

Gonik Eduardo^{1,2}, Cacciari R. Daniel¹, Rodríguez Hernán B.³ y Gonzalez Mónica C.¹

1) Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP-CONICET). La Plata, Buenos Aires.

2) Instituto Tecnológico de Chascomús (INTECH, UNSAM-CONICET). Chascomús, Buenos Aires.

3) Instituto de Química, Física de los Materiales, Medioambiente y Energía (INQUIMAE, UBA-CONICET). CABA, Buenos Aires.

INTRODUCCIÓN

Las redes metal-orgánicas, construidas en base a clústeres metálicos y ligandos orgánicos politópicos, han sido objeto de estudio durante los últimos años. Este interés se debe a su estructura altamente porosa, grandes áreas superficiales y su versatilidad a la hora de funcionalizarlas con el objetivo de utilizarlas en múltiples aplicaciones científico-tecnológicas, como lo son los procesos fotosensibilizados. La MOF PCN-244, formada por clústeres de zirconio (Zr) y ligandos de tetra(4-carboxifenil)porfirina (TCPP), presenta un atractivo punto de partida para el estudio de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de estos materiales, como así también del efecto que produce el ordenamiento espacial de los fotosensibilizadores sobre la eficiencia de generación de especies reactivas.

RESULTADOS

Síntesis y Caracterización

Proceso Solvotermal

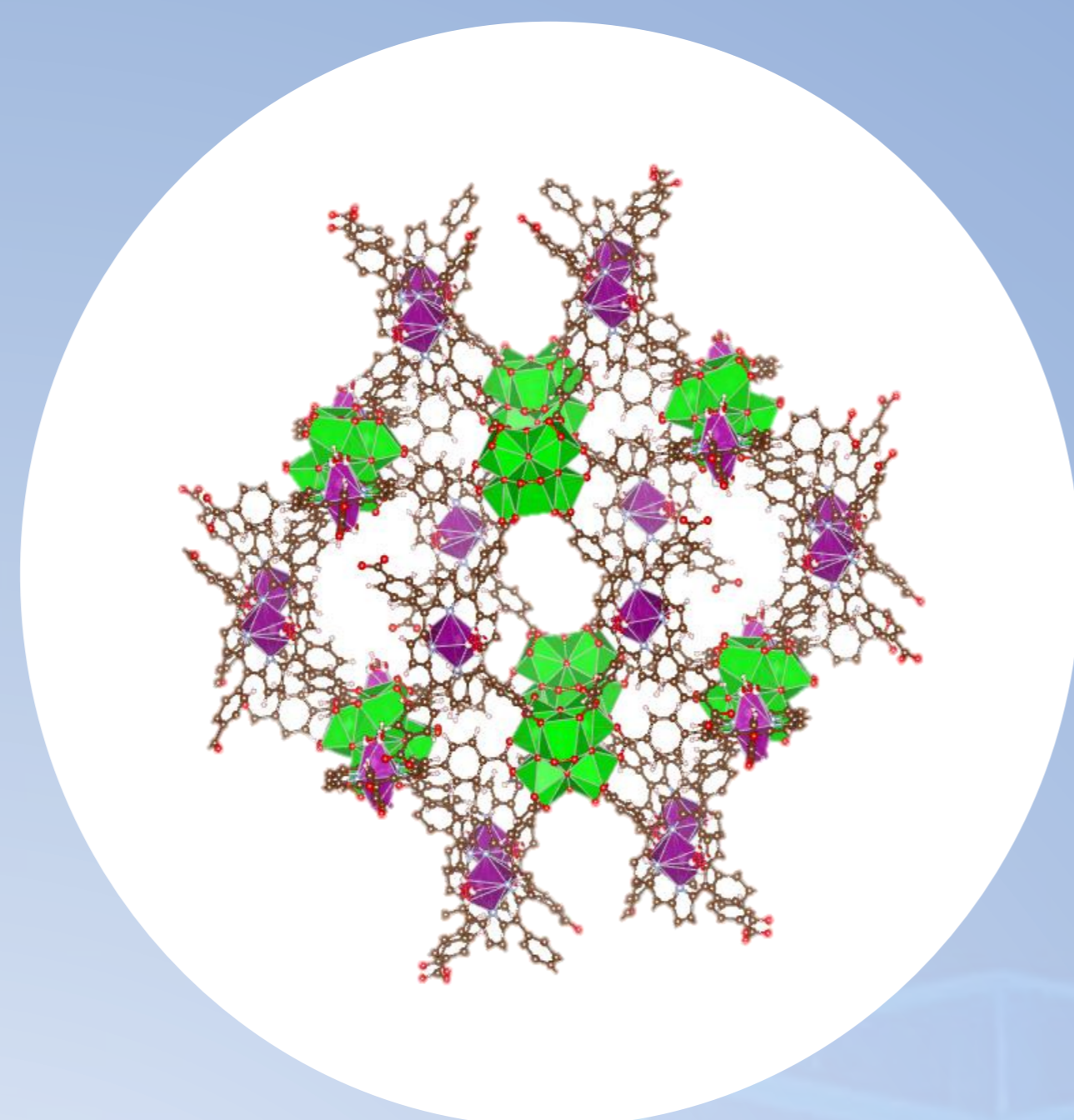
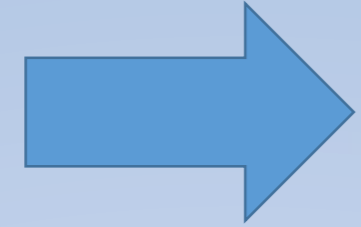


Fig 1. MOF PCN-244

H₂TCPP + ZrOCl₂ + Ácido Benzóico
Solvente: DMF
90 °C x 5 hs

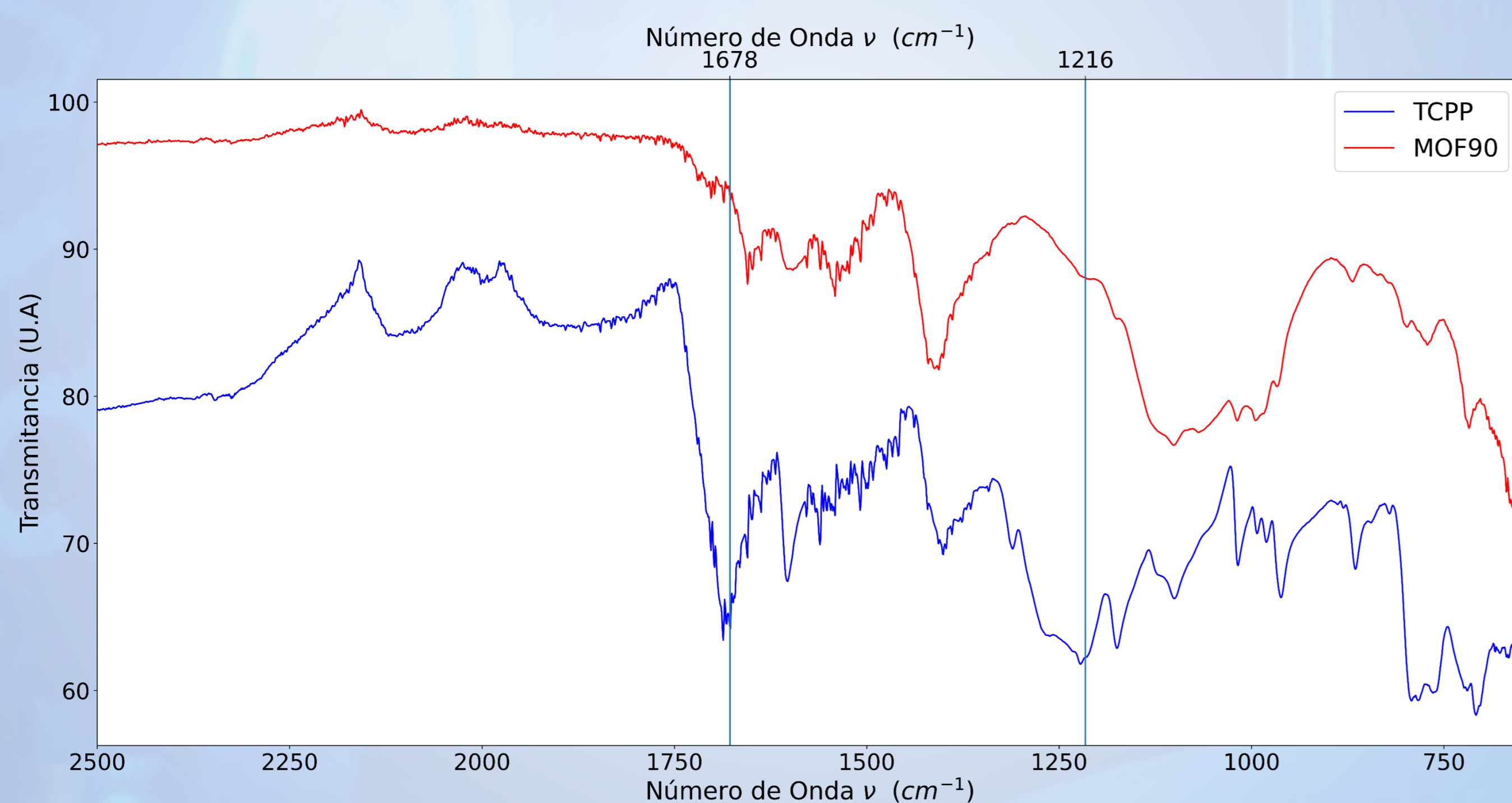


Fig 2. Espectro IR de sólido.

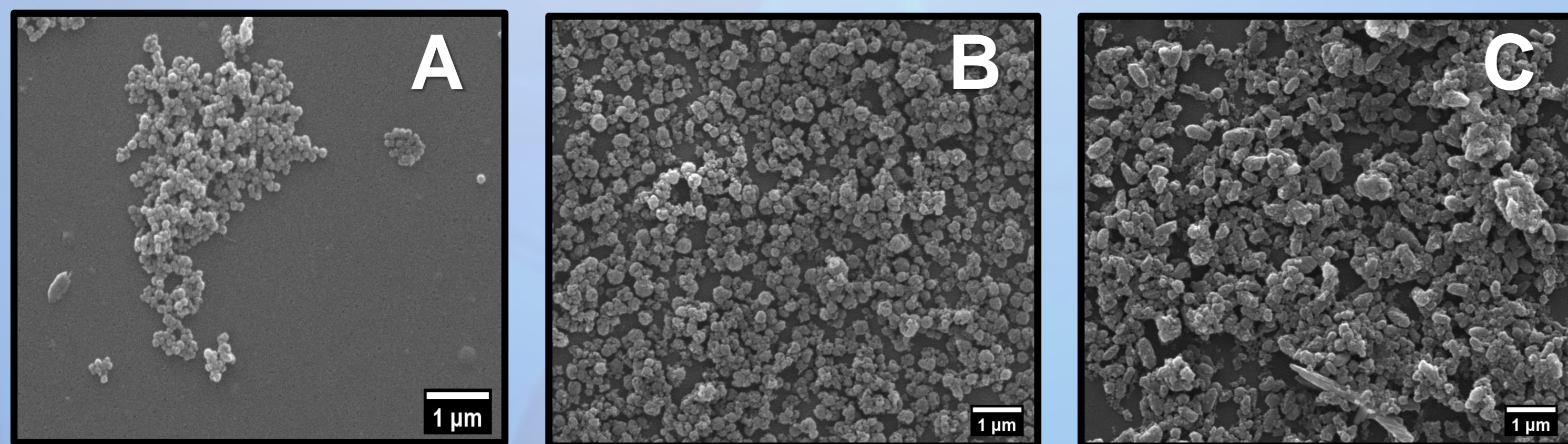


Fig 3. Imágenes SEM de A) MOF-90; B) MOF-170; C) MOF-230.

Fotofísica y Fotoquímica

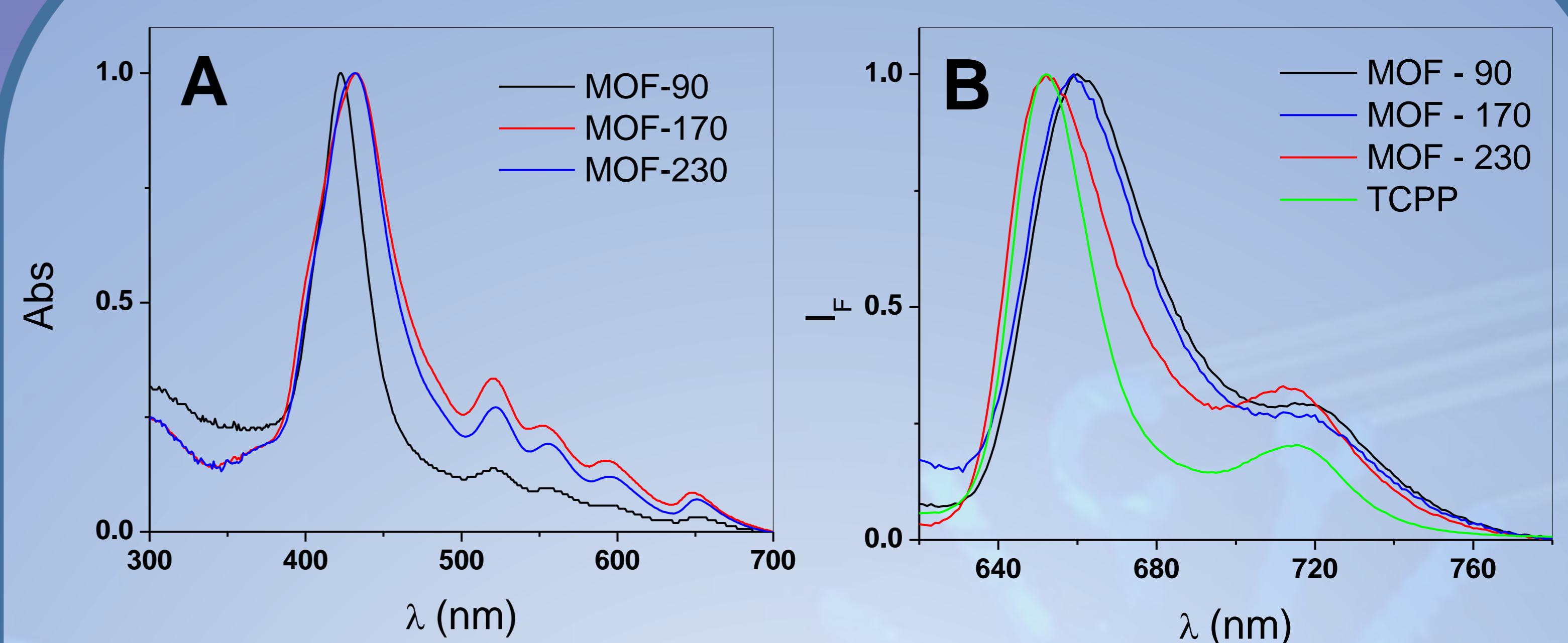
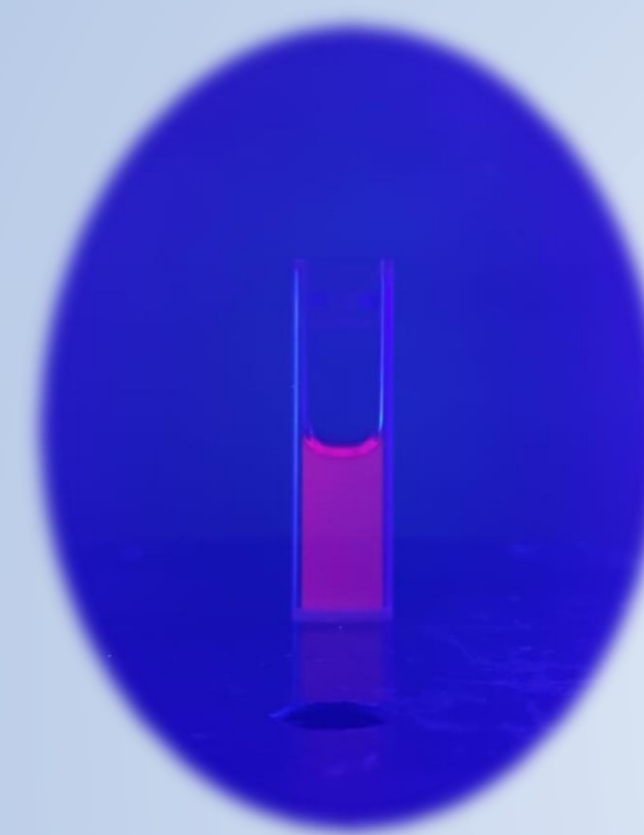


Fig 4. A) Espectros de absorción en DMF; B) Espectros de emisión de fluorescencia en DMF



	Φ_f (DMF)	$^1\tau / ns$ (DMF)
TCPP	0,19	(11,0 ± 0,01)
MOF - 90	0,0094	(9,1 ± 0,2)
MOF - 170	0,0071	(9,5 ± 0,3)
MOF - 230	0,0071	(8,7 ± 0,3)

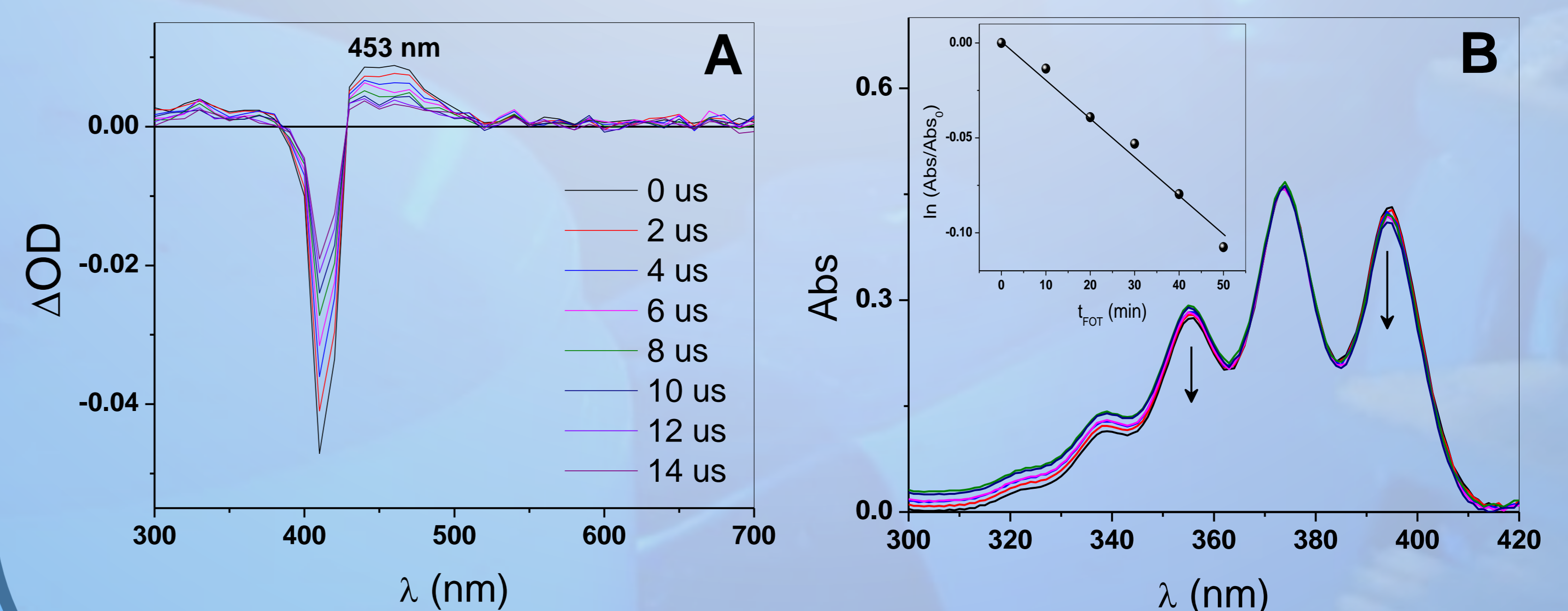
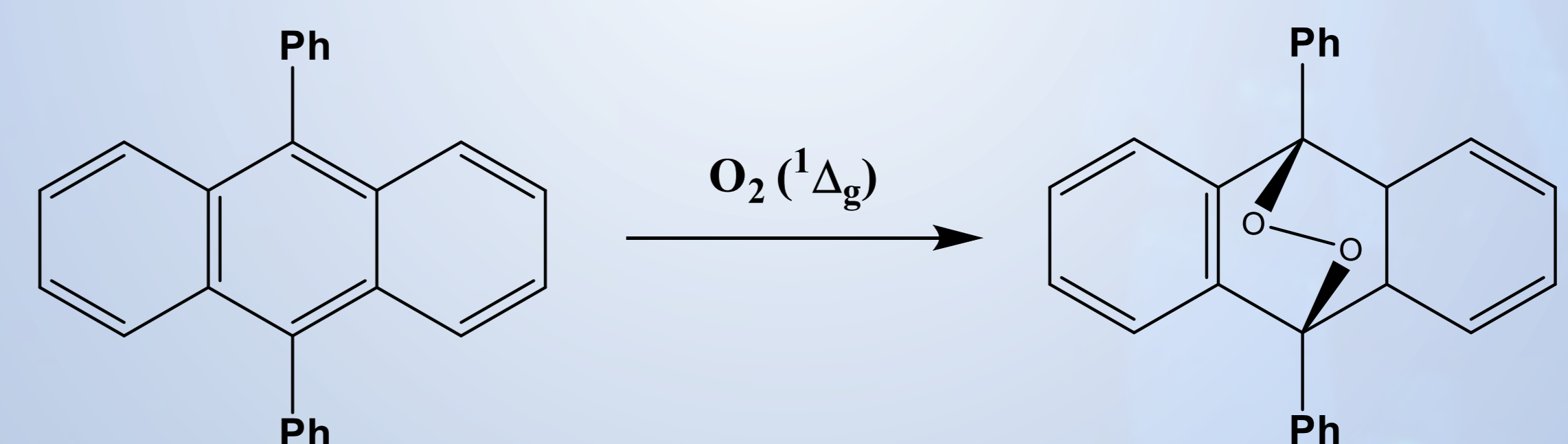


Fig 5. A) Espectro de triplete de MOF-90 en DMF en atmosfera de argón, $\lambda_{irr} = 355$ nm; B) Consumo de DPA en DMF; $Abs_{MOF}(470) = 0,2$.

CONCLUSIONES

Pequeñas modificaciones en la síntesis solvotermal permitieron obtener partículas MOF de diferentes tamaños, con propiedades espectroscópicas muy similares al cromóforo en solución (TCPP). Los valores de los Φ_f y los $^1\tau$ obtenidos para los MOF demostraron ser menores que aquellos de la TCPP en solución, lo que puede deberse a fenómenos de desactivación como consecuencia de la transferencia y/o atrapamiento de la energía entre colorantes dentro del material. Además, la presencia de átomos pesados de Zr en la estructura podría facilitar el cruce entre sistemas para la formación del estado excitado triplete. Éstos serían punto de partida para la formación fotoinducida de especies reactivas de oxígeno, especialmente oxígeno singulete. Esta última característica hace atractivo el uso de MOF como sensibilizadores para procesos de fotooxidación de compuestos o incluso terapia fotodinámica.