dppz)	225; $143,6 \times 10^5$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	325; $42,7 \times 10^5$	
	363; $32,1 \times 10^5$	
	382; $29,3 \times 10^5$	
	400; $\sim 17,9 \times 10^5$	$d\pi(\text{Re(I)}) \rightarrow \pi^*(\text{dppz})$

3.4.2.2.2 Espectroscopía FTIR

Como se mencionó anteriormente en la sección 3.4.1.2.2, se ha determinado que el Re(I) está en el centro de una estructura octaédrica distorsionada con los grupos carbonilos coordinados en una disposición facial. Del análisis del espectro de absorción IR, **Figura 3.9**, para el complejo *fac*-Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃, y el polímero P4VP-Re(dppz) la interpretación de los mismos indicaría que se adopta una conformación similar. El patrón de bandas observado en la zona de absorción IR de los carbonilos es típica de complejos de Re(I) similares con los 3 C≡O ubicados en la esfera de coordinación de manera facial. En el complejo *fac*-Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃, **Figura 3.9.a**, se observan las 3 bandas características de los carbonilos a 2037,5; 1938,6 y 1903,4 cm⁻¹. Mientras que la presencia de solo 2 bandas en el polímero P4VP-Re(dppz), **Figura 3.9.b**, a 2032,6 y 1917,4 cm⁻¹, indican el estiramiento de estos mismos enlaces. La aparición de un nuevo pico a 1600,6 cm⁻¹ es consistente con la coordinación de las piridinas del polímero al complejo de Re(I). Este pico no se observa en el espectro FTIR de la P4VP (**Figura 3.2.a**), ni en el complejo *fac*-Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃. Sin embargo, como se mencionó en la sección 3.4.1.2.2, la banda que aparece a 1596,3 cm⁻¹ en la P4VP corresponde al estiramiento CN de las piridinas sin coordinar. Por lo que ocurre un corrimiento a frecuencias mayores cuando se coordinan las piridinas al complejo de Re(I). El espectro IR obtenido para el ligando dppz, **Figura 3.9.b**, coincide con lo publicado por otros autores.¹⁵⁹

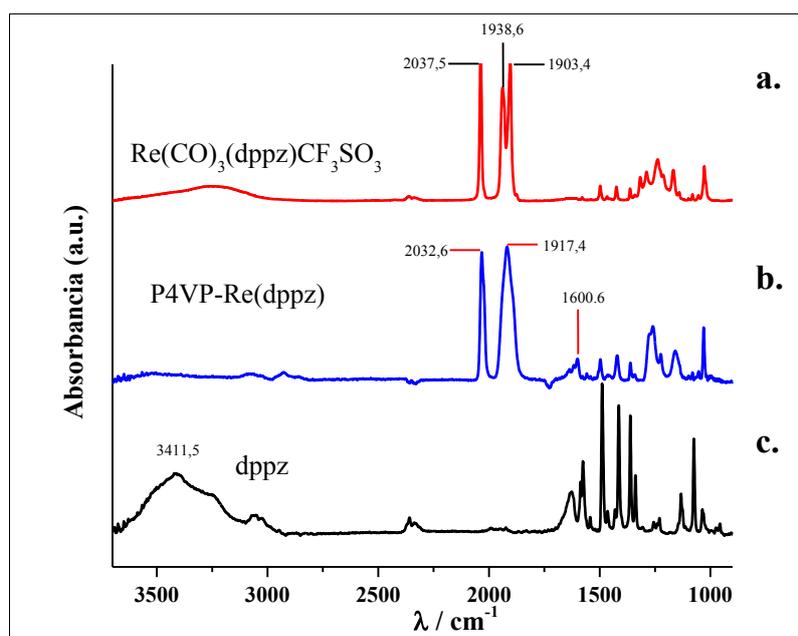


Figura 3.9 Espectro FTIR de **a.)** *fac*-[Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃], **b.)** P4VP-Re(dppz) y **c.)** el ligando dppz.

3.4.2.2.3 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

La morfología del polímero P4VP-Re(dppz) se estudió mediante TEM a diferentes condiciones experimentales. Las muestras se prepararon a una concentración $[Re]=2 \times 10^{-5}$ M en diferentes solventes y las películas se obtuvieron por evaporación lenta del solvente sobre la grilla Formvar. Los detalles de la técnica y el equipo utilizado están descritos en el **Capítulo II**.

La **Figura 3.10** muestra los agregados poliméricos en DMF donde se observa claramente la agregación de este en forma de vesículas. La naturaleza vesicular se evidencia por una mayor transmisión en el centro de los agregados que alrededor de su periferia. Dado que el contraste en las imágenes TEM proviene de los centros metálicos, esto sugiere que en DMF las hebras de polímero se disponen con los cromóforos Re(I) apuntando al interior de las vesículas y la P4VP dirigida a la periferia (**Figura 3.10.a**). Los tamaños de los diámetros exteriores de las vesículas oscilan entre 140 nm y 220 nm, es decir, no son muy polidispersos (**Figura 3.10.b**). Esta es una característica nueva e interesante de este polímero P4VP-Re(dppz) en comparación con otros polímeros Re(I) que hemos estudiado, ya que por lo general tienden a formar agregados que son altamente polidispersos.^{103,107,160}

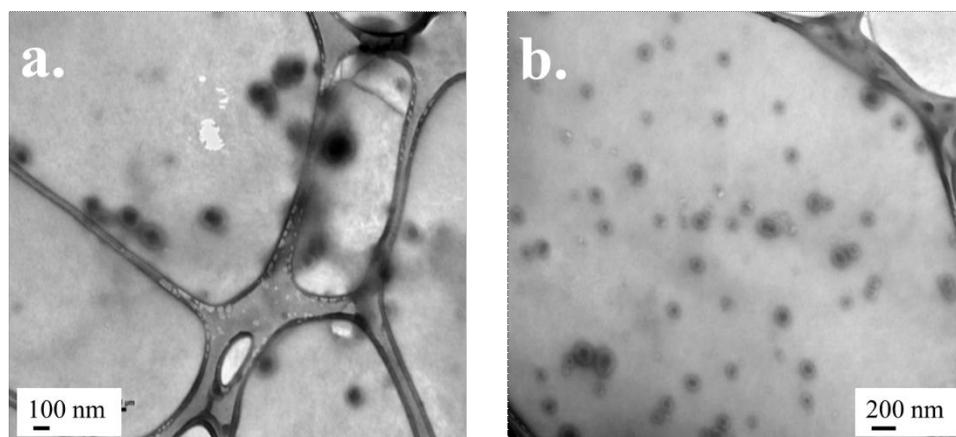


Figura 3.10 Imágenes TEM de las películas de P4VP-Re(dppz) ($[Re]=2 \times 10^{-5}$ M) en DMF.

De igual manera, se estudió por TEM el polímero P4VP-Re(dppz) $[Re]=2 \times 10^{-5}$ M en DCM, en donde se puede observar en la **Figura 3.11**, que la morfología del polímero en este solvente tiende a agregarse en nanodominios esféricos de tamaño medio con diámetros que oscilan entre 60 y 110 nm (**Figura 3.11.a**). También se observan algunos agregados sin forma (**Figura 3.11.b**).

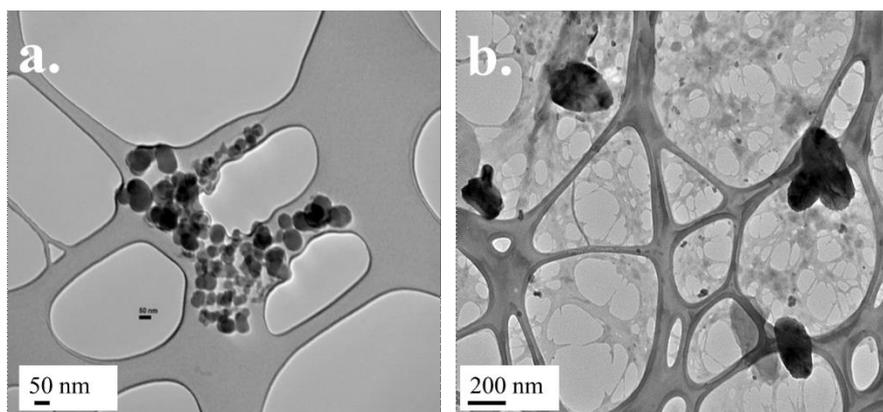


Figura 3.11 Imágenes TEM de las películas de P4VP-Re(dppz) ($[Re]=2 \times 10^{-5}$ M) en DCM.

3.4.2.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La morfología del polímero P4VP-Re(dppz) se caracterizó por AFM bajo diferentes condiciones experimentales. Las dimensiones de los oligómeros fueron estimadas midiendo sus alturas usando el software libre *Gwyddion*. Los detalles de la técnica y el equipo utilizado han sido detallados en el **Capítulo II**.

En la **Figura 3.12** se muestra los agregados del polímero P4VP-Re(dppz) en DMF por AFM. Se observan partículas sin una forma definida sobre el sustrato, con tamaños que van desde los $\sim 50 \pm 30$ nm (**Figura 3.12.a**) y $\sim 400 \pm 300$ nm de diámetro; en algunos casos se observa la aglomeración de estas partículas formando pequeñas islas que alcanzan hasta 2 μ m de ancho (**Figura 3.12.b**). La altura de esta clase de partículas se observó alrededor de los 3 – 15 nm (**Figura 3.12.c**).

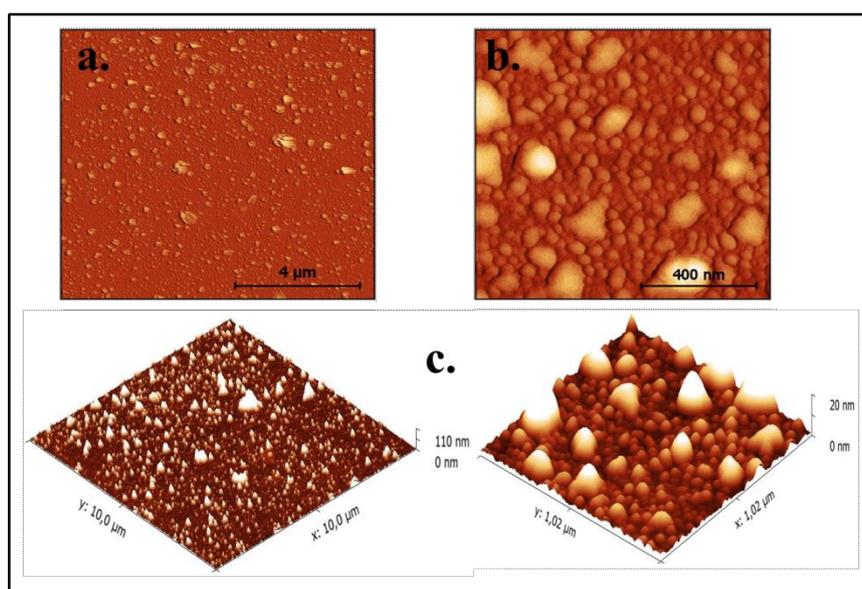


Figura 3.12 Imágenes AFM de las películas de P4VP-Re(dppz) ($[Re]=1 \times 10^{-6}$ M) en DMF.

También se caracterizó la morfología del polímero P4VP-Re(dppz) en DCM por AFM, el cual podemos observar en la **Figura 3.13**, formando anillos sobre toda la superficie incluso a magnificaciones de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$. Estos anillos tienen diámetros que varían de 300 a 700 nm y están formados por partículas pequeñas con forma de perlas de diámetros entre 60 y 70 nm (**Figura 3.13.a**). Tanto los anillos como las partículas pequeñas tienen alturas de alrededor de 10 nm (**Figura 3.13.b**). Además, se observan objetos esféricos muy pequeños con diámetros de pocos nanómetros (**Figura 3.13.c**).

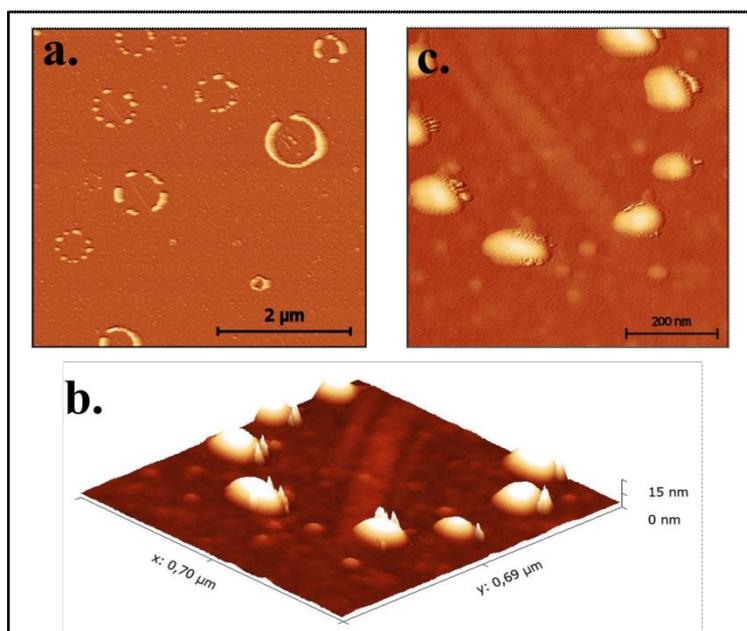


Figura 3.13 Imágenes AFM de las películas de P4VP-Re(dppz) ($[\text{Re}] = 1 \times 10^{-6}\ \text{M}$) en DCM.

3.4.2.2.5 *Dispersión dinámica de luz (DLS)*

Se determinó la distribución de tamaño de las partículas del polímero P4VP-Re(dppz) mediante la técnica DLS. Se prepararon soluciones del polímero P4VP-Re(dppz) a diferentes concentraciones en DMF y DCM, y se midieron a temperatura ambiente.

En la **Figura 3.14** se puede observar la distribución de los tamaños de partículas del polímero P4VP-Re(dppz) a concentraciones en unidades de cromóforo, $[\text{Re(I)}] = 2 \times 10^{-6}\ \text{M}$, $5 \times 10^{-6}\ \text{M}$ y $1 \times 10^{-5}\ \text{M}$, en DMF. Dos bandas son observadas, lo que sugiere la formación de dos grupos de partículas de tamaños diferentes para todas las concentraciones de polímero.

Cuando la concentración del polímero de Re(I) es baja ($[\text{Re(I)}] = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$), **Figura 3.14.a**, la distribución de tamaño de las partículas es menor en comparación con los tamaños a concentraciones altas. El primer grupo de tamaño de partículas de menor proporción (intensidad) presentan un diámetro de $\sim 10 \text{ nm}$, en cambio el segundo grupo de mayor proporción el tamaño de las partículas es de $\sim 90 \text{ nm}$ de diámetro. Mientras que, si se aumenta la concentración de polímero ($[\text{Re(I)}] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$), **Figura 3.14.b**, se puede observar que tanto el primero como el segundo grupo de tamaño de partículas incrementan de tamaño, $\sim 63 \text{ nm}$ y $\sim 325 \text{ nm}$ de diámetro respectivamente.

Sin embargo, cuando la concentración del polímero es de $[\text{Re(I)}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, **Figura 3.14.c**, se observa una leve disminución en el tamaño, en comparación con la **Figura 3.14.b**. Las distribuciones de tamaño para el primer y segundo grupo de partículas son de 33 nm y 197 nm de diámetro respectivamente.

Por lo tanto, las distribuciones de tamaño del segundo grupo de partículas (mayor intensidad), **Figura 3.14**, concuerdan con el rango de tamaños de los agregados del polímero P4VP-Re(dppz) observados en las imágenes TEM (**Figura 3.10**) en DMF.

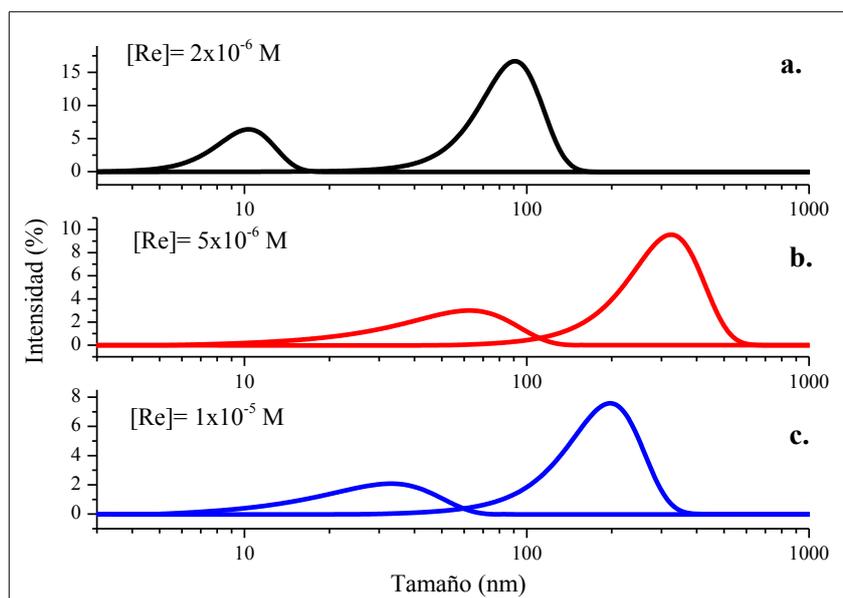


Figura 3.14 Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(dppz) en DMF.

Por otra parte, la **Figura 3.15** muestra la distribución de tamaño del polímero P4VP-Re(dppz) a concentraciones en unidades de cromóforo, $[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-6} \text{ M}$, $3,3 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, en DCM. Se puede observar la formación de una sola banda en todas las concentraciones de polímero, lo que sugiere que hay un solo grupo de tamaños de partículas agregadas en las soluciones del polímero de Re(I) en este solvente. No se observa una tendencia de tamaño al aumentar la concentración del polímero. Sin embargo, los diámetros de las partículas varían entre $\sim 127 \text{ nm}$ y $\sim 190 \text{ nm}$.

Por otro lado, se observó que cuando el polímero se encuentra más diluido ($[\text{Re(I)}]= 2 \times 10^{-6} \text{ M}$), **Figura 3.15.a**, hay una mayor proporción de formación (79% de intensidad) de los agregados. A concentraciones más altas, $[\text{Re(I)}]= 3,3 \times 10^{-6} \text{ M}$ (**Figura 3.15.b**) y $[\text{Re(I)}]= 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (**Figura 3.15.c**), disminuye la formación de los agregados, 62% y 46% de intensidad respectivamente. Esto último se debe a que la cantidad de partículas se encuentran agregadas en muy baja proporción, lo que no permite generar señal en el análisis.

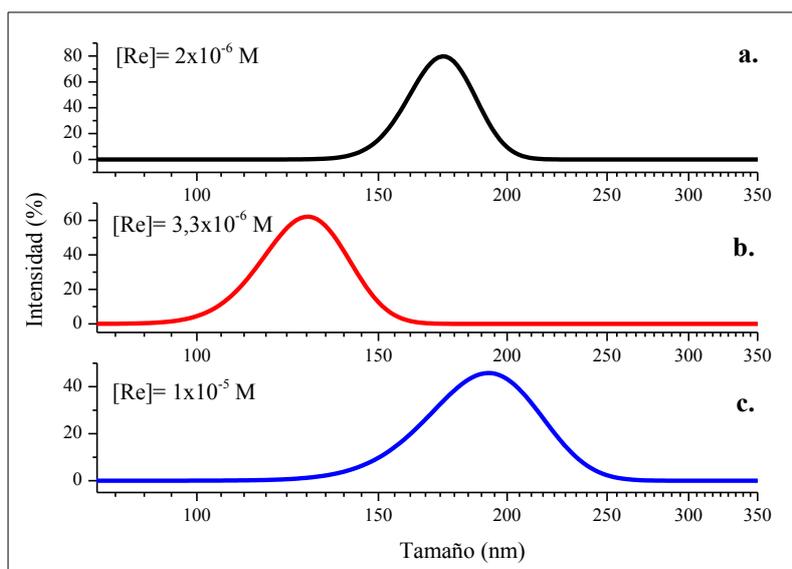


Figura 3.15 Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(dppz) en DCM.

3.5 CONCLUSIONES

Los complejos *fac*-Re(CO)₃(L)CF₃SO₃ (L= phen y dppz) y sus respectivos polímeros P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(dppz), han sido sintetizados con buen rendimiento y alta pureza. Esto ha sido evidenciado por el análisis elemental y las técnicas utilizadas para su caracterización.

El espectro UV-Vis tanto de los complejos como de los polímeros presentan características similares, lo que nos indica que las piridinas de la cadena polimérica están coordinados a los complejos *fac*-Re(CO)₃(L)CF₃SO₃. Además, se observan bandas de absorción que no se encuentran en el ligando por separado, demostrando que hay nuevas transiciones electrónicas en los complejos y polímeros. Otro indicio de esto, es que el coeficiente de absorción molar (ϵ) de los polímeros de Re(I) es mayor que en los complejos, confirmando la coordinación de ~ 200 piridinas de la P4VP a ~ 200 cromóforos de -Re(CO)₃(L)CF₃SO₃, de acuerdo a las cantidades molares de cada reactivo puestas a reaccionar.

La espectroscopía IR nos proporcionó información de la disposición de los CO tanto en los complejos como en los polímeros de Re(I), que de igual manera adoptan una conformación similar. Según los espectros FTIR, los tres CO se encuentran ubicados en la esfera de coordinación de manera facial.

Se estudió la morfología de los polímeros de Re(I) por TEM y AFM, y la distribución del tamaño de las partículas por DLS. Las imágenes TEM del polímero P4VP-Re(phen) se llevaron a cabo usando películas preparadas a partir de soluciones en ACN a dos concentraciones. El efecto de la concentración sobre las propiedades morfológicas del polímero P4VP-Re(phen) fueron evidenciados por estos experimentos. Este efecto, fue de igual manera confirmado por la técnica DLS, observando una tendencia en la distribución de los tamaños de las partículas cuando se aumentaba la concentración del polímero. Además, las imágenes AFM demostraron que el polímero P4VP-Re(phen) está caracterizado por una distribución no homogénea de oligómeros de diferentes tamaños.

Por otro lado, la caracterización morfológica del polímero P4VP-Re(dppz), se llevó a cabo en DMF y DCM. Debido a los diferentes requerimientos experimentales de las

técnicas microscópicas, la concentración del polímero P4VP-Re(dppz) para AFM fue mucho menor (20 veces) que para TEM. En DMF, la morfología del P4VP-Re(dppz) es de alguna manera diferente, por TEM se observa la formación de vesículas de baja polidispersidad. Mientras que, en las imágenes AFM se observa una distribución no homogénea de oligómeros mostrando islas esféricas distorsionadas. Al parecer, la formación de vesículas es un fenómeno morfológico dependiente de la concentración. También se determinó por DLS la distribución de los tamaños del polímero P4VP-Re(dppz), en donde se observó la formación de dos grupos de partículas de tamaños diferentes. El grupo de mayor proporción de formación (intensidad) presenta tamaños que concuerdan con los observados en las imágenes TEM.

Mientras que en DMC, las imágenes AFM del polímero P4VP-Re(dppz) se evidenció la formación de anillos, los cuales están compuestos de partículas en forma de perlas. Sin embargo, en las imágenes TEM con el mismo solvente no se observa esta formación. Parece ser que en la alta concentración usada para TEM, los agregados tienden a acercarse entre sí y la formación de alguna otra estructura como los anillos observados a concentraciones menores, queda excluida. Además, se observó por DLS la formación de un solo grupo de tamaños de partículas agregadas del polímero P4VP-Re(dppz), y que a concentraciones bajas hay una mayor proporción de formación (intensidad) de los agregados.

CAPÍTULO IV

**ESTUDIOS FOTOFÍSICOS,
FOTOQUÍMICOS Y
MORFOLÓGICOS REALIZADOS
SOBRE EL POLÍMERO P4VP-
RE(PHEN)**

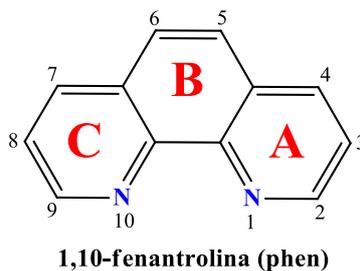
4.1 INTRODUCCIÓN

La constante búsqueda de materiales nuevos con propiedades únicas y mejoradas, han llevado a una gran variedad de investigaciones de materiales moleculares inorgánicos/organometálicos.¹⁶¹ Este interés está impulsado con la intención de diseñar y construir sistemas multicomponentes, llamados también especies supramoleculares, capaces de realizar funciones útiles producidos por la luz y/o una reacción rédox.^{15,162-164}

La síntesis de los complejos *fac*-Re(I)(CO)₃(α -diimina) es muy conveniente, ya que la modificación de los ligandos α -diimina hacen más fácil la afinación sistemática de las propiedades electrónicas para estos complejos.^{30,143,165} Además, si se modifican las propiedades del estado excitado, se puede entender mejor el rol que cumple el ligando aceptor α -diimina sobre determinadas características espectroscópicas y fotofísicas. Otra característica importante de estos complejos, es que los tiempos de vida del estado excitado de menor energía son lo suficientemente largos para permitir procesos de transferencia de energía o de electrones cuando se satisfacen las condiciones energéticas y electrónicas adecuadas.¹⁶⁶ La naturaleza de los ligandos aceptores (ligandos α -diimina o ligandos puente) juegan un papel decisivo en determinar las propiedades fotofísicas y/o fotoquímicas de los complejos. Varios estados excitados son generados, en función de los niveles relativos de energía de los orbitales del metal y el ligando, así como el alcance de la interacción entre ellos.²⁰

Dentro del grupo de los ligandos α -diimina encontramos la 1,10-fenantrolina (phen), **Esquema 4.1**. Este es un ligando bidentado, el cual es coordinado por los iones de metales de transición que han desempeñado un papel importante en el desarrollo de la química de coordinación¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ y todavía continúa siendo de considerable interés como material de inicio versátil para la química orgánica, inorgánica y supramolecular. La phen tiene varias propiedades distintas: es un sistema heteroaromático planar, con estructura rígida impuesta por el anillo central B, el cual significa que los dos átomos de nitrógeno siempre se mantienen en yuxtaposición¹⁶⁸ (**Esquema 4.1**), ideal para actuar conjuntamente en la unión de cationes de metales de transición formando complejos

octaédricos. Es pobre de electrones, hidrofóbico y tiene una basicidad notablemente más baja que las diaminas alifáticas.¹⁷⁰



Esquema 4.1 Estructura esquemática de la 1,10-fenentrolina (phen)

A pesar de la baja habilidad para donar electrones de los átomos de nitrógeno heteroaromáticos, la estabilidad de los complejos con este ligando es más alta que los complejos encontrados con etilendiamina (en). De hecho, los complejos con phen muestran una contribución entrópica mayor para la estabilización del complejo que con el ligando en, principalmente debido a la naturaleza hidrofóbica de la phen y por la mayor desolvatación resultante de los cationes metálicos sobre la formación del complejo.^{171,172} Debido a esta propiedad distintiva de la phen, la cual la hace un excelente aceptor de electrones, es también capaz de estabilizar los iones metálicos en estados oxidativos más bajos. Además, gracias a la presencia de los orbitales de baja energía del ligando, los complejos metálicos se caracterizan por tener bandas de absorción de transferencia de carga metal ligando intensas en el espectro visible y emisiones fluorescentes corridas hacia el rojo.^{173,174}

En el marco de los estudios previos de especies tricarbónicas de Re(I) y desde la primera observación del estado excitado luminiscente del $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Cl}]$ reportado por Wrighton y Morse en 1974,²³ se ha prestado particular atención a estos complejos con este ligando y sus derivados, ya que abre el camino de una gran cantidad de complejos luminiscentes.¹⁹ La influencia de las variaciones estructurales de la α -diimina, como la phen y sus derivados, sobre las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de estos complejos han sido investigados.^{153,175-177} Por ejemplo, Rillema y colaboradores⁴⁷ evaluaron el comportamiento fotoquímico de una serie de complejos tricarbónicos de Re(I) que contiene los ligandos derivados de la phen como 2,6-dimetilfenilisocianida y derivados 5- y 6-. Cardinaels¹⁷⁸ y Pope¹⁷⁹ demostraron el efecto de la sustitución en la estructura sobre las propiedades fotoluminiscentes de los complejos de Re(I) incorporando sustituyentes de imidazol[4,5-f]-1,10-fenantrolina. Ko

y colaboradores¹⁸⁰ sintetizaron por primera vez e investigaron las propiedades luminiscentes de una serie de complejos tricarbónicos de Re(I)phen con un benoxazol-2-iliden o 2-metoxifenil isocianida. Esta clase de complejos tienen tiempos de vida largos, alta estabilidad, excelente luminiscencia y propiedades fotofísicas idóneas. Recientemente, Gonçalves y Frin¹⁸¹ investigaron los complejos de Re(I) al coordinar con ligandos derivados de la phen, como 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina o 4,7-dimetoxi-1,10-fenantrolina, aportando información sobre los grupos donantes de electrones del ligando phen, que son de importancia práctica y fundamentales para el desarrollo de dispositivos moleculares fotoinducidos.

Debido a las destacables características fotofísicas y fotoquímicas de estos complejos mononucleares, nuestro grupo se ha interesado en estudiarlos al coordinar con estructuras supramoleculares, como polímeros del tipo poli-4-vinilpiridina (P4VP).^{100,102-104,108,182} Esto se debe a que se encuentran, además de las propiedades relacionadas a cada componente basado en el metal, las propiedades relacionadas con la estructura y la composición de todo el arreglo supramolecular. De hecho, puede permitir que ocurran procesos muy interesantes y potencialmente útiles tales como la transferencia de energía a través de rutas predeterminadas, separación de carga fotoinducida, intercambio multielectrónico a un potencial predeterminado, etc.¹⁶⁶

En este capítulo, se usaron técnicas de luminiscencia resuelta en el tiempo y en estado estacionario, con el fin de estudiar el efecto de la nanoagregación sobre las propiedades fotofísicas del polímero P4VP-Re(phen), que contiene los grupos colgantes $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$ unidos a la cadena del polímero poli-4-vinilpiridina (P4VP). Los tiempos de vida de luminiscencia de la P4VP-Re(phen) incrementan con el aumento de la concentración del mismo. Además, se estudió el efecto de la protonación de las piridinas libres del P4VP-Re(phen) por la adición del HClO_4 en ACN, usando técnicas de microscopía de Fuerza Atómica y TEM. La protonación de las piridinas induce a cambios morfológicos, los cuales afectan, de uno en uno, las propiedades fotofísicas del polímero de Re(I).

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Materiales

El polímero P4VP-Re(phen) fue obtenido como se describe en el **Capítulo III**. El ACN grado HPLC (J.T. Baker, USA) fue usado sin posteriores purificaciones. El HClO₄ fue proporcionado por Sigma Aldrich a la mayor pureza disponible y se usó tal cual se recibió.

4.2.2 Estudios de protonación y análisis espectroscópicos

Titulaciones espectrofotométricas fueron llevadas a cabo, monitoreando los cambios en el espectro de absorción UV-vis luego de la adición de diferentes volúmenes de HClO₄ a la solución del polímero P4VP y el polímero P4VP-Re(phen) en ACN. En cada experimento, 2 mL de solución de polímero de Re(I) ($[Re(I)] = 6 \times 10^{-5}$ M es la concentración del grupo colgante de Re(I) y $[py] = 1,2 \times 10^{-4}$ M es la concentración de las piridinas sin coordinar en el polímero P4VP-Re(phen)), se adicionaron alícuotas de 50 o 100 μ l de HClO₄ (3×10^{-4} M en ACN) sucesivamente tomando los espectros de absorción de cada solución. 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 P4VP-Re(phen) y HClO₄ para las relaciones $[HClO_4]/[py]$ entre 0 y 1,5.

4.2.3 Métodos Quimiométricos

Se usaron técnicas quimiométricas, con el fin de encontrar, a partir de las matrices de absorbancia, los perfiles de concentración y el espectro de cada factor contribuyente.^{183,184} El análisis de regresión bilinear¹⁸⁵ fue aplicado a la matriz de absorbancia experimental para obtener información sobre el espectro de las especies absorbentes. Estos métodos pueden ser aplicados para datos espectroscópicos bilineales a partir de una reacción química para proporcionar información acerca de los cambios en la composición en presencia de especies múltiples. Se usó el Algoritmo de mínimos cuadrados (ALS, *Alternating Least Squares*), para calcular simultáneamente los perfiles de concentración y espectros.¹⁸⁶ Se puede obtener información útil con ALS desde la matriz de los datos experimentales $A(i \times j)$ por medio de la aplicación repetitiva de la matriz de los productos: $A = CS^T + E$, donde $C(i \times n)$ es la matriz de los perfiles de las

concentraciones; $S^T(n \times j)$ es el que contiene los perfiles espectrales, y $E(i \times j)$ representa el error de la matriz. Los índices i , n y j indican las muestras, los factores de contribución y las longitudes de onda registradas, respectivamente. Resolver la matriz A puede ser una tarea bastante difícil,¹⁸⁷ por un lado, n es generalmente desconocido¹⁸⁸ y por otra parte, los métodos de resolución de la curva no pueden distribuir una sola solución por las ambigüedades rotacionales y de escala.¹⁸⁹ Por lo que se aplicó el valor singular de descomposición a la matriz experimental para la estimación de n . Con el fin de reducir las ambigüedades rotacionales se usaron algunas restricciones químicamente relevantes¹⁹⁰ tales como no-negatividad, clausura y unimodalidad.

4.2.4 Estudios morfológicos

Los estudios morfológicos del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ se llevaron a cabo usando diferentes técnicas, tales como: TEM, AFM y DLS. La descripción de los equipos y las técnicas se encuentran en el **Capítulo II**, sección 2.3.

Para obtener las imágenes TEM del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺, se prepararon soluciones a dos concentraciones diferentes, [Re(I)]= 2x10⁻⁵ M y 2x10⁻⁴ M en unidades de cromóforo en ACN. Las películas se prepararon en presencia de HClO₄ a una relación [HClO₄]/[py]=1,5 en ACN para ambas concentraciones. Para la obtención de los films fue necesario evaporar el solvente a temperatura ambiente. Cuando se tomaron las imágenes, los films de los polímeros no fueron teñidos con ningún químico, y el contraste de la imagen solo es originadas por los complejos de Re(I) incorporados a los polímeros.

Las medidas de AFM se llevaron a cabo ajustando la concentración del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ a [Re(I)]= 2x10⁻⁷ M en unidades de cromóforo y en presencia de HClO₄ a una relación [HClO₄]/[py]=1,5 en ACN. Una alícuota de 10 μL fue localizada gradualmente sobre la mica muscovita. Luego, la muestra fue secada bajo un flujo de N₂. Los sustratos de mica fueron exfoliados por eliminación de las capas superiores con una cinta adhesiva. Los rangos de medidas fueron de 1-1,5 Hz.

Para las medidas DLS se prepararon soluciones de polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ a diferentes concentraciones, [Re(I)]= 1,6x10⁻⁶ M, 2,8x10⁻⁶ M y 9x10⁻⁶ M en unidades de cromóforo, y en presencia de HClO₄ a una relación [HClO₄]/[py]=1,5 en ACN.

4.2.5 Estudios fotofísicos y fotoquímicos

Los equipos y técnicas para la obtención de los espectros de emisión en estado estacionario y resuelto en el tiempo, están descritos en detalle en el **Capítulo II**, sección 2.2.2 y 2.2.3 respectivamente.

Para las medidas de emisión en estado estacionario del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺, se preparó una solución de polímero a concentración constante en ACN. Se adicionaron diferentes volúmenes de HClO₄ para obtener relaciones de [HClO₄]/[py] que varían desde 0 a 1,0.

Por otra parte, para las medidas de luminiscencia resuelta en el tiempo del polímero P4VP-Re(phen), se prepararon diferentes concentraciones de polímero en ACN, desde [Re(I)] = 2x10⁻⁵ M a 4x10⁻⁴ M unidades de cromóforo. Luego, se estudió el efecto de la protonación en los tiempos de vida del polímero P4VP-Re(phen), por lo que se prepararon soluciones de polímero a dos concentraciones, [Re(I)] = 4x10⁻⁵ M y 1,6x10⁻⁴ M. Se adicionaron diferentes volúmenes de HClO₄ para obtener relaciones de [HClO₄]/[py] que varían desde 0,1 a 1,5.

Para los estudios fotoquímicos se utilizó la técnica de Láser flash fotólisis, descrita en detalle en el **Capítulo II**, sección 2.2.4. Los experimentos se realizaron ajustando todas las concentraciones del polímero P4VP-Re(phen) y el polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ a [Re(I)] = 1,8 x 10⁻⁴ M, en unidades de cromóforo. Las irradiaciones al polímero se llevaron a cabo ajustando la energía del pulso laser a n_{hv} = 5x10⁻⁵ Einstein L⁻¹ flash⁻¹ y n_{hv} = 1,5x10⁻⁴ Einstein L⁻¹ flash⁻¹.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Estudios de protonación y espectroscopía de absorción

Los espectros UV-visibles del polímero P4VP-Re(phen) y la P4VP, luego de la acidificación con HClO₄ en soluciones de ACN y a temperatura ambiente, se muestran en las Figuras 4.1 y 4.2 respectivamente.

En la Figura 4.1, se puede observar los cambios espectrales en el UV-Vis del polímero P4VP-Re(phen) protonado con HClO₄. La primera banda de absorción de menor energía que se observa, $\lambda_{\text{max}} \approx 360$ nm, puede ser asignada a una transición de transferencia de carga $d\pi_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*_{\text{phen}}$. Las bandas de más alta energía $\lambda = 221, 254$ y 263 , son bandas que corresponden a transiciones Intraligando (IL, $\pi \rightarrow \pi^*$), y su absorbancia aumenta ante el agregado del HClO₄.

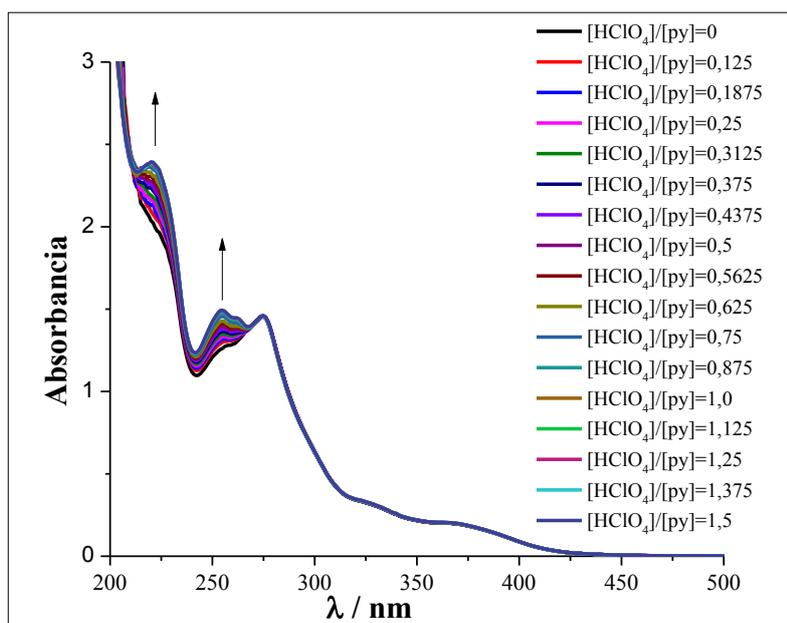


Figura 4.1 Cambios espectrales en el UV-vis del polímero P4VP-Re(phen) ($[\text{Re}(\text{I})] = 6 \times 10^{-5}$ M) luego de la adición de diferentes volúmenes de HClO₄.

Por otro lado, en la Figura 4.2 se observa que el espectro inicial de la P4VP cambia abruptamente cuando la relación $[\text{HClO}_4]/[\text{py}]$ 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 $\lambda_{\text{máx}} = 223$ nm, mientras que la banda centrada en

$\lambda_{\text{máx}} = 257 \text{ nm}$ experimenta un corrimiento hipsocrómico hacia $\lambda_{\text{máx}} = 255 \text{ nm}$. Además, aparece un hombro centrado a $\lambda_{\text{máx}} \approx 275 \text{ nm}$. La banda ancha centrada a $\lambda_{\text{máx}} \approx 360 \text{ nm}$ no experimenta ningún cambio luego de la protonación inicial. Posteriormente, cuando la relación $[\text{HClO}_4]/[\text{py}]$ aumenta entre 0,1 y 1,5, la absorbancia en todo el rango del espectro se incrementa en forma gradual.

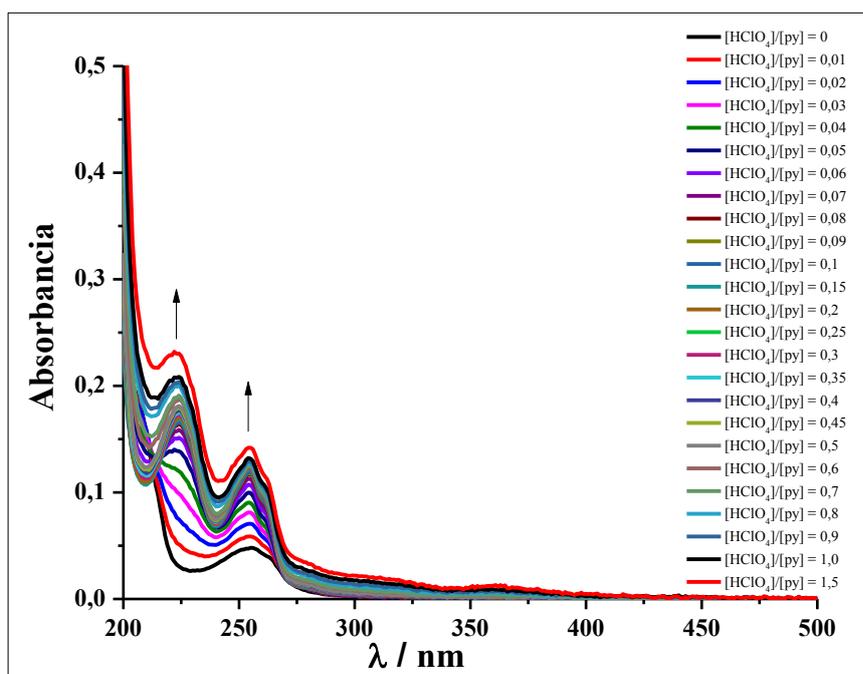


Figura 4.2 Cambios espectrales en el UV-vis la P4VP ($[\text{P4VP}] = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$) luego de la adición de diferentes volúmenes de HClO_4 .

4.3.2 Análisis quimiométricos

Se analizaron las matrices de los espectros UV-vis del P4VP-Re(phen) y P4VP, **Figura 4.3**, usando técnicas quimiométricas incluyendo el valor singular de descomposición, análisis de factor cambiante y el algoritmo ALS. En las figuras se observan los espectros obtenidos por el Algoritmo ALS para cada factor, y los perfiles de concentración se muestran en los recuadros de las figuras. El registro de los cambios espectrales de las soluciones del P4VP-Re(phen) (**Figura 4.3.a**), fueron modelados considerando 4 factores de contribución. Por otra parte, para las soluciones de la P4VP (**Figura 4.3.b**) solo 3 contribuciones fueron necesarias.

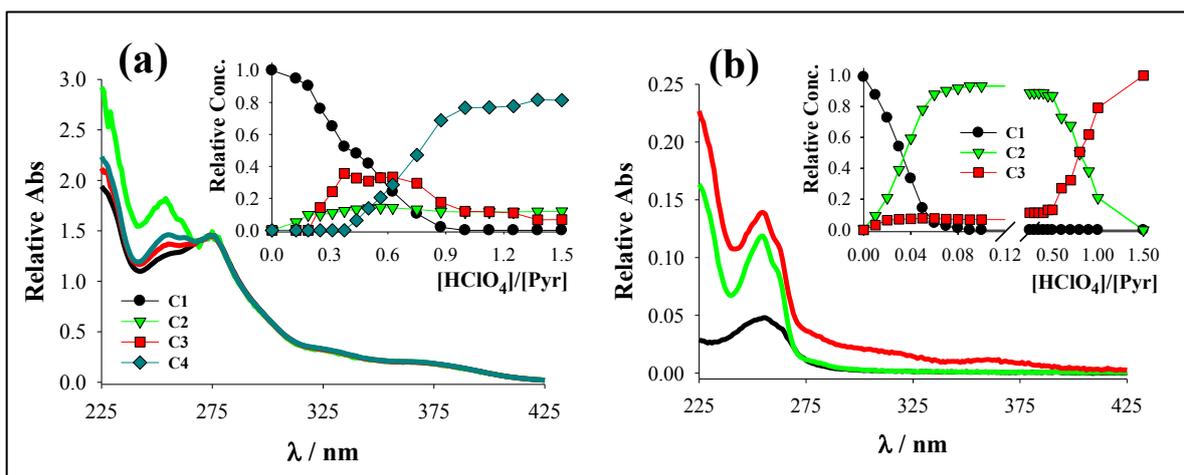


Figura 4.3 Formas espectrales y perfiles de concentración relativas obtenidas de los análisis quimiométricos de los cambios espectrales de las **Figuras 4.1** y **4.2**. **a.)** P4VP-Re(phen)H_n^{nt+}: C1=contribución del polímero desprotonado; C2= contribución de las piridinas protonadas; C3 y C4= contribuciones de los cambios conformacionales inducidos por la protonación. **b.)** P4VP/HClO₄: C1= contribución del polímero desprotonado; C2= contribución de las piridinas protonadas; C3= contribución de los cambios conformacionales inducidos por la protonación.

La comparación entre las concentraciones y los perfiles espectrales muestran características en común en ambos sistemas poliméricos (**Figura 4.3.a** y **4.3.b**), como son; a relaciones [HClO₄]/[py] por debajo de 0,15 ocurren cambios espectrales fuertes en el rango de longitudes de onda 240-265 nm a medida que la relación [HClO₄]/[py] aumenta. Luego, la dependencia de los cambios espectrales con las relaciones [HClO₄]/[py] son más suaves en ambos casos. Es importante mencionar que los cambios observados a relaciones bajas de [HClO₄]/[py] en el rango de la longitud de onda 240-265 nm son muy similares a los registrados en la protonación de las piridinas solas en ACN.¹⁹¹ Además, se observaron cambios en la absorbancia, similares a aquellos de las **Figuras 4.1** y **4.2** luego de la protonación de la P4VP por el Ácido Trifluoroacético en 1,2-dicloroetano.¹⁹² Por lo tanto, el comportamiento de la absorción observado para el polímero P4VP-Re(phen) y la P4VP a relaciones [HClO₄]/[py] por debajo de 0,15, se debe principalmente a la protonación de una fracción de las piridinas.

Los coeficientes de absorptividad molar de la P4VP son de un orden de magnitud menor que del polímero P4VP-Re(phen) en el rango de 230-300 nm. Es por esto, que los cambios espectrales para las relaciones [HClO₄]/[py] iguales o menores que 0,15

pueden ser atribuidos completamente a la protonación de las piridinas en el polímero. Esto se evidencia en los perfiles de concentración asociados a la segunda contribución en la **Figura 4.3.a**, el cual es menos del 20%. Esto indica, que la protonación del P4VP-Re(phen) debe estar ocurriendo simultáneamente con un cambio en la agregación de las cadenas del polímero.

4.3.3 Estudios morfológicos de los agregados del polímero P4VP-Re(phen) protonado

4.3.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las figuras mostradas a continuación representan las imágenes TEM del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺, a dos concentraciones [Re(I)]= 2x10⁻⁵ M y 2x10⁻⁴ M en unidades de cromóforo, y en presencia de concentraciones de HClO₄ de tal manera que la relación ajustara [HClO₄]/[py] = 1,5 en ACN. En estas imágenes se puede observar una película de la matriz del polímero, el cual en la parte de atrás se encuentra una bicapa perforada desordenada ¹⁹³ rodeando los poros de la grilla.

En la **Figura 4.4** se pueden observar las imágenes TEM de las películas del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) preparadas a una concentración baja, [Re(I)]= 2x10⁻⁵ M. En la **Figura 4.4.a** se observan objetos pequeños casi esféricos por debajo de los 10 nm de diámetro; objetos representados a escalas poliméricas. ¹⁰⁵ Las **Figuras 4.4.b** y **4.4.c** muestran compuestos vesiculares largos y agregados en forma de fibras a escala microscópica respectivamente.

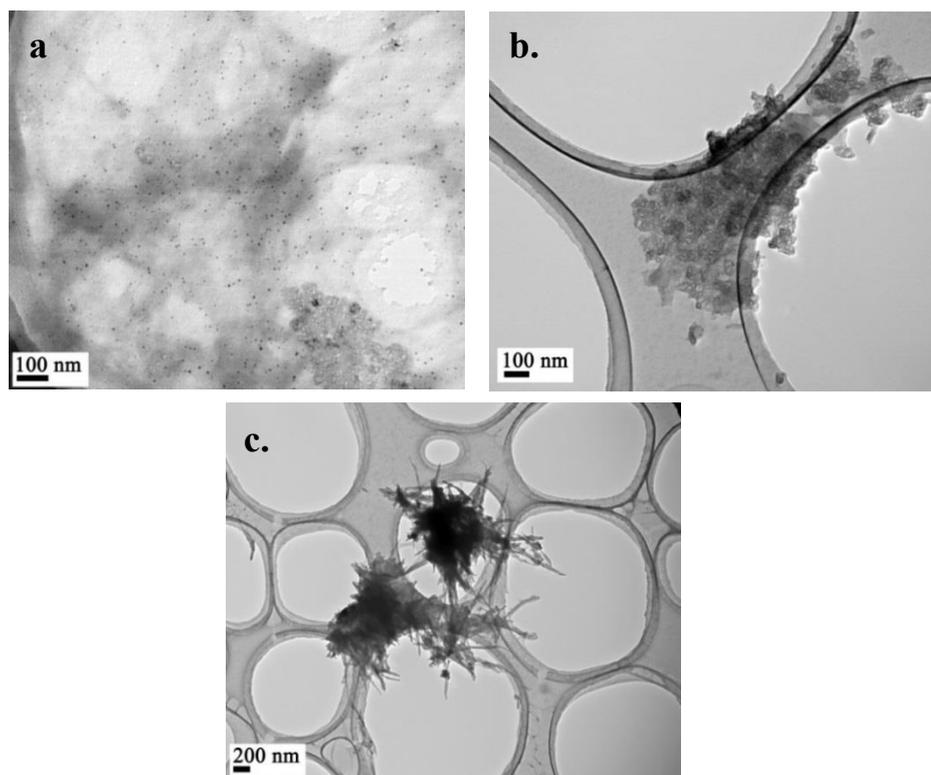


Figura 4.4 Imágenes TEM de películas del polímero protonado $\text{P4VP-Re(phen)H}_n^{n+}$ ($[\text{HClO}_4]/[\text{py}] = 1,5$) preparadas a una concentración $[\text{Re(I)}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$.

La **Figura 4.5** muestra las imágenes TEM de las películas del polímero protonado $\text{P4VP-Re(phen)H}_n^{n+}$ preparadas a una concentración más alta $[\text{Re(I)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($[\text{HClO}_4]/[\text{py}] = 1,5$). En todas las imágenes se observa una bicapa bicontinua 193 y objetos casi esféricos con diámetros más pequeños de 10 nm, los cuales parecen estar unidos a la bicapa.

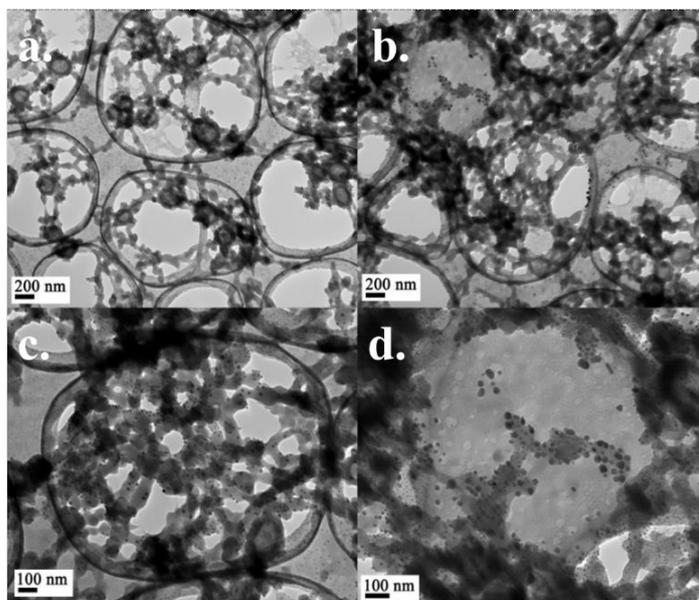


Figura 4.5 Imágenes TEM de películas del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]=1,5) preparadas a una concentración [Re(I)]= 2x10⁻⁴ M.

4.3.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Las muestras fueron cargadas sobre una mica y se observaron en AFM para caracterizar las morfologías de los agregados formados por el polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺, preparadas a una concentración [Re(I)]= 2x10⁻⁷ M en unidades de cromóforo en ACN, y en presencia de HClO₄ a una relación que ajustara [HClO₄]/[py] = 1,5. Las dimensiones de los oligómeros fueron aproximadas por la medida de sus alturas con el uso del software Nanoscope 7,30.

La **Figura 4.6** muestra que el polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ está caracterizado por oligómeros diferentes y de alguna manera con una distribución más homogénea que la del polímero P4VP-Re(phen) (**Capítulo III**, sección 3.4.1.2.4). Estos oligómeros tienen una forma principalmente esférica. Una pequeña proporción de ellos tienen alturas cerca a los 10 nm, la mayoría de ellos muestran alturas de entre los 30 y 60 nm. También, algunos grupos de 150 nm de altura fueron detectados y formas de collares de perlas¹⁹³ muestran la conexión entre los oligómeros. Sin embargo, no se observaron en la preparación ni fibras ni islas del polímero protonado.

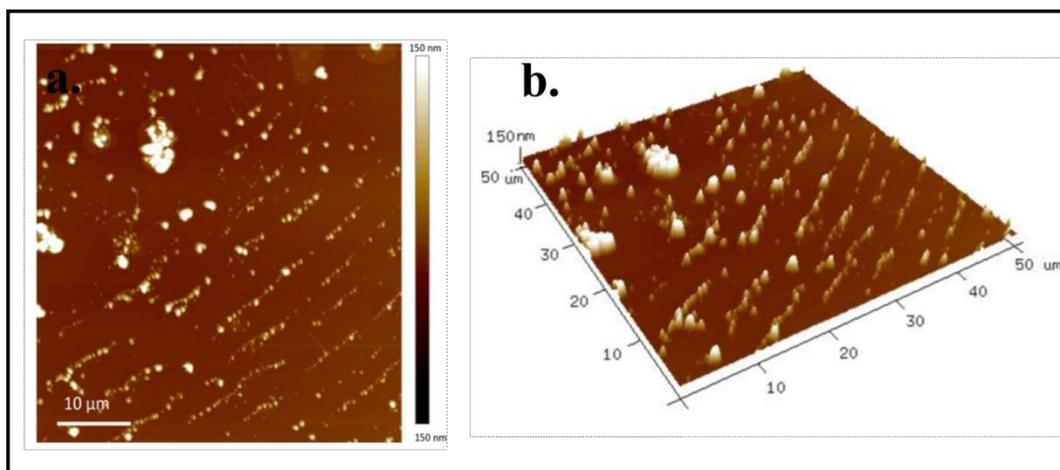


Figura 4.6 Imágenes AFM de películas del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) preparadas a una concentración [Re(I)]= 2x10⁻⁷ M.

4.3.3.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)

La caracterización de la distribución del tamaño de partículas del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ en ACN, se determinó por DLS. La técnica y el equipo utilizado se detallan en el **Capítulo II**. Se prepararon soluciones de polímero P4VP-Re(phen) a diferentes concentraciones en unidades de cromóforo, [Re(I)]= 1,6x10⁻⁶ M, 2,8x10⁻⁶ M y 9x10⁻⁶ M, en ACN y en presencia de HClO₄ a una relación que ajustara [HClO₄]/[py] = 1,5 para todas las concentraciones.

La **Figura 4.7** muestra las distribuciones de tamaño del polímero P4VP-Re(phen) cuando es protonado con HClO₄ en ACN. Se puede observar que, en todas las concentraciones de polímero hay un grupo de partículas con tamaños que promedian los ~23 nm de diámetro, y es el grupo que predomina en la formación de los agregados cuando se protona el polímero P4VP-Re(phen). Por otro lado, cuando la concentración de polímero es baja ([Re(I)]= 1,6x10⁻⁶ M), **Figura 4.7.a**, además de las partículas pequeñas con mayor proporción de formación, se observan otros dos grupos de partículas más grandes, ~170 nm y ~320 nm de diámetro, pero de menor intensidad de formación. Mientras que, cuando la concentración es más alta ([Re(I)]= 2,8x10⁻⁶ M y 9x10⁻⁶ M), desaparece el tercer grupo de partículas grandes anteriormente descrito, y se observa que el segundo grupo de partículas con menor proporción de formación, **Figuras 4.7.b** y **4.7.c**, presentan tamaños de ~150 nm y ~225 nm de diámetro respectivamente.

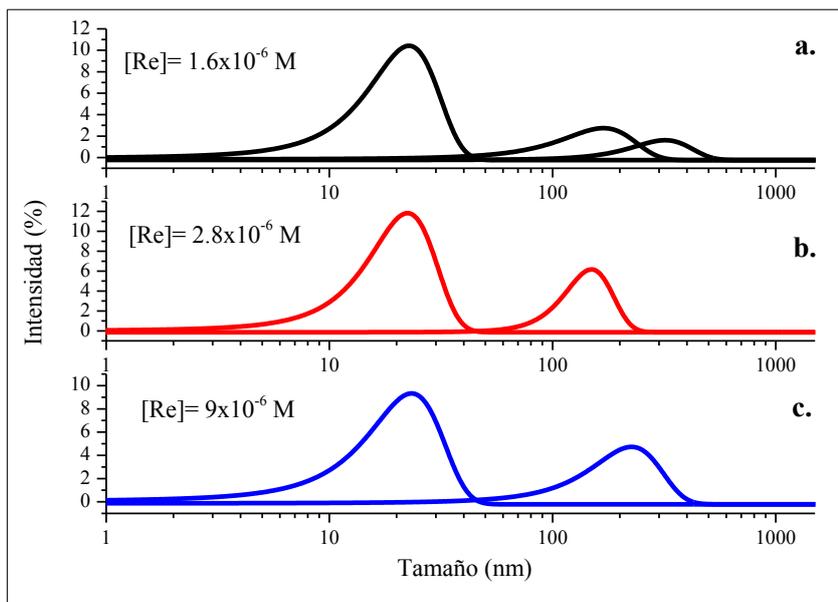


Figura 4.7 Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero protonado P4VP-Re(phen) H_n^{n+} ($[HClO_4]/[py]=1,5$) en ACN.

Estos resultados son comparados con las imágenes TEM, en las que también se observan objetos pequeños casi esféricos de 10 nm de diámetro y predominan tanto en las películas de polímero P4VP-Re(phen) H_n^{n+} a concentraciones bajas, **Figura 4.4**, como a concentraciones altas, **Figura 4.5**. De igual manera, por medio de las imágenes AFM se observaron oligómeros de tamaños pequeños con una distribución homogénea, **Figura 4.6**.

Por otra parte, con el fin de explicar el efecto de la protonación sobre la distribución del tamaño de las partículas del polímero P4VP-Re(phen), se graficó un histograma, **Figura 4.8**, con la distribución de los tamaños de los grupos de partículas con mayor proporción de formación (intensidad) en las soluciones del polímero P4VP-Re(phen) (**Capítulo III**, sección 3.4.1.2.5) y el polímero protonado P4VP-Re(phen) H_n^{n+} a diferentes concentraciones en ACN. Se puede observar que al protonarse las piridinas del polímero de Re(I) (recuadros amarillos) el tamaño de las partículas disminuye drásticamente en comparación con el polímero sin protonar (recuadros grises). Por lo tanto, la protonación del polímero altera la forma de agregación y por tanto el tamaño. Otro efecto que se observa en el histograma y que ya se había observado anteriormente (**Capítulo III**) es el aumento del tamaño de las partículas del polímero P4VP-Re(phen)

al aumentar su concentración, sin embargo este efecto no es observado en el polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺.

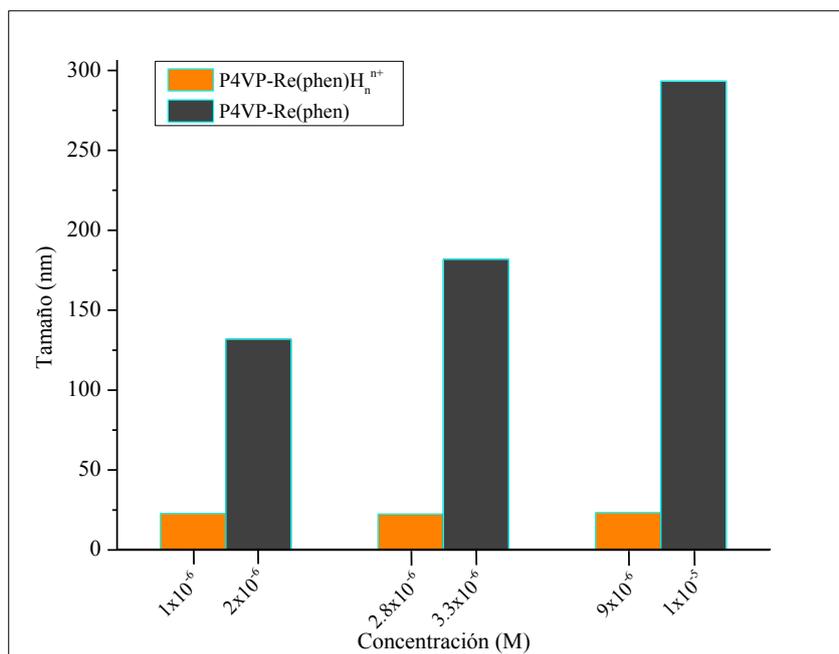


Figura 4.8 Histograma de las medidas DLS a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(phen) y polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) en ACN.

4.3.4 Luminiscencia estacionaria y resuelta en el tiempo del polímero

P4VP-Re(phen) protonado

Los experimentos de emisión en estado estacionario realizados a soluciones del P4VP-Re(phen) protonados con HClO₄ en ACN, se pueden observar en la **Figura 4.9**. Las soluciones fueron irradiadas a 350 nm y burbujeadas con N₂. La concentración constante total de cromóforo fue de [Re(I)]= 2x10⁻⁵ M. El espectro de emisión de la P4VP-Re(phen) muestra una banda ancha estructurada centrada a ~550 nm, el cual 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)CF₃SO₃ del polímero. La **Figura 4.9** muestra el efecto que tiene la protonación sobre el polímero a diferentes relaciones [HClO₄]/[py]. Se puede observar un aumento importante en la luminiscencia del P4VP-Re(phen) cuando las piridinas libres del polímero se protonan con HClO₄.

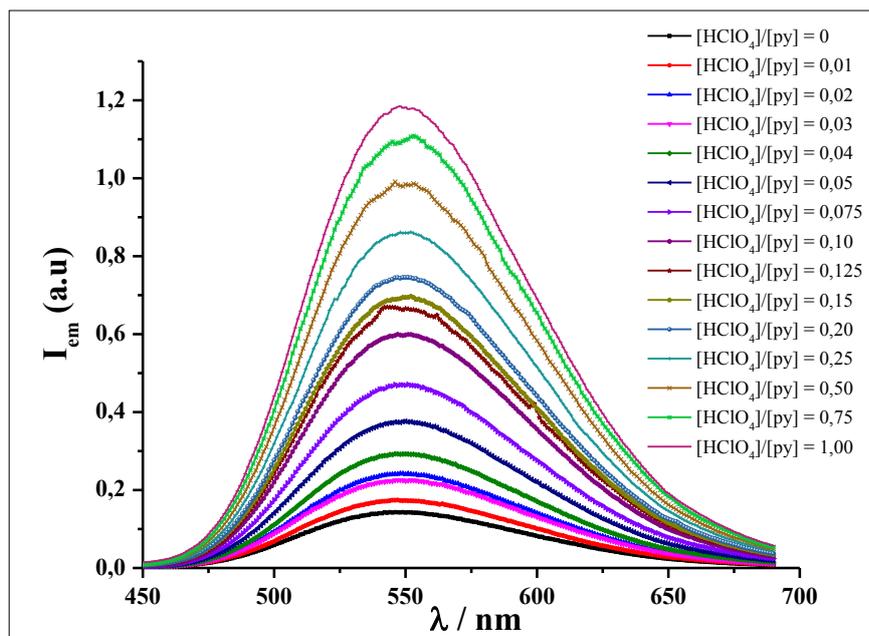


Figura 4.9 Espectro de luminiscencia del P4VP-Re(phen) a diferentes relaciones de $[\text{HClO}_4]/[\text{py}]$.

La **Figura 4.10** muestra el aumento relativo del rendimiento cuántico de luminiscencia del P4VP-Re(phen) como una función de la relación $[\text{HClO}_4]/[\text{py}]$. Se puede observar un aumento de más de 8 veces de la luminiscencia total de la solución debido a la protonación de las piridinas libres del P4VP-Re(phen).

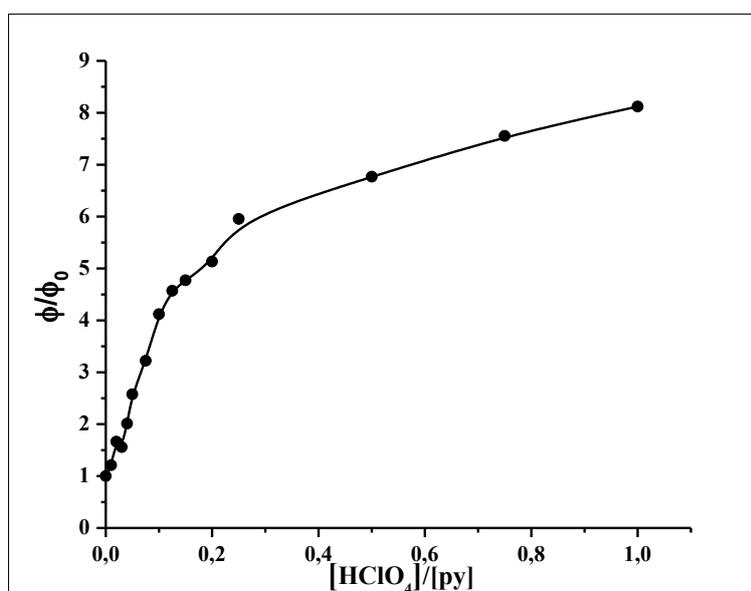


Figura 4.10 Rendimiento cuántico de luminiscencia del P4VP-Re(phen) a diferentes relaciones de $[\text{HClO}_4]/[\text{py}]$.

Simultáneamente, las medidas de luminiscencia resueltas en el tiempo del polímero P4VP-Re(phen), fueron llevadas a cabo bajo diferentes condiciones experimentales, **Tabla 4.1**. Se estableció que el tiempo de vida de luminiscencia es dependiente de la concentración del P4VP-Re(phen), lo cual ya había sido reportado en trabajos anteriores.¹⁴⁹ Se calcularon los tiempos de vida de luminiscencia en función de la concentración del P4VP-Re(phen) sin protonar, que corresponde a la concentración total de cromóforo desde $[\text{Re(I)}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $4 \times 10^{-4} \text{ M}$. En el rango de $[\text{Re(I)}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, se requirió la suma de dos exponenciales para lograr un ajuste satisfactorio de los perfiles de decaimiento de emisión de las soluciones del polímero P4VP-Re(phen).

Tabla 4.1 Tiempos de vida de luminiscencia del polímero P4VP-Re(phen) ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ob}} = 550 \text{ nm}$).

[P4VP-Re(phen)] (M)	[HClO ₄]/[py]	τ (ns)
2×10^{-5} a 1×10^{-4}	0	$\tau_{EM,1} = 55,9 \pm 1$ $\tau_{EM,2} = 240 \pm 25$ a 491 ± 9
$> 2 \times 10^{-4}$	0	$\tau_{EM} = 581 \pm 10$
4×10^{-5}	0,1-1,5	$\tau_{EM} = 450 \pm 10$
$1,6 \times 10^{-4}$	0,1-1,5	$\tau_{EM} = 560 \pm 10$

En la **Figura 4.11** se observa la dependencia de $\tau_{EM,1}$ y $\tau_{EM,2}$ con la concentración del P4VP-Re(phen). El tiempo de vida más corto $\tau_{EM,1} = 55,9 \pm 1 \text{ ns}$, se mantiene constante entre $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-4} \text{ M}$. Mientras que el tiempo de vida más largo, $\tau_{EM,2}$, aumenta monótonamente desde 240 a 490 ns. Cuando la concentración de $[\text{Re(I)}] > 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, el decaimiento de luminiscencia se pudo ajustar correctamente a un solo exponencial con un tiempo de vida, $\tau_{EM,1} = 581 \pm 10 \text{ ns}$, el cual es independiente de la concentración del polímero en el rango de concentración $1 \times 10^{-4} \text{ M} < [\text{Re(I)}] < 4 \times 10^{-4} \text{ M}$.

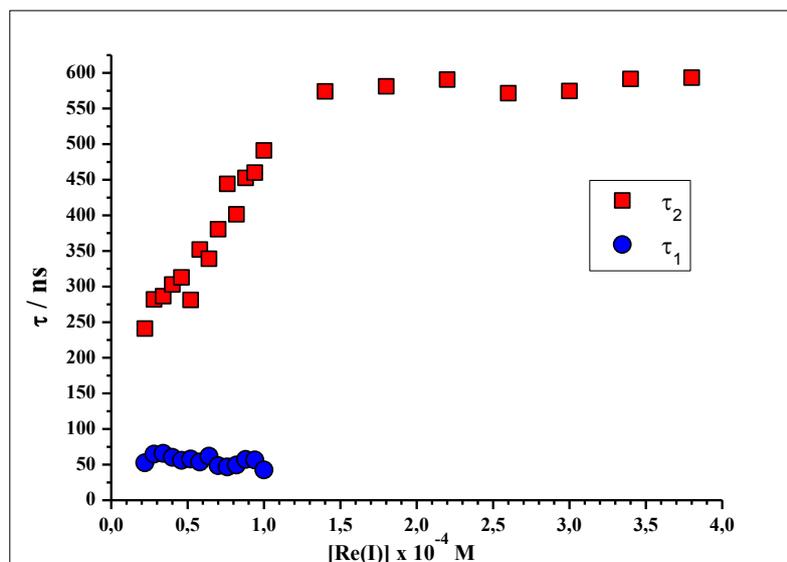


Figura 4.11 Dependencia de los tiempos de vida de luminiscencia, $\tau_{EM,1}$ y $\tau_{EM,2}$, con la concentración del P4VP-Re(phen).

Por otra parte, el efecto de la protonación de las piridinas sobre los tiempos de vida de luminiscencia del P4VP-Re(phen), fueron estudiados a dos concentraciones, $[Re(I)] = 4 \times 10^{-5}$ M y $1,6 \times 10^{-4}$ M, con relaciones de $[HClO_4]/[py]$ que variaron desde 0,1 a 1,5, **Tabla 4.1**. En soluciones donde el $[P4VP-Re(phen)] = 4 \times 10^{-5}$ M, la cinética del decaimiento luminiscente cambia desde un ajuste bi-exponencial, cuando el ácido no está presente, a un ajuste mono-exponencial sobre todo en el rango de $[HClO_4]/[py]$. El tiempo de vida $\tau_{EM} = 450 \pm 10$ ns, fue calculado para el decaimiento de luminiscencia mono-exponencial. Cuando la concentración total de los grupos colgantes es $[Re(I)] = 1,6 \times 10^{-4}$ M, se obtuvo un tiempo de vida más largo, $\tau_{EM} = 560 \pm 10$ ns, para el decaimiento mono-exponencial de la luminiscencia sobre todo el rango de los valores $[HClO_4]/[py]$.

4.3.4.1 Efectos morfológicos sobre la luminiscencia del polímero P4VP-Re(phen)

La dependencia de los tiempos de vida de emisión $\tau_{EM,2}$ sobre la concentración del polímero P4VP-Re(phen), **Figura 4.11**, es otra demostración de los diferentes ambientes donde el estado excitado 3MLCT se forma. Por consiguiente, el decaimiento de luminiscencia del polímero P4VP-Re(phen) es bi-exponencial a concentraciones $[Re] < 1 \times 10^{-4}$ M, pero pasa a ser mono-exponencial cuando la concentración $[Re] > 1 \times 10^{-4}$ M. Se observó mediante las técnicas TEM y AFM que estos entornos son el resultado de

una morfología dependiente de la concentración. Por lo tanto, las observaciones fotofísicas son interpretadas en función de los estados excitados de transferencia de carga desestabilizada por el entorno, llamado ${}^3\text{MLCT}_{\text{md}}$, presente en algunos cromóforos dentro de una cadena polimérica. Los estados excitados ${}^3\text{MLCT}_{\text{md}}$ pueden decaer al estado basal o pueden transferir su exceso de energía electrónica a otros cromóforos, produciendo estados excitados de transferencia de carga estabilizados por el entorno, llamado ${}^3\text{MLCT}_{\text{ms}}$. Por lo tanto, los diferentes tipos de agregados observados en TEM y AFM en soluciones diluidas de polímero P4VP-Re(phen) (**Figuras 3.3 y 3.5**) son consistentes con la coexistencia de los estados excitados ${}^3\text{MLCT}_{\text{md}}$ y ${}^3\text{MLCT}_{\text{ms}}$.

Por otro lado, la protonación del polímero P4VP-Re(phen) produce un incremento de 8 veces en el rendimiento cuántico de emisión y un aumento significativo en el tiempo de vida de emisión $\tau_{\text{EM},2}$, de 300 ns a 450 ns, cuando el polímero tiene una concentración de $[\text{Re(I)}] = 4 \times 10^{-5}$ M. Además, se obtuvieron tiempos de vida de emisión casi iguales cuando el polímero P4VP-Re(phen) está en gran parte protonado y sin protonar a concentraciones de $[\text{Re(I)}] = 1,6 \times 10^{-4}$ M. Esto indica que el incremento en el rendimiento cuántico de emisión y el alargamiento de los tiempos de vida, son el resultado de los cambios morfológicos por la protonación del polímero en soluciones diluidas. De alguna manera la morfología del polímero P4VP-Re(phen) en soluciones concentradas y en soluciones diluidas con ácido, deben ejercer alteraciones similares sobre la fotofísica de los cromóforos.

4.3.5 Experimentos de Flash fotólisis

Con el objetivo de caracterizar las especies transitorias generadas luego de la excitación láser, se llevaron a cabo experimentos de FP utilizando un láser de excímero de XeF, irradiando a 351 nm, en soluciones deareadas con N_2 del P4VP-Re(phen) en ACN, a una concentración de cromóforo $[\text{Re(I)}] = 1,8 \times 10^{-4}$ M. El espectro de absorción UV-Vis de la especie transitoria, registrada a ~ 20 ns después de la irradiación, tiene características espectrales atribuidas al estado excitado ${}^3\text{MLCT}$ del grupo colgante - $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$. Las trazas oscilográficas fueron registradas a una longitud de onda dada λ_{ob} , dentro de longitudes de onda que abarcan los 300-700 nm. Estas fueron ajustadas a una función biexponencial, $A_1 \exp(-t/\tau_{\text{FP},1}) + A_2 \exp(-t/\tau_{\text{FP},2})$, en donde $\tau_{\text{FP},1}$ y $\tau_{\text{FP},2}$, corresponden a 10^{-7} y 10^{-6} s, respectivamente. Los tiempos de vida calculados se encuentran en la **Tabla 4.2**.

Las irradiaciones con el láser a 351 nm al polímero P4VP-Re(phen) y el polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ se llevaron a cabo ajustando la intensidad del pulso de láser a $n_{h\nu} = 5 \times 10^{-5}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹, **Figura 4.12.a**, y $n_{h\nu} = 1,5 \times 10^{-4}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹, **Figura 4.12.b**. Para conocer la intensidad de emisión de la lámpara, se utilizó un actinómetro químico, el [Co(NH₃)₅Br]Br₂ cuyo rendimiento cuántico a 351 nm es igual a 0,243.

Ambas intensidades de láser producen espectros de absorción de las especies transitorias casi idénticas, atribuido respectivamente por los estados excitados ³MLCT del P4VP-Re(phen) y el polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺. No se observaron diferencias significativas entre el espectro del estado excitado a $\lambda_{\text{máx}} \approx 460$ nm y $\lambda_{\text{máx}} \approx 700$ –750 nm, generados cuando diferentes números de fotones son absorbidos por el P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺.

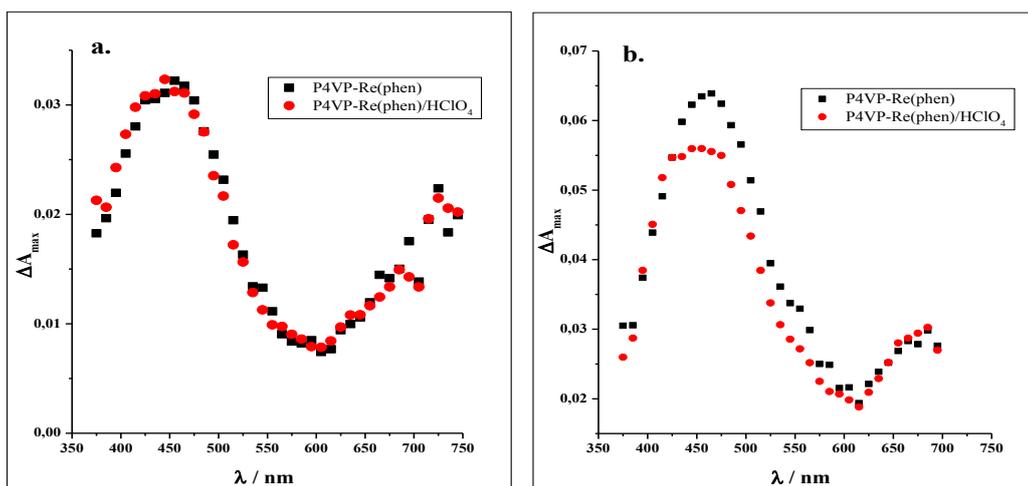


Figura 4.12 Cambios espectrales irradiando con láser a 351 nm soluciones de P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ en ACN ([Re(I)] = $1,8 \times 10^{-4}$ M, [HClO₄] = 0,05 M). **a.)** Intensidad de láser $n_{h\nu} = 5 \times 10^{-5}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹; **b.)** Intensidad de láser $n_{h\nu} = 1,5 \times 10^{-4}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹.

En estas condiciones experimentales la relación entre el número de fotones incidentes y el número de los cromóforos de Re(I) es $n_{h\nu}/[\text{Re(I)}] = 0,083$ y 0,83. El máximo cambio de absorbancia, $\Delta A_{\text{máx}}$, fue cerca del 10% menor en la fotólisis del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺, que en los experimentos con el polímero P4VP-Re(phen) cuando se irradiaron con la intensidad del láser $n_{h\nu} = 1,5 \times 10^{-4}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹, **Figura 4.12.b**. Esta diferencia sobre el $\Delta A_{\text{máx}}$, no fue observada cuando el P4VP-Re(phen) y P4VP-

Re(phen)H_nⁿ⁺ fueron irradiados con una intensidad de láser más baja $n_{hv}=5 \times 10^{-5}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹, **Figura 4.12.a**.

En la **Figura 4.13** se observan las trazas oscilográficas del decaimiento de las absorbancias de las especies transitorias, ΔA , para las diferentes intensidades de láser. La **Figura 4.13.a** muestra la traza irradiando a una intensidad de láser de $n_{hv}=5 \times 10^{-5}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹, mientras que en la **Figura 4.13.b** se observa la traza a una intensidad del láser $n_{hv}=1,5 \times 10^{-4}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹, tanto para el polímero P4VP-Re(phen) como para el polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺, las cuales fueron recopiladas a diferentes longitudes de onda entre 750 y 350 nm.

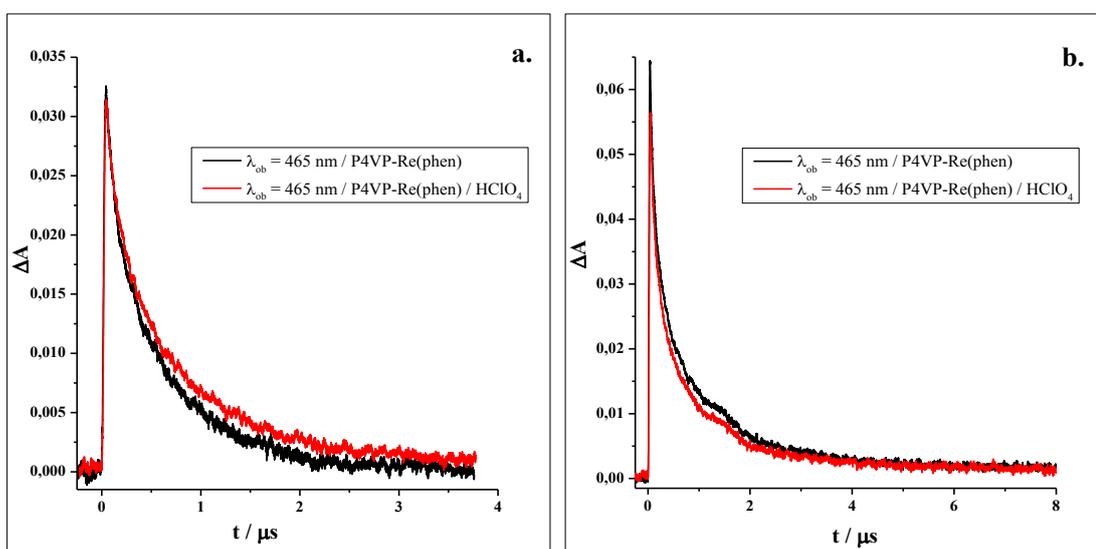


Figura 4.13 Trazas oscilográficas registradas a $\lambda_{ob}=465$ nm, el cual muestra el decaimiento del estado excitado MLCT de los polímeros P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ **a.)** Intensidad de láser $n_{hv}=5 \times 10^{-5}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹; **b.)** Intensidad de láser $n_{hv}=1,5 \times 10^{-4}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹.

Los tiempos de vida de decaimiento de las especies transitorias, $\tau_{FP,1}$ y $\tau_{FP,2}$, fueron calculados para el P4VP-Re(phen) y el polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺, **Tabla 4.2**. Cuando la energía del láser es $n_{hv}=5 \times 10^{-5}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹, se puede observar que los tiempos de vida para el P4VP-Re(phen) fueron $\tau_{FP,1}=104 \pm 23$ ns y $\tau_{FP,2}=628 \pm 22$ ns, mientras que para el polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ los tiempos de vida fueron $\tau_{FP,1}=147 \pm 14$ ns y $\tau_{FP,2}=819 \pm 22$ ns. De igual manera se calcularon los tiempos de vida de decaimiento para la energía del láser más alta, $n_{hv}=1,5 \times 10^{-4}$ Einstein L⁻¹ flash⁻¹, para el P4VP-Re(phen) los tiempos de vida fueron $\tau_{FP,1}=147 \pm 14$ ns y $\tau_{FP,2}=1340 \pm 230$ ns, y para el P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ los tiempos de vida fueron $\tau_{FP,1}=169 \pm 8$

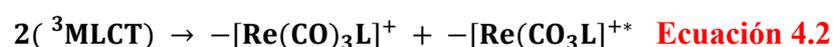
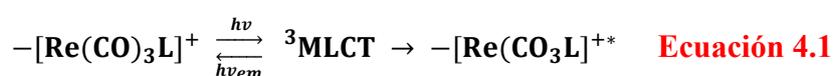
ns y $\tau_{FP,2} = 1180 \pm 70$ ns. Se puede observar que los tiempos de vida de decaimiento significativamente más largos son obtenidos por la fotólisis con la energía del láser más alta, $n_{hv} = 1,5 \times 10^{-4}$ Einstein L^{-1} flash $^{-1}$, que con la energía del láser baja, $n_{hv} = 5 \times 10^{-5}$ Einstein L^{-1} flash $^{-1}$. La protonación del polímero de Re(I) también alargó los tiempos de vida del decaimiento de la absorbancia como se observa para los tiempos de vida de luminiscencia, **Tabla 4.2**. Además, los espectros de las especies transitorias generados cuando el P4VP-Re(phen) o P4VP-Re(phen) H_n^{n+} fueron irradiados bajo las condiciones experimentales indicadas anteriormente, no dejaron en evidencia la formación de algún producto.

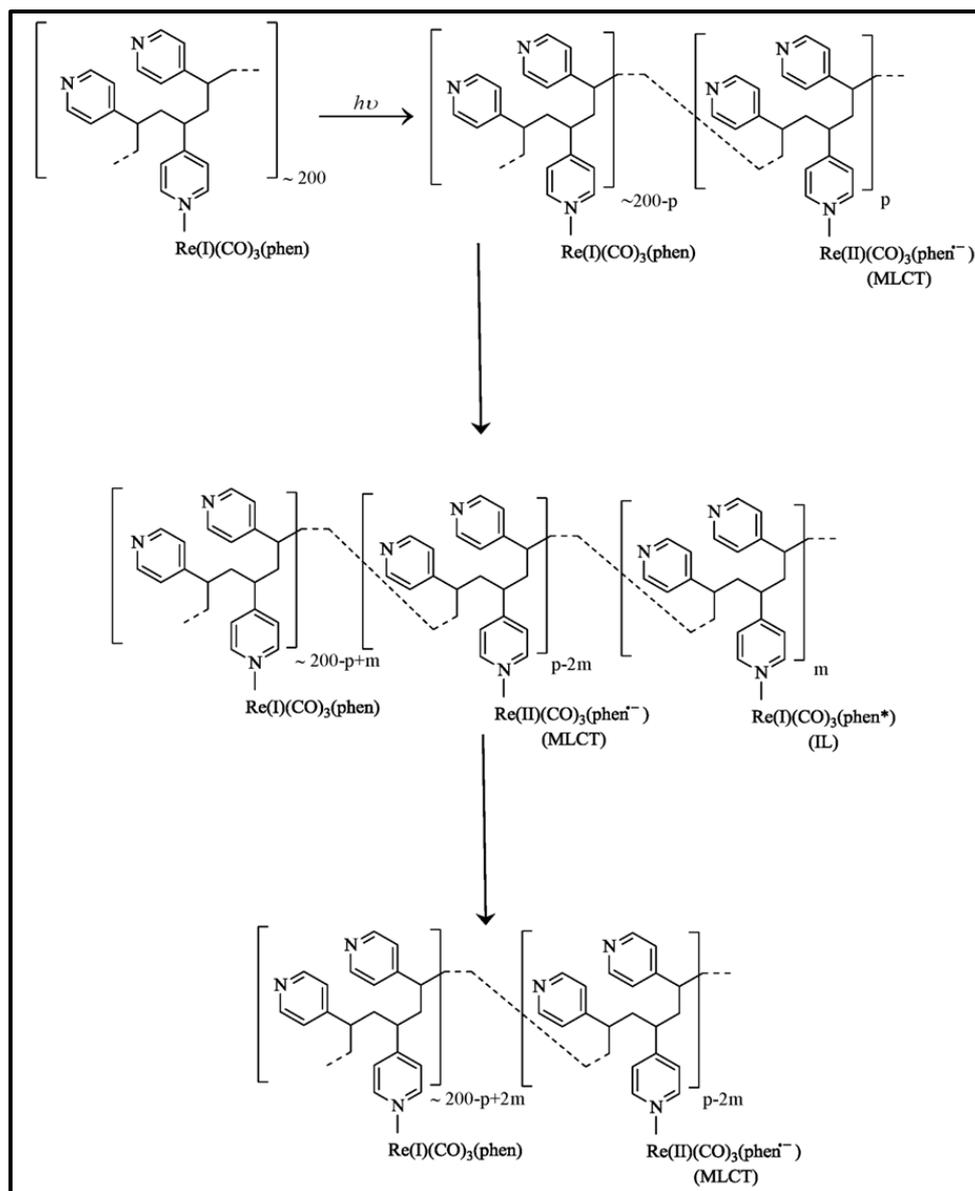
Tabla 4.2 Tiempos de vida de decaimiento de las especies transitorias del P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(phen) H_n^{n+} ($\lambda_{exc} = 351$ nm)

[P4VP-Re(phen)] (M)	[HClO ₄]/[P4VP]	τ (ns)	Energía de láser (Einstein L^{-1} flash $^{-1}$)
$1,8 \times 10^{-4}$	0	$\tau_{FP,1} = 104 \pm 25$ $\tau_{FP,2} = 628 \pm 22$	5×10^{-5}
$1,8 \times 10^{-4}$	140	$\tau_{FP,1} = 147 \pm 14$ $\tau_{FP,2} = 819 \pm 62$	5×10^{-5}
$1,8 \times 10^{-4}$	0	$\tau_{FP,1} = 147 \pm 14$ $\tau_{FP,2} = 1340 \pm 230$	$1,5 \times 10^{-4}$
$1,8 \times 10^{-4}$	140	$\tau_{FP,1} = 169 \pm 8$ $\tau_{FP,2} = 1180 \pm 70$	$1,5 \times 10^{-4}$

4.3.5.1 Efecto del polímero sobre el decaimiento 3MLCT

La principal diferencia entre las propiedades fotofísicas de los complejos del tipo *fac*-XRe(CO)₃L y los grupos colgantes de Re(I) en la cadena polimérica, **Esquema 4.2**, es que las reacciones de aniquilación, **Ecuaciones 4.1** y **4.2**, son reacciones controladas de difusión bimolecular en los complejos *fac*-XRe(CO)₃L. Mientras que dentro de la cadena polimérica P4VP, estas reacciones ocurren entre cromóforos vecinos más cercanos como se observa en el **Esquema 4.2**.





Esquema 4.2 Reacciones de los grupos colgantes $-\text{[Re(I)(CO)}_3(\text{phen})]$ dentro de la cadena polimérica P4VP.

Estas diferencias se deben a la fotogeneración de estados excitados MLCT en cercanía cuando los cromóforos $-\text{[Re(CO)}_3\text{L}]^+$ están enlazados a la P4VP. Por lo tanto, usando láseres de alta energía (20-30 mJ/pulso) como fuente de excitación, generalmente favorece la aniquilación y/o la fotólisis de los estados excitados MLCT en cercanía.^{102,106} Una prueba de esto, es que los decaimientos luminiscentes son bi-exponenciales en este sistema. Por otra parte, al reducir la intensidad del láser a niveles más bajos (~ 5 mJ/pulso), se generan cantidades mucho más bajas de estados excitados MLCT en cercanía, por tanto se recupera el decaimiento luminiscente a una función mono-

exponencial.¹⁰⁶ Además, el cambio de un sistema mono-exponencial a uno bi-exponencial ha sido optimizado variando la polaridad del solvente y la temperatura, provocando de esta manera cambios conformacionales que al final afectan las propiedades fotofísicas.¹⁰⁶

La extinción del estado basal es también importante en los experimentos de FP cuando la intensidad del pulso de láser es de $n_{hv} = 1,5 \times 10^{-5}$ Einstein L^{-1} flash⁻¹. Sin embargo, en cada caso el decaimiento del transiente pudo ser solamente ajustado con una suma de dos funciones exponenciales. Esta observación experimental da a entender la coexistencia de los estados excitados ${}^3MLCT_{md}$ y ${}^3MLCT_{ms}$, donde el estado ${}^3MLCT_{md}$ puede permanecer, por ejemplo, por varios estados 3MLCT en cercanía para participar en las reacciones de aniquilación (**Ecuaciones 4.1 y 4.2**) dentro de la cadena polimérica (**Esquema 4.2**).

Debido a que las cadenas poliméricas también contribuyen al acercamiento de los cromóforos excitados en los espacios reducidos, hay un fenómeno que afecta en general a las propiedades fotofísicas del polímero. Una prueba de ello, es el aumento de los tiempos de vida de decaimiento luego de la protonación del polímero, provocado por las transformaciones en los estados de la nanoagregación de las cadenas poliméricas.

Las diferencias más notables pueden ser observadas entre las cinéticas de decaimiento de emisión y absorbancia. Mientras que, el decaimiento luminiscente presenta cinéticas mono y bi-exponenciales dependientes del polímero P4VP-Re(phen) y la concentración del ácido; el sistema de decaimiento del espectro transiente siempre es bi-exponencial (**Tabla 4.1 y 4.2**). Además, el tiempo de vida más largo del decaimiento de la absorbancia, $\tau_{FP,2}$, es mucho más largo que los tiempos de vida más largos del decaimiento luminiscente, $\tau_{EM,1}$ y $\tau_{EM,2}$. Por lo tanto, el segundo componente del decaimiento del espectro transiente con un tiempo de vida $\tau_{FP,2}$, no se puede asignar al decaimiento de un estado excitado de emisión. Los posibles procesos asociados con los cambios espectrales lentos, es decir $\tau_{FP,2}$, son reorganizaciones del entorno de los grupos colgantes $-[Re(CO)_3(phen)]^+$ luego de la relajación del estado excitado 3MLCT . La recuperación al entorno original de los grupos colgantes devolverá al espectro del polímero P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(phen) H_n^{n+} , las condiciones a las que estaban antes de la irradiación flash.

4.4. CONCLUSIONES

En este capítulo hemos estudiado el efecto que tiene la protonación de las piridinas libres del polímero P4VP-Re(phen) sintetizado, sobre las propiedades fotofísicas, fotoquímicas y morfológicas del mismo.

Se estudiaron los cambios espectrales de los polímeros P4VP-Re(phen) y P4VP cuando se protonan las piridinas con HClO₄. En la P4VP, se determinó que a relaciones [HClO₄]/[P4VP] mayores que 0,15 ocurren cambios en la nano-agregación inducidos por la protonación. Esto mismo ocurre cuando se protonan las piridinas libres del polímero P4VP-Re(phen).

Por medio de las técnicas TEM, AFM y DLS se caracterizó la morfología del polímero P4VP-Re(phen) cuando es protonado con HClO₄, en donde se evidenció una alteración en el patrón de agregación del polímero. En comparación con el polímero P4VP-Re(phen) sin protonar, se observó una disminución en el tamaño de los agregados del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺.

Se determinó entonces, que tanto los cambios espectrales como las diferencias encontradas en la morfología del polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺, pueden deberse a las interacciones inter o intramoleculares que probablemente ocurren, tales como: el entrecruzamiento a través de interacciones de enlaces H, es decir enlaces py-H-py. De este modo, se enlazan diferentes piridinas del mismo polímero y/o hay entrecruzamiento de diferentes polímeros.

Además, se observó que los tiempos de vida de emisión del P4VP-Re(phen), $\tau_{EM,1}$ y $\tau_{EM,2}$, son dependientes de la concentración del polímero. Esta dependencia es otra demostración de los diferentes ambientes donde el estado excitado ³MLCT se forma. También se demostró que la protonación del polímero P4VP-Re(phen) produce un incremento de 8 veces en el rendimiento cuántico de emisión.

Por lo tanto, toda la información obtenida en este capítulo permitió determinar que las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del polímero P4VP-Re(phen) están intrínsecamente relacionadas con su morfología cuando se protonan las piridinas libres del polímero.

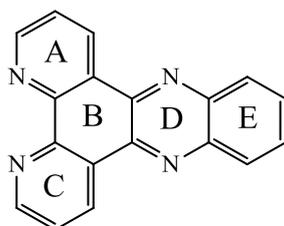
CAPÍTULO V

**ESTUDIOS FOTOFÍSICOS,
FOTOQUÍMICOS Y
MORFOLÓGICOS REALIZADOS
SOBRE EL POLÍMERO P4VP-
RE(DPPZ)**

5.1 INTRODUCCIÓN

Los complejos metálicos con dppz han sido ampliamente estudiados, las principales razones por las que hay un interés por este ligando son las siguientes: primero, el ligando dppz tiene una estructura electrónica bastante inusual e interesante. Como consecuencia de esto, la emisión de los complejos con dppz puede ser muy sensible al ambiente. Segundo, la síntesis del ligando dppz ¹⁹⁴ brinda oportunidades significativas para ajustar las propiedades electrónicas y el desarrollo de estructuras grandes; de hecho ha sido usado como parte de matrices poliméricas conductoras ¹⁹⁵ y para formar estructuras mesógenas. ^{196,197}

El dppz es un ligando heterocíclico aromático, compuesto de 5 anillos aromáticos, denominados A, B, C, D, E, **Esquema 5.1**. Su estructura electrónica tiene dos orbitales moleculares (OM) desocupados más bajos con distribuciones espaciales distintas; una es llamada $b_1(\psi)$ que se extiende a lo largo de los anillos ABC y generalmente se refiere como OM $\pi^*(phen)$, la cual tiene una amplitud significativa en los átomos de N quelantes, pero virtualmente en ninguno de los átomos de N de la fenazina. La segunda distribución, llamada $b_1(phz)$, se extiende a lo largo de los anillos BDE con una amplitud significativa en los átomos de N de la fenazina, pero no en los átomos de N quelantes. ¹⁹⁸



Esquema 5.1 Estructura del ligando dppz.

Estudios recientes de complejos con el ligando dppz coordinados al Ru(II), como el $[Ru(bpy)_2(dppz)]^{2+}$, resumen algunas de las características interesantes de estos sistemas, tales como: ¹⁹⁹ (i) $[Ru(L)_2(dppz)]^{2+}$ emite en solventes orgánicos pero no en solventes acuosos, con una transferencia de carga preferentemente hacia el dppz en el estado excitado, (ii) por la intercalación del $[Ru(bpy)_2(dppz)]^{2+}$ a la estructura de ADN, la emisión puede ser recuperada. Este efecto, llamado “*light switch*” abre la posibilidad de usar estos complejos como sensores de diferente tipo, donde la emisión puede ser

encendida o apagada incorporando estos complejos en un medio orgánico/acuoso. Posteriormente, los complejos *fac*-[Re(I)(CO)₃(L)(dppz)] fueron sintetizados e intercalados al ADN mostrando que el efecto “*light switch*” también ocurre para los complejos tricarbónicos de Re(I) dppz.^{112,200-203} Un estado triplete intraligando, ³IL($\pi\pi^*$), y dos estados de menor energía ³MLCT han sido sugeridos para explicar muchos estudios fotofísicos y teóricos sobre los complejos de Re(I)- y Ru(II)-dppz. Los estados MLCT han sido diferenciados como un estado MLCT(phz), el cual es un estado donde el OM de la fenazina es poblado, y un estado MLCT(phen), donde la carga electrónica es transferida al OM de la fenantrolina. El comportamiento luminescente de estos complejos puede ser expresado en términos de una interacción entre los estados ³MLCT(phz) y el ³MLCT(phen), donde el primero es un estado no-emisivo (oscuro) mientras que el último es un estado luminescente.²⁰⁴ Además, la participación de otros estados excitados MLCT, diferentes del MLCT(phz) o MLCT(phen) y cuyas energías están determinadas por el medio, han sido descritas en el complejo *fac*-[(4,4'-bpy)Re(CO)₃(dppz)]⁺.²⁰⁵

Muchos estudios sistemáticos de absorción, emisión, EPR y TRIR, al igual que los cálculos DFT en los complejos *fac*-[Re(CO)₃(X₂-dppz)py]⁺ (X= H, F o CH₃) y *fac*-[Re(CO)₃(X₂-dppz)Cl] (X= CH₃, H, F, Cl o CF₃), han permitido conocer las propiedades fotofísicas dependientes del solvente en los complejos tricarbónicos de Re(I) dppz. Para el complejo *fac*-[Re(CO)₃(X₂-dppz)py]⁺ en MeCN, el estado ³IL($\pi\pi^*$) es el que domina las propiedades fotofísicas. En soluciones acuosas, el estado ³IL($\pi\pi^*$) es también el estado principal para estos complejos, cuando X= H y CH₃.¹⁹⁹ Por otra parte, para los complejos no emisivos (X=F), lo que ocurre es una mezcla de los estados ³IL($\pi\pi^*$) y MLCT(phz). Un mecanismo de desactivación ha sido propuesto, que involucra la formación del enlace-H (H₂O) a los átomos de N del dppz, de este modo el tiempo de vida MLCT(phz) se acorta, mostrando una analogía con el comportamiento de los complejos Ru(II)-dppz.¹⁹⁹ Los cálculos sobre el complejo *fac*-[Re(CO)₃(X₂-dppz)Cl] muestran un LUMO del dppz, el cual está localizado sobre la parte de la fenazina del dppz. Los solventes más polares estabilizan más al estado ³MLCT(phz) que al ³MLCT(phen), dependiendo de la capacidad del enlace-H. Como resultado, en los complejos de Re(I) el estado más alto ³MLCT(phen) está poblado preferentemente al estado MLCT(phz) de más baja energía.¹⁹⁹ Cuando X=CF₃, las

bandas ${}^1\text{IL}(\pi\pi^*)$ no se observan porque este estado es desplazado a energías más altas comparadas con el grupo de estados $\text{MLCT}(\text{phen})$ y $\text{MLCT}(\text{phz})$.¹⁹⁹

En este capítulo, estudiamos las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del polímero P4VP-Re(dppz). Su síntesis y caracterización fueron descritos anteriormente en el **Capítulo III**. Diferentes conformaciones de un monómero modelo del P4VP-Re(dppz) fue determinado por métodos computacionales con el fin de entender el efecto de la protonación sobre la estructura molecular, además de la espectroscopia de absorción del P4VP-Re(dppz). Los estados excitados y la reactividad redox del P4VP-Re(dppz) con respecto al reductor de sacrificio TEOA fueron estudiados por experimentos de FP tanto en DMF como en DMF/HClO₄. Estos experimentos fueron comparados con los derivados de las reacciones térmicas del P4VP-Re(dppz) con electrones solvatados en experimentos de radiólisis de pulso. Todas las propiedades fotofísicas y fotoquímicas estudiadas en este capítulo fueron razonadas en términos de una interacción entre los estados ${}^3\text{IL}(\pi\pi^*)$, ${}^3\text{MLCT}(\text{phz})$ y ${}^3\text{MLCT}(\text{phen})$.

5.2 PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1 Materiales

El polímero P4VP-Re(dppz) fue sintetizado y caracterizado como se describe en el **Capítulo III**. Los solventes DMF (Merck) y DCM (J.T. Baker, USA), grado HPLC fueron usados sin posteriores purificaciones. El HClO₄ fue proporcionado por Sigma Aldrich a la mayor pureza disponible y se usó tal cual se recibió.

5.2.2 Estudios de protonación y análisis espectroscópicos

Se llevaron a cabo titulaciones espectrofotométricas, monitoreando los cambios en el espectro de absorción UV-vis luego de la adición de diferentes volúmenes de HClO₄ a la solución del polímero P4VP-Re(dppz) en DMF. Se prepararon soluciones de polímero, [Re(I)] = 3×10^{-6} M en unidades de cromóforo, y HClO₄ (6×10^{-4} M) en DMF. En cada experimento, 2 mL de solución de polímero se adicionaron alícuotas de 50 o 100 μ L de HClO₄ sucesivamente tomando los espectros de absorción de cada solución. 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 P4VP-Re(dppz) y HClO₄ para las relaciones [HClO₄]/[py] entre 0 y 6.

5.2.3 Métodos Computacionales

Con el fin de completar los estudios experimentales se realizaron cálculos de la Teoría Funcional de Densidad (DFT, *Density Functional Theory*) y la Teoría Funcional de Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT, *Time Dependent Density Functional Theory*), con la colaboración del Dr. Ezequiel Wolcan. Estos cálculos se emplearon para optimizar las geometrías del estado basal y excitado de una serie de complejos tricarbónicos de Re(I), los cuales han sido utilizados en los últimos años para interpretar las bandas de absorción experimentales que resultan de un conjunto de transiciones MLCT, LLCT e IL.^{54,206–214} Se determinó la estructura electrónica del complejo tricarbónico de Re(I) utilizando las herramientas DFT,^{215–217} con el paquete Gaussian 09.²¹⁸ La optimización de la geometría del estado fundamental, se llevó a cabo mediante el funcional híbrido de tres parámetros desarrollado por Becke,²¹⁹ en conjunto con el potencial de intercambio LYP²²⁰ (B3LYP) con las bases LanL2DZ, las cuales utilizan el conjunto base de Dunning D95V sobre C, N, O, H²²¹ y los Alamos ECP más

DZ sobre el Re.²²²⁻²²⁴ Las frecuencias de vibración se calcularon al mismo nivel de la teoría para confirmar que estas estructuras eran mínimas en las superficies de energía. Las energías de transición vertical se calcularon con la geometría del estado fundamental optimizadas por TD-DFT ²²⁵⁻²²⁷ al mismo nivel de la teoría. Tanto las geometrías optimizadas como los cálculos de TD-DFT, se llevaron a cabo incorporando los efectos de solvente (DMF) a través del Modelo Continuo Polarizable ²²⁸⁻²³⁰ para producir un número de 110 transiciones singlete-singlete.

5.2.4 Experimentos de láser flash fotólisis y radiólisis de pulso

Los espectros de absorción de las especies transitorias del polímero P4VP-Re(dppz), fueron llevados a cabo por la técnica de laser flash fotólisis. El equipo y la técnica se encuentran descritos en el **Capítulo II**, sección 2.2.5. Los experimentos se realizaron ajustando las concentraciones en el orden de 10^{-4} M de: el complejo - Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃ en MeOH, el polímero P4VP-Re(dppz), el polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ y en presencia de TEOA en DMF. La concentración de los complejos fue ajustada para obtener concentraciones homogéneas de los intermediarios fotogenerados dentro del volumen de la solución irradiada, estas son densidades ópticas iguales a o menores a 0,1 (longitud óptica= 1 cm) a 351 nm.

Los experimentos de radiólisis de pulso se llevaron a cabo con un acelerador lineal de electrones. La técnica se encuentra descrita en el **Capítulo II**, sección 2.2.5. En general, los experimentos se llevaron a cabo con dosis que en soluciones acuosas saturadas de N₂, dieron como resultado concentraciones de electrones de $(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ M a $(6,0 \pm 0,3) \times 10^{-6}$. En estos experimentos, las soluciones fueron burbujeadas con corrientes de gases N₂ o N₂O. Con el fin de irradiar una muestra fresca con cada pulso, se mantuvo un flujo adecuado de la solución a través de la celda de reacción durante el experimento.

5.2.5 Estudios morfológicos

Los estudios morfológicos del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ se llevaron a cabo usando diferentes técnicas, tales como: TEM, AFM y DLS. La descripción de los equipos y las técnicas están descritas en detalle en el **Capítulo II**, sección 2.3.

Para las imágenes TEM, se prepararon soluciones de polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ a una concentración de $[\text{Re(I)}] = 2 \times 10^{-5}$ M en unidades de cromóforo, con

HClO₄ 0,05 M en DMF. Para la obtención de los films se evaporó el solvente a temperatura ambiente.

Las imágenes obtenidas por AFM se llevaron a cabo en modo intermitente (*tapping mode*). La concentración del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ fue ajustada a, [Re(I)]= 1x10⁻⁶ M en unidades de cromóforo, en presencia de HClO₄ a una relación que ajustara [HClO₄]/[py] = 1,5 en DMF y DCM. En todos los experimentos; una alícuota de 10 µL fue colocada gradualmente sobre sustratos de Si recientemente preparados. Luego, la muestra fue secada bajo un flujo de N₂. Todas las imágenes fueron obtenidas a temperatura ambiente. Se tomaron cinco ampliaciones por muestra (10 µm x 10 µm; 5 µm x 5 µm; 2,5 µm x 2,5 µm; 1 µm x 1 µm; 0,3 µm x 0,3 µm).

Para las medidas DLS se prepararon soluciones de polímero protonado P4VP-Re(phen)H_nⁿ⁺ a diferentes concentraciones, en DMF [Re(I)]= 1,6x10⁻⁶ M, 4,4x10⁻⁶ M y 9x10⁻⁶ M en unidades de cromóforo, y en DCM [Re(I)]= 1,6x10⁻⁶ M, 2,8x10⁻⁶ M y 9x10⁻⁶ M, en presencia de HClO₄ a una relación que ajustara [HClO₄]/[py]=1,5.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Estudios de protonación y espectroscopía de absorción

Los espectros UV-Visibles del polímero P4VP-Re(dppz) luego de la acidificación con HClO₄ en DMF y a temperatura ambiente, se muestran en la **Figura 5.1**.

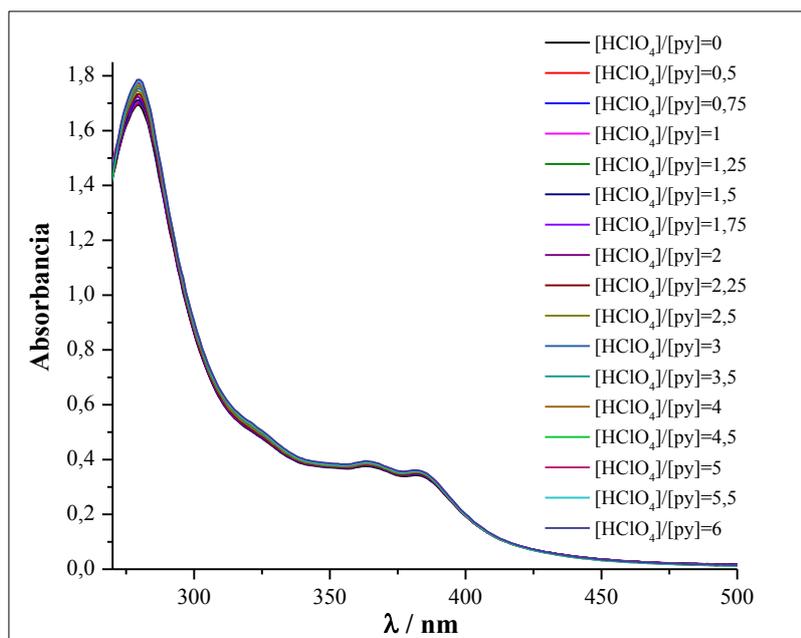


Figura 5.1 Cambios espectrales en el UV-vis del polímero P4VP-Re(dppz) ($[\text{Re}(\text{I})]=3 \times 10^{-5}$ M) luego de la adición de diferentes volúmenes de HClO₄ en DMF.

La primera banda de absorción de menor energía que se observa en $\lambda \approx 400$ nm y se extiende hasta los 500 nm, la cual es una banda asignada a las transiciones de transferencia de carga MLCT $d\pi(\text{Re}(\text{I})) \rightarrow \pi^*(\text{dppz})$, no experimenta ningún cambio después de la protonación de la piridinas (**Figura 5.1**). Luego, en las absorbancias de las bandas de mayor energía, $\lambda = 382, 363$ y 325 nm, se observa un aumento levemente apreciable a medida que se agrega HClO₄. Como se mencionó en el **Capítulo III**, estas bandas corresponden a transiciones IL, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{dppz})$. Por último, se puede observar que la última banda de mayor energía, $\lambda_{\text{máx}} \approx 225$ nm, aumenta su absorbancia ante los agregados de HClO₄ y tiene un corrimiento muy leve hacia el rojo (**Figura 5.1**).

5.3.2 Cálculos DFT y TD-DFT

5.3.2.1 Caracterización estructural

Las geometrías de una fracción del polímero P4VP-Re(dppz), denominada $(\text{py})_3\text{-Redppz}^+$, y otras tres posibles especies protonadas $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppz}^{3+}$, $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ y $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppzH}_2^{5+}$, fueron optimizadas al nivel teórico B3LYP/LanL2Dz (al vacío), y se muestran en la **Figura 5.2**. La estructura optimizada de $(\text{py})_3\text{-Redppz}^+$ está constituida por 3 piridinas (una de ellas coordinada con el cromóforo $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})$), donde las distancias calculadas del $\text{Re-N}(\text{dppz})$ fueron de 2,186 y 2,187 Å y la distancia del $\text{Re-N}(\text{py})$ de 2,233 Å, por lo que están en concordancia con las experimentales y calculadas para $[(\text{CO})_3(\text{dppzBr})(\text{py})]\text{PF}_6$,²⁰⁴ proporcionando un buen método para validar estos cálculos.

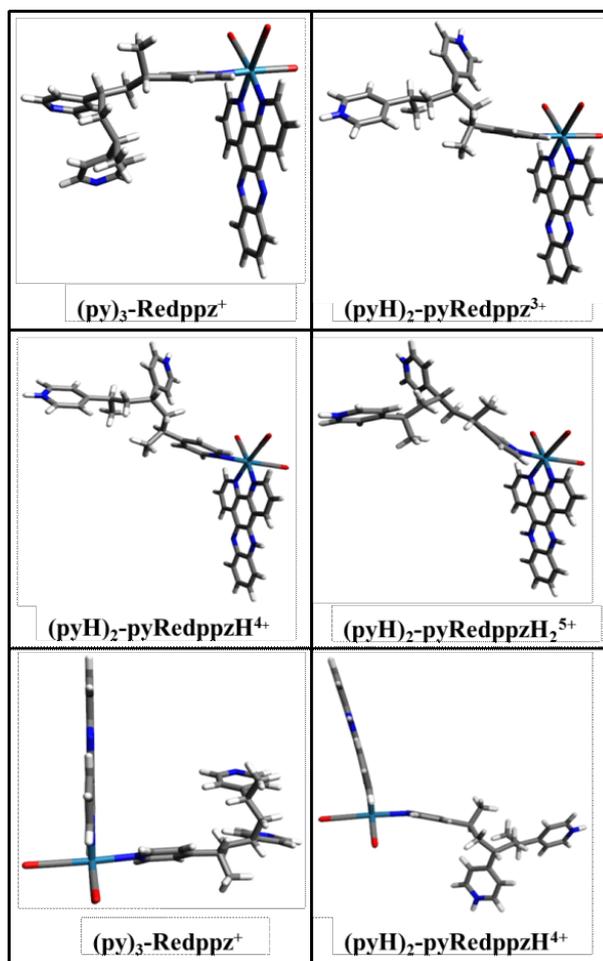


Figura 5.2 Estructuras optimizadas GS para $(\text{py})_3\text{-Redppz}^+$, $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppz}^{3+}$, $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ y $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppzH}_2^{5+}$.

En la estructura $(py)_3\text{-Redppz}^+$ las dos piridinas libres están en un apilamiento ordenado. Sin embargo, en la estructura $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$ las piridinas protonadas tienden a separarse. De hecho, los ángulos diedros C-C-C-C adyacentes a las piridinas en la $(py)_3\text{-Redppz}^+$ son de $83,6^\circ$ y $-62,0^\circ$; mientras que en la $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$ los mismos ángulos diedros corresponden a $26,8^\circ$ y $-170,0^\circ$. Además de los cambios estructurales experimentados por la cadena poli-piridínica tras la protonación, la protonación del dppz distorsiona el ligando pasando desde una conformación planar a otra torsionada. Así mismo el dppz distorsionado se corre del plano ecuatorial de la molécula. La distorsión del ligando dppz, luego de la reducción electrónica seguida por la protonación, ha sido previamente observada en cálculos DFT sobre el ligando.²³¹

5.3.2.2 Espectroscopía UV-Vis

Los cálculos TD-DFT se realizaron sobre las diferentes geometrías optimizadas descritas anteriormente en la sección 5.3.2.1, con el fin de comprender mejor los efectos del medio sobre las propiedades fotofísicas del complejo de Re(I). En esta sección, se discutirá en detalle los resultados TD-DFT correspondientes a las bandas de energía más baja de los complejos de Re(I), ya que las transiciones electrónicas en la región de energía cercana al UV-Vis son las responsables de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas observadas en el P4VP-Re(dppz), cuando se excita con energías fotónicas correspondientes a $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$.

Las transiciones electrónicas de más baja energía singlete-singlete fueron calculadas para $(py)_3\text{-Redppz}^+$, $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$ y $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$, en sus estructuras optimizadas que consisten en transiciones electrónicas H→L para ambas $(py)_3\text{-Redppz}^+$ y $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$ y H→L+1 para $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$. La **Figura 5.3** muestra los espectros de absorción experimental del P4VP-Re(dppz) en DMF y DMF/HClO₄ (0,05 M), así como los valores de la fuerza del oscilador para $(py)_3\text{-Redppz}^+$, $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$ y $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ al nivel teórico B3LYP/LanL2Dz/PCM/DMF.

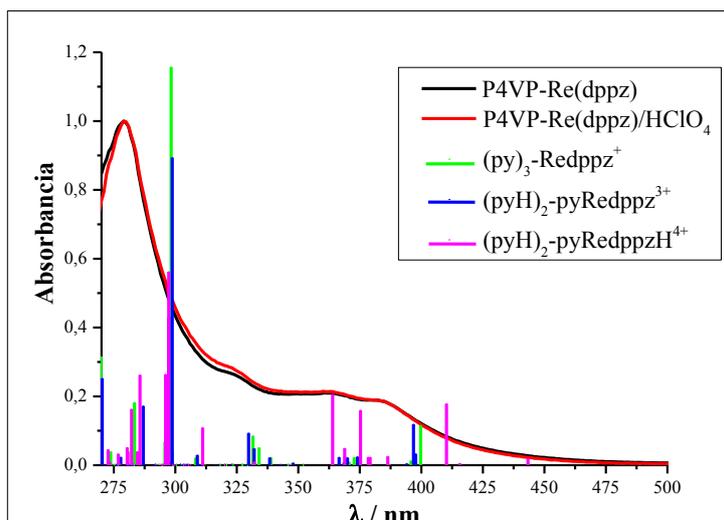


Figura 5.3 Comparación del espectro de absorción UV-vis experimental del P4VP-Re(dppz) en DMF y en DMF/HClO₄ 0,05 M (líneas negras y rojas respectivamente) con los cálculos TD-DFT de las transiciones electrónicas para el (py)₃-Redppz⁺, (pyH)₂-pyRedppz³⁺, (pyH)₂-pyRedppzH⁴⁺ (f_{osc} , líneas verticales).

Como se puede observar en la **Figura 5.3**, los valores de la fuerza del oscilador concuerdan con las bandas de absorción experimentales en la región UV-Vis del espectro con bastante precisión, tanto en la posición como en las intensidades relativas. Hay un corrimiento hacia el rojo, en relación con los espectros de absorción experimentales, de los valores de la fuerza del oscilador calculados de aproximadamente 25 nm. Esta diferencia es característica de los cálculos TD-DFT en compuestos de coordinación.

En la **Figura 5.4** se muestra el diagrama de nivel de energía de los OM del (py)₃-Redppz⁺, (pyH)₂-pyRedppz³⁺, (pyH)₂-pyRedppzH⁴⁺ y (pyH)₂-pyRedppzH₂⁵⁺. Los datos con sus longitudes de onda calculadas, los valores de la fuerza del oscilador y las principales configuraciones de sus OM, se encuentran en el **Anexo 1**. En la **Figura 5.5** se puede observar los diagramas espaciales de los OM del (py)₃-Redppz⁺, el cual se describe su espectroscopía en la región de los 300-400 nm.

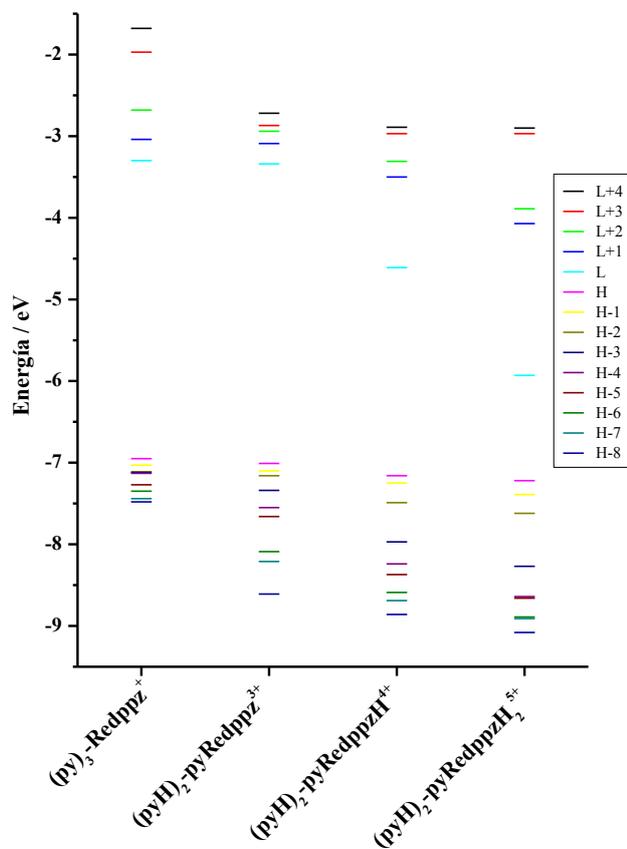


Figura 5.4 Diagrama del Nivel de energía de los OMs frontera del $(py)_3\text{-Redppz}^+$, $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$, $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ y $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}_2^{5+}$.

$(py)_3\text{-Redppz}^+$

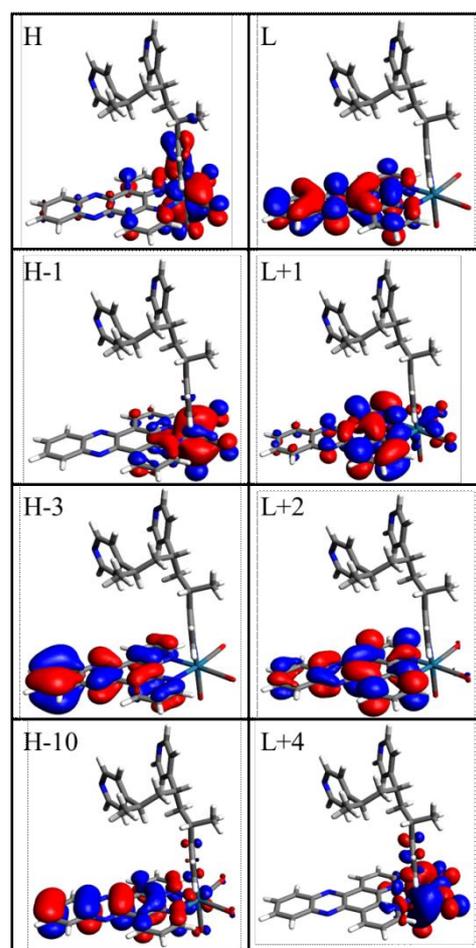


Figura 5.5 Imágenes espaciales de los OMs del $(py)_3\text{-Redppz}^+$, el cual describe su espectroscopía en la región de los 300-400 nm.

Por otro lado, la **Figura 5.6** muestra los gráficos espaciales de los OMs más representativos de: **a.)** $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$, **b.)** $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ y **c.)** $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}_2^{5+}$ en la región espectral de los 300-400 nm. Las longitudes de onda calculadas, los valores de la fuerza del oscilador y las principales configuraciones de sus OMs, se encuentran en el **Anexo 2**.

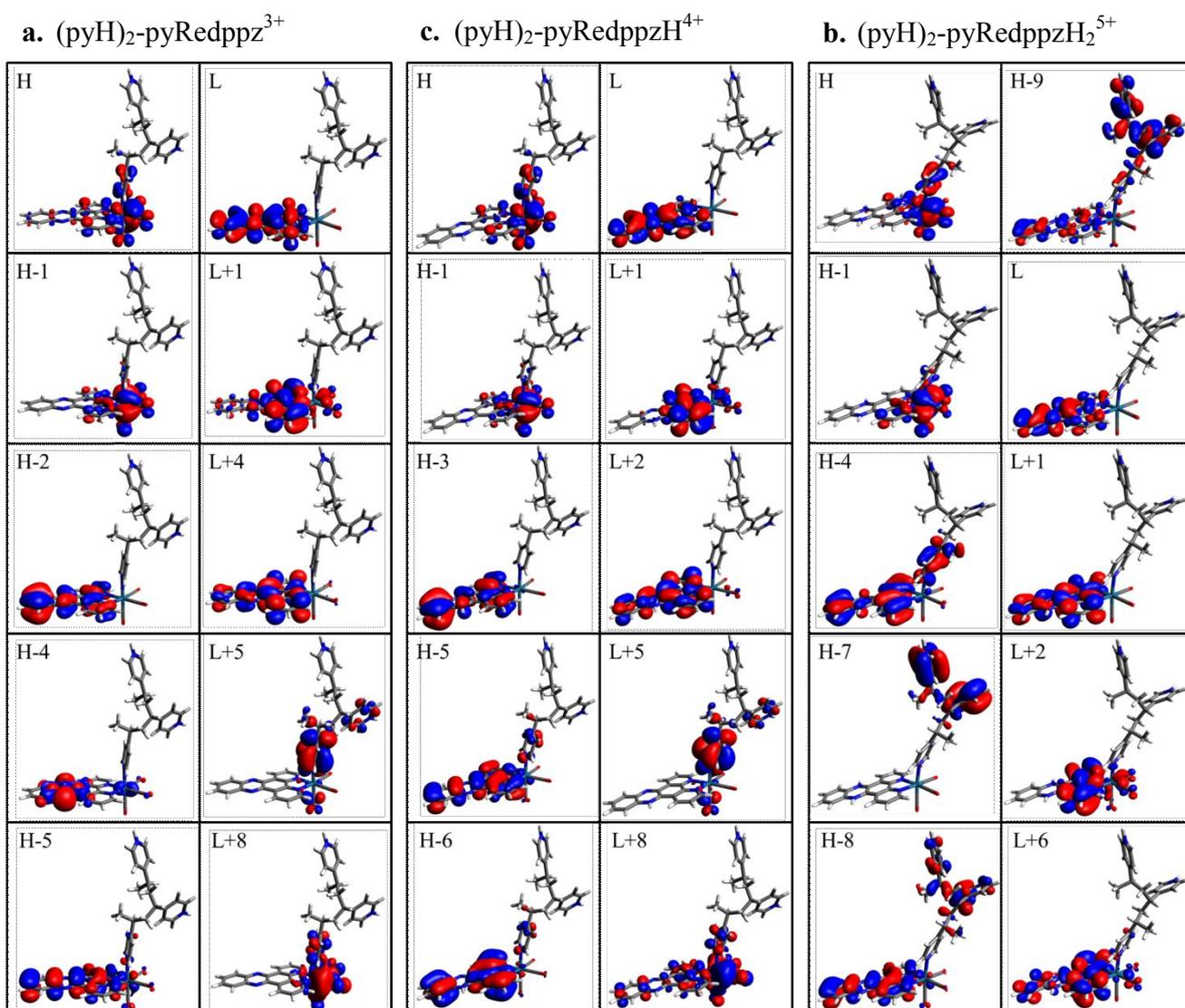


Figura 5.6 Imágenes espaciales de los OMs de: **a.)** $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppz}^{3+}$, **b.)** $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ y **c.)** $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppzH}_2^{5+}$ el cual describe su espectroscopía en la región de los 300-400 nm.

Para la estructura $(\text{py})_3\text{-Redppz}^+$, H y H-1 son los OMs principalmente basados en el metal ($d\pi$), los cuales contienen un carácter CO (π^*) significativo a partir de los ligandos CO, con alguna contribución del ligando py axial en H y ninguna contribución de este ligando axial en H-1. H-3 es un OM centrado en el ligando dppz con mayor densidad de electrones encontrándose en la parte de la phz que en la parte de la phen de la misma. H-10 es un OM principalmente centrado en la parte de la phz del dppz. L, L+1 y L+2 son OMs los cuales se pueden asignar a dppz b1(phz), dppz b1(phen) y dppz a2 LUMOs del dppz como lo explica Salm y colaboradores.²⁰⁴ Se utilizó un factor

prima (como en a2') para un LUMO del dppz, que es similar pero no exactamente igual a los descritos por Salm y colaboradores. Además, dppz(1) y dppz(2) implican diferentes HOMO del dppz. Se observa que después de la protonación del dppz, L se estabiliza y el intervalo de energía H-L disminuye.

La espectroscopía en la región de los 300-400 nm para $(py)_3\text{-Redppz}^+$, $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$, $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ y $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}_2^{5+}$; se puede explicar por las transiciones electrónicas MLLCT, IL, LLCT y CM. Las transiciones MLLCT involucran la transferencia de densidad de carga desde la parte $pyRe(CO)_3$ de la molécula hacia la parte phz o phen del dppz (como en los LUMOs dppz b1(phz) o dppz b1(phen) del dppz) o a un LUMO involucrando todo el ligando dppz (como en dppz a2),

Anexo 1.

De igual manera se calcularon los espectros de $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$, $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ y $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}_2^{5+}$, con el fin de describir el efecto de la protonación. Al pasar de $(py)_3\text{-Redppz}^+$ a $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$ sólo hay pequeñas diferencias en las transiciones electrónicas calculadas (es decir, λ_{calc} y la naturaleza de las transiciones electrónicas son muy similares para $(py)_3\text{-Redppz}^+$ y $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$). Sin embargo, estas pequeñas diferencias pueden ser remarcadas. Primero, la banda de energía más baja del $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$ está compuesta por una transición IL (dppz phz \rightarrow dppz b1(phz)) además de las transiciones MLLCT ($pyRe(CO)_3 \rightarrow$ dppz b1(phz)) y MLLCT ($pyRe(CO)_3 \rightarrow$ dppz b1(phen)) que son las únicas presentes en la banda de energía más baja de $(py)_3\text{-Redppz}^+$. Segundo, las transiciones CM (Re d-d) y MLCT (Re \rightarrow py) aparecen en la banda de energía más alta de $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$. La protonación simple del dppz además de la protonación de las piridinas libres (es decir, $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$) desplaza las transiciones MLLCT ($pyRe(CO)_3 \rightarrow$ dppz b1(phen)) y MLLCT ($pyRe(CO)_3 \rightarrow$ dppz a2) a energías más bajas (comparado con $(py)_3\text{-Redppz}^+$ y/o $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$), también pone a las transiciones IL cerca en energía a las MLLCT. Así mismo, la transición MLLCT ($pyRe(CO)_3 \rightarrow$ dppz b1(phz)) es mayor en energía en $(pyH)_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ que en $(py)_3\text{-Redppz}^+$ o $(pyH)_2\text{-pyRedppz}^{3+}$. La protonación de ambos N del dppz pone en juego las transiciones LLCT además de las transiciones MLLCT e IL. En las soluciones de DMF/0,05 M de $HClO_4$, es probable que las especies existentes puedan ser hebras de polímero con las piridinas libres totalmente protonadas mientras que algunos cromóforos de Re(I) pueden tener uno o

ambos N protonados en su estructura dppz. Por lo tanto, $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$ y $(\text{pyH})_2\text{-pyRedppzH}_2^{5+}$ pueden ser la aproximación más cercana a las especies existentes en solución.

5.3.3 Estudios de las reacciones térmicas y fotoquímicas por láser flash fotólisis y radiólisis de pulso

Se realizaron experimentos de emisión en estado estacionario, sin embargo al excitar una solución de P4VP-Re(dppz) ($[\text{Re}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$) en DMF a 350 nm, no se pudo detectar una luminiscencia significativa ($\Phi_{\text{lum}} < 1 \times 10^{-4}$). Por lo que, se utilizó la técnica de laser FP con la misma solución de polímero en DMF y se pudo detectar una absorción transitoria, irradiando las soluciones con un láser de excímero de XeF a $\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$. Esto con el fin de estudiar los estados excitados del polímero nuevo sintetizado. Igualmente se caracterizaron los transientes del complejo $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3$, el polímero P4VP-Re(dppz) protonado con HClO_4 y en presencia del reductor de sacrificio TEOA. La concentración de las soluciones del complejo de Re(I) y el polímero P4VP-Re(dppz) se mantuvieron en el orden de 10^{-4} M en MeOH y DMF, respectivamente. Antes de cada medida las soluciones fueron burbujeadas con N_2 durante 20 minutos. Se tomaron espectros UV-Vis antes y después de cada medida, con el fin de monitorear la estabilidad del complejo y el polímero.

Para obtener el espectro de los radicales reducidos del polímero P4VP-Re(dppz) se realizaron experimentos con TEOA y utilizando la técnica de RP. En el **Capítulo II** se detallan las técnicas utilizadas y su fundamento teórico.

5.3.3.1 Estudios de los estados excitados del complejo $-\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ por la técnica de FP

En la **Figura 5.7** se muestra el espectro de absorción UV-Vis de la especie transitoria obtenido entre 380 nm y 650 nm del complejo $-\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ a una concentración $[\text{Re}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ en MeOH. En el espectro se observan un máximo de absorbancia $\lambda \approx 460 \text{ nm}$, el cual es un rasgo característico del estado excitado ${}^3\pi\pi^*$ del ligando dppz.¹¹² Sin embargo, no se observa en este espectro (**Figura 5.7**) una banda intensa centrada en los $\lambda \approx 390 \text{ nm}$, la cual es atribuida al estado excitado ${}^3(n, \pi^*)$ del ligando libre dppz. La ausencia de esta banda en el espectro del complejo, se debe a que cuando el ligando dppz está coordinado al Re(I), los nitrógenos involucrados en el

enlace de coordinación se encuentran imposibilitados de participar en una transición del tipo $n \rightarrow \pi^*$.

Se han encontrado espectros muy similares en la bibliografía, donde complejos similares de Re(I) con dppz como ligando, la banda centrada aproximadamente en $\lambda \approx 460 \text{ nm}$, fue asignada al estado ${}^3\text{IL} \pi\pi^*_{\text{dppz}}$.^{205,232–234} De esta manera, podemos decir que el espectro obtenido para el complejo $-\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ corresponde al estado excitado ${}^3\pi\pi^*_{\text{dppz}}$.

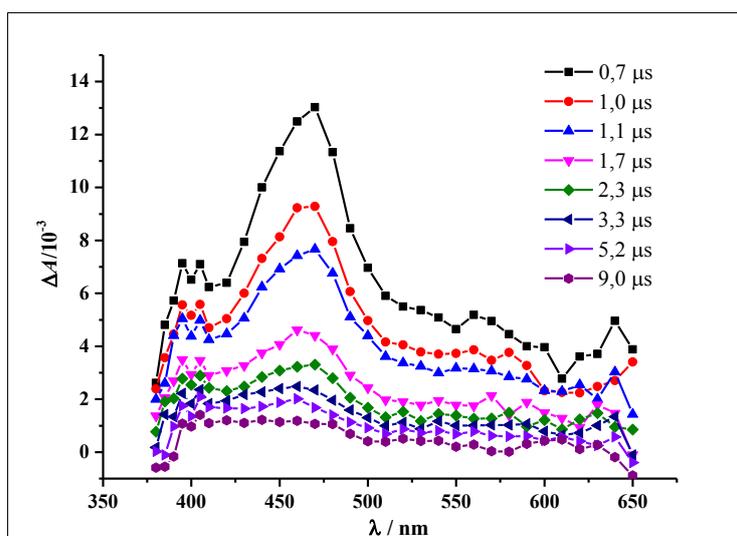


Figura 5.7 Espectros de absorción de las especies transientes del complejo $-\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ en MeOH , tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser.

En la **Figura 5.8** podemos observar la traza oscilográfica correspondiente al espectro de absorción del estado excitado del complejo $-\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ a $\lambda_{\text{ob}} = 460 \text{ nm}$. El decaimiento de este transiente pudo ser ajustado por una función bi-exponencial, obteniendo los tiempos de vida del estado excitado, $\tau_1 = 0,54 \pm 0,06 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 5,0 \pm 0,2 \mu\text{s}$. Estos tiempos de vida son muy similares a los observados por el estado ${}^3\text{IL}(\pi\pi^*)$ del complejo $-\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})(\text{py})]^+$, $\tau_1 = 0,5 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 3,5 \mu\text{s}$, determinados por TRIR.²³⁴ Confirmando de esta manera, que el espectro del complejo $-\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ es asignado a un decaimiento ${}^3\text{IL}(\pi\pi^*)$ por proceso no radiativos.

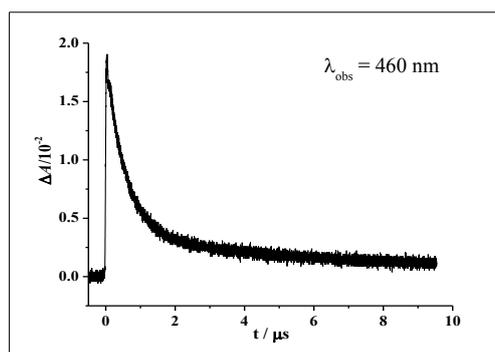


Figura 5.8 Traza oscilográfica registrada a $\lambda_{\text{obs}} = 460 \text{ nm}$ del decaimiento $^3\text{IL}(\pi \pi^*)$ del complejo $-\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$.

5.3.3.2 Estudios de los estados excitados del polímero P4VP-Re(dppz) por la técnica de FP

En la **Figura 5.9** podemos observar el espectro de absorción de las especies transientes del polímero P4VP-Re(dppz) a una concentración de cromóforo $[\text{Re}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ en DMF, obtenidos entre 400 nm y 750 nm. En este espectro se presentan tres bandas de absorción, $\lambda_{\text{máx}} = 475, 500 \text{ y } >750 \text{ nm}$. Sin embargo, se puede observar que el espectro de la especie transiente del polímero presenta características similares a las del complejo $-\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})\text{CF}_3\text{SO}_3]$, anteriormente descrito (Sección 5.3.3.1).

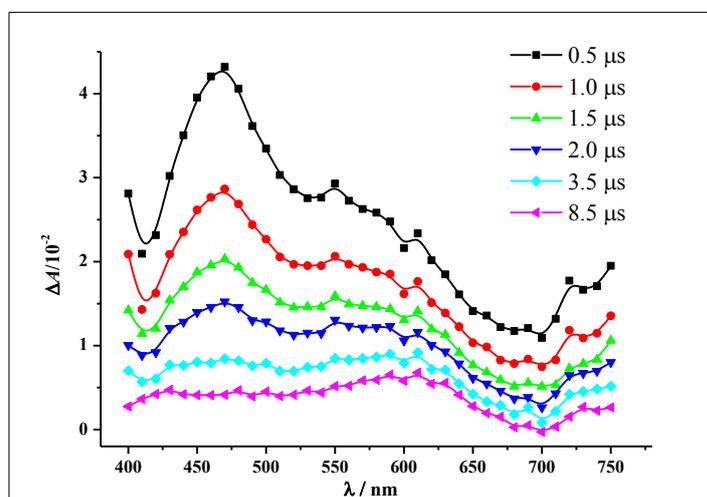


Figura 5.9 Espectros de absorción de las especies transientes del P4VP-Re(dppz) en DMF, tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser.

La **Figura 5.10** muestra la traza oscilográfica del decaimiento del estado excitado del polímero P4VP-Re(dppz) a una longitud de onda de $\lambda_{\text{ob}} = 470 \text{ nm}$. El transiente decae

por procesos no radiativos y fue ajustado a través de una función bi-exponencial, obteniendo los tiempos de vida $\tau_1 = 0,24 \pm 0,06 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 1,5 \pm 0,2 \mu\text{s}$.

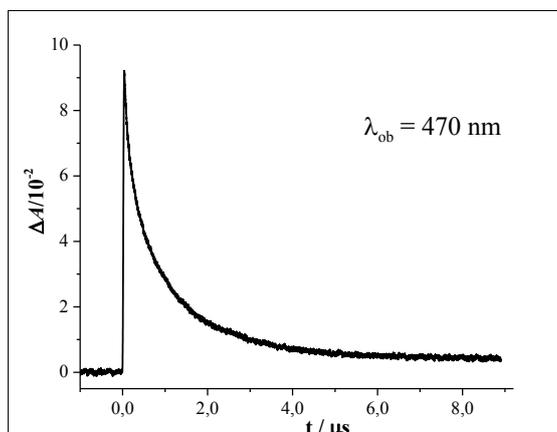


Figura 5.10 Traza oscilográfica registrada a $\lambda_{ob} = 470 \text{ nm}$ del P4VP-Re(dppz) en DMF.

Existe una similitud entre los espectros de absorción del estado excitado del complejo -*fac*[Re(CO)₃(dppz)CF₃SO₃] (**Figura 5.7**) y los del polímero P4VP-Re(dppz) (**Figura 5.9**), ya que la especie dominante en ambos sistemas es el estado ³IL($\pi \pi^*$) con un decaimiento bi-exponencial. Sin embargo, los tiempos de vida de decaimiento obtenidos para el complejo fueron más largos que para el polímero. Esto puede deberse a que existen disponibles nuevos caminos de desactivación para el estado ³IL($\pi \pi^*$) en el polímero, debido a los modos vibracionales presentes en la cadena de la P4VP.

5.3.3.3 Estudios de los estados excitados del polímero P4VP-Re(dppz) protonado con HClO₄ por la técnica FP

Se realizaron experimentos de FP a una solución de P4VP-Re(dppz) ([Re] = 1×10^{-4} M) en DMF protonado con HClO₄ (0,05 M). Los espectros de absorción obtenidos entre 400 nm y 750 nm se pueden observar en la **Figura 5.11**, en donde la banda máxima de absorción está a $\lambda_{m\acute{a}x} \approx 460 \text{ nm}$, por lo que presenta características de absorciones similares a la especie transitoria del polímero P4VP-Re(dppz) sin protonar (**Figura 5.9**).

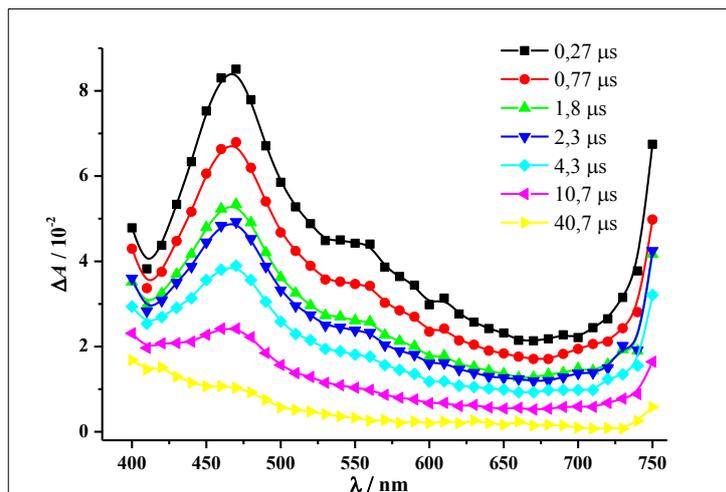


Figura 5.11 Espectros de absorción de las especies transientes del P4VP-Re(dppz) protonado con HClO₄ en DMF, tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser.

En la **Figura 5.12** se muestra la traza oscilográfica del decaimiento del estado excitado a una longitud de onda $\lambda_{\text{ob}} = 470$ nm del polímero P4VP-Re(dppz) protonado con HClO₄. Las trazas se ajustaron perfectamente a un decaimiento bi-exponencial, y los cálculos de los tiempos de vida fueron $\tau_{1\text{H}^+} = 1,6 \pm 0,2$ μs y $\tau_{2\text{H}^+} = 15 \pm 1$ μs .

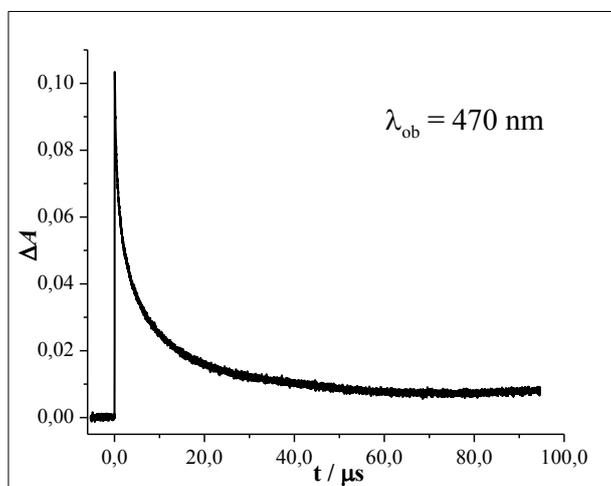


Figura 5.12 Traza oscilográfica registrada a $\lambda_{\text{ob}} = 470$ nm del P4VP-Re(dppz) protonado con HClO₄ en DMF.

Estos tiempos de vida de decaimiento no radiativos fueron mucho más largos que los del polímero P4VP-Re(dppz) sin protonar, $\tau_1 = 0,24 \pm 0,06$ μs y $\tau_2 = 1,5 \pm 0,2$ μs (Sección 5.3.3.2). De hecho, $\tau_2 \sim \tau_{1\text{H}^+}$, el componente de decaimiento en sub-microsegundos está ausente en la especie transiente del P4VP-Re(dppz) protonado (**Figura 5.11**). Por otro lado, aparece un componente de tiempo de vida más lento, $\tau_{2\text{H}^+}$.

El efecto de la protonación se observa principalmente por un alargamiento de ambos tiempos de vida de los estados excitados, de $\tau_1 = 0,24 \pm 0,06 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 1,5 \pm 0,2 \mu\text{s}$ en ausencia de HClO_4 a $\tau_{1\text{H}^+} = 1,6 \pm 0,2 \mu\text{s}$ y $\tau_{2\text{H}^+} = 15 \pm 1 \mu\text{s}$. Los cálculos TD-DFT demostraron que las transiciones electrónicas singlete-singlete representadas por el estado MLCT(phz) son desplazadas a energías más altas por la protonación, es decir, $\lambda_{\text{calc}} = 399,7 \text{ nm}$ para $(\text{py})_3\text{-Re(dppz)}^+$, $\lambda_{\text{calc}} = 396,8 \text{ nm}$ para $(\text{pyH})_2\text{-pyRe(dppz)}^{3+}$ (efecto de la protonación de la py libre) y $\lambda_{\text{calc}} = 297,3 \text{ nm}$ para $(\text{pyH})_2\text{-pyRe(dppz)H}^{4+}$ (contribuyendo sólo el 17% de esa transición electrónica) (**Anexo 1**). Para el $(\text{pyH})_2\text{-pyRe(dppz)H}_2^{5+}$, el estado MLCT(phz) cae por debajo de los 300 nm.

Por el contrario, las transiciones $^1\text{IL}(\pi\pi^*)$ disminuyen en energía después de la protonación (**Anexo 1**). El resultado neto es que las transiciones $^1\text{MLCT}(\text{phz})$ son más altas en energía que $^1\text{IL}(\pi\pi^*)$ para $(\text{pyH})_2\text{-pyRe(dppz)H}^{4+}$. Los resultados de los cálculos TD-DFT se diferencian con el efecto de estabilización (ver arriba) del MLCT(phz) por las interacciones de enlace-H a través del N del dppz. En cualquiera de los casos, los cálculos DFT sugieren que la protonación de los N del dppz estabiliza el estado $^1\text{IL}(\pi\pi^*)$ y desestabiliza el estado $^1\text{MLCT}(\text{phz})$, rompiendo así el equilibrio entre $^3\text{IL}(\pi\pi^*)$ y $^3\text{MLCT}(\text{phz})$.²³⁵

5.3.3.4 Estudios de los estados excitados del polímero P4VP-Re(dppz) en presencia del reductor de sacrificio TEOA por la técnica de FP

Se realizaron experimentos de FP al polímero P4VP-Re(dppz) en presencia del reductor de sacrificio TEOA. Se preparó una solución del polímero a una concentración de cromóforo $[\text{Re}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y de TEOA a 0,075 M en DMF. En la **Figura 5.13**, se puede observar el espectro de absorción de la especie transitoria obtenido entre 400 y 750 nm. En el mismo, se observan cuatro bandas de absorción, dos bandas de mayor energía en $\lambda_{\text{máx}} = 420$ y 450 nm, y otras dos bandas más intensas en $\lambda_{\text{máx}} = 590$ y 610 nm.

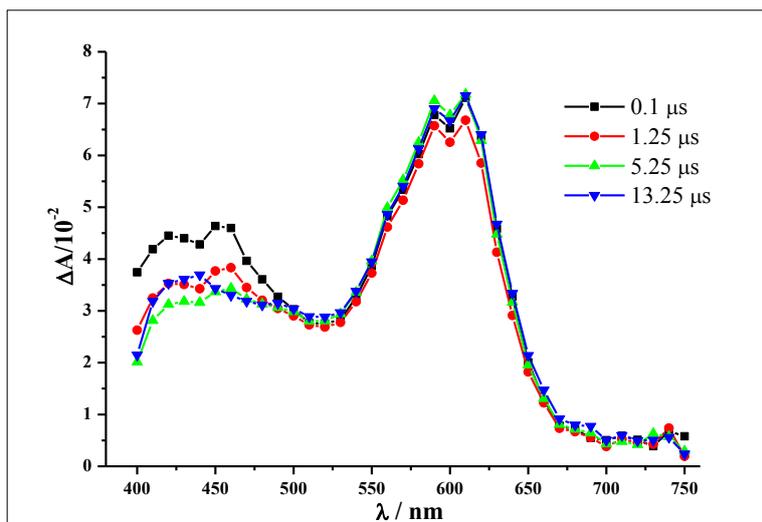


Figura 5.13 Espectros UV-Vis de los transientes de absorción del P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA 0,075 M en DMF, tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser.

En la **Figura 5.14** se pueden observar las trazas oscilográficas a dos longitudes de onda de observación $\lambda_{ob} = 450$ y 600 nm y a diferentes rangos de tiempos. La **Figura 5.14.a** se muestran en el rango de tiempo de 0-10 μ s, y la **Figura 5.14.b** de 0-400 μ s. Este espectro transiente experimentó algunas transformaciones espectrales en los primeros 10 μ s y el espectro final de estas transformaciones creció en el rango de tiempo de 10-50 μ s, y luego experimentó un decaimiento de primer orden a un producto final en el rango de tiempo de 50-400 μ s.

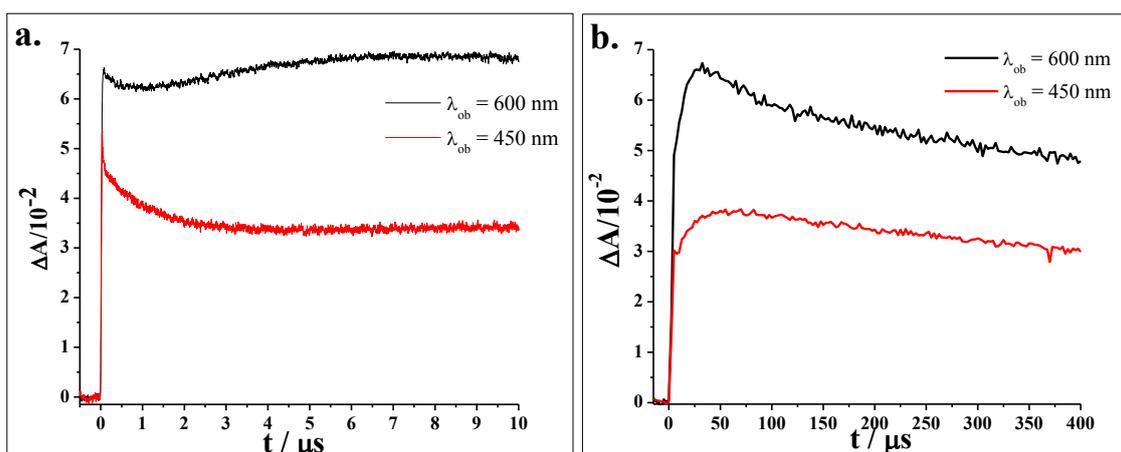


Figura 5.14 Trazas oscilográficas registradas a $\lambda_{ob} = 450$ y 600 nm del P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA 0,075 M en DMF, a diferentes rangos de tiempos **a.** 0-10 μ s y **b.** 0-400 μ s.

Luego, se realizaron experimentos de FP del P4VP-Re (dppz) en presencia de TEOA (0,075 M) y HClO₄ (0,05 M) en DMF. La **Figura 5.15** muestra los espectros de los transientes de absorción obtenidos entre 400 nm y 750 nm. El espectro presenta dos bandas de absorción, una centrada en $\lambda_{\text{máx}} \approx 430$ nm y otra más intensa en $\lambda_{\text{máx}} \approx 600$ nm.

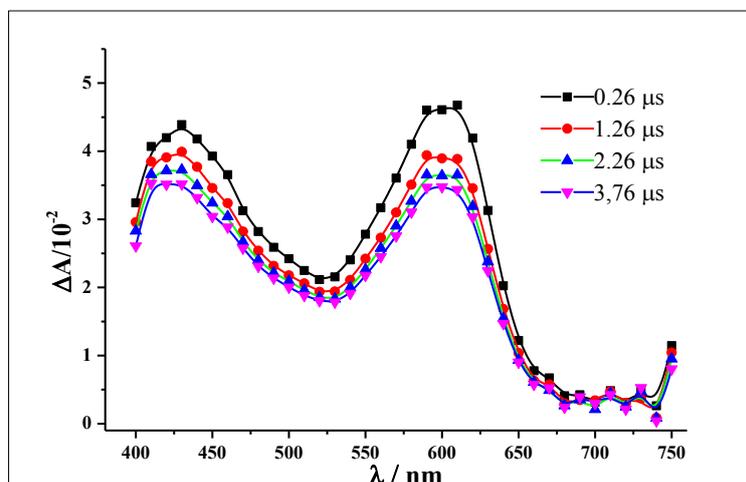


Figura 5.15 Espectros UV-Vis del transiente de absorción del P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA 0,075 M y HClO₄ 0,05 M en DMF, tomado a diferentes tiempos luego del pulso de láser.

La **Figura 5.16** muestra las trazas oscilográficas a una longitud de onda de observación $\lambda_{\text{ob}} = 600$ nm y a diferentes rangos de tiempos. En la **Figura 5.16.a** se muestran en el rango de tiempo de 0-10 μs , y la **Figura 5.16.b** en el rango de 0-200 μs .

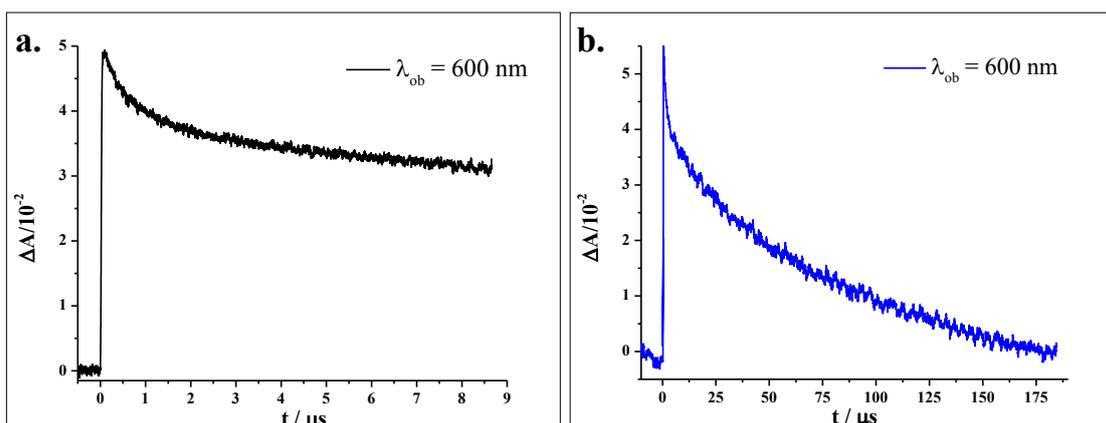


Figura 5.16 Trazas oscilográficas registradas a $\lambda_{\text{ob}} = 600$ nm del P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA 0,075 M en DMF, a diferentes rangos de tiempos **a.** 0-10 μs y **b.** 0-200 μs .

Comparando el espectro transiente del polímero P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA y protonado con HClO₄ (Figura 5.15), con el espectro del P4VP-Re(dppz) con solo TEOA (Figura 5.13), se puede evidenciar que tienen una forma muy similar luego de los primeros 10 μs. Sin embargo, la relación $\Delta A(600 \text{ nm}) / \Delta A(430 \text{ nm})$ vale 2 en la Figura 5.13 y se observa un producto estable en la escala de los 500 μs. Mientras que, en la Figura 5.15 esta relación vale 1 y la especie transitoria tiene un decaimiento completamente a $\Delta A_{\text{inf}} = 0$ por una cinética de segundo orden.

5.3.3.5 Experimentos de Radiólisis de Pulso

Con el fin de obtener los espectros de las especies producidas por la reducción de un electrón de los cromóforos $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})^+$ presentes en P4VP-Re(dppz), se utilizó la técnica de RP. Para ello, se irradiaron soluciones de polímero en MeOH utilizando un acelerador lineal de electrones. No se observó reacción entre los cromóforos $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})^+$ en el polímero P4VP-Re(dppz) y el radical $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{OH}$ generado. Sin embargo, los cromóforos fueron reducidos por e^-_{solv} a una velocidad controlada por difusión. En soluciones metanólicas burbujeadas con N₂, la reacción entre e^-_{solv} y P4VP-Re(dppz) se completó dentro de los primeros μs después del pulso de electrones. Debido a la baja solubilidad de P4VP-Re(dppz) en MeOH, la concentración de los grupos colgantes de Re(I) no fue suficiente para mantener una cinética de pseudo-primer orden en la reacción térmica con los electrones solvatados.

En la Figura 5.17 se puede observar el espectro transiente del P4VP-Re(dppz) en MeOH/N₂, el cual se obtuvo por la reacción con e^-_{solv} . Se observan dos bandas de absorción intensas en $\lambda_{\text{máx}} = 305 \text{ nm}$ y 405 nm y la formación de un hombro a $\lambda_{\text{máx}} \approx 550 \text{ nm}$. En el intervalo de tiempo entre 5 μs y 50 μs, la banda de más alta energía ($\lambda_{\text{máx}} = 305 \text{ nm}$) experimenta algunos cambios espectrales, mientras que la banda de baja energía sufre un corrimiento de $\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$ a $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$. Por otro lado, el hombro a $\lambda_{\text{máx}} \approx 550 \text{ nm}$ desaparece y aparece uno nuevo en $\lambda_{\text{máx}} \approx 470 \text{ nm}$.

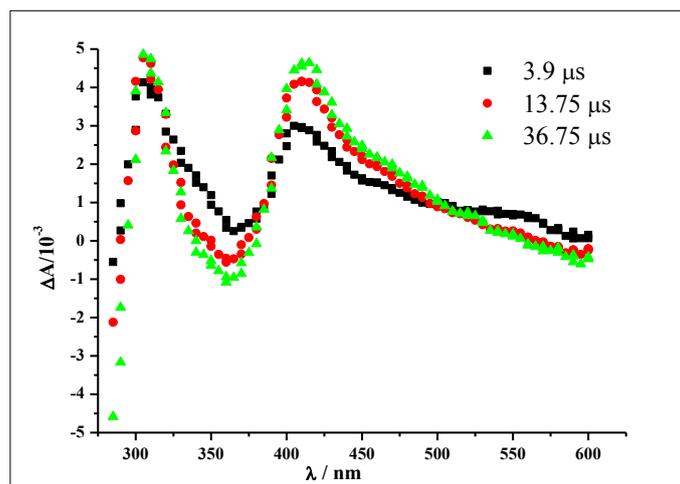


Figura 5.17 Espectro de RP del P4VP-Re(dppz) en MeOH/N₂ a diferentes tiempos.

5.3.3.6 Estudios de las reacciones térmicas del polímero P4VP-Re(dppz) y reacciones rédox del estado excitado

Los experimentos de RP (**Figura 5.17**) mostraron características espectrales de una especie generada por la reacción del P4VP-Re(dppz) con e^-_{solv} , las cuales son características del radical reducido en la parte phz del ligando dppz.²³¹ Por otro lado, el radical $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ no pudo reducir el cromóforo de Re(I), pero los cambios espectrales en el intervalo de tiempo entre 5 μs y 50 μs , **Figura 5.17**, se deben por la abstracción de H y/o las reacciones de transferencia de electrones ayudado por protones para producir los cromóforos $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppzH})^\bullet$ y/o $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppzH})^{\bullet+}$ en la cadena polimérica del P4VP-Re(dppz).¹⁰²

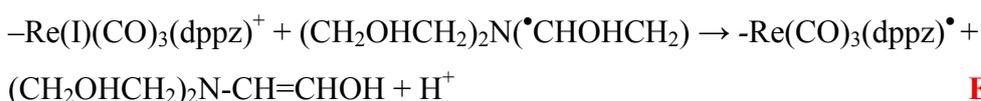
Los experimentos de FP de las soluciones del P4VP-Re(dppz)/TEOA/DMF (**Figura 5.13**), mostraron la formación de un transiente con cuatro bandas $\lambda_{\text{máx}} = 420, 450, 590$ y 610 nm, en donde en los primeros 10 μs todos experimentaron alguna transformación espectral, observándose que después de los 10 μs , las bandas evolucionan a $\lambda_{\text{máx}} = 440, 590$ y 610 nm. Este resultado sugiere entonces que la reducción del estado excitado por TEOA produce diferentes especies, en comparación con la reducción térmica con e^-_{solv} . De hecho, el transiente de la **Figura 5.13** muestra características espectrales de una mezcla de especies reducidas, una especie con el electrón localizado en la parte phz del dppz ($\lambda_{\text{máx}} = 440$ nm) y otra especie con el electrón situado en la parte phen del dppz ($\lambda_{\text{máx}} = 590$ nm y 610 nm). Esto último, se debe a que las especies radicales reducidas del ligando phen muestran absorciones características en $\lambda_{\text{máx}} \sim 590\text{-}610$ nm.¹⁰² Por lo

tanto, parece ser que ambos estados excitados, $^3\text{MLCT}(\text{phz})$ y $^3\text{MLCT}(\text{phen})$ son reducidos por la TEOA y los cambios espectrales (**Figura 5.13**) pueden ser explicados por las reacciones de protonación de esas especies reducidas.

En las trazas registradas en los experimentos FP del P4VP-Re(dppz) en presencia de TEOA, **Figura 5.13.b**, se evidencia un crecimiento en el espectro de $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})^\bullet$ en el primer rango de tiempo entre 5 μs y 30 μs después del disparo del láser. Esto se debe a la reducción adicional de los grupos $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})^+$ mediante la reducción de los radicales TEOA $^\bullet$ generados por una reacción de TEOA $^{\bullet+}$ con TEOA.^{102,160} Estas reacciones se describen por las **Ecuaciones 5.1** y **5.2**.



Ecuación 5.1



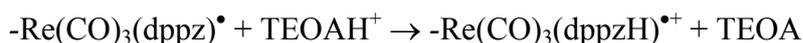
Ecuación 5.2

La desaparición de los radicales TEOA $^\bullet$ por desproporción,¹⁶⁰ **Ecuación 5.2**, está en competencia con el proceso de reducción, **Ecuación 5.3**.



Ecuación 5.3

Una reacción de desproporción de los radicales $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})^\bullet$,^{25,102,149} pueden ocurrir secuencialmente, **Ecuaciones 5.4** y **5.5**.



Ecuación 5.4



Ecuación 5.5

Las **Ecuaciones 5.4** y **5.5** describen la protonación del $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})^\bullet$ por el TEOAH $^+$ disponible en el polímero y el movimiento lento de dispersión de las hebras poliméricas que permiten un encuentro bimolecular de los grupos colgantes -

$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppzH})^{*+}$, respectivamente; dando lugar al producto final que se observa en la **Figura 5.13** en el rango de tiempo de 50 μs a 400 μs .

Los experimentos de FP en el sistema P4VP-Re(dppz)/TEOA/HClO₄/DMF (**Figura 5.15**) son algo diferentes de los del sistema P4VP-Re(dppz)/TEOA/DMF (**Figura 5.13**). La comparación de la **Figura 5.13** y la **Figura 5.15** muestran que: (i) la especie transitoria de la **Figura 5.15** es similar en forma espectral a la especie transitoria de la **Figura 5.13** a los 10 μs después del disparo láser, aunque la relación entre las intensidades de absorbancia ($\Delta A_{600 \text{ nm}} / \Delta A_{440 \text{ nm}}$) es diferente en ambas figuras, (ii) la especie transitoria de la **Figura 5.15** no experimenta ningún cambio espectral en el intervalo de tiempo 0-10 μs y (iii) la especie transitoria de la **Figura 5.15** posee un decaimiento de segundo orden hasta desaparecer completamente ($\Delta A = 0$).

Las diferencias remarcadas en los puntos (i)-(iii) pueden ser racionalizadas por lo siguiente: (i) después de la protonación, la viabilidad de la reducción de MLCT(phz) por TEOA es mejorada por la protonación del N del dppz, (ii) en medio ácido HClO₄, la protonación de $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppz})^*$ se produce rápidamente (dentro del tiempo de vida del láser) debido a la alta concentración de H⁺ disponible y (iii) debido a que la concentración de los grupos colgantes $-\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppzH})^{*+}$ es más alta en los experimentos de FP del sistema P4VP-Re(dppz)/TEOA/HClO₄/DMF en comparación con el sistema P4VP-Re(dppz)/TEOA/DMF, los cromóforos $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dppzH})^{*+}$ están en mayor proximidad en el primer sistema que en el segundo. Además, una cinética de segundo orden es favorecida frente a una desaparición por un decaimiento de primer orden.

5.3.4 Estudios morfológicos de los agregados del polímero P4VP-Re(dppz) protonado

5.3.4.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La morfología del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ con HClO₄, se estudió por TEM en DMF. Las películas se obtuvieron a partir de soluciones preparadas a una concentración de polímero en unidad de cromóforo $[\text{Re}(\text{I})] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ y HClO₄ 0,05 M. La técnica y el equipo utilizado se encuentran descritos en detalle en el **Capítulo II**.

La **Figura 5.18** muestra la morfología de los agregados del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DMF. Se puede observar que las hebras del polímero tienden a agregarse en nanodominios esféricos pequeños (**Figura 5.18.a**) con diámetros exteriores que oscilan entre 8 y 40 nm. Sin embargo, también se observaron grandes vesículas compuestas, que oscilaban entre 300 y 700 nm de diámetro (**Figura 5.18.b**).

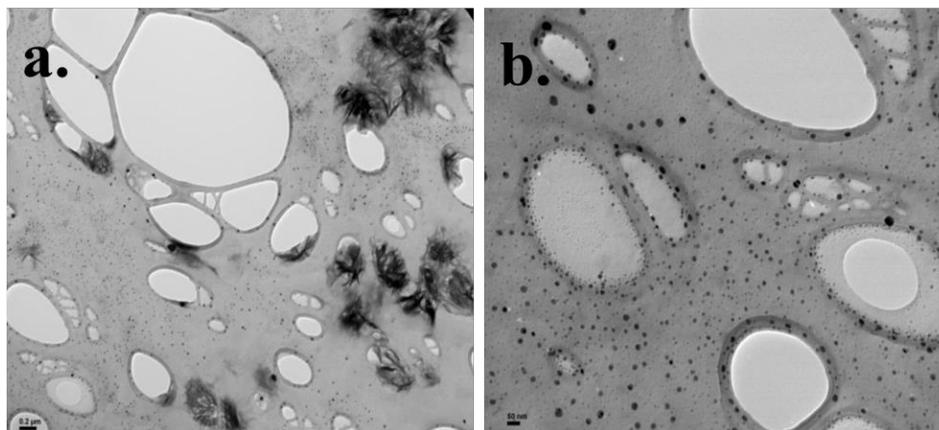


Figura 5.18 Imágenes TEM de los agregados del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DMF.

Comparando las imágenes TEM del polímero P4VP-Re(dppz) sin protonar, **Figura 3.10** (**Capítulo III** – sección 3.4.2.2.3), se puede observar que al adicionar el HClO₄, este ejerce un cambio morfológico significativo en el polímero. Cuando se protonan las piridinas libres del polímero P4VP-Re(dppz), así como el -Re(CO)₃(dppz)⁺ se rompen las vesículas en agregados mucho más pequeños, **Figura 5.18**, formándose agregados de compuestos inusuales, los cuales no se observaron en el polímero P4VP-Re(dppz) (**Figura 3.10**).

Debido a las concentraciones requeridas en la técnica, no fue posible obtener las imágenes del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DCM.

5.3.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Se caracterizó la morfología de los agregados formados por el polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺, usando AFM. Las muestras fueron preparadas a una concentración [Re(I)] = 1x10⁻⁶ M en unidades de cromóforo en dos solventes, DMF y DCM, y en presencia de HClO₄ a una relación que ajustara [HClO₄]/[py] = 1,5. Las muestras fueron cargadas sobre una superficie de Si y se observaron por AFM, las dimensiones de los

oligómeros fueron estimadas midiendo sus alturas con el software libre *Gwyddion*. La técnica y el equipo utilizado se describen en detalle en el **Capítulo II**.

Las imágenes AFM del polímero protonado $\text{P4VP-Re(dppz)H}_n^{n+}$ en DMF se muestran en la **Figura 5.19**. Se observaron partículas tipo pirámide sobre la superficie escaneada con dimensiones de $1\ \mu\text{m}$ de base y $20\ \text{nm}$ de altura (**Figura 5.19.a**). Estas estructuras presentan sobre su superficie otro tipo de partícula, con una forma un poco más redondeada de $\sim 100\ \text{nm}$ de diámetro y $3\ \text{nm}$ de altura (**Figura 5.19.b**). Al analizar la fase de esta imagen, se puede observar que tanto la pirámide y la partícula redonda tienen diferente contraste en la fase, por lo cual podemos inferir que se trata de dos composiciones químicas distintas. También podemos apreciar que coexisten con estas estructuras piramidales, partículas esféricas de $\sim 500\ \text{nm}$ y $60\ \text{nm}$ de altura (**Figura 5.19.c**).

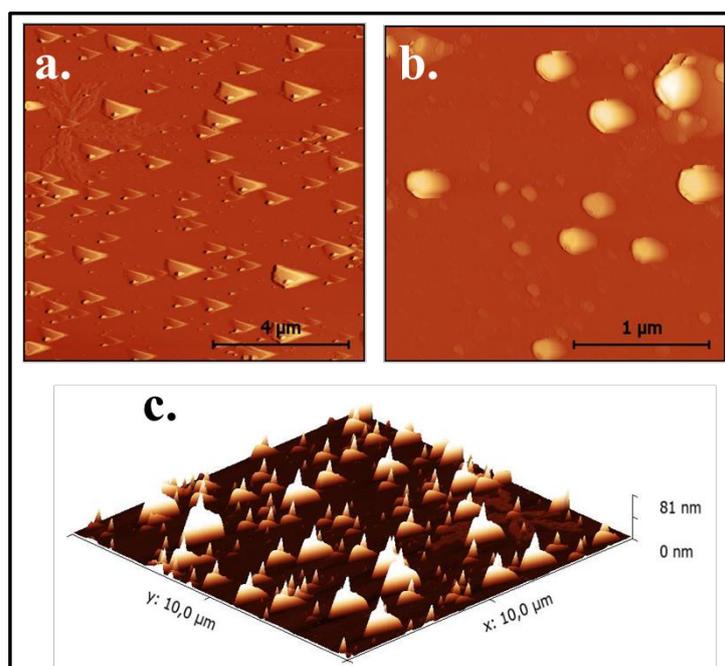


Figura 5.19 Imágenes AFM del polímero protonado $\text{P4VP-Re(dppz)H}_n^{n+}$ en DMF.

A diferencia con el polímero P4VP-Re(dppz) sin protonar en DMF (**Capítulo III** sección 3.4.2.2.4), cuando se protona el polímero se forma una estructura definida tipo piramidal (**Figura 5.19**). Mientras que, cuando el polímero está sin protonarse (**Figura 3.12**), se forman partículas sin una forma definida con diferentes tamaños de diámetro. Tampoco se aprecian las pequeñas islas que se observaron en el P4VP-Re(dppz) .

En la **Figura 5.20** se muestra las imágenes AFM del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DCM. Se pueden observar oligómeros no homogéneos esparcidos por toda sobre la superficie escaneada, en donde existen dos distribuciones de tamaños (**Figura 5.20.a y b**). La primera distribución se encuentra conformada por partículas de tamaño $\sim 150 \pm 50$ nm de diámetro y una altura de 10 nm, y la segunda con partículas $\sim 50 \pm 20$ nm de diámetro y una altura que no supera los 5 nm (**Figura 5.20.c**). En ninguno de los casos anteriores se observó la formación de agregados de partículas.

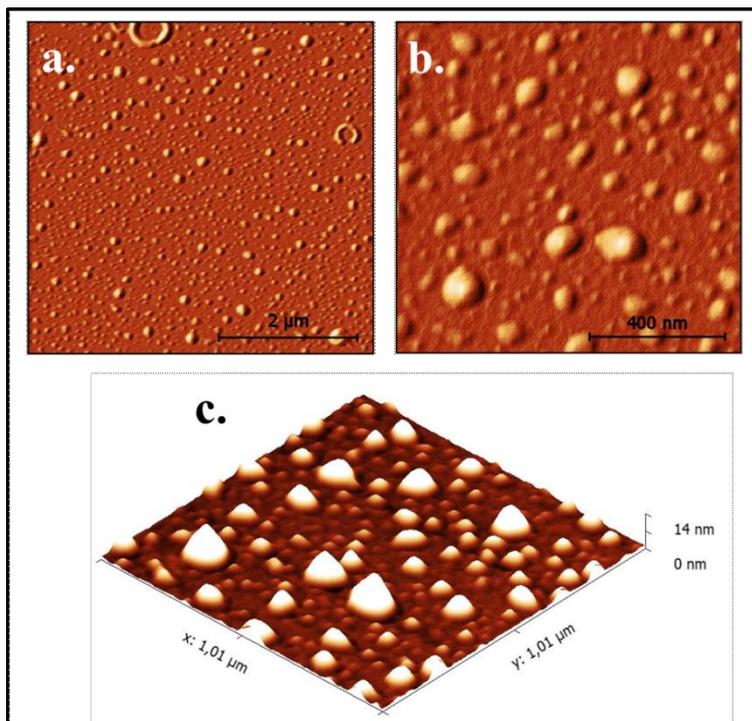


Figura 5.20 Imágenes AFM del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DCM.

En estas imágenes, se puede apreciar que las partículas tipo perla que conformaban las estructuras del polímero P4VP-Re(dppz) en DCM, **Figura 3.13** (**Capítulo III**, sección 3.4.2.2.4), persisten al agregar el HClO₄. Sin embargo, las estructuras tipo anillo desaparecen cuando se protona el polímero P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺.

5.3.4.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)

La distribución de tamaños de las partículas del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DMF y DCM, se determinó mediante la técnica DLS. Las medidas se realizaron a diferentes concentraciones de polímero y en presencia de HClO₄ a una

relación que ajustara $[\text{HClO}_4]/[\text{py}] = 1,5$. El equipo y la técnica utilizada se describen en detalle en el **Capítulo II**.

La **Figura 5.21** muestra la distribución de tamaño de las partículas formadas cuando el polímero P4VP-Re(dppz) es protonado en DMF. Se prepararon soluciones de polímero, $[\text{Re(I)}] = 1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$, $4,4 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $9 \times 10^{-6} \text{ M}$ en unidades de cromóforo. Se puede observar que el tamaño de las partículas no presenta un cambio significativo cuando aumenta la concentración del polímero. Tanto a concentraciones bajas (**Figura 5.21.a**), como a concentraciones altas (**Figura 5.21.c**), se observan dos grupos de partículas con diferente distribución de tamaño. El primer grupo son partículas que tienen diámetros de $\sim 25 \text{ nm}$ en promedio, mientras que el segundo grupo son partículas de tamaño más grande, entre $\sim 100 \text{ nm}$ y $\sim 150 \text{ nm}$ de diámetro. Sin embargo, en la **Figura 5.21.b** se puede observar solo un grupo de partículas con tamaños de casi $\sim 160 \text{ nm}$. El grupo de partículas pequeñas no se observa a esta concentración, posiblemente porque no se formaron en mayor proporción para que sean observadas por la luz.

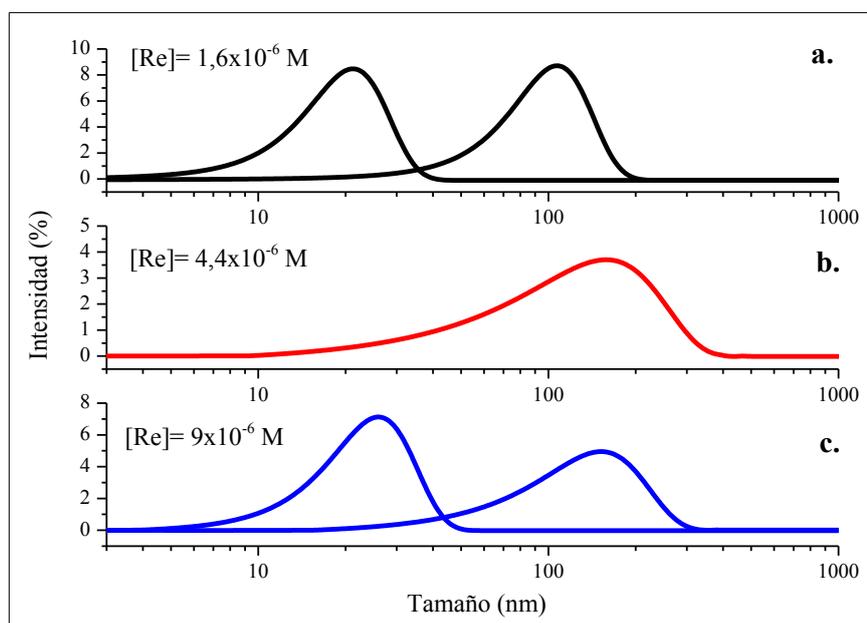


Figura 5.21 Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero protonado P4VP-Re(dppz) H_n^{nt} ($[\text{HClO}_4]/[\text{py}] = 1,5$) en DMF.

Este primer grupo de partículas de menor tamaño, $\sim 25 \text{ nm}$ de diámetro (**Figura 5.21**), y de mayor proporción de formación (intensidad), se observaron de igual manera en las imágenes TEM (**Figura 5.18**). Por lo que, como se explicaba anteriormente en los

estudios TEM, al protonarse las piridinas libres del polímero P4VP-Re(dppz) con HClO_4 en DMF, los agregados sufren un cambio morfológico disminuyendo su tamaño.

Esto, además se puede corroborar con un histograma, **Figura 5.22**, de las medidas DLS del polímero P4VP-Re(dppz) (**Figura 3.14**) y el polímero protonado (**Figura 5.21**). En donde, se observa claramente la disminución del tamaño de las partículas al protonarse el polímero en DMF.

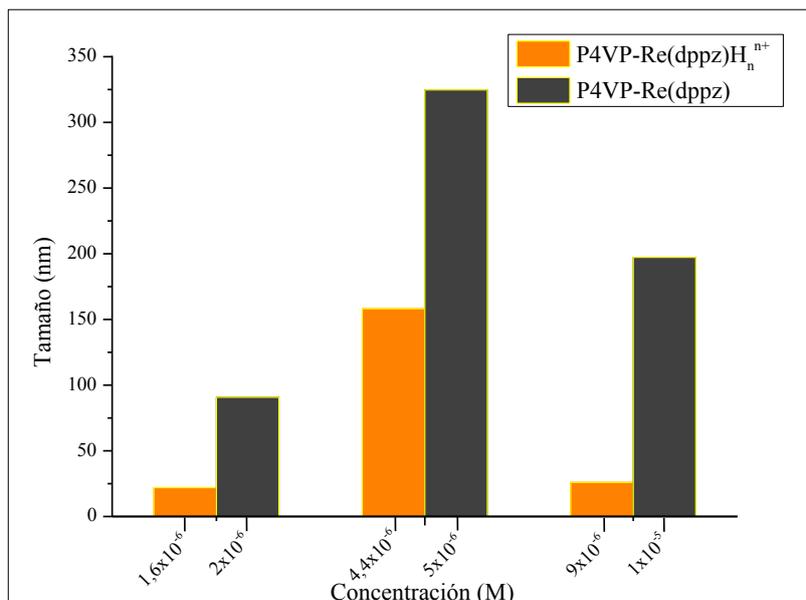


Figura 5.22 Histograma de las medidas DLS a diferentes concentraciones de polímero P4VP-Re(dppz) y polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ ($[\text{HClO}_4]/[\text{py}] = 1,5$) en DMF.

Por otro lado, en la **Figura 5.23**, se muestra las medidas DLS del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ en DCM. Se prepararon soluciones de polímero en unidades de cromóforo, $[\text{Re(I)}] = 1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$, $2,8 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $9 \times 10^{-6} \text{ M}$, y en presencia de HClO_4 ($[\text{HClO}_4]/[\text{py}] = 1,5$). Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de polímero, hay un incremento en el tamaño de las partículas formadas.

Cuando la concentración es baja, $[\text{Re(I)}] = 1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$ (**Figura 5.23.a**), se observan dos bandas, lo que nos indica que hay dos grupos de partículas. El primer grupo de menor proporción de formación (intensidad) son partículas con diámetros de $\sim 51 \text{ nm}$, el segundo grupo y el de mayor proporción de formación, las partículas tienen tamaños de $\sim 60 \text{ nm}$. Mientras que, cuando la concentración del polímero es mayor, $[\text{Re(I)}] = 2,8 \times 10^{-6}$

6×10^{-6} M (**Figura 5.23.b**) y $[Re(I)] = 9 \times 10^{-6}$ M (**Figura 5.23.c**), solo se observa un grupo de partículas de tamaños más grandes, ~ 108 nm y ~ 179 nm de diámetro respectivamente.

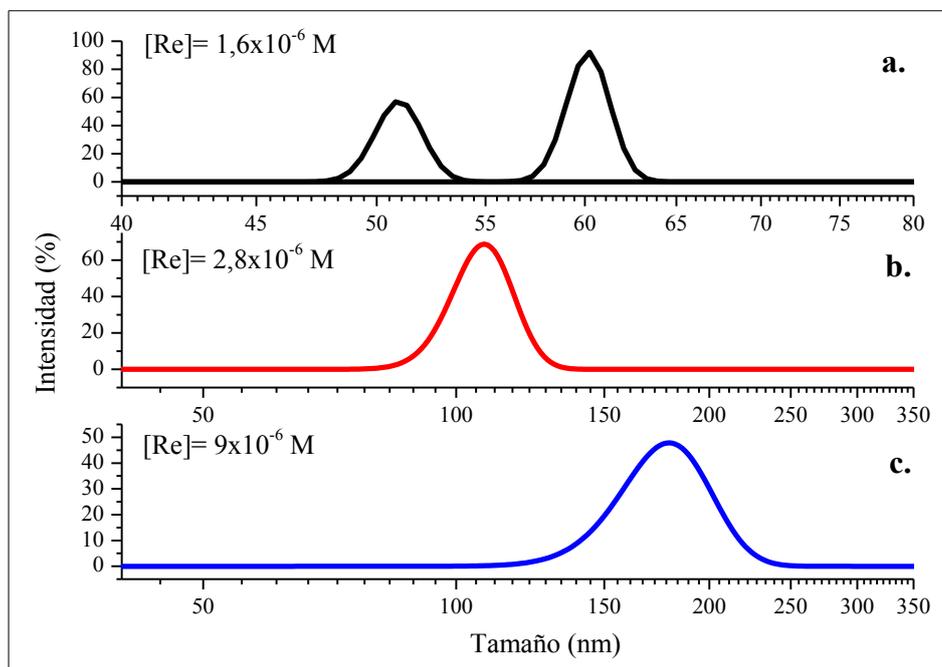


Figura 5.23 Medidas DLS de la distribución del tamaño de partículas por intensidad de formación a diferentes concentraciones de polímero protonado $P4VP-Re(dppz)H_n^{n+}$ ($[HClO_4]/[py] = 1,5$) en DCM.

Por lo tanto, al protonarse el polímero $P4VP-Re(dppz)$ en DCM la concentración juega un papel muy importante con respecto al tamaño de las partículas, estas incrementan su diámetro a medida que la concentración del polímero aumenta. Esto también lo podemos observar en el histograma, **Figura 5.24**, en donde se compara la distribución de tamaño del polímero sin protonar $P4VP-Re(dppz)$ y protonado $P4VP-Re(dppz)H_n^{n+}$ en DCM. Además, se puede observar el mismo efecto que se percibió cuando las piridinas del polímero se protonan en DMF, hay una disminución del tamaño de las partículas del polímero.

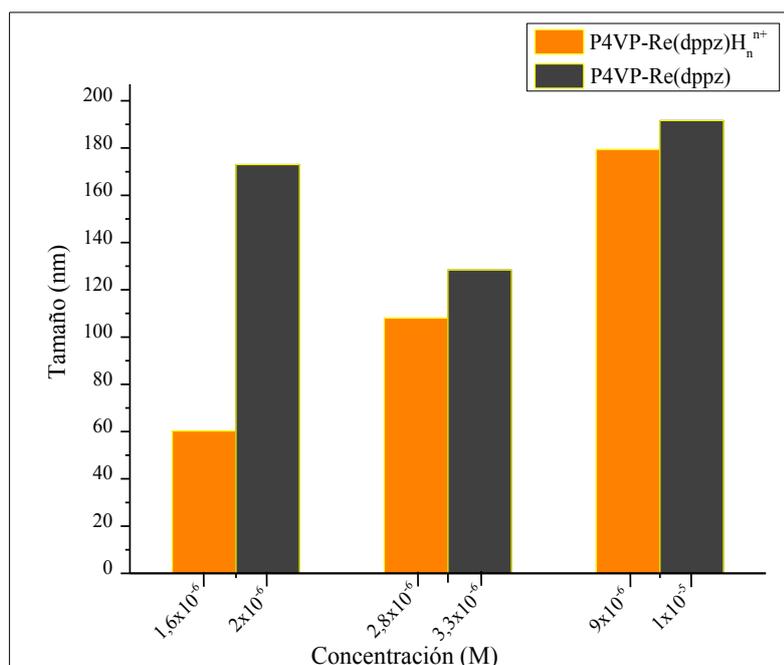


Figura 5.24 Histograma de las medidas DLS a diferentes concentraciones de polimero P4VP-Re(dppz) y polimero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ ([HClO₄]/[py]= 1,5) en DCM.

5.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se estudiaron las propiedades fotofísicas, fotoquímicas y morfológicas del polímero nuevo P4VP-Re(dppz) anteriormente sintetizado, y se completaron estos estudios con métodos computacionales TD-DFT.

Los estudios morfológicos mostraron diferentes conformaciones de tamaño y forma en el polímero P4VP-Re(dppz) cuando es protonado con HClO₄ en solventes de diferente polaridad.

En las imágenes TEM se pudo observar que al protonar el polímero P4VP-Re(dppz) en DMF hay una disminución en el tamaño de las vesículas para formar nanodominios esféricos los cuales coexisten con compuestos más grandes. Esta disminución en el tamaño de las partículas se confirmó con los estudios de DLS. Sin embargo, en las imágenes TEM se observaron partículas en forma de pirámide y sobre su superficie otro tipo de partícula, lo que sugiere es que se trata de dos composiciones químicas distintas.

En DCM, los estudios AFM y DLS del polímero protonado P4VP-Re(dppz)H_nⁿ⁺ mostraron la formación de partículas no homogéneas con diferentes distribuciones de tamaño. Aunque en DLS se evidenció un crecimiento en el tamaño de las partículas cuando aumentaba la concentración del polímero protonado.

Se realizaron estudios conformacionales sobre varias fracciones de polímero P4VP-Re(dppz) en DMF mediante métodos computacionales TD-DFT, con el fin de determinar el efecto de la protonación sobre la estructura molecular, así como también sobre la espectroscopia de absorción del P4VP-Re(dppz). Se determinó que luego de la protonación del polímero hay un alargamiento de la cadena polimérica P4VP, estos resultados fueron observados en las imágenes TEM.

Por medio de la técnica de láser FP se pudieron identificar los estados excitados y las reacciones redox con respecto al reductor de sacrificio TEOA del polímero P4VP-Re(dppz) en DMF y DMF/HClO₄. Estos experimentos se compararon con las reacciones térmicas obtenidas en los experimentos de RP del polímero en MeOH.

Todos los estudios fotofísicos y fotoquímicos obtenidos en este capítulo aportan información muy valiosa en relación con la interacción entre los estados ³IL($\pi\pi^*$), ³MLCT(phz) y ³MLCT(phen).

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de tesis, se alcanzaron varios objetivos propuestos. Se logró sintetizar los polímeros inorgánicos llamados P4VP-Re(phen) y P4VP-Re(dppz), aplicando las reacciones de sustitución de los complejos tricarbónicos de Re(I) al esqueleto de la P4VP.

Con el propósito de conocer en profundidad el vínculo que tiene las propiedades morfológicas sobre las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de estos polímeros de Re(I), se utilizaron diferentes técnicas para caracterizar la forma de agregación de las cadenas poliméricas cuando se realizan variaciones externas como: cambio en la polaridad del solvente y la protonación de las piridinas libres del polímero. De estos estudios se obtuvieron morfologías múltiples y muy variadas, los cuales ejercen un efecto sobre las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de los polímeros.

Por lo tanto, se demostró que estos polímeros de Re(I) demostraron tener propiedades únicas comparadas con los complejos sencillos, permitiendo unir el campo de la fotoquímica con la nanociencia.

Estos resultados abren la posibilidad de continuar con los estudios de reactividad térmica y fotoquímica de estos complejos de Re(I) con ligandos de diferente naturaleza anclados a polímeros, frente a diferentes especies reactivas. Así mismo, se espera poder diseñar fotocatalizadores para la reducción fotoinducida de dióxido de carbono, y así poder convertir este contaminante rico en carbono, en combustibles y en fuentes de energía almacenables industrialmente. Además, con el estudio fotoquímico y fotofísico de estos polímeros de Re(I), es posible construir estructuras supramoleculares complejas con las que se pueda realizar estudios de transferencia de energía y de electrones de modo poder emular el proceso fotosintético en forma artificial. De igual forma, se espera avanzar en la búsqueda de nuevos materiales poliméricos con propiedades morfológicas adecuadas para sus aplicaciones en la nanotecnología

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A. *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014.
- (2) Balzani, V.; Moggi, L.; Scandola, F. Towards a Supramolecular Photochemistry: Assembly of Molecular Components to Obtain Photochemical Molecular Devices. In *Supramolecular Photochemistry*; Balzani, V., Ed.; D. Reidel Publishing Company Dordrecht: Netherlands, 1987; pp 1–28.
- (3) Armaroli, N. Electronic Excited-State Engineering. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (3), 371–373.
- (4) Kamat, P. V. Photochemistry and Light Energy Conversion. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2157–2158.
- (5) Balzani, V.; Carassiti, V. *Photochemistry of Coordination Compounds*; London Academic Press, 1970.
- (6) Adamson, A. W.; Fleischauer, P. D. *Concepts of Inorganic Photochemistry*; John Wiley & Sons Australia: California, 1975.
- (7) Geoffroy, G. L.; Wrighton, M. S. *Organometallic Photochemistry*; Academic Press: New York, 1979.
- (8) Porter, G. Introduction to Inorganic Photochemistry Principles and Methods. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (10), 785–790.
- (9) Yersin, H.; Vogler, A. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*; Springer-Verlag, 1987.
- (10) Ferraudi, G. J. *Elements of Inorganic Photochemistry*; Wiley-Interscience publication, 1988.

- (11) Plane, R. A.; Hunt, J. P. Photochemical Exchange of Water between $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ and Solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3343–3346.
- (12) Adamson, A. W.; Sporer, A. . Photochemistry of Complex Ions . I . Some Photochemical Reactions of Aqueous PtBr_6^{-2} , $\text{Mo}(\text{CN})_8^{-4}$ and Various Co(III) and Cr(III) Complex Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (9), 3865.
- (13) Schläfer, H. L. Zur Photochemie Der Komplexverbindungen Der Übergangsmetalle. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1957**, *11*, 65–77.
- (14) Wegner, E. E.; Adamson, A. W. Photochemistry of Complex Ions. III. Absolute Quantum Yields for the Photolysis of Some Aqueous Chromium(III) Complexes. Chemical Actinometry in the Long Wavelength Visible Region. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (3), 394–404.
- (15) Scandola, F.; Indelli, M. T.; Chiorboli, C.; Bignozzi, C. A. Photoinduced Electron and Energy Transfer in Polynuclear Complexes. *Top. Curr. Chem.* **1990**, *158*, 73.
- (16) Wrighton, M. S.; Morse, D. L.; Pdungsap, L. Intraligand Lowest Excited States in Tricarbonylhalobis(Styrylpyridine)Rhenium(I) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *3*, 2073–2079.
- (17) Lees, A. J. Luminescence Properties of Organometallic Complexes. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711–743.
- (18) Lees, A. J.; Sun, S. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. ., Meyer, T., Eds.; Elsevier: Oxford, UK, 2004.
- (19) Kirgan, R. A.; Sullivan, B. P.; Rillema, D. P. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Rhenium. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 45–100.
- (20) Kumar, A.; Sun, S.; Lees, A. Photophysics and Photochemistry of Organometallic Rhenium Diimine Complexes. *Photophysics of Organometallics* **2010**, No. June 2009, 1–35.
- (21) Alberto, R.; Schibli, R.; Waibel, R.; Abram, U.; Schubiger, A. P. Basic Aqueous Chemistry of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]^+$ (M = Re, Tc) Directed towards

- Radiopharmaceutical Application. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 901–919.
- (22) Stoyanov, S. R.; Villegas, J. M.; Cruz, A. J.; Lockyear, L. L.; Reibenspies, J. H.; Rillema, D. P. Computational and Spectroscopic Studies of Re (I) Bipyridyl Complexes Containing 2,6-Dimethylphenylisocyanide (CN_x) Ligand. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 95–106.
- (23) Wrighton, M.; Morse, D. L. The Nature of the Lowest Excited State in Tricarbonylchloro-1,10-Phenanthroline-rhenium(I) and Related Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96 (4), 998–1003.
- (24) Giordano, P. J.; Wrighton, M. S. The Nature of the Lowest Excited State in Fac - Tricarbonylhalobis (4-Phenylpyridine)Rhenium (I) and Fac -Tricarbonylhalobis (4,4'-Bipyridine)Rhenium (I): Emissive Organometallic Complexes in Fluid Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 3, 2888–2897.
- (25) Feliz, M.; Ferraudi, G.; Altmiller, H. Primary Photochemical Processes in Fac-CIRe(CO)L (L = 4-Phenylpyridine and 4-Cyanopyridine): A Steady-State and Flash Photochemical Study of Reaction Products and Intermediates. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96 (Table I), 257–264.
- (26) Ferraudi, G. J.; Feliz, M.; Wolcan, E.; Hsu, I.; Moya, S. A.; Guerrero, J. Temperature Effects on the Luminescence of Re(I) Complexes: On the Competitive Relaxations of Two Electronic States. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4929–4934.
- (27) Stufkens, D. J. The Remarkable Properties of α -Diimine Rhenium Tricarbonyl Complexes in Their Metal-to-Ligand Charge-Transfer (MLCT) Excited States. *Comments Inorg. Chem.* **1992**, 13, 359–385.
- (28) Lees, A. J. The Luminescence Rigidochromic Effect Exhibited by Organometallic Complexes: Rationale and Applications. *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17 (6), 319–346.
- (29) Chen, P.; Meyer, T. J. Medium Effects on Charge Transfer in Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (4), 1439–1478.
- (30) Worl, L. A.; Duesing, R.; Chen, P.; Della Ciana, L.; Meyer, T. J. Photophysical

- Properties of Polypyridyl Carbonyl Complexes of Rhenium(I). *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1991**, 849.
- (31) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. Application of the Energy Gap Law to Nonradiative , Excited-State Decay. *J. Physical Chem.* **1983**, *87*, 952–957.
- (32) Baiano, J. A.; Kessler, R. J.; Lumpkin, R. S.; Munley, M. J.; Murphy, W. R. Nonradiative Decay in Rhenium(1) Monometallic Complexes of 2,3-Di(2-Pyridyl)Pyrazine and 2,3-Di(2-Pyridyl)Quinoxaline. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17680–17690.
- (33) Hino, J. K.; Ciana, L. Della; Dressick, W. J.; Sullivan, B. P. Substituent Constant Correlations as Predictors of Spectroscopic , Electrochemical, and Photophysical Properties in Ring-Substituted 2,2'-Bipyridine Complexes of Rhenium (I). *Inorganic Chem.* **1992**, *31*, 1072–1080.
- (34) Schoonover, J. R.; Bignozzi, C. A.; Meyer, T. J. Application of Transient Vibrational Spectroscopies to the Excited States of Metal Polypyridyl Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 239–266.
- (35) Schoonover, J. R.; Strouse, G. F. Time-Resolved Vibrational Spectroscopy of Electronically Excited Inorganic Complexes in Solution. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (4), 1335–1356.
- (36) Shaver, R. J.; Perkovic, M. W.; Paul Rillema, D.; Woods, C. Structure, Physical and Photophysical Properties, and Charge Separation Studies of $\text{Re}(\text{Bpm})(\text{CO})_3\text{L}^{\text{n+}}$ Complexes (L = CH_3CN , Py, MeQ^+ , Py-PTZ). *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (22), 5446–5454.
- (37) Chen, P.; Duesing, R.; Graff, D. K.; Meyer, T. J. Intramolecular Electron Transfer in the Inverted Region. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (15), 5850–5858.
- (38) Schoonover, J. R.; Strouse, G. F.; Chen, P.; Bates, W. D.; Meyer, T. J. Application of Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy to Intramolecular Electron Transfer. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (12), 2618–2619.
- (39) Wang, Y.; Schanze, K. S. Radical Cation Probes for Photoinduced Intramolecular Electron Transfer in Metal - Organic Complexes. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*,

5408–5419.

- (40) Trammell, S.; Goodson, P. A.; Sullivan, B. P. Coordination Chemistry and Photoreactivity of the Dinitramide Ion. *Inorganic Chem.* **1996**, *35*, 1421–1422.
- (41) Wang, Y.; Lucia, L. A.; Schanzes, K. S. C-C Bond Fragmentation as a Probe for Photoinduced Intramolecular Electron Transfer. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1961–1968.
- (42) Lucia, L. A.; Wang, Y.; Nafisi, K.; Netzel, T. L.; Schanze, K. S. Direct Observation of Ultrafast C-C Bond Fragmentation in a Diamine Radical Cation. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11801–11804.
- (43) Wang, Y.; Schanze, K. S. Photochemical Probes of Intramolecular Electron and Energy Transfer. *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 305–319.
- (44) Wang, Y.; Hauser, B. T.; Rooney, M. M.; Burton, R. D.; Schanze, K. S. Ligand-to-Ligand Charge-Transfer Photochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5675–5683.
- (45) Giordano, P. J.; Fredericks, S. M.; Wrighton, M. S.; Morse, D. L. Simultaneous Multiple Emissions from *Fac*-XRe(CO)₃(3-Benzoylpyridine)₂: N-Pi* Intraligand and Charge-Transfer Emission at Low Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2257–2259.
- (46) Villegas, J. M.; Stoyanov, S. R.; Huang, W.; Rillema, D. P. A Spectroscopic and Computational Study on the Effects of Methyl and Phenyl Substituted Phenanthroline Ligands on the Electronic Structure of Re(I) Tricarbonyl Complexes Containing 2,6-Dimethylphenylisocyanide. *Dalt. Trans.* **2005**, 1042–1051.
- (47) Villegas, J. M.; Stoyanov, S. R.; Huang, W.; Rillema, D. P. Photophysical, Spectroscopic, and Computational Studies of a Series of Re(I) Tricarbonyl Complexes Containing 2,6-Dimethylphenylisocyanide and 5- and 6-Derivatized Phenanthroline Ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (7), 2297–2309.
- (48) Schoonover, J. R.; Bates, W. D.; Meyer, T. J. Application of Resonance Raman Spectroscopy to Electronic Structure in Metal Complex Excited States. Excited-

- State Ordering and Electron Delocalization in Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz): Complexes of Re(I) and Ru(II). *Inorganic Chem.* **1995**, *34*, 6421–6422.
- (49) Vlček Jr., A. Mechanistic Roles of Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States in Organometallic Photochemistry. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177* (1), 219–256.
- (50) Koike, K.; Okoshi, N.; Hori, H.; Takeuchi, K.; Ishitani, O.; Tsubaki, H.; Clark, I. P.; George, M. W.; Johnson, F. P. A.; Turner, J. J. Mechanism of the Photochemical Ligand Substitution Reactions of $\text{Fac-}[\text{Re}(\text{Bpy})(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]^+$ Complexes and the Properties of Their Triplet Ligand-Field Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (38), 11448–11455.
- (51) Sato, S.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Ishitani, O.; Blanco-Rodríguez, A. M.; Vlček Jr., A.; Unno, T.; Koike, K. Photochemical Ligand Substitution Reactions of $\text{Fac-}[\text{Re}(\text{Bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ and Derivatives. *Inorganic Chem.* **2007**, *46*, 3531–3540.
- (52) Sato, S.; Morimoto, T.; Ishitani, O. Photochemical Synthesis of $\text{Mer-}[\text{Re}(\text{Bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$. *Inorganic Chem.* **2007**, *46*, 9051–9053.
- (53) Gabrielsson, A.; Blanco-Rodríguez, A. M.; Matousek, P.; Towrie, M.; Vlček Jr., A. Different Mechanisms of Photochemical Re-Me and Re-Et Bond Time-Resolved IR Spectroscopic Study Ranging from Picoseconds to Microseconds. *Organometallics* **2006**, *25*, 2148–2156.
- (54) Bossert, J.; Daniel, C. Trans-Cis Photoisomerization of the Styrylpyridine Ligand in $[\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-Bipyridine})(t\text{-4-Styrylpyridine})]^+$: Role of the Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (18), 4835–4843.
- (55) Busby, M.; Hartl, F.; Matousek, P.; Towrie, M.; Vlček, A. Ultrafast Excited State Dynamics Controlling Photochemical Isomerization of N-Methyl-4-[Trans-2-(4-Pyridyl)Ethenyl]Pyridinium Coordinated to a $\{\text{Re}(\text{I})(\text{CO})_3(2,2'\text{-Bipyridine})\}$ Chromophore. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (23), 6912–6923.
- (56) Busby, M.; Matousek, P.; Towrie, M.; Vlček Jr., A. Ultrafast Excited-State Dynamics of Photoisomerizing Complexes $\text{Fac-}[\text{Re}(\text{Cl})(\text{CO})_3(\text{Papy})_2]$ and $\text{Fac-}[\text{Re}(\text{Papy})(\text{CO})_3(\text{Bpy})]^+$ (Papy = Trans -4-Phenylazopyridine). *Inorg. Chem. Acta*

- 2007**, 360, 885–896.
- (57) Cannizzo, A.; Blanco-Rodríguez, A. M.; Nahhas, A. El; Šebera, J.; Záliš, S.; Vlček, A.; Chergui, M. Femtosecond Fluorescence and Intersystem Crossing in Rhenium(I) Carbonyl-Bipyridine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (28), 8967–8974.
- (58) Busby, M.; Matousek, P.; Towrie, M.; Vlček Jr., A. Ultrafast Excited-State Dynamics Preceding a Ligand Trans - Cis Isomerization of *Fac*-[Re(Cl)(CO)₃(t-4-Styrylpyridine)₂] and *Fac*-[Re(t-4-Styrylpyridine)(CO)₃(2,2'-Bipyridine)]⁺. *J. Physical Chem. A* **2005**, 109, 3000–3008.
- (59) Partigianoni, C. M.; Chodorowski-Kimmes, S.; Treadway, J. a.; Striplin, D.; Trammell, S. a.; Meyer, T. J. A New Electron-Transfer Donor for Photoinduced Electron Transfer in Polypyridyl Molecular Assemblies. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (6), 1193–1198.
- (60) Batey, H. D.; Whitwood, A. C.; Duhme-Klair, A. K. Synthesis, Characterization, Solid-State Structures, and Spectroscopic Properties of Two Catechol-Based Luminescent Chemosensors for Biologically Relevant Oxometalates. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (16), 6516–6528.
- (61) Reece, S. Y.; Seyedsayamdost, M. R.; Stubbe, J. A.; Nocera, D. G. Electron Transfer Reactions of Fluorotyrosyl Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (42), 13654–13655.
- (62) Liard, D. J.; Busby, M.; Farrell, I. R.; Matousek, P.; Towrie, M.; Vlček Jr., A. Mechanism and Dynamics of Interligand Electron Transfer in *Fac*-[Re(MQ⁺)(CO)₃(Dmb)]²⁺. An Ultrafast Time-Resolved Visible and IR Absorption, Resonance Raman, and Emission. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 556–567.
- (63) Vlček, A.; Busby, M. Ultrafast Ligand-to-Ligand Electron and Energy Transfer in the Complexes *Fac*-[Re(I)(L)(CO)₃(Bpy)]^{N+}. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250 (13–14), 1755–1762.
- (64) Liard, D. J.; Vlček Jr., A. Picosecond Dynamics of Photoinduced Interligand Electron Transfer in [Re(MQ⁺)(CO)₃(Dmb)]²⁺ (Dmb) 4,4'-Dimethyl-2,2'-

- Bipyridine, MQ⁺) N-Methyl-4,4'-Bipyridinium). *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 485–490.
- (65) Liard, D. J.; Kleverlaan, C. J.; Vlček, A. Solvent-Dependent Dynamics of the MQ- \rightarrow ReII Excited-State Electron Transfer in [Re(MQ⁺)(CO)₃(Dmb)]²⁺. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7995–8002.
- (66) Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17* (2), 513–886.
- (67) Getoff, N.; Ritter, A.; Schwörer, F.; Bayer, P. Primary Yields of CH₃[•]O and [•]CH₂OH Radicals Resulting in the Radiolysis of High Purity Methanol. *Radiat. Phys. Chem.* **1993**, *41* (6), 797–801.
- (68) Simic, M.; Neta, P.; Hayon, E. Pulse Radiolysis Study of Alcohols in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* **1969**, *78* (1), 3794–3800.
- (69) Hug, G. L.; Wang, Y.; Schöneich, C.; Jiang, P. Y.; Fessenden, R. W. Multiple Time Scales in Pulse Radiolysis. Application to Bromide Solutions and Dipeptides. *Radiat. Phys. Chem.* **1999**, *54* (6), 559–566.
- (70) Feliz, M.; Ferraudi, G.; Dame, N.; Dame, N. Charge-Transfer Processes in (4-Nitrobenzoate) Re(CO)₃(Azine)₂ Complexes. Competitive Reductions of 4-Nitrobenzoate and Azine in Thermally and Photochemically Induced Redox Processes. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (c), 2806–2810.
- (71) Wang, Z. L. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (6), 1153–1175.
- (72) Bendersky, L. A.; Gayle, F. W. Electron Diffraction Using Transmission Electron Microscopy. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2001**, *106* (6), 997–1012.
- (73) Diaz, C. Adherencia y Colonización de Pseudomonas Fluorescens Sobre Sustratos Sólidos: Influencia de La Topografía y Composición Química de La Superficie, Universidad Nacional de la Plata, 2011.

- (74) Veeco. SPM A Practical Guide to SPM. *2005 Veeco Instruments Inc.* 2005, pp 1–29.
- (75) Milling, A. J. *Surface Characterization Methods: Principles, Techniques and Applications*; Marcel Dekker: New York, USA, 1999.
- (76) Bohren, C. F. C.; Huffman, D. D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley-Interscience publication: New York, USA, 1998; Vol. 98.
- (77) Bryant, G.; Abeynayake, C.; Thomas, J. C. Improved Particle Size Distribution Measurements Using Multiangle Dynamic Light Scattering. 2. Refinements and Applications. *Langmuir* **1996**, *12* (26), 6224–6228.
- (78) Bryant, G.; Thomas, J. C. Improved Particle Size Distribution Measurements Using Multiangle Dynamic Light Scattering. *Langmuir* **1995**, *11* (7), 2480–2485.
- (79) Criekeing, W. Van; Meeren, P. Van Der; Vanderdeelen, J.; Baert, L. On-Line Simulation as a Methodology to Recover Size Distributions from Dynamic Light Scattering Experiments. *Part. Part. Syst. Charact.* **1995**, *12*, 279–283.
- (80) Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: Applications Pf Photon Correlation Spectroscopy*; Springer: New York, USA, 1985.
- (81) Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*; Wiley-Interscience publication: New York, USA, 1976.
- (82) Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; Marcel Dekker, Inc.: New York, USA, 1997.
- (83) Takeda, H.; Koike, K.; Morimoto, T.; Inumaru, H.; Ishitani, O. *Photochemistry and Photocatalysis of Rhenium(I) Diimine Complexes*, 1st ed.; Elsevier Inc., 2011; Vol. 63.
- (84) Vlček Jr, A. Ultrafast Excited-State Processes in Re (I) Carbonyl-Diimine Complexes: From Excitation to Photochemistry. In *Topics in Organometallic Chemistry*; Lees, A. J., Ed.; Springer: New York, 2010; Vol. 29, pp 73–114.
- (85) Sacksteder, L.; Lee, M.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. Long-Lived, Highly

- Luminescent Rhenium (I) Complexes as Molecular Probes: Intra- and Intermolecular Excited-State Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8230–8238.
- (86) Stor, G. J.; Stufkens, D. J.; Oskam, A. Electronic Absorption and Resonance Raman Spectra of [Re(CO)(PTol-DAB)X] (DAB = 1,4-Diaza-1,3-Butadiene; X = Halide). Evidence for a Lowest Ligand to Ligand Charge-Transfer (LLCT) Transition. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (1), 1318–1319.
- (87) Fox, M. A.; Chanon, M. *Photoinduced Electron Transfer*; Elsevier: Amsterdam, 1988; Vol. 102.
- (88) Balzani, V.; Bolletta, F.; Gandolfi, M. T.; Maestri, M. Bimolecular Electron Transfer Reactions of the Excited States of Transition Metal Complexes. *Org. Chem. Theory* **1978**, *75*, 1–64.
- (89) Grätzel, M. *Energy Resources Through Photosynthesis and Catalysis*; Academic Press: New York, 1983.
- (90) Kalyanasundaram, K. Photophysics, Photochemistry and Solar Energy Conversion with Tris(Bipyridyl)Ruthenium(II) and Its Analogues. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244.
- (91) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*; Ugo, R., James, B. ., Eds.; Springer Science+Business Media, Dordrecht: Lausanne, Switzerland, 1993; Vol. 14.
- (92) Yam, V. W.; Wong, K. M.; Lee, V. W.; Lo, K. K.; Cheung, K. Synthesis, Photophysics, Ion-Binding Studies, and Structural Characterization of Organometallic Rhenium(I) Crown Complexes. *Organometallics* **1995**, *14* (1), 4034–4036.
- (93) Yoon, D. I.; Berg-Brennan, C. A.; Lu, H.; Hupp, J. T. Synthesis and Preliminary Photophysical Studies of Intramolecular Electron Transfer in Crown-Linked Donor- (Chromophore-) Acceptor Complexes. *Inorganic Chem.* **1992**, *31* (15), 3192–3194.
- (94) Calabrese, J. C.; Tam, W. *Organometallics for Non-Linear Optics: Metal-*

- Pyridine and Bipyridine Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133* (3), 244–245.
- (95) Ehler, T. T.; Malmberg, N.; Carron, K.; Sullivan, B. P.; Noe, L. J. Studies of Organometallic Self-Assembled Monolayers on Ag and Au Using Surface Plasmon Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3174–3180.
- (96) Yam, V. W.-W.; Lau, V. C.-Y.; Cheung, K.-K. Synthesis, Photophysics and Photochemistry of Novel Luminescent Rhenium(I) Photoswitchable Materials. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *2*, 259–261.
- (97) Connick, W. B.; Di Bilio, A. J.; Hill, M. G.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. Tricarbonyl (1,10-Phenanthroline) (Imidazole) Rhenium(I) a Powerful Photooxidant for Investigations of Electron Tunneling in Proteins. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *240*, 169–173.
- (98) Di Bilio, A. J.; Crane, B. R.; Wehbi, W. A.; Kiser, C. N.; Abu-Omar, M. M.; Carlos, R. M.; Richards, J. H.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. Properties of Photogenerated Tryptophan and Tyrosyl Radicals in Structurally Characterized Proteins Containing Rhenium(I) Tricarbonyl Diimines. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (13), 3181–3182.
- (99) Miller, J. E.; Di Bilio, A. J.; Wehbi, W. a.; Green, M. T.; Museth, a. K.; Richards, J. R.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. Electron Tunneling in Rhenium-Modified *Pseudomonas Aeruginosa* Azurins. *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* **2004**, *1655*, 59–63.
- (100) Bracco, L. L. B.; Einschlag, F. S. G.; Wolcan, E.; Ferraudi, G. J. On the Mechanism of the Photoinduced Reduction of an Adduct of Ferricytochrome C with a Poly(4-Vinylpyridine) Polymer Containing –ReI (CO)₃(3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthroline) Pendants. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *208* (1), 50–58.
- (101) Bracco, L. L. B.; Féliz, M. R.; Wolcan, E. On the Quenching of MLCT Luminescence by Amines: The Effect of Nanoaggregation in the Decrease of the Reorganization Energy. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *210* (1), 23–30.
- (102) Wolcan, E.; Ferraudi, G. Photochemical and Photophysical Properties of Fac-Re

- (I) Tricarbonyl Complexes: A Comparison of Monomer and Polymer Species with-Re(I)(CO)₃Phen. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (41), 9281–9286.
- (103) Bracco, L. L. B.; Juliarena, M. P.; Ruiz, G. T.; Féliz, M. R.; Ferraudi, G. J.; Wolcan, E. Resonance Energy Transfer in the Solution Phase Photophysics of -Re(CO)₃L⁺ Pendants Bonded to Poly-(4-Vinylpyridine). *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (37), 11506–11516.
- (104) Bracco, L. L. B.; Lezna, R. O.; Muñoz-Zuñiga, J.; Ruiz, G. T.; Féliz, M. R.; Ferraudi, G. J.; García Einschlag, F. S.; Wolcan, E. On the Mechanism of Formation and Spectral Properties of Radical Anions Generated by the Reduction of -[Re(I)(CO)₃(5-Nitro-1,10-Phenanthroline)]⁺ and -[Re(I)(CO)₃(3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthroline)]⁺ Pendants in Poly-4-Vinylpyridine Polymers. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *370* (1), 482–491.
- (105) Wolcan, E.; Alessandrini, L.; Feliz, M. R. On the Quenching of MLCT Re-Bpy Luminescence by Cu(II) Species in Re(I) Polymer Micelles. *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 22890–22898.
- (106) Wolcan, E.; Féliz, M. R. Temperature and Medium Effects on the Photophysical Properties of - Re(CO)₃(2,2'-Bipyridine) Pendant Chromophores Coordinated to a Poly(4-Vinylpyridine) Backbone. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2* (4), 412–417.
- (107) Wolcan, E.; Feliz, M. R.; Alessandrini, J. L.; Ferraudi, G. 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.* **2006**, *45* (17), 6666–6677.
- (108) Wolcan, E.; Ferraudi, G.; Feliz, M. R.; Gómez, R. V.; Mikelsons, L. UV Photolysis of a Re(I) Macromolecule, [(4-Vinylpyridine)₂(4-Vinylpyridine)Re(CO)₃(1,10-Phenanthroline)⁺]₂₀₀: Addition of C-Centered Radicals to Coordinated CO. *Supramol. Chem.* **2003**, *15* (2), 143–148.
- (109) Hou, S.; Man, K. Y. K.; Chan, W. K. Nanosized Micelles Formed by the Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers with Luminescent Rhenium

- Complexes. *Langmuir* **2003**, *19* (12), 2485–2490.
- (110) Cheng, K. W.; Chan, W. K. Morphology of Rhenium Complex-Containing Polystyrene-Block-Poly(4-Vinylpyridine) and Its Use as Self-Assembly Templates for Nanoparticles. *Langmuir* **2005**, *21* (12), 5247–5250.
- (111) Biver, T.; Secco, F.; Venturini, M. Mechanistic Aspects of the Interaction of Intercalating Metal Complexes with Nucleic Acids. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252* (10–11), 1163–1177.
- (112) Ruiz, G. T.; Juliarena, M. P.; Lezna, R. O.; Wolcan, E.; Feliz, M. R.; Ferraudi, G. Intercalation of *Fac*-[(4,4'-Bpy)Re(I)(CO)₃(Dppz)]⁺, Dppz = Dipyridyl[3,2-a:2'3'-c]Phenazine, in Polynucleotides. On the UV-Vis Photophysics of the Re(I) Intercalator and the Redox Reactions with Pulse Radiolysis-Generated Radicals. *R. Soc. Chem. Dalt. Trans.* **2007**, *3*, 2020–2029.
- (113) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Felder, D.; Nierengarten, J.-F. Photophysical Properties of the Re(I) and Ru(II) Complexes of a New C60-Substituted Bypyridine Ligand. *Chem. Eur. J* **2002**, No. 10, 2314–2323.
- (114) Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S. Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1974**, *12*, 11–20.
- (115) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39* (17), 1098–1101.
- (116) Jones, J. W. E.; Hermans, L.; Jiang, B. Metal-Organic Conducting Polymers: Photoactive Switching in Molecular Wires. In *Multimetallic and Macromolecular Inorganic Photochemistry*; Ramamurthy, V., Schanze, K. S., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1999.
- (117) Wolcan, E. *Fotofísica y Fotoquímica de Polímeros Inorgánicos. Complejos Tricarbonílicos de Renio (I) Coordinados a La Poli-4-Vinilpiridina*; Editorial Académica Española, Ed.; Deutsche Nationalbibliothek: Saarbrücken, Alemania, 2012.

- (118) Chen, L. X.; Jaeger, W. J. H.; Gosztola, D. J.; Niemczyk, M. P.; Wasielewski, M. R. Ionochromic Effects and Structures of Metalated Poly(p-Phenylenevinylene) Polymers Incorporating 2,2'-Bipyridines. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (9), 1950–1960.
- (119) Wang, B.; Wasielewski, M. R. Design and Synthesis of Metal Ion-Recognition-Induced Conjugated Polymers: An Approach to Metal Ion Sensory Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (1), 12–21.
- (120) Wang, Q.; Wang, L.; Yu, L. Synthesis and Unusual Physical Behavior of a Photorefractive Polymer Containing Tris(Bipyridyl)Ruthenium(II) Complexes as a Photosensitizer and Exhibiting a Low Glass-Transition Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (49), 12860–12868.
- (121) Olmsted III, J.; McClanahan, S. F.; Danielson, E.; Younathan, J. N.; Meyer, T. J. Electron and Energy Shuttling between Redox Sites on Soluble Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (11), 3297–3301.
- (122) Younathan, J. N.; McClanahan, S. F.; Meyer, T. J. Synthesis and Characterization of Soluble Polymers Containing Electron- and Energy-Transfer Reagents. *Macromolecules* **1989**, *22* (3), 1048–1054.
- (123) Smith, G. D.; Maxwell, K. A.; DeSimone, J. M.; Meyer, T. J.; Palmer, R. A. Step-Scan FTIR Time-Resolved Spectroscopy Study of Excited-State Dipole Orientation in Soluble Metallopolymers. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (5), 893–898.
- (124) Worl, L. A.; Strouse, G. F.; Younathan, J. N.; Baxter, S. M.; Meyer, T. J. Production and Storage of Multiple, Photochemical Redox Equivalents on a Soluble Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (21), 7571–7578.
- (125) Baxter, S. M.; Jones, W. E.; Danielson, E.; Worl, L.; Strouse, G.; Younathan, J.; Meyer, T. J. Photoinduced Electron and Energy Transfer in Soluble Polymers. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111* (C), 47–71.
- (126) Jones, W. E.; Baxter, S. M.; Strouse, G. F.; Meyer, T. J. Intrastrand Electron and Energy Transfer between Polypyridyl Complexes on a Soluble Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (4), 7363–7373.

- (127) Dupray, L. M.; Meyer, T. J. Synthesis and Characterization of Amide-Derivatized, Polypyridyl-Based Metallopolymers. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (21), 6299–6307.
- (128) Suzuki, M.; Kimura, M.; Hanabusa, K.; Shirai, H. Photosensitized Charge Separation Using Water-Insoluble Polymer-Bound Ruthenium(II) Complex Films. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93* (23), 4137–4143.
- (129) Dupray, L. M.; Devenney, M.; Striplin, D. R.; Meyer, T. J. An Antenna Polymer for Visible Energy Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (42), 10243–10244.
- (130) Friesen, D. A.; Kajita, T.; Danielson, E.; Meyer, T. J. Preparation and Photophysical Properties of Amide-Linked, Polypyridylruthenium-Derivatized Polystyrene. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (14), 3442.
- (131) Worl, L. A.; Jones, W. E.; Strouse, G. F.; Younathan, J. N.; Danielson, E.; Maxwell, K. A.; Sykora, M.; Meyer, T. J. Multiphoton, Multielectron Transfer Photochemistry in a Soluble Polymer. *Society* **1999**, *38* (14), 2705–2708.
- (132) Connors Patrick J., J.; Tzalis, D.; Dunnick, A. L.; Tor, Y. Coordination Compounds as Building Blocks: Single-Step Synthesis of Heteronuclear Multimetallic Complexes Containing RuII and OsII. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (5), 1121–1123.
- (133) Ogawa, M. Y. Electron Transfer within Synthetic Polypeptides and De Novo Designed Proteins. In *Multimetallic and Macromolecular Inorganic Photochemistry*; Ramamurthy, V., Schanze, K. S., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1999; pp 113–150.
- (134) Petersen, J. D. Intramolecular Energy and Electron Transfer in Polymetallic Complexes. In *Supramolecular Photochemistry*; Balzani, V., Ed.; Dordrecht, D. Reidel Publishing Company: Bologne, Italy, 1987; p 135.
- (135) Kaneko, M.; Tsuchida, E. Formation, Characterization, and Catalytic Activities of Polymer-Metal Complexes. *J. Polym. Sci.* **1981**, *16*, 397–522.
- (136) Walters, K. A.; Ley, K. D.; Cavalaheiro, C. S. P.; Miller, S. E.; Gosztola, D.; Wasielewski, M. R.; Bussandri, A. P.; Van Willigen, H.; Schanze, K. S.

- Photophysics of π -Conjugated Metal-Organic Oligomers: Aryleneethynylenes That Contain the (Bpy)Re(CO)₃Cl Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (34), 8329–8342.
- (137) Saavedra Moncada, A.; Einschlag, F. S. G.; Prieto, E. D.; Ruiz, G. T.; Lappin, A. G.; Ferraudi, G. J.; Wolcan, E. Photophysical Properties of -Re(I)(CO)₃(Phen) Pendants Grafted to a Poly-4-Vinylpyridine Backbone. A Correlation between Photophysical Properties and Morphological Changes of the Backbone. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *321*, 284–296.
- (138) Saavedra Moncada, A.; Gutiérrez-Pineda, E.; Maisuls, I.; Ruiz, G. T.; Lappin, A. G.; Ferraudi, G. J.; Wolcan, E. Photochemical Properties of a Re(I) Polymer Containing Dppz in Its Structure. An Interplay between Dark and Bright States of Dppz. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *353*, 86–100.
- (139) Waterland, M. R.; Gordon, K. C.; McGarvey, J. J.; Jayaweera, P. M. Spectroscopic and Electrochemical Studies of a Series of Copper(I) and Rhenium(I) Complexes with Substituted Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]Phenazine Ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *10* (iii), 609–616.
- (140) Zingales, F.; Sartorelli, U.; Trovati, A. Kinetic Studies of Group VII Metal Carbonyls. III. Kinetics of the Reaction of Monosubstituted Rhenium Pentacarbonyl Halides with Different Reagents. *Inorganic Chem.* **1967**, *6* (6), 1246–1248.
- (141) Luong, J. C.; Nadjo, L.; Wrighton, M. S. Ground and Excited State Electron Transfer Processes Involving. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (18), 5790–5795.
- (142) Ruiz, G.; Rodriguez-Nieto, F.; Wolcan, E.; Féliz, M. R. Bimolecular Photoinduced Electron Transfer in the Marcus Inverted Region Involving the [Re(CO)₃(4-Phenylpyridine)₃]⁺ Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited State, Amines and Their Corresponding Radical Products. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *107* (1–3), 47–54.
- (143) Schanze, K. S.; Macqueen, D. B.; Perkins, T. A.; Cabana, L. A. Studies of Intramolecular Electron and Energy Transfer Using Thefac-(Diimine) Re(I)(CO)₃ Chromophore. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 63–89.

- (144) Sun, S. S.; Lees, A. J. Synthesis and Photophysical Properties of Dinuclear Organometallic Rhenium(I) Diimine Complexes Linked by Pyridine-Containing Macrocyclic Phenylacetylene Ligands. *Organometallics* **2001**, *20* (11), 2353–2358.
- (145) Khan, A. K.; Rashid, R.; Hussain, M.; Yunus, U.; Akhtar, Z.; Ali, S.; Zahra, A.; Mir, S.; Ansari, M. T.; Mehmood, Z.; et al. Synthesis, Characterization and Thermal Studies of Poly(4-Vinylpyridine) Composites of Rare Earth Metals. *Arab. J. Sci. Eng.* **2016**, *41*, 105–109.
- (146) Soykan, C.; Cos, R.; Delibas, A. Thermodegradation of Poly-(4-Vinylpyridine-Co-Crotonic Acid-Co-Divinylbenzene) and N-Oxide Derivatives. *Thermochim. Acta* **2007**, *456*, 152–157.
- (147) Zander, N. E.; Orlicki, J. A.; Rawlett, A. M. Thermal and FTIR Characterization of Poly-(4-Vinylpyridine) Crosslinked with Metal Salts. *Army Res. Lab.* **2010**, *ARL-TR-510*.
- (148) Wee Ling, J. L.; Khan, A.; Saad, B.; Ab Ghani, S. Electro Polymerized 4-Vinyl Pyridine on 2B Pencil Graphite as Ionophore for Cadmium (II). *Talanta* **2012**, *88*, 477–483.
- (149) Guerrero, J.; Piro, O. E.; Wolcan, E.; Feliz, M. R.; Ferraudi, G.; Moya, S. A. Photochemical and Photophysical Reactions of *Fac*-Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes . Effects from Binucleating Spectator Ligands on Excited and Ground State Processes. *Organometallics* **2001**, *20* (2), 2842–2853.
- (150) Fagioli, U. N.; García Einschlag, F. S.; Cobos, C. J.; Ruiz, G. T.; Féliz, M. R.; Wolcan, E. On the Mechanism of Re(I)-Carboxylate Bond Cleavage by Perchloric Acid: A Combined Kinetic , Spectroscopic and TD-DFT Study. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10979–10987.
- (151) Ragone, F.; Ruiz, G. T.; Piro, O. E.; Echeverría, G. A.; Cabrerizo, F. M.; Petroselli, G.; Erra-Balsells, R.; Hiraoka, K.; García Einschlag, F. S.; Wolcan, E. Water-Soluble (Pterin)Rhenium(I) Complex: Synthesis, Structural Characterization, and Two Reversible Protonation-Deprotonation Behavior in Aqueous Solutions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *30*, 4801–4810.

- (152) Werrett, M. V.; Chartrand, D.; Gale, J. D.; Hanan, G. S.; MacLellan, J. G.; Massi, M.; Muzzioli, S.; Raiteri, P.; Skelton, B. W.; Silberstein, M.; et al. Synthesis, Structural, and Photophysical Investigation of Diimine Triscarbonyl Re(I) Tetrazolato Complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (4), 1229–1241.
- (153) Itokazu, M. K.; Sarto Polo, A.; Araujo de Faria, D. L.; Bignozzi, C. A.; Murakami Iha, N. Y. Syntheses and Spectroscopic Characterization of Fac-[Re(CO)₃(Phen)(L)]PF₆, L= trans- and Cis-1,2-Bis(4-Pyridyl)Ethylene. *Inorg. Chem. Acta* **2001**, *313*, 149–155.
- (154) McCurdie, M. P.; Belfiore, L. A. Spectroscopic Analysis of Transition-Metal Coordination Complexes Based on Poly-(4-Vinylpyridine) and Dichlorotricarbonylruthenium(II). *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40* (11), 2889–2902.
- (155) Feliz, M.; Ferraudi, G. Charge-Transfer Processes in (4-Nitrobenzoate) Re(CO)₃(Azine)₂ Complexes . Competitive Reductions of 4-Nitrobenzoate and Azine in Thermally and Photochemically Induced Redox Processes. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (c), 2806–2810.
- (156) Wolcan, E.; Torchia, G.; Tocho, J.; Piro, O. E.; Juliarena, P.; Ruiz, G.; Feliz, M. R. Photoinduced Charge Separation in R-CO₂-Re(CO)₃(2,2[Prime or Minute]-Bipyridine) Complexes. Two Emitting Charge Transfer Excited States. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, *3* (10), 2194–2202.
- (157) Lewanowicz, A.; Lipiński, J. Low-Lying Excited Singlet States and S₂ → S₀ Luminescence of Dipyrido[3,4-b:2,3-d]Phenazine. *J. Mol. Struct.* **1998**, *450*, 163–169.
- (158) Feliz, M. R.; Rodriguez-Nieto, F.; Ruiz, G.; Wolcan, E. Photophysical Properties of Re(CO)₃L⁺³ (L=monoazine) Complexes Electronic Delocalization Effect in Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited States. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1998**, *117* (3), 185–192.
- (159) Bates, W. D. Preparation, Characterization and Photophysical Investigation of Polypyridyl Re(I), Ru(II) and Os(II) Complexes, University of North Carolina at Chapel Hill, 1994.

- (160) Bracco, L. L. B.; Féliz, M. R.; Wolcan, E. On the Quenching of MLCT Luminescence by Amines : The Effect of Nanoaggregation in the Decrease of the Reorganization Energy. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *210*, 23–30.
- (161) Yam, V. W.-W. Luminescent Carbon-Rich Rhenium(i) Complexes. *Chem. Commun.* **2001**, *5* (9), 789–796.
- (162) Ringsdorf, H.; Schlarb, B.; Venzmer, J. Molecular Architecture and Function of Polymeric Oriented Systems: Models for the Study of Organization, Surface Recognition, and Dynamics of Biomembranes. *J. Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (1), 113–158.
- (163) Lehn, J.-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *J. Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, *29*, 1304–1319.
- (164) Balzani, V.; De Cola, L. *Supramolecular Chemistry*; Springer Science Business Media, Dordrechl: Taormina, Italy, 1992.
- (165) Stufkens, D. J.; Vlcek, A. Ligand-Dependent Excited State Behaviour of Re(I) and Ru(II) Carbonyl – Diimine Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127–179.
- (166) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. Luminescent and Redox-Active Polynuclear Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (2), 759–834.
- (167) Summers, L. A. The Phenanthrolines. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1978**, *22*, 1–69.
- (168) Sammes, P. G.; Yahioğlu, G. 1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23* (I), 327–334.
- (169) Luman, C. R.; Castellano, F. N. Phenanthroline Ligands. In *Comprehensive Coordination Chemistry II Vol. 1*; McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Elsevier: Oxford, UK, 2003; Vol. 1, pp 25–36.
- (170) Ashcroft, S. F.; T., M. *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*; Academic Press: New York, USA, 1970.

- (171) Anderegg, G. Pyridinderivate Als Komplexbildner VI. Reaktionsenthalpie Und - Entropie Bei Der Bildung Der Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin Und α, α' -Dipyridyl. *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46* (315), 2813.
- (172) Anderegg, G. Pyridinderivate Als Komplexbildner V. Die Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin Und α, α' -Dipyridyl. *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46* (54), 2397.
- (173) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84* (C), 85–277.
- (174) Armaroli, N. Photoactive Mono- and Polynuclear Cu(I)–phenanthrolines. A Viable Alternative to Ru(II)–polypyridines. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30* (2), 113–124.
- (175) Striplin, D.; Crosby, G. Photophysical Investigations of Rhenium(I)Cl(CO)₃(Phenanthroline) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211* (1), 163–175.
- (176) Pomestchenko, I. E.; Polyansky, D. E.; Castellano, F. N. Influence of a Gold(I)-Acetylide Subunit on the Photophysics of Re(Phen)(CO)₃Cl. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (10), 3412–3421.
- (177) Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Frin, K. M.; de Toledo Patrocínio, A. O.; Murakami Iha, N. Y. Light Driven Trans-to-Cis Isomerization of Stilbene-like Ligands in *Fac*-[Re(CO)₃(NN)(Trans-L)]⁺ and Luminescence of Their Photoproducts. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (13–14), 1669–1680.
- (178) Cardinaels, T.; Ramaekers, J.; Nockemann, P.; Driesen, K.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Lei, S.; De Feyter, S.; Guillon, D.; Donnio, B.; et al. Imidazo[4,5-f]-1,10-Phenanthrolines: Versatile Ligands for the Design of Metallomesogens. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (4), 1278–1291.
- (179) Bonello, R. O.; Morgan, I. R.; Yeo, B. R.; Jones, L. E. J.; Kariuki, B. M.; Fallis, I. A.; Pope, S. J. A. Luminescent Rhenium(I) Complexes of Substituted Imidazole[4,5-f]-1,10- Phenanthroline Derivatives. *J. Organomet. Chem.* **2014**,

749 (I), 150–156.

- (180) Ko, C. C.; Ng, C. O.; Yiu, S. M. Luminescent Rhenium(I) Phenanthroline Complexes with a Benzoxazol-2-Ylidene Ligand: Synthesis, Characterization, and Photophysical Study. *Organometallics* **2012**, *31* (20), 7074–7084.
- (181) Gonçalves, M. R.; Frin, K. P. M. Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of Rhenium(I) Tricarbonyl Diimine Complexes with Triphenylphosphine Ligand. *Polyhedron* **2017**, *132* (I), 20–27.
- (182) Feliz, M. R.; Ferraudi, G. Contrasting Intrastrand Photoinduced Processes in Macromolecules Containing Pendant $-\text{Re}(\text{CO})_3(1,10\text{-Phenanthroline})^+$: Electron versus Energy Transfer. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (4), 1551–1557.
- (183) Ruckebusch, C.; Aloïse, S.; Blanchet, L.; Huvenne, J. P.; Buntinx, G. Reliable Multivariate Curve Resolution of Femtosecond Transient Absorption Spectra. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2008**, *91*, 17–27.
- (184) Tauler, R. Multivariate Curve Resolution Applied to Second Order Data. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1995**, *30*, 133–146.
- (185) Jaumot, J.; Gargallo, R.; Juan, A. De; Tauler, R. A Graphical User-Friendly Interface for MCR-ALS: A New Tool for Multivariate Curve Resolution in MATLAB. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2005**, *76*, 101–110.
- (186) Goetz, M.; Sartorius, I. Photo-CIDNP Investigation of the Deprotonation of Aminium Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11123–11133.
- (187) Blanco, M.; Peinado, A. C.; Mas, J. Elucidating the Composition Profiles of Alcoholic Fermentations by Use of ALS Methodology. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *544*, 199–205.
- (188) Meloun, M.; Jindrich, C.; Miksik, P.; Brereton, R. G. Critical Comparison of Methods Predicting the Number of Components in Spectroscopic Data. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *423*, 51–68.
- (189) Juan, A. De; Tauler, R. Chemometrics Applied to Unravel Multicomponent Processes and Mixtures Revisiting Latest Trends in Multivariate Resolution.

- Anal. Chim. Acta* **2003**, *500*, 195–210.
- (190) Gemperline, P. J.; Cash, E. Advantages of Soft versus Hard Constraints in Self-Modeling Curve Resolution Problems . Alternating Least Squares with Penalty Functions. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4236–4243.
- (191) Uv–vis Spectra of Neutral Bases and Their Protonated Conjugate Cationic Acids in Acetonitrile <http://tera.chem.ut.ee/~manna/spe/base.htm> (accessed Jul 10, 2017).
- (192) Handa, T.; Utena, Y.; Yajima, H.; Katayama, R.; Ishii, T.; Yamauchi, T. Excimer Emission in Protonated Pyridine Systems. 3. Excimer Emissions of Poly-(2-Vinylpyridine) and Poly-(4-Vinylpyridine) in Solution in the Presence of Trifluoroacetic Acid. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (26), 6324–6330.
- (193) Cameron, N. S.; Corbierre, M. K.; Eisenberg, A. 1998 E.W.R . Steacie Award Lecture Asymmetric Amphiphilic Block Copolymers in Solution: A Morphological Wonderland. *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 1311–1326.
- (194) Amouyal, E.; Homsy, A.; Chambron, J.-C.; Sauvage, J.-P. Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in Its Ground and Excited States: Bis(2,2'-Bi Pyridine) (Dipyrido [3,2-a:2',3'-c] Phenazine- N₄N₅)Ruthenium(II). *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1990**, *1*, 1841–1845.
- (195) Chan, W. K.; Ng, P. K.; Gong, X.; Hou, S. Synthesis and Electronic Properties of Conjugated Polymers Based on Rhenium or Ruthenium Dipyridophenazine Complexes. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2103–2108.
- (196) Cardinaels, T.; Ramaekers, J.; Driesen, K.; Nockemann, P.; Hecke, K. Van; Meervelt, L. Van; Goderis, B.; Binnemans, K. Thermotropic Ruthenium(II) - Containing Metallomesogens Based on Substituted 1,10-Phenanthroline Ligands. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (6), 2490–2499.
- (197) Fraser, M. G.; Blackman, A. G.; Irwin, G. I. S.; Easton, C. P.; Gordon, K. C. Effect of Sulfur-Based Substituents on the Electronic Properties of Re(I) Dppz Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (11), 5180–5189.
- (198) Horvath, R.; Gordon, K. C. Excited State Vibrational Spectroscopy of Metal

- Complexes of Dipyrido[3,2-a:2',3'-c] Phenazine. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, 374 (1), 10–18.
- (199) McKinley, A. W.; Lincoln, P.; Tuite, E. M. Environmental Effects on the Photophysics of Transition Metal Complexes with Dipyrido[2,3-a:3',2'-c]Phenazine (Dppz) and Related Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (21–22), 2676–2692.
- (200) Wing-Wah Yam, V.; Kam-Wing Lo, K.; Cheung, K.-K.; Yuen-Chong Kong, R. Deoxyribonucleic Acid Binding and Photocleavage Studies of Rhenium(I) Dipyridophenazine Complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 14 (12), 2067–2072.
- (201) Metcalfe, C.; Webb, M.; Thomas, J. a. A Facile Synthetic Route to Bimetallic Re(I) Complexes Containing Two Dppz DNA Intercalating Ligands. *Chem. Commun. (Camb)*. **2002**, 44 (0), 2026–2027.
- (202) Smith, J. A.; George, M. W.; Kelly, J. M. Transient Spectroscopy of Dipyridophenazine Metal Complexes Which Undergo Photo-Induced Electron Transfer with DNA. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (21–22), 2666–2675.
- (203) Stoeffler, H. D.; Thornton, N. B.; Temkin, S. L.; Schanze, K. S. Unusual Photophysics of a Rhenium(I) Dipyridophenazine Complex in Homogenous Solution and Bound to DNA. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (27), 7119–7128.
- (204) Van Der Salm, H.; Fraser, M. G.; Horvath, R.; Cameron, S. A.; Barnsley, J. E.; Sun, X. Z.; George, M. W.; Gordon, K. C. Re(I) Complexes of Substituted Dppz: A Computational and Spectroscopic Study. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (6), 3126–3140.
- (205) Ruiz, G. T.; Ferraudi, G.; Wolcan, E.; Féliz, M. R. On the Elusive, Non-Emissive yet Reactive, Upper Excited States of (4,4'-Bpy)Re(I)(CO)₃(Dppz) PF₆(Dppz = Dipyridil 3,2-a:2'3'-c Phenazine). *Inorganica Chim. Acta* **2010**, 363 (7), 1615–1618.
- (206) Gao, Y.; Sun, S.; Han, K. Electronic Structures and Spectroscopic Properties of Rhenium (I) Tricarbonyl Photosensitizer: [Re(4,4'-(COOEt)₂-2,2'-

- Bpy)(CO)₃py]PF₆. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2009**, *71* (5), 2016–2022.
- (207) Vlček, A.; Záliš, S. Modeling of Charge-Transfer Transitions and Excited States in d⁶ Transition Metal Complexes by DFT Techniques. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (3–4), 258–287.
- (208) Dietrich, J.; Thorenz, U.; Förster, C.; Heinze, K. Effects of Sequence, Connectivity, and Counter Ions in New Amide-Linked Ru(Tpy)₂-Re(Bpy) Chromophores on Redox Chemistry and Photophysics. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (3), 1248–1264.
- (209) Chartrand, D.; Castro Ruiz, C. A.; Hanan, G. S. Diimine Triscarbonyl Re(I) of Isomeric Pyridyl-Fulvene Ligands: An Electrochemical, Spectroscopic, and Computational Investigation. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (23), 12738–12747.
- (210) Zhao, C.; Kambara, C. S.; Yang, Y.; Kaledin, A. L.; Musaev, D. G.; Lian, T.; Hill, C. L. Synthesis, Structures, and Photochemistry of Tricarbonyl Metal Polyoxoanion Complexes, [X₂W₂₀O₇₀{M(CO)₃}₂]¹²⁻ (X = Sb, Bi and M = Re, Mn). *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (2), 671–678.
- (211) Anderson, C. B.; Elliott, A. B. S.; Mcadam, C. J.; Gordon, K. C.; Crowley, J. D. *Fac*-Re(CO)₃Cl Complexes of [2-(4-R-1*H*-1,2,3-Triazol-1-yl)Methyl]Pyridine Inverse “Click” Ligands: A Systematic Synthetic, Spectroscopic, and Computational Study. *Organometallics* **2013**, *32*, 788–797.
- (212) Yang, L.; Ren, A. M.; Feng, J. K.; Liu, X. D.; Ma, Y. G.; Zhang, H. X. Theoretical Studies of Ground and Excited Electronic States in a Series of Rhenium(I) Bipyridine Complexes Containing Diarylethynyl-Based Structure. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (19), 5961–5972.
- (213) Yang, L.; Ren, A. M.; Feng, J. K.; Liu, X. J.; Ma, Y. G.; Zhang, M.; Liu, X. D.; Shen, J. C.; Zhang, H. X. Theoretical Studies of Ground and Excited Electronic States in a Series of Halide Rhenium(I) Bipyridine Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (32), 6797–6808.
- (214) Zális, S.; Milne, C. J.; El Nahhas, A.; Blanco-Rodríguez, A. M.; van der Veen, R.

- M.; Vlček, Jr., A. Re and Br X - Ray Absorption Near-Edge Structure Study of the Ground and Excited States of [ReBr(CO)₃(Bpy)] Interpreted by DFT and TD-DFT Calculations. *Inorganic Chem.* **2012**, *3*, 1–11.
- (215) Hohenberg, P.; Khon, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871.
- (216) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.
- (217) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press, 1989.
- (218) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. G09 | Gaussian.com <http://gaussian.com/g09/> (accessed Jul 17, 2017).
- (219) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry.III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648.
- (220) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (221) Dunning, T. H.; Hay, P. J. Gaussian Basis Sets Tor Molecular Calculations. In *Methods of Electronic Structure Theory*; Schaefer III, H. F., Ed.; Springer-Science Business Media, LLC: New York, 1977.
- (222) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 299–310.
- (223) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 270–283.
- (224) Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **1985**,

82 (1), 284–298.

- (225) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. Treatment of Electronic Excitations within the Adiabatic Approximation of Time Dependent Density Functional Theory. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256* (4–5), 454–464.
- (226) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. Molecular Excitation Energies to High-Lying Bound States from Time-Dependent Density-Functional Response Theory: Characterization and Correction of the Time-Dependent Local Density Approximation Ionization Threshold. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (11), 4439–4449.
- (227) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. An Efficient Implementation of Time-Dependent Density-Functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (19), 8218–8224.
- (228) Barone, V.; Cossi, M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (97), 1995–2001.
- (229) Cossi, M.; Barone, V. Time-Dependent Density Functional Theory for Molecules in Liquid Solutions. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115* (10), 4708–4717.
- (230) Mennucci, B.; Tomasi, J. Continuum Solvation Models: A New Approach to the Problem of Solute s Charge Distribution and Cavity Boundaries. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106* (12), 5151–5158.
- (231) Juliarena, M. P.; Lezna, R. O.; Feliz, M. R.; Ruiz, G. T.; Thomas, S.; Ferraudi, G.; Carmichael, I. On the Association and Structure of Radicals Derived from Dipyrilidil[3,2-a:2'3'-c]Phenazine. Contrast between the Electrochemical, Radiolytic, and Photochemical Reduction Processes. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (7), 2870–2873.
- (232) Cao, Q.; Creely, C. M.; Davies, E. S.; Dyer, J.; Easun, T. L.; Grills, D. C.; McGovern, D. A.; McMaster, J.; Pitchford, J.; Smith, J. A.; et al. Excited State Dependent Electron Transfer of a Rhenium-Dipyridophenazine Complex Intercalated between the Base Pairs of DNA: A Time-Resolved UV-Visible and

- IR Absorption Investigation into the Photophysics of Fac-[Re(CO)₃(F₂dppz)(Py)]⁺ bound to Either [Poly(dA-dT)]₂ or poly(dG-dC)]₂. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10* (8), 1355–1364.
- (233) Ruiz, G. T.; Juliarena, M. P.; Lezna, R. O.; Feliz, M. R.; Ferraudi, G. On the Parallel Formation of Long-Lived Excited States of Dipyridil[3,2-a:2'3'-c]Phenazine, Dppz. A Contrast between the Electrochemically and Photochemically Induced Reduction of Dppz. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, *179* (3), 289–297.
- (234) Dyer, J.; Blau, W. J.; Coates, C. G.; Creely, C. M.; Gavey, J. D.; George, M. W.; Grills, D. C.; Hudson, S.; Kelly, J. M.; Matousek, P.; et al. The Photophysics of Fac-[Re(CO)₃(Dppz)(Py)]⁺ in CH₃CN: A Comparative Picosecond Flash Photolysis, Transient Infrared, Transient Resonance Raman and Density Functional Theoretical Study. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2* (5), 542–554.

ANEXO 1

Transiciones electrónicas en la región de los 300-400 nm al nivel teórico B3LYP/LanL2DZ/PCM (DMF).

$\lambda_{\text{calc}}/ \text{nm}$	f_{osc}	Mayores Configuraciones de los OM (% contribución)	Tipo
(py)₃-Redppz⁺			
399,7	0,1159	H→L (78%) H→L+1 (15%)	MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz b1(phz)) MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz b1(phen))
334,0	0,0514	H→L+2 (75%) H-3→L+1 (17%)	MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz a2) IL (dppz→ dppz b1(phen))
331,6	0,0851	H-1→L+2 (90%)	MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz a2)
298,3	1,1573	H-3→L+2 (53%) H-10→L (30%)	IL (dppz→dppz a2) IL (dppz→ dppz b1(phz))
(pyH)₂-pyRedppz³⁺			
396,8	0,1189	H→L (61%) H-4→L (21%) H→L+1 (12%)	MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz b1(phz)) IL (dppz phz→dppz b1(phz)) MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz b1(phen))
332,1	0,0485	H→L+4 (80%) H-2→L+1 (12%)	MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz a2) IL (dppz→ dppz b1(phen))
329,8	0,0935	H-1→L+4 (91%)	MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz a2)
298,8	0,8937	H-2→L+4 (38%) H-5→L (21%) H-1→L+8 (15%) H→L+5 (14%)	IL (dppz→dppz a2) IL (dppz→ dppz b1(phz)) MC(Re d-d) MLCT (Re→py)
(pyH)₂-pyRedppzH⁴⁺			
410,2	0,1789	H→L+1 (88%)	MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz b1(phen))
375,3	0,1597	H-5→L (36%) H-6→L (35%) H→L+2 (19%)	IL (dppz(1)→ dppz b1(phz)) IL (dppz(2)→ dppz b1(phz)) MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz a2)
368,8	0,0492	H-1→L+2 (85%)	MLLCT(Re(CO) ₃ →dppz a2)
311,1	0,1091	H-3→L+1 (89%)	IL(dppz b1(phz)→ dppz b1(phen))
297,3	0,5622	H-3→L+2 (44%) H-5→L+1 (12%) H-1→L+8 (17%)	IL(dppz b1(phz)→ dppz a2) IL (dppz(1)→ dppz b1(phen)) MC(Re d-d) + MLCT (Re→py, dppz b1(phz))
(pyH)₂-pyRedppzH₂⁵⁺			
468,8	0,0774	H→ L+2 (63%) H-1→ L+2 (18%) H→ L+1 (14%)	MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz b1(phen)) MLLCT(Re(CO) ₃ →dppz b1(phen)) MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz a2)
444,3	0,1809	H-1→L+2 (31%) H-7→L (26%) H-1→L+1 (18%)	MLLCT(Re(CO) ₃ →dppz b1(phen)) LLCT((pyH) ₂ → dppz b1(phz)) MLLCT(Re(CO) ₃ → dppz a2)
443,9	0,0623	H-7→L (67%) H-1→L+2 (13%)	LLCT((pyH) ₂ → dppz b1(phz)) MLLCT(Re(CO) ₃ →dppz b1(phen))

427,6	0,4452	H-8→L (57%) H-2→L+2 (26%) H-9→L (12%)	LLCT((pyH) ₂ → dppz b1(phz) + IL (dppz→ dppz b1(phz)) MLLCT(Re(CO) ₃ → dppz b1(phen)) LLCT((pyH) ₂ → dppz b1(phz) (12%)
306,4	0,7204	H-4→L+1 (46%) H→L+6 (22%) H-5→L+1 (10%)	LLCT (py→ dppz a2) + IL(dppz→dppz a2) MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz a2') LLCT (py→ dppz a2)
302,1	0,1069	H→L+6 (33%) H-4→L+1 (16%) H-18→L (16%)	MLLCT(pyRe(CO) ₃ →dppz a2') (33%) LLCT (py→ dppz a2) LLCT((CH ₃)-CH-pyH ⁺ , py-HC(CH ₃)- CH ₂ - → dppz b1(phz))

ANEXO 2

Transiciones electrónicas para el $(\text{py})_3\text{-Redppz}^+$ a el nivel de teoría B3LYP/LanL2DZ/PCM (DMF).

$\lambda_{\text{calc}}/\text{nm}$	f_{osc}	Mayor contribución	Menor contribución
$(\text{py})_3\text{-Redppz}^+$			
399,7	0,1159	H→L (78%)	H→L+1 (15%)
334,0	0,0514	H→L+2 (75%)	H-3→L+1 (17%)
331,6	0,0851	H-1→L+2 (90%)	H-10→L+1 (3%)
298,3	1,1573	H-3→L+2 (53%)	H-10→L (30%), H-10→L+1 (6%), H-12→L (3%)
295,8	0,0682	H-1→L+4 (65%)	H→L+3 (18%), H-3→L+2 (2%), H-1→L+3 (3%), H→L+5 (3%)
283,4	0,1821	H→L+3 (68%)	H-1→L+4 (15%), H-5→L+3 (6%), H→L+5 (2%)
269,8	0,3158	H-12→L+1 (39%)	H-10→L+2 (37%), H-13→L+1 (2%), H-12→L (6%), H-5→L+4 (2%), H-1→L+5 (3%), H→L+2 (2%)
261,9	0,0545	H→L+6 (26%)	H-5→L+4 (22%), H-1→L+5 (14%), H→L+11 (16%), H-12→L+1 (3%), H-5→L+11 (3%), H-1→L+7 (5%)
235,8	0,4939	H-3→L+6 (31%)	H-3→L+9 (20%), H-18→L (19%), H-12→L+2 (5%), H-3→L+8 (4%), H-1→L+9 (2%)
$(\text{pyH})_2\text{-pyRedppz}^{3+}$			
396,8	0,1189	H→L (61%)	H-4→L (21%), H→L+1 (12%)
332,1	0,0485	H→L+4 (80%)	H-2→L+1 (12%)
329,8	0,0935	H-1→L+4 (91%)	H-5→L+1 (3%)
298,8	0,8937	H-2→L+4 (38%)	H-5→L (21%), H-1→L+8 (15%), H→L+5 (14%), H-5→L+1 (5%)
297,4	0,4306	H-1→L+8 (42%)	H-2→L+4 (18%), H-5→L (10%), H→L+5 (19%)
287,0	0,1722	H→L+5 (57%)	H-1→L+8 (25%), H-3→L+5 (5%), H-1→L+10 (2%), H→L+9 (2%)
270,3	0,2526	H-6→L+1 (31%)	H-5→L+4 (29%), H-7→L+1 (20%), H-7→L (4%), H-6→L (5%), H-1→L+9 (3%)
269,8	0,0802	H-7→L+1 (62%)	H-7→L (11%), H-6→L+1 (10%), H-5→L+3 (3%), H-5→L+4 (9%)
236,0	0,5382	H-2→L+12 (31%)	H-2→L+10 (30%), H-14→L (15%), H-10→L (2%), H-6→L+4 (5%), H-1→L+12 (2%)
230,8	0,0593	H-11→L+2 (50%)	H-9→L+2 (18%), H-10→L+2 (6%), H-10→L+6 (5%), H-8→L+3 (5%), H→L+16 (3%)
229,9	0,0661	H-10→L+2 (42%)	H-2→L+10 (26%), H-14→L (7%), H-11→L+2 (2%), H-9→L+2 (3%), H-2→L+12 (6%)
229,0	0,1003	H-9→L+3 (74%)	H-13→L+7 (9%), H-11→L+3 (3%), H-9→L+2 (4%)
225,7	0,0502	H-14→L (20%)	H-16→L (13%), H-5→L+9 (14%), H-2→L+12 (16%), H-17→L (7%), H-11→L+1 (3%), H-10→L+1 (5%), H-5→L+11 (5%), H-2→L+10 (2%)
225,6	0,0689	H-7→L+5 (34%)	H-11→L+1 (3%), H-10→L+1 (9%), H-8→L+4 (6%), H-8→L+10 (6%), H-6→L+5 (5%), H-5→L+8 (5%), H-2→L+11 (3%), H→L+10 (3%), H→L+12 (5%), H→L+17 (3%)
$(\text{pyH})_2\text{-pyRedppzH}^{4+}$			
410,2	0,1789	H→L+1 (88%)	H-2→L+1 (3%), H-1→L+1 (2%), H-1→L+2 (3%)

375,3	0,1597	H-5→L (36%)	H-6→L (35%), H→L+2 (19%), H-4→L (3%), H-1→L+2 (4%)
368,8	0,0492	H-1→L+2 (85%)	H→L+1 (2%), H→L+2 (7%)
311,1	0,1091	H-3→L+1 (89%)	H-5→L+2 (2%)
297,3	0,5622	H-3→L+2 (44%)	H-5→L+1 (12%), H-1→L+8 (17%), H-5→L (3%), H-1→L+10 (4%), H→L+5 (8%), H→L+7 (3%)
296,0	0,2641	H-1→L+8 (40%)	H-3→L+2 (21%), H-1→L+10 (10%), H→L+5 (11%), H-5→L+1 (7%)
285,6	0,2624	H-5→L+1 (45%)	H-3→L+2 (15%), H-15→L (4%), H-13→L (9%), H-12→L (7%), H-6→L+2 (6%), H→L+5 (4%)
282,2	0,1628	H→L+5 (58%)	H-1→L+8 (10%), H-13→L (7%), H-2→L+4 (4%), H-2→L+5 (3%), H-1→L+10 (2%), H-1→L+14 (2%)
280,4	0,0515	H-13→L (21%)	H-2→L+8 (18%), H-1→L+7 (13%), H-1→L+11 (12%), H-5→L+1 (5%), H-3→L+2 (2%), H-2→L+10 (4%), H-1→L+5 (9%), H→L+5 (5%)
272,7	0,0456	H-6→L+1 (27%)	H-15→L (20%), H-16→L (13%), H-5→L+2 (13%), H-17→L (9%), H-13→L (2%), H-6→L+2 (5%), H-5→L+1 (3%)
258,6	0,0462	H→L+11 (32%)	H-1→L+10 (12%), H-16→L (3%), H-15→L (3%), H-2→L+7 (2%), H-1→L+12 (8%), H-1→L+14 (9%), H→L+7 (7%), H→L+13 (3%)
255,5	0,0822	H-1→L+10 (45%)	H-1→L+8 (15%), H-20→L (4%), H-16→L (6%), H-15→L (3%), H-1→L+11 (2%), H→L+6 (3%), H→L+11 (9%)
253,3	0,2779	H-6→L+2 (24%)	H→L+10 (16%), H-6→L+1 (5%), H-5→L+1 (5%), H-5→L+2 (5%), H-2→L+8 (6%), H-1→L+7 (8%), H→L+8 (4%), H→L+12 (5%), H→L+14 (3%)
248,1	0,0497	H-20→L (40%)	H-21→L (10%), H-17→L (9%), H-6→L+1 (4%), H-6→L+2 (7%), H-5→L+2 (2%), H-3→L+10 (2%), H-2→L+7 (4%), H-2→L+11 (6%)
231,3	0,0524	H-10→L+3 (15%)	H-9→L+3 (11%), H-8→L+3 (13%), H-2→L+12 (20%), H-7→L+3 (4%), H-6→L+3 (7%), H-2→L+17 (3%), H-1→L+16 (5%), H→L+17 (6%)
230,5	0,0958	H-13→L+1 (58%)	H-12→L+1 (13%), H-15→L+1 (6%), H-10→L+3 (6%), H-9→L+3 (5%)
229,1	0,0724	H-8→L+4 (64%)	H-7→L+4 (14%), H-12→L+9 (6%), H-6→L+3 (2%), H-6→L+4 (2%)
226,7	0,0582	H→L+13 (34%)	H-4→L+5 (11%), H-8→L+3 (3%), H-3→L+7 (9%), H-3→L+8 (2%), H-3→L+10 (3%), H-1→L+18 (9%), H→L+17 (8%), H→L+18 (2%)
225,6	0,0582	H-3→L+7 (69%)	H→L+13 (14%), H-16→L+1 (3%), H-15→L+1 (2%)
224,6	0,2257	H-3→L+8 (32%)	H-3→L+10 (18%), H-18→L+1 (3%), H-16→L+1 (3%), H-15→L+1 (5%), H-13→L+1 (3%), H-5→L+7 (3%), H-4→L+5 (2%), H-2→L+14 (4%), H-1→L+18 (2%), H→L+13 (6%), H→L+15 (2%)
(pyH)₂-pyRedppzH₂⁵⁺			
468,8	0,0774	H→L+2 (63%)	H-1→L+2 (18%), H→L+1 (14%)
444,3	0,1809	H-1→L+2 (31%)	H-1→L+1 (18%), H-7→L (26%), H-8→L (4%), H-6→L (4%), H-2→L+2 (6%), H→L+2 (8%)
443,9	0,0623	H-7→L (67%)	H-1→L+2 (13%), H-6→L (3%), H-2→L+2 (3%), H-1→L+1 (7%), H→L+2 (4%)
427,6	0,4452	H-8→L (57%)	H-9→L (12%), H-2→L+2 (26%)
306,4	0,7204	H-4→L+1 (46%)	H→L+6 (22%), H-5→L+1 (10%), H-10→L+1 (3%), H-8→L+2 (3%), H-5→L+2 (2%), H→L+5 (3%)
302,1	0,1069	H→L+6 (33%)	H-4→L+1 (16%), H-18→L (16%), H-22→L (4%), H-4→L+2 (3%), H-1→L+6 (3%), H-1→L+9 (2%), H→L+5 (9%)

290,1	0,0557	H-5→L+2 (52%)	H-4→L+2 (27%), H-1→L+4 (3%), H-1→L+6 (8%), H-1→L+9 (3%)
288,5	0,0674	H-4→L+2 (22%)	H-1→L+7 (20%), H-5→L+2 (12%), H→L+7 (14%), H-8→L+1 (5%), H-5→L+1 (4%), H-2→L+9 (3%), H-1→L+5 (2%), H-1→L+12 (4%)
286,2	0,086	H→L+7 (22%)	H-1→L+5 (18%), H-1→L+7 (11%), H-4→L+2 (10%), H-9→L+1 (3%), H-8→L+1 (9%), H-5→L+2 (8%), H-1→L+6 (6%)
284,7	0,1092	H-1→L+5 (50%)	H-1→L+7 (18%), H-1→L+6 (14%), H-20→L (2%), H-5→L+2 (4%)
280,6	0,0663	H→L+7 (20%)	H-2→L+6 (19%), H-1→L+9 (17%), H-1→L+7 (16%), H-2→L+7 (8%), H-2→L+12 (4%), H-1→L+5 (5%)
270,8	0,1674	H-10→L+1 (38%)	H-8→L+2 (26%), H-21→L (8%), H-20→L (2%), H-9→L+2 (9%), H-4→L+1 (3%), H-2→L+7 (3%)
268,9	0,0515	H-6→L+1 (61%)	H-7→L+1 (15%), H-10→L+2 (3%), H-8→L+1 (7%), H-4→L+2 (2%), H-2→L+7 (4%)
268,3	0,1232	H-8→L+1 (27%)	H-10→L+2 (10%), H-6→L+1 (13%), H-9→L+1 (9%), H-5→L+2 (3%), H-4→L+2 (6%), H-2→L+5 (5%), H-2→L+7 (8%), H→L+12 (6%)
255,6	0,0475	H-10→L+1 (17%)	H-8→L+2 (15%), H-2→L+12 (16%), H→L+8 (22%), H-10→L+2 (9%), H-9→L+2 (6%), H-1→L+12 (3%)
255,1	0,1691	H-10→L+2 (50%)	H-10→L+1 (6%), H-8→L+1 (5%), H-8→L+2 (8%), H-2→L+12 (3%), H-1→L+12 (2%), H→L+8 (6%)
253,1	0,0777	H-1→L+12 (20%)	H-2→L+12 (19%), H-10→L+2 (10%), H-3→L+7 (2%), H-2→L+9 (3%), H-1→L+13 (3%), H-1→L+15 (8%), H→L+8 (3%), H→L+12 (4%), H→L+13 (6%), H→L+14 (2%)
230,7	0,0662	H-7→L+3 (39%)	H-6→L+3 (39%), H-9→L+10 (3%), H-5→L+4 (3%)
228,8	0,0746	H-6→L+4 (36%)	H-7→L+4 (25%), H-6→L+3 (13%), H-11→L+11 (6%), H-9→L+11 (3%), H-7→L+3 (8%)