

VCH-FC
DOC-@
S112
C.1

**Estudio vibracional de la interacción de macrociclos con
superficies metálicas mediante las técnicas de reflexión-absorción
Infrarroja (IRRAS) y Raman amplificada por superficie (SERS)**

**Tesis
Entregada a la
Universidad de Chile
para optar al grado de
Doctor en Química**

**Facultad de Ciencias
por
Marcia Carolina Saavedra Sagredo**

Agosto, 2002



Director de Tesis: Dr. Marcelo Campos-Vallette

Facultad de Ciencias
Universidad de Chile

Informe de Aprobación
Tesis de Doctorado



Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata Marcia Carolina Saavedra Sagredo

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química en el Examen de la defensa de Tesis rendido el 29 de Mayo de 2002.

Director de Tesis: Dr. Marcelo Campos-Vallette

A handwritten signature in black ink, appearing to be "M. Campos-Vallette", written over a horizontal line.

Comisión informante de Tesis

Dr. Carlos Diaz

Dr. Roberto Acevedo

Dr. José Zagal

Dr. Guillermo Contreras

A block of handwritten signatures in black ink, written over several horizontal lines. The signatures are highly stylized and overlapping.



*Dedico mi trabajo a todas aquellas personas,
las cuales tuvieron que comenzar a abrirse camino y
adaptarse a un lugar hasta entonces lejano y desconocido,
para empezar a vivir, soñar y sentir,
fundiendo los mundos interiores.*



Agradecimientos

Mis sinceros agradecimientos van dirigidos:

Al Dr. Marcelo Campos-Vallette, director de esta tesis, por haber entregado su conocimiento, orientación y dedicación a la realización de mi tesis de doctorado.

Al Dr. R. Ernesto Clavijo, por su colaboración y disposición en la discusión del trabajo presentado aquí.

Al Dr. Guillermo Díaz F. por su importante contribución al desarrollo teórico de esta tesis.

Al Dr. Fernando Mendizábal por su colaboración en el desarrollo teórico de esta tesis.

A los Dres. José Vicente Ramos y Santiago Sánchez del Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Madrid, España, por su contribución al desarrollo de la espectroscopía RAMAN de mi tesis.

Al Dr. Juan Costamagna por recibirme en su laboratorio de química inorgánica y por su colaboración a la parte experimental de esta tesis.

Al Prof. Dr. R. J. H. Clark, por aceptarme en el laboratorio de espectroscopía RAMAN del University College London, Inglaterra, donde pude desarrollar la espectroelectroquímica, la cual resultó ser un área muy apasionante para mí.

A la Dra. Gloria Cárdenas-Jirón, por haberme entregado su ayuda en la realización de los cálculos semiempíricos descritos en esta tesis.

Por sobre todo le agradezco a mi madre, por su permanente apoyo, optimismo y amor incondicional.

A mi padre, por saber estar siempre presente.

A mi hermana Rosa por su apoyo.

A mis grandes amigas de siempre, Eugenia y Alejandra, con las cuales he pasado "durch dick und dünn"; por saber compartir y entregarme un gran apoyo también en esta etapa de mi vida.

A mis grandes amistades, Junia, Paty, Pablo y Andrés.....productos de la fusión de los mundos, y a todas aquellas personas, de las cuales he recibido apoyo, consejos, compañerismo y afecto, y que hicieron posible no solo llevar a cabo este trabajo, si no que también hicieron mas maravilloso mi andar por la vida.

Finalmente le agradezco a la beca de Doctorado CONICYT, otorgada durante los años 1997-2000, a la Beca de desarrollo de tesis del Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile PG7/1998, a la beca CONICYT/British Council, por haber financiado mi estadía en Inglaterra en el año 1998, al Convenio Universidad de Chile-CSIC bienio 1999-2000, por financiar la estadía en España, a la Beca CONICYT de término de tesis en el año 2001 y a los proyectos FONDECYT N° 1950397 y 1980397, por el financiamiento parcial de esta tesis.



Resumen

Summary

Indice de Materia

1. Introducción

1

2. Antecedentes generales y bibliográficos

4

2.1. Espectroscopía Vibracional

4

2.1.1. Espectroscopía Infrarroja de reflexión-absorción (IRRAS)

5

2.1.2. Espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS) y Raman resonante
amplificada por superficie (SERRS)

5

2.1.3. Espectroscopía infrarroja amplificada por superficie (SEIR)

8

2.2. Sustratos como soportes SERS

9

2.3. Sistemas moleculares. Azamacrociclos

10

Bibliografía

12

3. Hipótesis de Trabajo

15

4. Objetivos

15

4.1. Objetivos Generales

15

4.2. Objetivos específicos

16

5. Parte experimental

17

5.1. Material empleado

17

5.2. Técnicas instrumentales y registro de espectros

17

5.2.1. Espectros FT-IR

5.2.2. Espectros infrarrojo de reflexión-absorción (IRRAS)	18
5.2.3. Espectros infrarrojo amplificados por superficie (SEIR)	18
5.2.4. Espectroscopía Raman dispersiva	18
5.2.5. Espectroscopía FT-Raman (Raman sólido, SERS)	19
5.2.6. Espectroscopía ultravioleta-visible	19
5.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	19
5.3. Tipos y Preparación de superficies	20
5.3.1. Superficies lisas	20
5.3.2. Coloide de plata	20
5.3.3. Islotes metálicos	20
5.4. Preparación de muestras	21
5.4.1. Muestras para espectroscopía de reflexión-absorción	22
5.4.2. Muestras para espectroscopía SERS y SEIRA	21
5.4.3. Muestras para microscopía de barrido (SEM)	22
5.5. Determinación experimental de la orientación, organización y modificaciones estructurales de los macrociclos.	22
<i>Bibliografía</i>	23
6. Modelos teóricos	24
6.1. Modelación de la superficie metálica	24
6.1.1. Cluster de cobre de 5 átomos y modelo del sistema de interacción macrociclo-sustrato.	25
6.1.2. Cluster de plata 12 de átomos del sistema de interacción macrociclo-sustrato	25
6.1.3. Cluster de cobre extendido y con dos capas	25
6.2. Azamacrociclos.	27
6.3. Caracterización de la interacción macrociclo-sustrato	27
<i>Bibliografía</i>	28

7. Resultados, Discusión y Conclusiones Parciales	29
7.1. Resultados vibracionales: Triaza y tritio macrociclos	29
7.1.1. [9]aneN ₃ y sus complejos de cobre (II)	30
7.1.2. [9]aneS ₃ y su complejo de cobre (II)	31
7.1.3. [6]aneS ₃ y su complejo de cobre(II)	32
7.1.4. Conclusiones parciales	38
7.2. Resultados vibracionales: Ciclam y ciclamdiona	39
7.2.1 Ciclam y Cu(II)ciclam	40
7.2.2 Ciclamdiona y Cu(II)ciclamdiona	43
7.2.3 Conclusiones parciales	49
7.3. Resultados vibracionales: Naftalocianina y Cu(II)naftalocianina	50
7.3.1 Naftalocianina	51
7.3.2. Cu(II)naftalocianina	51
7.3.3. Cálculos semiempíricos	53
7.3.4. Conclusiones parciales	55
7.4. Resultados vibracionales: Azabipiridilos	56
7.4.1. Espectros Infrarrojo	56
7.4.1.1. Formación del complejo metálico	57
7.4.1.2. Efecto de coordinación en la estructura del macrociclo	58
7.4.2. Espectros IRRAS	59
7.4.2.1. Interacción ligando-superficie	59
7.4.2.2. Interacción complejo de Ni-superficie	60
7.4.2.3. Interacción complejo de Cu-superficie	60
7.4.2.4. Interacción complejo de Zn-superficie	60
7.4.3. Cálculos semiempíricos	60
7.4.3.1. Formación de complejos	64
7.4.3.2. Interacción complejo-superficie	64
7.4.4. Análisis de Coordenadas Normales.	66
7.4.5. Espectros FT-Raman y Resonancia Raman	68

7.4.6. Espectros FT-Raman y FT-SERS	71
7.4.7. Cálculos semiempíricos	77
7.4.8. Espectros SEIRA	78
7.4.9. Conclusiones parciales	81
7.5. Resultados vibracionales: Complejos de Porfirina y Naftalocianina de Vanadilo	83
Tetrafenilsustituidos	
7.5.1. Espectros Infrarrojo	83
7.5.1.1. Naftalocianina de Vanadilo (VONPc) y Ftalocianina de Vanadilo (VOPc)	84
7.5.1.2. Tetrafenilnaftalocianina de Vanadilo (VOTPNPc)	85
7.5.1.3. Tetrafenilporfirina de Vanadilo (VOTPPORP)	85
7.5.2. Espectros Raman	89
7.5.3. Espectros IRRAS	90
7.5.3.1. Tetrafenilnaftalocianina de Vanadilo (VOTPNPc)	90
7.5.3.2. Tetrafenilporfirina de Vanadilo (VOTPPORP)	90
7.5.4. SERS de Tetrafenilporfirina de Vanadilo (VOTPPORP)	91
7.5.5. Espectros SERS de Tetrafenilnaftalocianina de Vanadilo (VOTPNPc) en coloide de Ag	91
7.5.6. Espectros SERS de Tetrafenilporfirina de Vanadilo (VOTPNPc) depositado sobre una superficie de islotes de Ag	92
7.5.7. Conclusiones parciales	97
7.6. Resultados vibracionales: Cloruro de sub-2, 3 Naftalocianina de Boro	98
7.6.1. Análisis de coordenadas normales	99
7.6.2. Espectro Infrarrojo	101
7.6.3. Espectros Raman registrados con diferentes longitudes de onda	102
7.6.4. Espectro IRRAS	105
7.6.5. Espectros SERS registrados con diferentes longitudes de onda	107
7.6.6. Conclusiones parciales	111
7.7. Resultados vibracionales: Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)bis(fenilhidrazina)-1,10-fenantrolina	112
7.7.1. Espectros Infrarrojo	112

7.7.1.1. Región 1700-1300 cm^{-1}	113
7.7.1.2. Región 1300-1000 cm^{-1}	114
7.7.1.3. Región 1000-700 cm^{-1}	114
7.7.1.4. Región 700-450 cm^{-1}	114
7.7.1.5. Región 450-100 cm^{-1}	115
7.7.2. Cálculo de Coordenadas Normales	118
7.7.3. Complejamiento del metal al anillo	120
7.7.4. Espectro IRRAS	121
7.7.5. Espectros SERS	121
7.7.6. Conclusiones parciales	122
7.8. Resultados vibracionales: Azamacrociclos dinaftalénicos de Ni(II) y Cu(II) metil y fenil sustituidos, ($\text{NiN}_4\phi_2$, CuN_4)	123
7.8.1. Espectros Infrarrojo	124
7.8.2. Espectros IRRAS	126
7.8.2.1. $\text{NiN}_4\phi_2$	126
7.8.2.2. CuN_4	127
7.8.3. Cálculos semiempíricos	127
7.8.4. Espectros SERS	129
7.8.4.1. $\text{NiN}_4\phi_2$	129
7.8.4.2. CuN_4	130
7.8.5. Comparación entre los espectros SERS de los complejos sobre superficies de Ag y Au	132
7.8.6. Espectros SEIR	132
7.8.7. Conclusiones parciales	135
7.9. Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM)	136
7.10. Influencia de la extensión y volumen del cluster de cobre sobre la interacción con macrociclos. Cálculos semiempíricos.	138
7.10.1. Conclusiones parciales	145
<i>Bibliografía</i>	147

8. Conclusiones Generales	152
9. Aporte de esta tesis	155
Apéndice	
1. Espectroscopía de Reflexión	156
1.1. Espectroscopía IRRAS	156
1.1.1. Reglas de selección de superficie e interpretación de los espectros	160
<i>Bibliografía</i>	161
2. Espectroscopía vibracional amplificada por superficie	161
2. 1. Espectroscopía SERS	161
2.1.2. Mecanismo electromagnético	162
2.1.3. Mecanismo químico	167
2.1.4. Reglas de selección del efecto SERS	169
2.1.5. Interpretación de espectros SERS	172
2.1.5.1. Desplazamiento y ensanchamiento de bandas	172
2.1.5.2. Modificación de las intensidades relativas	173
2.1.5.3. Desaparición y aparición de bandas	173
2.2. Espectroscopía SERS de resonancia	174
2.3. Espectroscopía SEIR	175
<i>Bibliografía</i>	175

3. Cálculo de coordenadas normales	175
<i>Bibliografía</i>	178
4. Métodos Cuánticos	178
4.1. Métodos <i>ab initio</i>	178
4.2. Métodos semiempíricos	183
4.2.1. Método INDO	184
4.2.2. Método PM3	186
<i>Bibliografía</i>	187

Anexo de lista de publicaciones generadas por esta tesis

Indice de Figuras

Figura 1.1. Macrociclos	3
Figura 2.1. Efecto SERS	6
Figura 6.1.1. Modelo para la caracterización del sistema de interacción azamacrociclo-superficie con 5 átomos de cobre.	26
Figura 7.1.1. a) [9]aneN ₃ y [9]aneS ₃ , b) Cu[9]aneN ₃ y Cu[9]aneS ₃ c) Estructura polimérica del complejo de cobre (II) del [6]aneS ₃ .	30
Figura 7.1.2. Espectros en la región del infrarrojo lejano 450-200 cm ⁻¹ de los ligandos (L): a) [9]aneN ₃ , b) [9]aneS ₃ , c) [6]aneS ₃ , y sus complejos de Cu(II) (C) en la región 200-450 cm ⁻¹ .	33
Figura 7.1.3. a) Espectro infrarrojo de (Cu([9]aneN ₃) ₂ Br ₂ disperso en KBr, b) espectro IRRAS sobre una superficie de cobre tipo espejo.	34
Figura 7.1.4. a) Espectro infrarrojo de [9]aneS ₃ disperso en KBr b) espectro IRRAS sobre una superficie de Cu tipo espejo.	34
Figura 7.1.5. a) Espectro infrarrojo de Cu([9]aneS ₃) ₂ Br ₂ disperso en KBr y b) espectro IRRAS sobre una superficie de Cu tipo espejo.	34
Figura 7.1.6. a) Espectro infrarrojo de [6]aneS ₃ disperso en KBr b) sobre una superficie de Cu tipo espejo.	34
Figura 7.2.1. a) ciclam y b) ciclamdiona.	40
Figura 7.2.2. a) Espectro infrarrojo de ciclam disperso en KBr, b) espectro IRRAS de ciclam sobre una superficie de cobre tipo espejo, c) Cu(II)ciclam disperso en KBr, d) espectro IRRAS de Cu(II)ciclam sobre una superficie de cobre tipo espejo.	44
Figura 7.2.3. Efecto del solvente en el espectro IR del ciclam a a) baja, b) mediana, c) alta concentración de ciclam, d) sólido de ciclam.	44
Figura 7.2.4. Espectro del infrarrojo lejano de a) ciclam y b) Cu(II)ciclam.	44
Figura 7.2.5. a) Espectro infrarrojo de ciclamdiona disperso en KBr; b) espectro IRRAS de ciclamdiona sobre una superficie de cobre tipo espejo; c) espectro IR de Cu(II)ciclamdiona dispersa en KBr y d) espectro IRRAS de Cu(II) ciclamdiona sobre una superficie de Cu tipo espejo.	46
Figura 7.2.6. Espectro de la región infrarroja lejana de a) ciclamdiona y b) Cu(II)ciclamdiona	46
Figura 7.3.1 a) 2, 3-Naftalocianina, H ₂ NPc y b) Cu(II)naftalocianina, CuNPc.	50
Figura 7.3.2.a) Espectro infrarrojo de H ₂ NPc disperso en KBr, b) espectro IRRAS de H ₂ NPc sobre una superficie de Cu tipo espejo.	52
Figura 7.3.3.a) Espectro IR de CuNPc disperso en KBr, b) Espectro de transmisión de CuNPc sobre un monocristal de KBr, c) espectro IRRAS de CuNPc sobre una superficie de Cu tipo espejo.	52
Figura 7.3.4. Modelo molecular simplificado para los cálculos semiempíricos.	54
Figura 7.4.1. Ligando de azabipiridilo y su complejo con M= Ni, Cu y Zn.	56
Figura 7.4.2. Espectro infrarrojo de a) ligando azabipiridilo y sus complejos de b) Ni, c) Cu y d) Zn en la región 1700-450 cm ⁻¹ .	61
Figura 7.4.3. Espectro infrarrojo de a) ligando azabipiridilo, y sus complejos de b) Ni, c) Cu y d) Zn en la región 600- 200 cm ⁻¹ .	61
Figura 7.4.4. Ligando azabipiridilo: a) Espectro infrarrojo disperso en KBr, b) Espectro infrarrojo de transmisión sobre un monocristal de KBr, c) Espectro IRRAS sobre una superficie de Cu tipo espejo.	61

Figura 7.4.5. Azabipiridilo de Ni(II): a) Espectro infrarrojo disperso en KBr, b) Espectro infrarrojo de transmisión sobre un monocristal de KBr, c) Espectro IRRAS sobre una superficie de Cu tipo espejo.	67
Figura 7.4.8. Diagrama del modelo de la interacción complejo-superficie.	65
Figura 7.4.9. Ligando y complejo de M=Ni, Cu, Zn.	65
Figura 7.4.10. Espectros Raman del sólido (a, b) y coloide (c, d) para el ligando (A) y complejo de Co (B).	69
Figura 7.4.11. SEIR del ligando (A) y complejo de Co(II): a) multicapa, b) primera dilución y c) capa delgada.	80
Figura 7.5.1. 5,14, 23,32-Tetrafenil-2,3-naftalocianina de Vanadilo (VOTPNPc).	83
Figura 7.5.2. Espectro infrarrojo de los sólidos: a) VOTPNPc y b) VOTPPORP en la región 1700-500 cm^{-1} .	86
Figura 7.5.3. Espectro infrarrojo de los sólidos: a) VOTPNPc b) VOTPPORP en la región 600- 200 cm^{-1} .	86
Figura 7.5.4. Espectro Raman del sólido VOTPNPc: a) 514.5 nm, b) 633 nm y c) 1064 nm.	86
Figura 7.5.5. Espectros infrarrojo de VOTNPc: a) disperso en KBr, b) depositado sobre un monocristal de KBr, c) depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo.	86
Figura 7.5.6. Espectros infrarrojos de VOTPORP: a) disperso en KBr b) depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo.	93
Figura 7.5.7. Espectros SERS de VOTPNPc excitado a distintas longitudes de onda a) 514.5 nm b) 1064 nm.	93
Figura 7.6.1. Cloruro de sub 2,3-naftalocianina de Boro.	98
Figura 7.6.2. Modelo molecular de subBCINPc para el análisis de coordenadas normales y vibracionales a) modo A_1 , 1531 cm^{-1} , b) modo A_2 , 373 cm^{-1} .	100
Figura 7.6.3. Espectro infrarrojo de subBCINPc en la región 600-200 cm^{-1} .	103
Figura 7.6.4. Espectro infrarrojo de subBCINPc en la región de 1800-450 cm^{-1} .	103
Figura 7.6.5. Espectro Raman del sólido subBCINPc a diferentes líneas de excitación. Espectro de absorción incluido.	103
Figura 7.6.6. Espectro infrarrojo de subBCINPc a) disperso en KBr, b) despositado sobre un monocristal de KBr y c) despositado sobre una superficie metálica de cobre tipo espejo	103
Figura 7.6.7. Modelo de interacción adsorbato-sustrato.	107
Figura 7.6.8. Espectro SERS del subBCINPc depositado sobre a) islotes de plata y b) coloide de plata.	109
Figura 7.7.1. Bis(fenilhidrazina)-1,10-fenantrolina y sus complejos (M=Co(II), Ni(II), Zn(II)).	112
Figura 7.7.2. Espectro infrarrojo de bis(fenilhidrazina)-1,10-fenantrolina (L) y sus complejos metálicos en la región de 1800-450 cm^{-1} .	116
Figura 7.7.3. Espectro infrarrojo de (L) y sus complejos metálicos en la region 600-200 cm^{-1} .	116
Figura 7.7.4. Modelo molecular para el análisis de coordenadas normales de los complejos.	119
Figura 7.7.5. Espectro infrarrojo del complejo de Cu(II) de bis(fenilhidrazina)-1, 10-fenantrolina: a) disperso en KBr, b) depositado sobre un monocristal de KBr, y c) depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo.	116
Figura 7.8.1.a) $\text{NiN}_4\phi_2$ y b) CuN_4 .	119
Figura 7.8.2. Espectros infrarrojo de a) $\text{NiN}_4\phi_2$, b) CuN_4 en KBr en la región de 1800-450 cm^{-1} .	125

Figura 7.8.3. Espectros IRRAS de $\text{NiN}_4\phi_2$ adsorbido sobre una superficie de cobre tipo espejo y b) espectro infrarrojo del compuesto disperso en KBr.	125
Figura 7.8.4. a) Espectros IRRAS de CuN_4 disperso en KBr, b) depositado sobre un monocristal de KBr, c) depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo.	125
Figura 7.8.5. Modelo de interacción para el sistema adsorbato-sustrato.	128
Figura 7.8.6. Espectro Raman de $\text{NiN}_4\phi_2$: a) en el sólido, b) SERS en coloide de Ag: c) SERS sobre islotes de oro. Espectro de absorción de coloide de Ag y película de Au.	131
Figura 7.8.7. Espectro Raman de CuN_4 a) sólido, b) SERS en coloide de Ag	131
Figura 7.8.8. Espectro infrarrojo de $\text{NiN}_4\phi_2$ a) depositado sobre CaF_2 , b) y c) Espectros SEIR de $\text{NiN}_4\phi_2$ antes y después del lavado con etanol, b) CuN_4 sobre una película de Au antes y después del lavado con etanol d) Espectro infrarrojo del CuN_4 depositado sobre CaF_2 e) y f) Espectros SEIR de CaF_2 sobre una película de Au antes y después del lavado con etanol	134
Figura 7.9. Fotografías de la superficie de cobre tipo espejo obtenidas por SEM	137
Figura 7.10.1. Modelo de interacción adsorbato considerando la extensión y volumen del sustrato	139
Figura 7.10.2. Sistema de interacción optimizado	140
Figura 7.10.3. Densidad de enlace de la interacción del macrociclo- Cu_5	143
Figura 7.10.4. Densidad de enlace de la interacción del macrociclo- Cu_{13}	143
Figura 7.10.5. Potencial electrostático de Cu_5	146
Figura 7.10.6. Potencial electrostático de Cu_{13}	146

Apéndice

Figura 1.1. Polarización s- y p- de la luz electromagnética incidente y reflejada	157
Figura 1.2. Luz s-polarizada	157
Figura 1.3. Luz p-polarizada	157
Figura 1.4. Dependencia del cuadrado de la amplitud del campo eléctrico de la onda estacionaria con el ángulo de incidencia	159
Figura 1.5. Cargas de imágenes de los modos del adsorbato	159
Figura 2.1. Proceso de dispersión Raman en ausencia a) y presencia b) de partículas metálicas esféricas	163
Figura 2.2. Mecanismo de transferencia de carga adsorbato-sustrato	163
Figura 2.2. Adsorción a) perpendicular y b) paralela de la piridina. Especies de simetría de los componentes de polarizabilidad para C_{2v}	170

Indice de Tablas

Tabla 7.1.1. Frecuencias infrarroja (cm^{-1}) de [9]aneN ₃ y sus complejos de Cu (II).	35
Tabla 7.1.2. Constantes de fuerza* ($\text{mdin}/\text{\AA}$) para Cu([9]aneN ₃) ₂ Br ₂ (A) y Cu([9]aneN ₃ Cl ₂) (B).	36
Tabla 7.1.3. Frecuencias infrarroja (cm^{-1}) de [9]aneS ₃ y Cu([9]aneS ₃) ₂ Br ₂ .	36
Tabla 7.1.4. Constantes de fuerza* ($\text{mdin}/\text{\AA}$) para el modelo de Cu([9]aneS ₃) ₂ Br ₂ .	37
Tabla 7.1.5. Frecuencias infrarroja (cm^{-1}) de [6]aneS ₃ y Cu([6]aneS ₃) ₂ Br ₂ .	37
Tabla 7.2.1 Frecuencias infrarroja (cm^{-1}) de ciclám y el complejo ciclám Cu(II).	45
Tabla 7.2.2. Frecuencias infrarroja (cm^{-1}) de ciclám diona y su complejo de Cu(II).	47
Tabla 7.3.1. Distancia entre el átomo central del cluster de cobre y el ligando y complejo. Energía de interacción.	54
Tabla 7.3.2. Valores de índices de Wiberg para el ligando aislado y el complejo interactuando con el cluster de cobre.	54
Tabla 7.4.1. Frecuencias infrarrojo (cm^{-1}) de la asignación mas probable del ligando azabipiridilo y sus complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II).	62
Tabla 7.4.2. Valores de índices de Wiberg para azabipiridilo ligando (L) y complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II).	65
Tabla 7.4.3. Energías de formación (Kcal/mol) para los complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II).	65
Tabla 7.4.4. Distancia entre el ión metálico y la superficie (\AA) y la energía de estabilización (Kcal/mol) para la interacción del complejo con la superficie.	65
Tabla 7.4.5. Índices de Wiberg seleccionados.	65
Tabla 7.4.6. Constantes de fuerza ($\text{mdin}/\text{\AA}$).	67
Tabla 7.4.7. Frecuencias Raman calculadas (cm^{-1}) para el complejo azabipiridilo de cobre bajo los 1600 cm^{-1} .	67
Tabla 7.4.8. Frecuencias infrarrojas y asignación mas probable (cm^{-1}) de FT-Raman (A) y FT-SERS (B) Ligando azabipiridilo (L) y sus complejos metálicos.	70
Tabla 7.4.9. Valores INDO/1 para la distancia Ag-N y Ag-metal: distancias (\AA) y energía de interacción ΔE (kcal/mol) para complejos de azabipiridilos interactuando con Ag ₁₂ .	72
7.4.10. Valores de índices de Wiberg seleccionados para los complejos aislados e interactuando con Ag ₁₂ .	72
7.4.11. Frecuencias infrarrojas (cm^{-1}) del espectro SERS del ligando azabipiridilo (L) y sus complejos metálicos en la región 1100 -1700 cm^{-1} al incrementar la dilución de metanol.	80
7.5.1. Frecuencias infrarrojas (cm^{-1}) y las asignación mas probable de las bandas de Naftalalocianina (H ₂ NPc), Ftalocianina (H ₂ Pc), Naftalocianina de Vanadilo (VONPc) y Ftalocianina de Vanadilo (VOPc).	87
7.5.2. Frecuencias infrarrojas y Raman (cm^{-1}) y la asignación mas probable de Tetrafenilnaftalocianina de Vanadilo (VOTPNPc) y Tetrafenilporfirina de Vanadilo (VOTPORP).	94
Tabla 7.5.3. SERS y frecuencias Raman (cm^{-1}) de VOTPNPc a diferentes líneas de excitación.	95
Tabla 7.6.1. Constantes de fuerza ($\text{mdin}/\text{\AA}$) del modelo de subBCINPc.	100
Tabla 7.6.2. Frecuencias calculadas (cm^{-1}) para el modelo.	100
Tabla 7.6.3. Frecuencias infrarrojas (cm^{-1}) y la asignación mas probable de subBCINPc.	104
	105

Tabla 7.6.4. Frecuencias SERS y Raman (cm^{-1}) del subBCINPc a diferentes líneas de excitación	
Tabla 7.6.5. Valores de índices de Wiberg para enlaces seleccionados del complejo solo y el aducto complejo-superficie	107
Tabla 7.7.1. Frecuencias infrarrojo observadas (cm^{-1}) y la asignación más probable de bis(fenilhidrazina)-1, 10-fenantrolina (L) y sus complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)	117
Tabla 7.7.2. Constantes de fuerzas diagonales (F) e interacción $m_{\text{din}}/\text{Å}$ para el complejo de Cu(II) bis(fenilhidrazina)-1,10-fenantrolina.	119
Tabla 7.7.3. Frecuencias (cm^{-1}) calculadas para el modelo molecular de la Figura 7.7.4.	119
Tabla 7.8.1. Frecuencias infrarrojo, Raman y SERS (cm^{-1}) de $\text{NiN}_4\phi_2$ y CuN_4	126
Tabla 7.8.2. Valores de índices de Wiberg para algunos enlaces	128
Tabla 7.10.1. Variación de la extensión del cluster de cobre	144
Tabla 7.10.2. Variación del volumen del cluster de cobre	144
Tabla 7.10.3. Ordenes de enlace macrociclo- Cu_5	144
Tabla 7.10.4. Ordenes de enlace macrociclo- Cu_{13}	144

Índice de Gráficos

7.10.1.a) Energía de Interacción vs. distancia entre el átomo central del cluster Cu_5 y el complejo	142
7.10.2.b) Energía de Interacción vs. distancia entre el átomo central del cluster Cu_{13} y el complejo	142

Resumen

Los fenómenos químicos, físicos y fisicoquímicos que involucran la acción de superficies son de interés actual tanto por su relevancia científica como tecnológica. Por esta razón se pretendió en esta tesis ampliar el conocimiento acerca de los fenómenos de superficie mediante un estudio vibracional sobre la organización, orientación y estructura de macrociclos azapolidentados y sus complejos metálicos sobre diferentes tipos de superficies de distintos metales. Los macrociclos estudiados presentan características estructurales variadas con diferencias de tamaño del sitio de coordinación y de la distribución y extensión de la nube electrónica π , del número de átomos de nitrógeno de coordinación, variaciones en la estereoquímica del sitio de coordinación y diversos sustituyentes sobre los fragmentos estructurales aromáticos. Las superficies metálicas utilizadas son del tipo espejo, rugosa, y coloidal de Au, Ag y Cu. Desde el punto de vista operacional, los macrociclos se depositan en forma de películas delgadas sobre las diferentes superficies estudiándose la interacción adsorbato-sustrato mediante las espectroscopías infrarrojo, reflexión-absorción en infrarrojo IRRAS e infrarrojo amplificado por superficie SEIRS, como de Raman, resonancia Raman y Raman amplificado por superficie SERS. Sobre la base de los resultados experimentales se infirió acerca de la influencia que tiene la superficie metálica sobre la estructura de los macrociclos, como acerca de la organización y orientación de ellos sobre las superficies. La asignación espectral se complementó mediante cálculo de coordenadas normales, mientras que la energética y dinámica de la interacción adsorbato-sustrato se estudió mediante cálculos semiempíricos utilizando diferentes modelos estructurales moleculares para la interacción.

Los resultados más relevantes indican que la interacción adsorbato-sustrato para los azamacrociclos con superficies de Au y Ag ocurre a través del sistema π del sitio de coordinación. La amplificación de señales vibracionales por efecto de superficie se explica en los sistemas estudiados mediante un mecanismo electromagnético y químico. La mayor eficiencia de la interacción se observó en macrociclos azabipiridilos, de tamaño intermedio en la serie estudiada, con un sitio de coordinación plano y simétrico, y sin sustituyentes que impidieran estéricamente su acercamiento a la superficie. En general, los macrociclos se orientan y organizan planos y paralelos a las superficies.

Summary

Chemical and physical phenomena, involving surfaces, are of great interest due to their scientific and technological importance. For this reason, this thesis proposes a vibrational study about the organization, orientation and structure of azamacrocycles and their metallic complexes deposited on different metallic surfaces. The series of macrocycles here studied display structural variations in the coordination site size, differences in the π -electronic distribution and extension, and in the number of coordinating nitrogen atoms; stereochemical differences of the coordination site and presence of substituent groups on the aromatic fragments are also considered. Different metallic surfaces as smooth metals, Cu, Ag and Au islands and colloids were used. With the aim to study the adsorbate-sustrate interaction, macrocycles were deposited as thin layers onto the different surfaces; this study was carried out by using infrared spectroscopy, infrared reflection-absorption (IRRAS) and surface enhanced infrared spectroscopy (SEIR), and also Raman, resonance Raman and surface enhanced Raman scattering (SERS). The experimental results allowed us to infer about the influence of the metal surfaces on the structure, organization and orientation of the macrocycles deposited on the surfaces. The spectral assignment was completed with normal coordinate calculations, and the energetic and dynamic of the adsorbate-sustrate interaction were studied by means of semiempirical calculations using different structural molecular models for the interaction.

The most relevant results indicate that the adsorbate-sustrate interaction for the azamacrocycles with silver and gold surfaces occurs through the π system of the coordination site. Both, electromagnetic and chemical mechanisms are involved in the vibrational enhancement by surface effect. Azabipyridil macrocycles, displaying a planar coordination site and an intermediary size in the series, shown the most efficient interactions with metal surfaces; they are oriented plane parallel to the surfaces.

1. Introducción.

Diversos fenómenos, tales como la detección de gases, en fotosensores y electrocatálisis, entre otros, contemplan la interacción de moléculas con diferentes tipos de superficies, especialmente superficies metálicas. La acción de estas superficies sobre las moléculas pueden afectar la forma cómo ellas se depositan y su estructura. El conocimiento del fenómeno de superficie es por lo tanto de gran importancia para optimizar el efecto esperado y por lo tanto indispensable en áreas de investigación como catálisis heterogénea y corrosión.

El desarrollo de técnicas analíticas de superficie ha tenido un impacto enorme en el campo de la ciencia de superficie. Entre ellas las técnicas espectroscópicas constituyen uno de los métodos mas poderosos e informativos en la caracterización de la estructura y dinámica de superficies. La absorción de la radiación infrarroja y la dispersión inelástica de la luz (efecto Raman) son las técnicas clásicas complementarias para estudiar propiedades estructurales de moléculas en el estado fundamental y excitado. Así, la espectroscopía vibracional ha llegado a ser una de las herramientas más utilizadas en el estudio de fenómenos de superficies. En particular, las técnicas vibracionales complementarias y ampliamente en uso para una caracterización completa de películas delgadas son las de reflexión-absorción infrarroja (IRRAS) y Raman amplificada por superficie (SERS). La espectroscopía SEIR (infrarrojo amplificado por superficie) ha contribuido en este último tiempo al desarrollo del estudio de fenómenos superficiales.

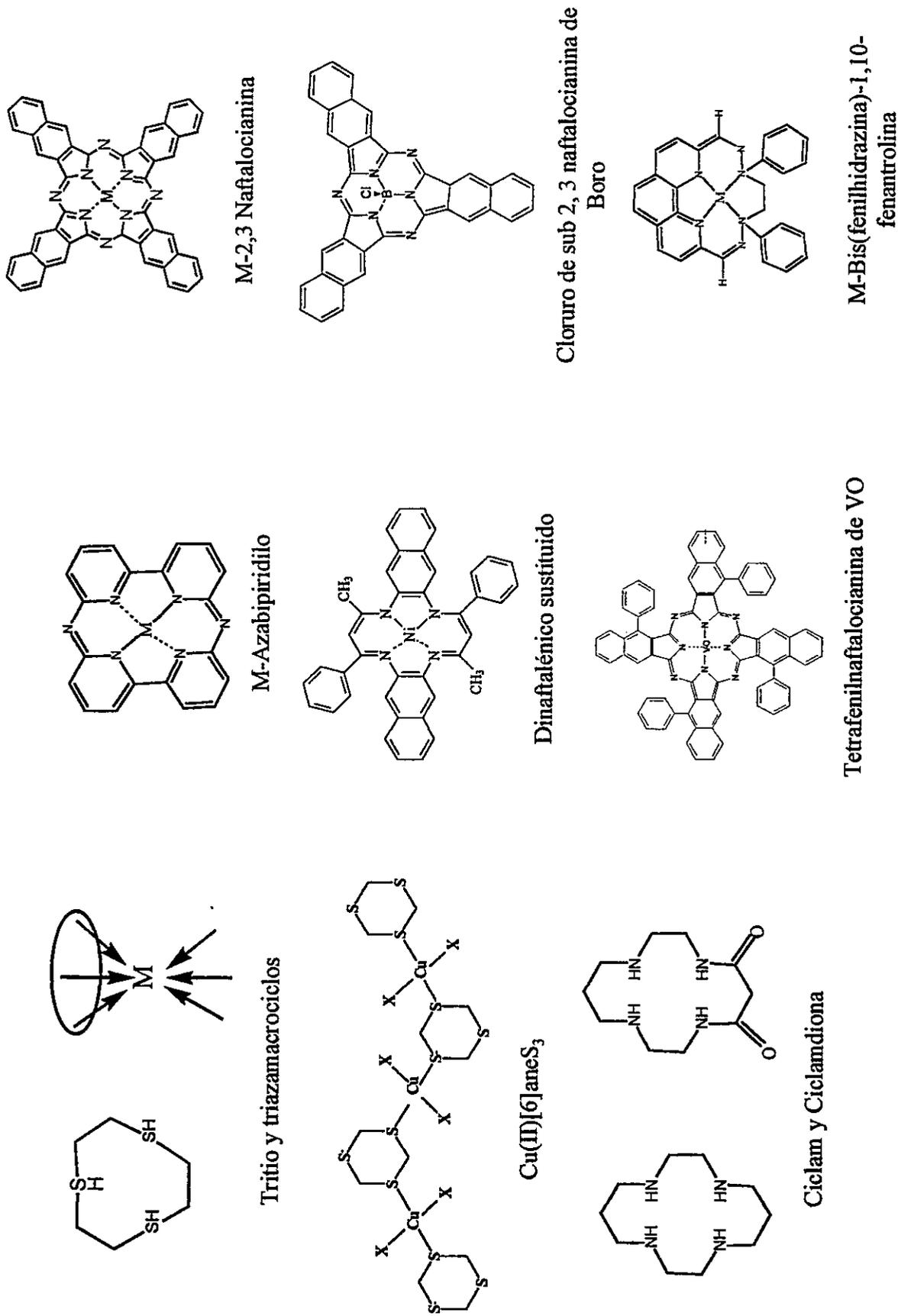
Mediante la espectroscopía de reflexión-absorción (IRRAS) se puede inferir sobre la organización y orientación más probable de una molécula sobre una superficie metálica lisa altamente reflectora y sus modificaciones estructurales debido a la interacción con esta superficie. Los metales que con mayor frecuencia se utilizan como soportes son cobre, plata y oro. La espectroscopía vibracional aumentada por superficie, en particular SERS y SEIR está basada en la intensificación de la señal Raman o IR procedente de una molécula cuando ésta se encuentra adsorbida sobre una superficie metálica rugosa. Como soportes se usan las mismas superficies metálicas reflectoras pero de morfología irregular (rugosa), dando lugar a los más altos factores de intensificación espectral.

Los macrociclos insaturados azapolidentados y sus complejos metálicos son adsorbatos especialmente adecuados para estudiar sus variaciones estructurales y su orientación y organización molecular debidos a la interacción con una superficie metálica (sustrato), ya que su sistema electrónico π es susceptible de alterarse. Variables como el tamaño del macroanillo y del sistema conjugado, número de átomos de nitrógeno para la coordinación de metales, estructura del sitio de coordinación y diferentes grupos sustituyentes son interesantes para un estudio completo de la interacción adsorbato-sustrato y la determinación del efecto que tienen distintas superficies metálicas sobre la estructura, organización y orientación de los macrociclos.

En esta tesis se pretende ampliar el conocimiento acerca de los fenómenos de superficie, caracterizando el sistema de interacción que involucra azamacrociclos con distintas características estructurales (Figura 1.1) y diferentes superficies metálicas. Para ello utilizaremos la espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción (IRRAS) y Raman e IR amplificada por superficie (SERS y SEIR); optimizaremos los diferentes aspectos de estas técnicas, preparando sustratos adecuados, y proponiendo el o los mecanismos que gobiernan la amplificación de señales vibracionales. La interpretación de los resultados experimentales irá acompañada con un modelo teórico de la interacción adsorbato-sustrato.

A continuación revisamos los antecedentes generales y bibliográficos acerca del desarrollo de la espectroscopia vibracional aumentada por superficie y su aplicación en el estudio de películas delgadas, las moléculas que serán estudiadas y sobre esa base plantaremos la hipótesis de trabajo y objetivos con la que abordaremos el trabajo de tesis.

Figura 1.1. MACROCICLOS



2. Antecedentes generales y bibliográficos

2.1 Espectroscopía vibracional

La espectroscopía vibracional con sus técnicas infrarrojo y Raman con transformada de Fourier (FT-IR y Raman), que datan de los años setenta, se ha vuelto una de las herramientas más importantes en analítica para la identificación, fabricación o manipulación de moléculas o gases, líquidos o sólidos [1].

El desarrollo de la investigación estructural mediante el uso de la espectroscopía FT-IR ha sido notable y bien conocido [2] debido, entre otras importantes características instrumentales a a) una mayor intensidad de energía sobre la muestra, facilitando así la obtención de espectros óptimos de materiales muy absorbentes, b) a la rapidez con la que se registra un espectro, permitiendo de esa forma la obtención de espectros de sistemas inestables, c) a la exactitud con la que se hacen las mediciones (frecuencia, intensidad) y, en particular, d) a la posibilidad de barrer regiones espectrales del lejano y cercano infrarrojo.

Por otro lado, la espectroscopía Raman durante la década de los sesenta, sufrió un enorme impulso con la aparición de los sistemas láser, permitiendo disponer de una fuente de irradiación más intensa, lo que dio lugar a un aumento de la emisión Raman [3].

El desarrollo de accesorios para la espectroscopía FT-IR y Raman (polarización de haces, reflexión especular, etc.), así como los programas computacionales de tratamiento de datos que acompañan a los equipos más modernos, permiten el estudio estructural de sistemas cada vez más complejos tanto por su tamaño como por otras características físicas y químicas, de estabilidad, reactividad, en los diferentes estados de la materia.

Una de las novedades más importantes de la aplicación de la espectroscopía vibracional ha sido utilizarla en el estudio de moléculas adsorbidas sobre superficies, que pueden ser altamente reflectoras o rugosas para amplificar la absorción y la emisión de la radiación electromagnética. Este estudio es posible con las técnicas espectroscópicas de reflexión-absorción infrarroja (IRRAS), y la espectroscopía vibracional amplificada por superficie (SEVS). SEVS comprende dos técnicas principales que corresponden a la espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS) [1] y al infrarrojo amplificado por superficie (SEIR).

2.1.1. Espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción (IRRAS)

El cambio en el momento dipolar de las vibraciones moleculares puede ser representado como un vector. Por esta razón la espectroscopia infrarroja, además de entregar información estructural, puede ser utilizada para determinar la orientación de una molécula sobre una superficie (ver Apéndice, 1, Reglas de selección de superficie). Las bases para aplicar IRRAS en la caracterización de moléculas (adsorbatos) depositadas sobre superficies metálicas (sustratos) fueron originalmente desarrolladas por Greenler [4,5] y Francis and Ellison [6] en los años setenta. Ellos definieron la dependencia de un espectro de reflexión sobre las funciones ópticas de los adsorbatos y sustratos metálicos y sobre el ángulo y polarización de la luz incidente. Greenler realizó la formulación matemática que describe una superficie metálica cubierta por una monocapa adsorbida [4,5].

Hoy en día, diferentes técnicas de reflexión infrarroja, que precisan de accesorios específicos, tales como la de reflexión especular, reflexión difusa, y reflexión total atenuada (ATR), han sido revisadas y comparadas [7-9]. La reflexión especular ha sido óptima en el estudio de sistemas del tipo vidrios en los que por razones preparativas no se puede obtener el espectro de transmisión [10,11]. La reflexión-absorción ha sido ampliamente aplicada en la caracterización de adsorbatos sobre superficies metálicas formando películas delgadas [12,13], como en el estudio de las propiedades de películas mas gruesas [14], en el estudio de la caracterización de la interfase electrodo-electrolito [15], aire/agua [16,17] y en la orientación y orden en la superficie de la capa sobre la base de su selectividad direccional [18].

2.1.2. Espectroscopía SERS y SERRS

La pequeña sección de cruce de la dispersión Raman limitaba la aplicación de esta espectroscopía en el estudio de películas delgadas sobre superficies metálicas reflectoras, resultando de mayor utilidad con el desarrollo de mejores sistemas detectores. Sin embargo, en los años setenta, el empleo de superficies metálicas rugosas provocó una revolución de la espectroscopía Raman, al amplificarse de forma adicional la radiación Raman emitida por la muestra. Fue en 1973, cuando Fleischmann et al. [19] observaron por primera vez el efecto SERS, al detectar un gran aumento de la señal Raman de la piridina utilizando como soporte

un electrodo de plata. Posteriormente dos grupos independientes Van Duyne and Jeanmarie [20] y Albrecht and Creighton [21] sugirieron que este enorme aumento de la dispersión inelástica era producto de una magnificación del campo electromagnético en las proximidades de la superficie metálica, sobre el cual se encontraba adsorbida la piridina.

Desde entonces esta técnica, conocida con el nombre espectroscopía SERS ha sido el centro de atención de un gran número de grupos de investigación en todo el mundo y ha permitido abrir nuevos horizontes en el ámbito de la aplicación de la espectroscopia Raman. La espectroscopía SERS es una técnica que se basa por lo tanto en la intensificación de la señal Raman procedente de una molécula cuando ésta se encuentra adsorbida física o químicamente sobre una superficie metálica rugosa (Figura 2.1).

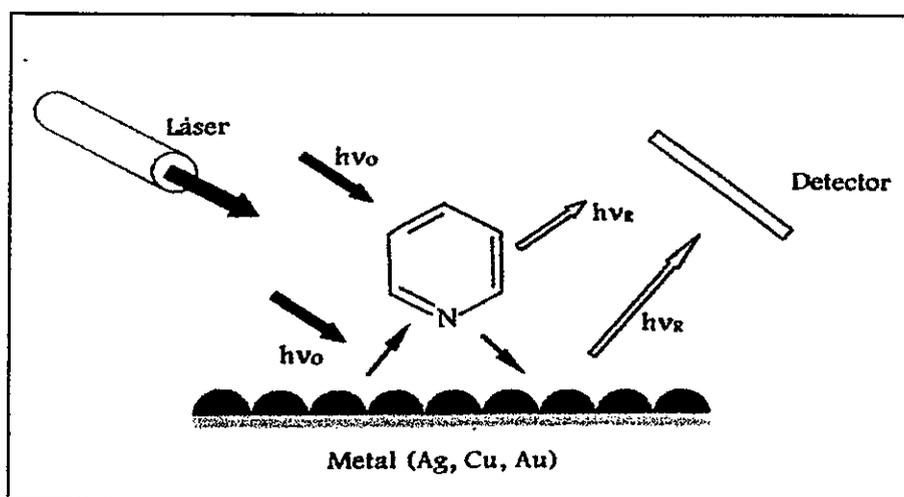


Figura 2.1. Efecto SERS

Los metales que con mayor frecuencia se utilizan como soportes SERS son: plata, oro y cobre. Estas superficies tienen la banda d bajo el nivel de Fermi. Los plasmones de superficie se asocian con excitaciones colectivas de los electrones en partículas metálicas, y a la frecuencia del plasmón la superficie del metal se vuelve polarizable y así dan lugar a muy altos factores de intensificación (10^5 - 10^6). Estos metales pueden ser empleados bajo la forma de electrodos, coloides o películas metálicas.

La causa exacta del extraordinario aumento de la dispersión Raman en presencia de superficies metálicas es todavía materia de discusión. La mayor parte de los trabajos de investigación llevados a cabo para dilucidar la naturaleza de este fenómeno, consideran dos modelos fundamentales: electromagnético y químico o de transferencia de carga [22-24],

ambos basados en la necesidad de una rugosidad de la superficie, para que tenga lugar el efecto SERS (ver Apéndice, 2.). Otto et al. [25] propuso en la elucidación del modelo químico que, además de la rugosidad a gran escala necesaria para la observación del efecto, existe un mecanismo adicional de intensificación basado en la presencia sobre la superficie, de centros activos de dimensiones atómicas (adatoms).

Aunque se tiende a considerar que los mecanismos electromagnético y químico se dan simultáneamente, no existe un acuerdo definitivo acerca de la contribución de cada uno de ellos en el factor de intensificación total.

Más tarde se descubrió que la intensificación, que se origina en presencia de superficies metálicas, podía ser mucho mayor si la longitud de onda con que se excitaba la muestra coincidía con una transición electrónica de la molécula [26-29]. Este nuevo fenómeno, denominado Espectroscopía Raman Resonante amplificada por superficie (SERRS), combina la intensificación provocada por la presencia del metal y la debida al efecto resonante de la propia molécula.

La mayor parte de los estudios SERS emplean la misma instrumentación usada en la espectroscopía Raman convencional; la amplificación de la señal depende de las características de la superficie, de la naturaleza del adsorbato y de la longitud de onda incidente. Se ha revisado ampliamente la preparación de superficies de coloides [30-32] y de electrodos [33]. La información acerca de técnicas de depósito de metales sobre vidrios es más escasa [34]. Numerosas moléculas de tipo orgánicas y organometálicas han sido investigadas mediante el uso del SERS en estudios de superficies [35, 36].

Las características que hacen del SERS una técnica apropiada para el estudio estructural y dinámico de muchas moléculas.

- A diferencia de la espectroscopía IR, es posible realizar un estudio vibracional en medio acuoso, debido a la débil dispersión procedente del agua.
- Gracias al aumento de la intensidad de la radiación Raman, es posible obtener espectros Raman con una alta resolución, de disoluciones muy diluidas, pudiendo trabajar frecuentemente en un intervalo de concentraciones entre 10^{-5} y 10^{-8} M. Esta ventaja hace posible el estudio vibracional de moléculas cuya solubilidad en agua es muy baja.
- Su capacidad para atenuar la fluorescencia, debido a la presencia de la superficie

metálica rugosa, permite obtener un espectro Raman de aquellos compuestos que presentan una sección eficaz Raman baja, y en general una elevada fluorescencia.

Una solución alternativa al problema de la fluorescencia es el empleo de una fuente de excitación en el infrarrojo cercano (NIR). En los últimos años la espectroscopía FT-Raman [37-41], basada en dispositivos por transformada de Fourier, empleando como radiación de excitación una línea láser en el NIR.

2.1.3. SEIR

Los espectros infrarrojo amplificado por superficie (SEIR) fueron primeramente observados e investigados por Hartstein [42] utilizando islotes de plata y oro. Los experimentos fueron realizados con técnicas de reflexión total atenuada (ATR). La difícil interpretación de los espectros y el bajo factor de amplificación de la señal IR en comparación al SERS, no atrajo inmediato interés para aplicar esta técnica en el estudio de películas delgadas. El auge del SEIR comenzó con investigadores japoneses. Hatta et.al [43] publicaron estudios de la amplificación de la señal infrarroja de especies en monocapas evaporadas sobre películas delgadas de Ag y Kamata et al. de monocapas Langmuir-Blodgett [44]. La amplificación infrarroja por superficie también ha sido publicada para espectroscopía IR de transmisión [45] como también para espectroscopía infrarroja de reflexión externa [46].

La naturaleza y el mecanismo involucrado en la amplificación de la señal infrarroja no ha sido completamente aclarada. Se ha propuesto, igual que en el SERS, que la amplificación se debe a la excitación de electrones resonantes colectivos (plasmones) pertenecientes a los islotes metálicos. Osawa e Ikeda [47] sugirieron una contribución electromagnética y química al efecto total de amplificación. La contribución electromagnética fue establecida ser de un factor de 10^1 - 10^2 , y la amplificación química, que es la menos aclarada, contribuye con un factor de 10.

2.2. Sustratos como soportes SERS

Desde los primeros estudios SERS, se han llevado a cabo estudios SERS sobre metales de diferente naturaleza: plata, oro, cobre, litio, sodio, potasio, indio, aluminio, platino, rodio, etc. La plata ha sido la más estudiada, siendo el metal más eficiente desde el punto de vista SERS, aunque se ha observado que los metales alcalinos dan señal SERS comparable a la obtenida cuando se emplea plata.

Los soportes más usados son:

- Electrodo metálico: sometidos a uno a más ciclos de oxidación-reducción que generan una rugosidad en su superficie. En su preparación influyen varios factores: cantidad de corriente que pasa a través del electrodo, evolución de burbujas de H_2 antes de producir la rugosidad en la superficie, y si el electrodo es o no iluminado durante el ciclo.

- Películas de partículas metálicas aisladas: estas consisten en pequeñas partículas (5-20 nm) normalmente depositadas sobre un soporte de vidrio o cuarzo, obtenidas mediante evaporación de una pequeña cantidad de metal (5-15 nm de grosor) sobre un soporte templado (150-200°C). La elevada temperatura aumenta la movilidad de los átomos metálicos, provocando que los núcleos crezcan a modo de islas.

- Películas depositadas en frío en donde el vapor metálico se deposita sobre un soporte frío, normalmente por debajo de 120° K, y con frecuencia por debajo de 30° K, formándose una película rugosa como resultado de la escasa movilidad de los átomos metálicos.

- Coloides metálicos: se preparan mediante reducción de una sal metálica por un agente reductor apropiado, bien en medio acuoso o bien en medio orgánico, dando lugar a suspensiones de partículas metálicas esféricas, de un diámetro variable (40-100 nm) [48] según la naturaleza del metal. Los coloides son sistemas inestables debido a la tendencia de las partículas coloidales a agregarse, especialmente cuando se añade un adsorbato.

En 25 años de historia de la espectroscopía SERS las preferencias en cuanto al uso de los distintos sustratos metálicos ha ido cambiando. En un principio, fueron los electrodos metálicos los soportes más empleados, como lo demuestran las numerosas publicaciones

aparecidas en la segunda década del desarrollo de esta técnica [49,50]. Sin embargo, en los últimos años se produce un mayor uso de los sistemas coloidales [51-53]. De hecho, un gran número de investigaciones se dedica a la comprensión y mejora de las propiedades nanoscópicas y de la morfología de estas superficies [54-56].

La síntesis de coloides de plata y oro se remonta al siglo pasado [57]. En espectroscopía SERS fueron empleados los coloides por primera vez por Creighton et al. [58]. Los coloides metálicos se obtienen fundamentalmente por reducción química de una disolución acuosa del metal en estado iónico mediante agentes químicos como: citrato trisódico [59], NaBH_4 [57], colorantes [60], y EDTA [61]. Aunque los coloides más usados son de oro y plata, también se han empleado como soportes coloidales el cobre [62] y metales alcalinos [63].

2.3. Sistemas moleculares. Azamacrociclos

Tetraazamacrociclos del tipo ftalocianinas y derivados se han estudiado extensamente [64, 65], debido a su gran estabilidad térmica y cinética, sus características electroópticas y sus aplicaciones en el campo de la conversión de la energía solar, electrofotografía láser, fotosensitización, electrocatálisis, entre otras [66], llevándose a cabo investigaciones exhaustivas en torno a su síntesis, y a caracterizaciones estructurales y aplicaciones tecnológicas. Su parecido estructural con las porfirinas ha sido útil como modelo de la estructura electrónica en sistemas biológicos [67]. En la búsqueda de propiedades electroópticas se requiere de la preparación de superficies metálicas muy específicas, de depósitos moleculares del tipo películas delgadas y de moléculas muy ordenadas [68].

En literatura existe un amplio estudio vibracional sobre complejos metálicos de porfirinas, ftalocianinas y naftalocianinas, que consiste principalmente en el análisis de sus espectros IR y Raman, acompañado en algunos casos con cálculos de coordenadas normales. [69-71].

Se encuentra muy poca información publicada acerca de estudios vibracionales de sistemas tipo tetraazamacrociclos en interacción con superficies metálicas. Se ha estudiado la 2,3 naftalocianina de Zn para determinar su orientación sobre diferentes sustratos mediante reflectancia IR [72]. Gobernado-Mitre et al. [73] estudiaron la organización molecular de la

naftalocianina, ligando y complejo de Cu sobre diferentes sustratos mediante IR y SERS. No hay estudios sobre superficies de cobre, tampoco sabemos de la proposición de un modelo estructural de interacción para la interfase adsorbato-sustrato de este tipo de sistemas moleculares y superficies metálicas. Las publicaciones que existen están relacionadas con la simulación de espectros IRRAS y SERS de sistemas mas pequeños que los azamacrociclos, como dimetileter [74], maleimida y ftalimida [Aroca., 75, 76] donde el sistema de interacción adsorbato-sustrato consiste, para las últimas dos molécula mencionadas, en la unión directa de estas a un átomo de plata, el cual representa la superficie.

Bibliografía

- [1] R.Aroca, S.Rodriguez-Llorente, *J. of Mol. Struct.*, **408/409** (1997)17-22.
- [2] "Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy" Edited by H.A.Willi, J.H. van der Maas and R.G.J. Miller, J. Wiley and sons, 3rd ed., 1987.
- [3] Tesis de Doctorado en Química, Universidad Autonoma de Madrid, Laura Rivas Garrido, Madrid, Octubre 1999.
- [4] R.G.Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44**(1966)310.
- [5] R.G.Greenler, T.L. Slager, *T.L. Spectrochim. Acta*, **29A**(1973)193.
- [6] S.A.Francis, A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.*, **49**(1959)131.
- [7] D.E.Leyden, *Chem. Mod. Surf.*, **3**(1990)1.
- [8] P.Grosse, *Microchim. Acta*, **2**(1991)309.
- [9] N.K.Roberts, *Springer Ser. Surf. Sci.*, **23**(1993)187.
- [10] M.Fleischmann, P.J.Hendra, A.J.McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, **26**(1974)163.
- [11] D.L.Jeanmaire, R.P.Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, **84**(1977)1.
- [12] M.A.Chesters, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **38**(1986)123.
- [13].E.Heyden, *Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy*. En: J.T.Yates and T.E.Madey Eds., *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, Plenum, NY, **267**(1987).
- [14] A.M.Bradshaw, E.Schweizer, *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Adsorbed Molecules*. R.J.H.Clark, R.E.Hester Eds., *Spectroscopy of Surfaces*, Wiley, Chichester, **413**(1988).
- [15] G. T. Merklin, P. R. Griffiths, *J.Phys.Chem. B*, **101**(1997)7408-7413.
- [16] B.Beden, C.Lamy, *Infrared Reflectance Spectroscopy*. En: R.J.Gale D., *Spectroelectrochemistry, Theory and Practice*, Plenum, N.Y., **189**(1988).
- [17] D. Blaudez, J. M. Turllet, J. Dufourcq, D. Bard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**(1996)525.
- [18]. C. R. Flach, A. Gericke, R. Mendelsohn, *J. Phys. Chem. B*, **101**(1997)58.
- [19] H.Fleishmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett*, **26**(1974)163.
- [20] R.P. VanDuyne, D.L. Jeanmarie. *J. Electroanal. Chem.*, **84**(1977)1.
- [21] M.G. Albrecht J.A. Creighton. *J. Am. Chem.*, **99**(1977)5215.
- [22] E.Burstein, Y.J. Chen, C.Y. Chen, S. Lundquist, E. Tosatti. *Solid State Commun.*, **29**(1979)567.
- [23] R.M. Hexter, M. G. Albrecht., *Spectrochim. Acta*, **53A**(1979)233.
- [24] J.I.Gesten, R.L. Birke, J.R. Lombardi, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, (1979)147.
- [25] A. Otto, J. Bimann, J. Eickmans, *Surf. Sci.*, **138**(1984)319.
- [26]T. Watanabe,B. Pettinger, *Chem. Phys. Lett.*, **89**(1982)501.
- [27] A. V. Baranov, Y. S. Boborich, *Opt. Spectrosc.*, **52**(1982)231.
- [28] P. Hildebrandt,M. Stockburger, *J. Chem.*, **88**(1984)5935.
- [29] I. D. G. Macdonald, W. E. Smith. *Langmuir*, **12**(1996)706.
- [30] Siiman, A.Lapp, M.Kerker, *Chem. Phys. Lett.*, **100**(1983)163.
- [31] D. A. Guzonas, G.F.Atkinsons, D.E.Irish, *Chem. Phys. Lett.*, **107**(1984)193.

- [32] K.Hutchinson, A.J.McQuillan,R.E.Hester, Chem. Phys. Lett., **98**(1983)27.
- [33] R.K.Chang, Ber. Bunsen Phys. Chem., **91**(1987)296.
- [34] N.Weisenbacher, R.Gobel, R.Kellner, Vib. Spectrosc.,**12**(1996)189.
- [35] B.Vlckova, S.M.Barnett, T.Kanigan, I.S.Butler, Langmuir, **9**(1993)3234.
- [36] X.Zhai, S.Efrima, J.Phys.Chem.,**100**(1996)10235.
- [37] C.A.Jennings, J.Kovac, R.Aroca, J. Phys. Chem.,**96**(1992)1340; *ibid* Langmuir, **9**(1993)2151.
- [38] P. J. Hendra, ed. especial issue, Spectrochim. Acta, **46A**(1990).
- [39] P. J. Hendra, ed. especial issue, Spectrochim. Acta, **47A**(1991).
- [40] P. J. Hendra, ed. especial issue, Spectrochim. Acta, **49A**(1993).
- [41] D. B. Chase, J.F. Rabolt. "Fourier Transform Raman Spectroscopy". Academic Press Cap. 1 y 2 (1994).
- [42] A. Hartstein, J.R. Kirtley, J. C. Tsang, Phys. Rev. Lett., **45**(1980)201.
- [43] A. Hatta, Y. Suzuki, W. Suetaka, Applied Physics, **A35**(1984)135-140.
- [44] T. Kamata, A. Kato, J. Umemura, T. Takentaka, Langmuir, **3**(1987)1550.
- [45] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, T. Shima, Appl. Spectrosc., **44**(4)(1990)691.
- [46] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, K. Ataca, M. Osawa, Anal. Chem., **65**(1993)556.
- [47] M. Osawa, M. Ikeda, J. Phys. Chem., **95**(1991)9914.
- [48] J. A. Creighton, in the Surface Enhanced Raman Scattering, R. K. Chang, T. E. Furtak Eds Plenum N. Y., (1982)315.
- [49] M. W. Howard, R.P. Cooney, A. J. Mcquillan. J. Raman Spectr., **9**(4)(1980)273.
- [50] R. Kotz, E. Yeager. J. Electroanalytical Chem. and Interfacial electrochem., **123**(2)(1981)335
- [51] B. Bozlee, S. Clark, S. Slaughter, M. McWatters, Y. Choi, J. Raman Spectr., **27**(1996)75.
- [52] K. C. Grabar, K. J. Allison, B. E. Baker, Langmuir, **12**(1996)2353.
- [53] K. C. Grabar, R.G. Freeman, M. B. Hommer, M.J. Natan, Anal. Chem., **34**(1995)735.
- [54] C. Rodger, W. E. Smith, G. Dent, M. Edmondson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **5**(1996)791.
- [55] S. Sánchez-Cortes, J. V. García-Ramos, G. Morcillo, A. Tinti, J.Colloid Int. Sci., **175**(1995)358.
- [56] B. Vlckova, X. Gu, M. Moscovits, J. Phys. Chem.B., **101**(1997)1588.
- [57] M. Carey Lea, Am. J. Sci., **37**(1989)479.
- [58] J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, J. Chem. Soc. Faraday II, **75**(1979)790.
- [59] P. C. Lee, T. J. Meisel, J. Phys. Chem., **86**(1982)3391.
- [60] X.Zhai, S.J. Efrima, J. Phys. Chem., **100**(1996)1779.
- [61] N.S. Lee, R.S. Sheng, M.D. Morris, L.M. Schopfer, J. Am. Chem. Soc., **108**(1986)6179.
- [62] J.A. Creighton, M.S. Alvarez, D.A. Weitz, S. Geroff and M.W. Kim, J. Phys. Chem., **87**(1983)4793.
- [63] K. Manzel, W. Schulze, M. Moscovitz, Chem. Phys. Lett., **85**(1982)183.
- [64] C.A.Melendres, C.B.Ríos, X.Feng, R.Macmaster, J. Phys. Chem., **87**(1983)3526.
- [65] M.L.Rodriguez-Mendez, R.Aroca, J.A.DeSaja, Chem. Mater., **4**(1992)1017; B.J.Palys, D.M.W. van den Ham W.Briels, D.Feil, J.Raman Spectrosc., **26**(1995)63.
- [66] H.S.Nalwa, T.Saito, A.Kakuta, T.Iwayanagi, J.Phys.Chem., **97**(1993)10515; M.M.Nicholsonk, F.A.Pizzarello, J.Electrochem.Soc.,**127**(1980)821; L.K.Chau, C.Arbour G.E.Collins, K.W.Nebesny,



- P.A. Lee, C.D.England, N.R. Amrmstrong, B.A.Parkinson, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993)2690.
- [67] M. B. Hoffman, J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, **16**(1983)15.
- [68] A.J.Dann, H.Hoshi ,Y.Mayurama, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990)1372.
- [69] R. Aroca, Z. O. Zeng, J. Mink, *J. Phys. Chem. Solid*, **135** (1990)51.
- [70]S. Sievertsen, H. Schlehahn, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1064** (1993)619.
- [71] C. A. Melendres, V. A. Maroni, *J. Raman Spectrosc.*, **319** (1984)13.
- [72] H.Yanagi, T.Kouzeki, M.Ashida, T.Noguchi, A.Manivannan, K.Hashimoto and A.Fujishima, *J.Appl.Phys.*,**71**(1992)5146.
- [73] I.Gobernado-Mitre, R.Aroca, J.A.DeSaja, *Chem.Mater.*, **7**(1995)118.
- [74] T. Kiyohara, M. Akita, Ch. Ohe, *J. Phys. Chem. A*, **106**(2002)3469-3478.
- [75] R.Aroca, M.Scraba, J.Mink, *Spectrochim. Acta*, **47A**(1991)263.
- [76] R. F. Aroca, R. E. Clavijo, *J. Phys. Chem. A*, **104**(2000)9500-9505.

3. Hipótesis de trabajo.

Si existe una interacción macrociclo-superficie, esta puede ser estudiada mediante la espectroscopía vibracional, que es una herramienta estructural, pues la interacción involucra posibles modificaciones de estructura, y de orientación y organización de los macrociclos sobre la superficie.

La eficiencia de una interacción depende de las características físicas y químicas de los macrociclos como de las superficies con las que interactúen. Los macrociclos que presentan una conjugación electrónica π , en torno de un sitio de coordinación preferentemente plano y heteroátomos, deberían interactuar con alta eficiencia con una superficie metálica. La naturaleza física, química o fisicoquímica de las superficies metálicas determina el efecto sobre el macrociclo.

4. Objetivos

4.1 Objetivos generales

El objetivo principal de esta tesis es estudiar la interacción de una serie de azamacrociclos con diferentes superficies metálicas.

Con ese propósito se utilizará la espectroscopía vibracional con sus técnicas infrarroja, infrarroja de reflexión-absorción (IRRAS), infrarroja amplificada por superficie SEIR, Raman, Raman de resonancia RR y Raman amplificado por superficie SERS.

Sobre la base de los datos experimentales se inferirá sobre la organización y orientación de los macrociclos sobre las superficies metálicas, como del efecto que tiene la superficie sobre la estructura de los macrociclos.

Se realizará un tratamiento de coordenadas normales para complementar el análisis espectral y cálculos teóricos a nivel semiempírico sobre la base de un modelo de interacción adsorbato-sustrato para caracterizar la energética y dinámica de la interacción.

4.2. Objetivos específicos

Seleccionar una serie de azamacrociclos que contemple variables ya sea estructurales del sitio de coordinación, como de tamaño y distribución del sistema electrónico π , acomplejados con diferentes metales de coordinación, y presentando diferente número de átomos de nitrógeno de coordinación y presencia de sustituyentes.

Una vez seleccionada la serie de moléculas se procederá a registrar sus espectros IR en la región media y lejana, y sus espectros Raman y asignar las bandas vibracionales a los distintos modos normales de cada uno de los macrociclos.

Realizar cálculos de coordenadas normales para completar la asignación espectral

Seleccionar las superficies metálicas del tipo islotes, coloidal y espejo de diferentes metales.

Utilizar las superficies de plata y preparar soluciones coloidales de Ag

Preparar sistemas interactuantes macrociclo-superficie metálica.

Registrar espectros RAIRS de los macrociclos depositados sobre superficies metálicas tipo espejo.

Registrar espectros SERS de los macrociclos sobre superficies rugosas y coloidales.

Registrar espectros Raman de resonancia de algunos macrociclos y de aquellos depositados sobre superficies metálicas.

Registrar espectros SEIR de los macrociclos depositados sobre superficies metálicas tipo islotes.

Interpretar diferencias espectrales observadas entre los macrociclos libres y los macrociclos interactuando con la superficie relativas a eventuales modificaciones estructurales y de orientación de los adsorbatos por efecto de la naturaleza del sustrato.

Caracterizar la interacción adsorbato-sustrato mediante la obtención de energías de interacción relativas, ordenes de enlace y distancia de interacción a partir de cálculos semiempíricos sobre la base de un modelo molecular de interacción.

5. Parte experimental

En la siguiente sección se menciona el origen del material empleado, la instrumentación utilizada y el procedimiento experimental. Además, se indica brevemente la metodología empleada en la determinación de la orientación, organización y modificaciones estructurales de los sistemas macrocíclicos en interacción con una superficie metálica.

5.1 Material empleado

La mayoría de los compuestos empleados en esta tesis, fueron de origen comercial suministrados por Aldrich. Algunos compuestos y sus complejos metálicos como ciertos precursores, fueron sintetizados en el Laboratorio de Inorgánica del Prof. Juan Costamagna de la Universidad de Santiago de Chile y en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valparaíso por Silvia Diez.

5.2. Técnicas Instrumentales.

Para la realización del trabajo de tesis fueron utilizadas las siguientes técnicas espectroscópicas: FT-Infrarrojo, Raman dispersivo, FT-Raman, absorción UV-visible, microscopía electrónica de barrido (SEM).

5.2.1. Espectroscopía FT-IR.

Los espectros infrarrojos en la región de $4000-450\text{ cm}^{-1}$ fueron registrados con un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer 2000 conectado a un PC dotado del programa IRDM. El equipo opera con un detector DTGS. Los espectros IR de la región de $600-200\text{ cm}^{-1}$ fueron registrados con un espectrómetro Bruker modelo Vector 22. En ambos casos se ha utilizado un separador de haz (beam splitter) consistente en una película de Myllar de $6\text{ }\mu\text{m}$. La resolución utilizada fue en ambos registros de 8 cm^{-1} y se utilizaron 200 barridos. Las medidas en estado sólido se realizaron por dispersión del material en KBr en la región media y en polietileno en la región lejana del IR.

5.2.2. Espectros infrarrojo de reflexión-absorción.

Los espectros de reflexión-absorción fueron registrados con un accesorio WeeMax de ángulo variable de Tecnologías Pike. Este fue montado en el banco óptico del equipo Perkin Elmer. Los espectros se obtuvieron variando el ángulo de incidencia de la radiación IR entre 70° y 80°.

5.2.3. Espectros infrarrojo amplificados por superficie.

Los espectros infrarrojo amplificados por superficie SEIR se obtuvieron con un espectrofotómetro FTIR Bruker IFS 66v. Se registraron con una resolución de 8 cm⁻¹ y 100 acumulaciones promedio.

5.2.4. Espectroscopía Raman dispersiva.

Para la obtención de los espectros Raman amplificados por superficie SERS de los sistemas coloidales y las respectivas muestras sólidas, con excitación en el visible, se utilizó un espectrómetro dispersivo Raman Jobin-Yvon U-1000. El espectrofotómetro está dotado de un sistema de detección consistente en un fotomultiplicador Modelo 1140, operando como contador de fotones. Este equipo está conectado a un PC dotado del programa PRISM versión 2.0 de adquisición y manipulación de datos, suministrado por la firma Jobin-Yvon.

Como fuentes de excitación se utilizaron dos láseres de gas ionizado: un láser de Spectra-Physics 164 Ar⁺ (línea 514.5 nm) y un láser Spectra-Physics de 2020 Kr⁺ (línea 641.5 nm). Se utilizó una resolución de 4 cm⁻¹ y una geometría de 90° para el registro. La potencia del láser sobre las muestras sólidas fue de 50-100 mW y 50-250 mW para el SERS. Las medidas de espectroscopía SERS con coloides, se llevaron a cabo en tubos capilares de 2 mm de diámetro. Para la obtención de espectros Raman convencionales de muestras sólidas se emplearon capilares de 1mm de diámetro, utilizando filtros interferenciales con el fin de eliminar las líneas del plasma procedentes del láser. Los espectros SERS de las muestras depositadas sobre islotes de plata y los espectros Raman de las muestras sólidas fueron registrados con un espectrógrafo Renishaw sistema 2000 equipado con las líneas láser 514.5 y

632.8 nm. La resolución fue de 4 cm^{-1} y la geometría de 180° . La potencia utilizada fue en el rango de 0.1-3.0 mW.

5.2.5. Espectroscopía FT-Raman (Raman sólido, SERS).

Los espectros de las muestras sólidas y SERS fueron obtenidos con un espectrofotómetro FT-Raman Bruker, modelo RSF 100/S, conectado a un PC dotado, a su vez, del programa OPUS 3.0 de adquisición y manipulación de datos suministrado por Bruker. La radiación empleada como excitación fue la línea 1064 nm de un láser de Nd:YAG. La resolución fue de 4 cm^{-1} , obteniéndose los espectros con una disposición óptica de irradiación sobre la muestra de 180° y aproximadamente 1000 barridos. La potencia del láser fue de 50-100 mW para los sólidos y entre 50-250 mW para los espectros SERS. Las muestras se depositan sobre un soporte metálico ad-hoc o en capilares de 1 mm de diámetro.

5.2.6. Espectroscopia absorción UV-visible.

Los espectros de absorción de las muestras y coloides fueron registrados en etanol y disolución acuosa respectivamente, utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2100, empleándose como soporte, células de cuarzo de 1 cm de pasaje óptico.

5.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se ha utilizado para el análisis un microscopio de barrido (SEM) modelo DMS-960 Zeiss. Los estudios de microanálisis se realizaron mediante el sistema (EDX) Oxford Link Isis-200. El voltaje aplicado fue de 20 Kv.

5.3. Preparación de superficies metálicas.

5.3.1. Superficie lisa de cobre y de KBr.

Los monocristales de KBr y la superficie metálica lisa de cobre se obtuvieron comercialmente de Merck. Esta última es de un 99.7% de pureza y de 1.0 mm de grosor. Para impedir la oxidación, la superficie de cobre se guarda y manipula bajo atmósfera de N_2 .

5.3.2. Coloide de plata.

La obtención del coloide de plata se llevó a cabo mediante el método descrito por Lee & Meisel [1]; así, se disolvieron 90 mg de $AgNO_3$ en 500 ml de H_2O tridestilada, esta disolución se calentó hasta ebullición, en ese momento se añadieron 10 ml de una disolución al 1 % de citrato de sodio. La mezcla se mantuvo en ebullición durante una hora. Tras ese tiempo se obtuvo un coloide de apariencia turbia y color amarillo-grisáceo, cuyo espectro de absorción presenta un máximo a 420 nm.

5.3.3. Islotes de plata y de oro.

La plata es evaporada sobre un vidrio (sustrato) previamente calentado a una temperatura entre 170-200°C. La evaporación se efectúa con una presión de 10^{-6} Torr durante 2 min. La razón de deposición/tiempo de la plata sobre el vidrio es entre 2-5 Å/s y el grosor (masa de plata) es de aproximadamente 6.5 nm. El espectro de absorción de la película de plata presenta un máximo de absorción a 490 nm.

Los islotes de oro fueron preparados para los experimentos SEIR. Para esto se evaporaron 10 nm (grosor de masa) de oro sobre ventanas de CaF_2 empleadas como sustrato (UVmax: 700nm). La evaporación fue realizada en un evaporador con una presión de 10^{-6} Torr. El grosor del film fue monitoreado con un oscilador de cristal de cuarzo.

5.4. Preparación de muestras.

5.4.1 Muestras para reflexión-absorción.

Las muestras se disolvieron en cloroformo y luego se depositaron gota a gota sobre la superficie metálica. Todos los compuestos de esta tesis presentan una baja solubilidad en los solventes más comunes utilizados en espectroscopía. Sobre la superficie metálica queda una película de aprox. 1cm^2 con una cantidad no mayor de 10^{-6} moles del compuesto. Resultó imprescindible preparar un sistema con la muestra depositada sobre un monocristal de KBr, con el fin de comparar con el sistema adsorbato-sustrato y con eso inferir sobre el efecto de distintas superficies, sobre todo por la posible existencia de una reacción química entre el compuesto y la superficie.

5.4.2. Muestras para espectroscopía SERS y SEIRA.

Las muestras empleadas en espectroscopía SERS en coloides de plata se prepararon mediante la adición de $5\ \mu\text{l}$ de adsorbato disuelto en etanol (10^{-3}M) a $500\ \mu\text{l}$ de coloide, quedando el compuesto en una concentración 100 veces menor que la disolución de partida. La adición de adsorbato provoca un inmediato cambio de color de la agregación inducida por la molécula adsorbida. La causa de esta agregación está en el desplazamiento, por la molécula neutra del adsorbato, de los iones residuales existentes inicialmente sobre la superficie metálica y que, procedentes de las sales empleadas en la obtención del coloide, mantienen estable la suspensión al dotar a esta superficie de una carga superficial del mismo signo; la carga superficial hace que se produzcan repulsiones entre las partículas, evitando así la floculación de las mismas [2]. Cuando la propia molécula a estudiar no es lo suficientemente activa como para poder inducir esta agregación es necesario añadir un ión activante. En este trabajo de tesis se ha empleado como agente agregante KNO_3 .

Para los espectros SERS con islotes de plata como sustrato, se disolvieron 1mg de las muestras en diclorometano; una alícuota ($20\ \mu\text{l}$) fueron depositados sobre las películas de islotes de plata.

Para los espectros SEIR se realizó el mismo procedimiento pero utilizando etanol como disolvente. La muestra fue depositada sobre la película de islotes de oro y se evaporó el solvente mediante vacío. Los espectros se registran para la misma muestra diluyendo varias veces con etanol.

5.4.3. Muestras para microscopía de barrido (SEM).

Las muestras se han preparado colocando la película de cobre sin y con compuesto sobre un soporte de aluminio. Luego fueron observadas en el microscopio electrónico.

5.5. Determinación de la orientación, organización y modificaciones estructurales de los macrociclos

La orientación, organización y modificaciones estructurales de los macrociclos debido a la interacción con una superficie metálica fueron determinadas a partir de la comparación de los espectros de los macrociclos aislados y los espectros IRRAS, SERS, SERRS y SEIRA de estos depositados sobre las superficies metálicas.

El espectro vibracional del sistema adsorbato-sustrato puede ser similar o diferente al del adsorbato aislado. Espectros similares pueden estar relacionados con interacciones débiles entre la molécula y el metal (tipo fisorción). En este caso las frecuencias vibracionales no se habrán modificado en comparación al espectro del adsorbato aislado. Sin embargo, las intensidades relativas pueden estar fuertemente alteradas. Una interacción fuerte (tipo quimisorción) entre molécula y superficie altera al espectro vibracional. Se producen corrimientos de frecuencias y cambios en intensidades.

Las diferencias de las intensidades relativas entre un espectro y otro están relacionadas con la orientación u organización que adoptan las moléculas sobre la superficie metálica debido a las reglas de selección de superficie del IRRAS y SERS (ver Apéndice, 1. y 2.). Los corrimientos en frecuencia y aparición de bandas nuevas estarían relacionados con modificaciones estructurales del macrociclo y con una interacción significativa de este con la superficie metálica (ver Apéndice 1.y 2.)

Bibliografia

- [1] P.C.Lee, Meisel., J. Phys.Chem., **86** (1982)3391.
- [2] M. Kerker., J Colloid Interface Sci., **105** (1985)297.

6. Modelos teóricos

Los modelos simplifican la realidad y representan una descripción aproximada del correspondiente sistema en estudio. Así, al modelar puede que se pierda información del sistema debido a la simplicidad. Sin embargo, un modelo exhibe la esencia de las propiedades o del fenómeno bajo estudio.

En esta tesis se pretende caracterizar mediante cálculos semiempíricos la energética de la interacción de los macrociclos con superficies metálicas. Ambos, macrociclos y superficies son sistemas de gran tamaño, por lo que fueron modelados para formar en conjunto un sistema de interacción. A continuación se describirán los modelos del sistema adsorbato-sustrato utilizados en esta tesis.

6.1. Modelación de la superficie metálica

Los métodos químico cuánticos *ab-initio* y semiempíricos no pueden ser utilizados para cuantificar las interacciones de una partícula (ión o molécula) con una superficie metálica infinita. La alternativa utilizada consiste en modelar la superficie como un cluster atómico de un tamaño adecuado, dependiendo del método de cálculo a utilizar y de las capacidades computacionales disponibles. De esta manera uno trata de minimizar el efecto del tamaño.

Estudios realizados de cluster metálicos bien organizados, han demostrado su utilidad en proveer detalles sobre la interacción con moléculas y en guiar estudios experimentales que involucran superficies metálicas. En mucho de los casos, pequeños cluster son la componente activa en el fenómeno de superficie (por ejemplo catálisis metálica). Es por eso que en muchos procesos el cluster mas que el bulk (volumen de todo el metal) es necesario para la caracterización del sistema metálico [5].

Para caracterizar la energética y dinámica de la interacción se utilizaron en esta tesis dos modelos como cluster metálicos para simular la superficie metálica: uno de cobre compuesto por 5 átomos (Cu_5) para modelar la superficie de cobre tipo espejo y otro de plata compuesto por 12 átomos (Ag_{12}) para modelar el coloide metálico. Con el fin de complementar los datos de la interacción adsorbato-sustrato, el sustrato de cobre fue además modelado en términos de

aumentar su superficie y contemplar un efecto volumen. A partir del cluster Cu_5 se crearon los clusters de tamaño Cu_{13} , Cu_{25} extendidos y de Cu doble capa $_{13+4}$ y Cu doble capa $_{13+12}$.

6.1.1. Cluster de cobre de 5 átomos y modelo del sistema de interacción macrociclo-sustrato

La superficie metálica de cobre tipo espejo de los experimentos IRRAS, fue supuesta ser un cluster compuesto por 5 átomos de cobre representando una cara 001 . Cuatro de esos átomos hacen un cuadrado y el quinto átomo está localizado en el centro del cuadrado a una distancia de 2.55 \AA desde las esquinas (Figura 6.1.1). Esta distribución concuerda bien con los resultados experimentales [6] y no es distinta de las características de la superficie metálica del modelo propuesto por Lamoen et.al. [7] para el cálculo de la estructura, las propiedades electrónicas y de transporte de monocapas de perileno sobre una superficie de $\text{Au}(111)$. El presente modelo molecular para la superficie fue inspirado en una idea similar desarrollada por Aroca et al. [8] para hacer un análisis de coordenadas normales de maleimida quimisorbida en plata coloidal. Además, Padilla et al. [9] estudiaron, con cálculos *ab initio*, la adsorción de metales alcalinos (Li, Na y K) sobre una superficie de $\text{Cu}(111)$; ellos usaron modelos de cluster pequeños (Cu_7) para presentar los sitios de adsorción de la superficie de cobre.

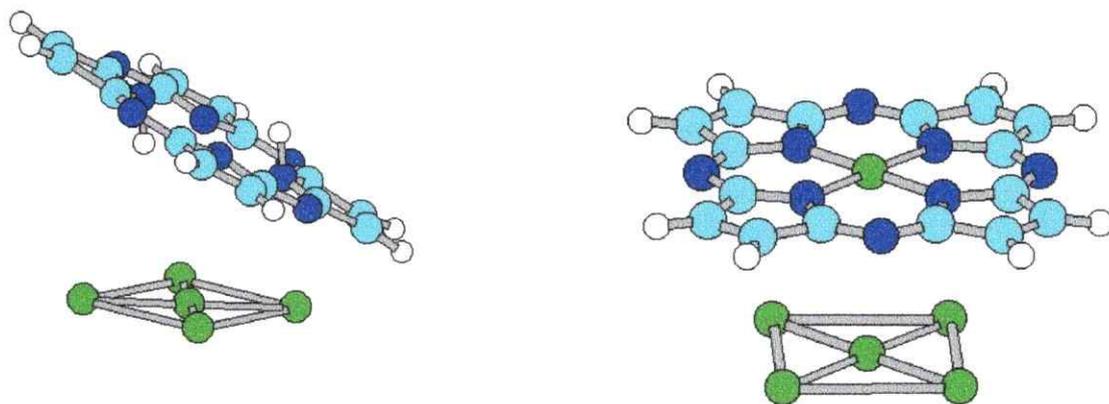
6.1.2. Cluster de plata de 12 átomos y modelo del sistema de interacción macrociclo-sustrato.

La interacción entre el macrociclo y coloide metálico está representada por el macrociclo y el modelo de cluster de 12 átomos de plata (Figura 6.1.2); este último representa una estructura de tipo icosaedro. Este modelo fue utilizado para caracterizar la interacción del macrociclo azabipiridilo con las superficie de plata coloidal.

6.1.3. Cluster de cobre extendido y con dos capas

Los cluster Cu_{13} , Cu_{25} extendidos y Cu doble capa $_{13+4}$ y Cu doble capa $_{13+12}$ de doble capa se crearon a partir del cluster de 5 átomos de cobre, utilizando la misma cara 001 y las mismas distancias atómicas entre Cu-Cu. Al cluster Cu_5 para formar los cluster de 13 y 25

Figura 6.1.1. Modelo para la caracterización del sistema de interacción azamacrociclo-superficie con 5 átomos de cobre



a) Naftalocianina (ligando)-Cu₅

b) Naftalocianina de Cu(II)-Cu₅

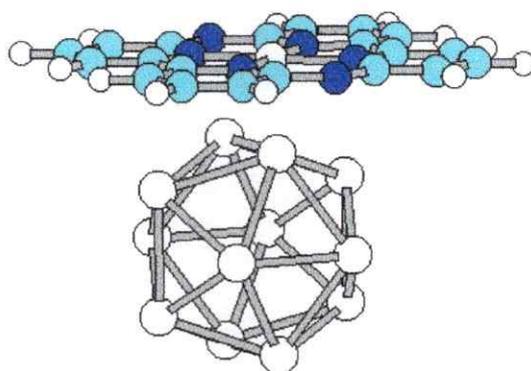


Figura 6.1.2. Modelo para la caracterización del sistema de Azabipiridilo de Ni(II) con una superficie de plata, cluster Ag₁₂

átomos se le sumaron 8 y 12 átomos de cobre en la misma cara. El cluster Cu doble capa₁₃₊₄ fue creado con 13 átomos en la primera capa y 4 átomos de cobre en la segunda del centro de la primera. El cluster Cu doble capa ₁₃₊₁₂ tiene 13 átomos en la primera capa y 12 átomos de cobre en la segunda capa.

6.2. Azamacrociclos

Las estructuras de los ligandos y complejos fueron optimizadas mediante el método semiempírico INDO/1 y PM3(tm) (ver Apéndice, 4.). La geometría de los ligandos de algunos macrociclos (azabipiridilo, 2,3-naftalocianina), fue optimizada fijando los átomos de hidrógeno fuera del sitio de coordinación tal como debería esperarse para una hibridación tipo sp^3/sp^2 de los átomos de nitrógeno del sitio de coordinación (Figura 6.1.1a). Para simplificar las estructuras de los sistemas ligando y complejo de naftalocianina (ver sección 7.3.) se modeló un sistema macrocíclico simplificado tipo pseudo-porfirínico (ver sección 7.3) para el estudio del sistema adsorbato-sustrato.

En cada uno de los sistemas macrocíclicos (azabipiridilo, naftalocianinas, sistemas dinaftalénicos) se superpusieron los átomos de nitrógeno del sitio de coordinación de los macrociclos sobre los 4 átomos de cobre de la cara *001* (Figura 6.1.1) quedando el metal central exactamente sobre el átomo de cobre central del cluster. De la misma manera se superpusieron los macrociclos sobre el centro de los cluster Cu₁₃, Cu₂₅, Cu doble capa₁₃₊₄ y Cu doble capa ₁₃₊₁₂. El sistema de cloruro de sub2,3-naftalocianina de boro se superpuso con el átomo de cloro sobre el cluster de cobre e invertidamente.

6.3. Caracterización de la interacción macrociclo-sustrato

En la caracterización de la interacción macrociclo-sustrato se determinaron las siguientes variables a partir de los modelos presentados en 6.1. y utilizando los métodos semiempíricos INDO/1 y PM3 (tm), parametrizados para metales de transición (ver Apéndice, 4.):

- Las energías de interacción (EI) o estabilización
- La distancia optimizada entre el adsorbato y cluster
- Los índices de Wiberg u órdenes de enlace

Las energías de interacción relativas se determinan según la ecuación 1, donde E_{total} es la energía obtenida a partir del cálculo semiempírico del sistema macrociclo-cluster metálico (*singlepoint* de la geometría dada), $E_{macrociclo}$ es la energía del macrociclo optimizado por el método semiempírico, $E_{cluster}$ es la energía del cluster “congelado” con características geométricas descritas en 6.1.

$$EI = E_{total} - (E_{macrociclo} + E_{cluster}) \quad 1$$

Los valores de Energía de interacción que se obtienen a partir de los métodos de calculo semiempíricos son relativos y entregan información cualitativa sobre los sistemas que se encuentran mas favorecidos en la interacción.

La distancia entre el centro del sitio de coordinación del macrociclo y el átomo central del cluster se optimiza, realizando un barrido de distancias y a cada distancia dada se determina la energía total mediante *singlepoints*. Luego se utiliza el criterio de mínima energía para obtener la distancia óptima entre el macrociclo y el cluster metálico (mediante la ecuación 1).

La definición de orden de enlace, considerando el nivel electrónico π fue dada por primera vez por Wiberg, quien utilizó el término índice de enlace en vez de órdenes de enlace [10]. Estos valores se obtienen a partir de la matriz densidad.

Las modificaciones en los órdenes de enlace del macrociclo solo e interactuando con una superficie metálica darían información sobre los enlaces y átomos que se encuentran involucrados en la interacción. Además, esas modificaciones estarían relacionadas con los corrimientos de las frecuencias que se observan en los espectros de los sistemas en interacción.

7. Resultados, Discusión y Conclusiones Parciales

A continuación se presentan los resultados experimentales y teóricos obtenidos a partir del estudio vibracional de los macrociclos seleccionados (Figura 1.1) en interacción con las superficies metálicas. En primer lugar se presentan para cada sistema macrocíclico algunos antecedentes experimentales. Además se indican las conclusiones parciales, que luego serán integradas en las Conclusiones Generales (8.).

7.1. Resultados vibracionales: Triaza y tritiomacrociclo

La química de estos ligandos y sus complejos metálicos ha sido ampliamente estudiada [1,2]. Los triaza y tritiaciclonoanos, al igual que los ligandos tetradentados, se unen al ion metálico de manera facial, dejando tres sitios lábiles cis en la esfera de coordinación del complejo resultante. Shen et al. [3] determinaron una estructura polimérica para el complejo de cobre(II) de [6]aneS₃ (ver Figura 7.1.1), cuando se sintetiza con CuCl₂. Con respecto a estudios vibracionales, sólo se encuentra información para los ligandos [4-8] y ninguna para los complejos de estos macrociclos.

Los ligandos 1,4,7-triazaciclonoano-3HCl, 1,4,7-tritiociclonoano, y 1,3,5-tritiano utilizados en este estudio vibracional provienen de Aldrich. Los complejos de cobre(II) del [9]aneN₃ preparados a partir de nitrato, bromuro y cloruro de Cu(II), el complejo de Cu(II) del [9]aneS₃ (como sal de bromuro) y el complejo de Cu(II) del [6]aneS₃ fueron sintetizados por S. Diez, siguiendo métodos previamente descritos [3,9,10]. Las estructuras de los macrociclos se encuentran en la Figura 7.1.1.

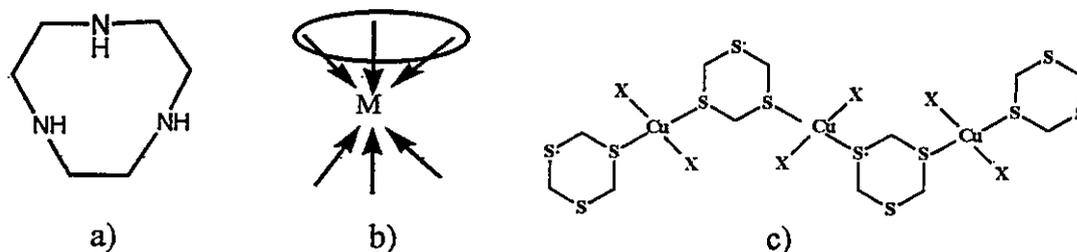


Figura 7.1.1. a) [9]aneN₃ y [9]aneS₃, b) Cu[9]aneN₃ y Cu[9]aneS₃, c) Estructura polimérica del complejo de cobre (II) del [6]aneS₃.

7.1.1. [9]aneN₃ y sus complejos de cobre (II)

En la figura 7.1.2. a) se pueden observar los espectros de la región del infrarrojo lejano del ligando [9]aneN₃ y del complejo Cu[9]aneN₃. En la Tabla 7.1.1 se encuentran las asignaciones de los modos vibracionales del ligando y complejo. La asignación vibracional del ligando fue realizada por comparación con datos publicados sobre moléculas como ciclotetradecano, [14]aneN₄ y ciclam [1]. La asignación vibracional de los modos vibracionales del complejo fue complementada con la del ligando y acompañada por un análisis de coordenadas normales, ver Apéndice, 3. Estos cálculos fueron realizados mediante un modelo de Cu([9]aneN₃)₂X₂ hexacoordinado con X=NO₃⁻ y Br⁻ y otro modelo peropentacoordinado para (Cu[9]aneN₃)Cl₂. Los parámetros geométricos utilizados para construir la matriz de energía cinética se obtuvieron de datos de difracción de rayos X dados en la literatura [1, 2]. Las constantes de fuerza fueron transferidas de campos de potencial de complejos de poliamida de cobre [3,6] y adaptados a nuestros sistemas macrocíclicos. Algunos valores seleccionados se encuentran en la Tabla 7.1.2.

Los modos vibracionales de bandas con frecuencias a 385 cm⁻¹ y 315 cm⁻¹ fueron asignados a νCu-N para los tres complejos (ver Tabla 7.1.1). Estos valores son de menor energía que los reportados para el complejo de cobre(II) de ciclam [12]. Esto debe ser consecuencia de la rigidez debido al tamaño más pequeño del anillo del [9]aneN₃ en comparación con el anillo del [14]aneN₄. La semejanza entre los espectros de los complejos que tienen al nitrato y bromuro como contraión sugiere una estructura única para ambos

complejos. Sin embargo, en el caso del complejo preparado con CuCl_2 el espectro es distinto; se pueden observar modos vibracionales de Cu-Cl, lo que verifica la coordinación del cloruro al metal central y por consecuencia el cloruro no estaría actuando como contraión de la molécula.

El espectro de reflexión-absorción del complejo $\text{Cu}([\text{9}] \text{aneN}_3)_2\text{Br}_2$ depositado sobre una superficie de Cu tipo espejo, comparado con el disperso en KBr (Figura 7.1.3), presenta un corrimiento general de energía de las bandas hacia menor energía. Este comportamiento parece estar asociado a una diferente cristalización del complejo sobre las superficies metálicas.

7.1.2. $[\text{9}] \text{aneS}_3$ y su complejo de cobre (II)

La figura 7.1.1b muestra los espectros de la región lejana del infrarrojo de $[\text{9}] \text{aneS}_3$ y su complejo de cobre (II). En la tabla 7.1.3. se encuentra la asignación vibracional del ligando $[\text{9}] \text{aneS}_3$ informada en la referencia [6] y la correspondiente al complejo de cobre (II). Estos resultados fueron complementados con un análisis de coordenadas normales basado en un modelo hexacoordinado de $\text{Cu}([\text{9}] \text{aneS}_3)_2$. Los parámetros geométricos utilizados en los cálculos fueron transferidos de la referencia [11]. Las constantes de fuerza fueron transferidas de la literatura [9-11], y ligeramente modificadas para dar cuenta de las frecuencias observadas en el espectro del complejo. Los valores seleccionados de constantes de fuerza se encuentran en la Tabla 7.1.4.

La frecuencia observada a 299 cm^{-1} del modo νCuS es de mayor energía que la publicada para la serie de los ligandos de $[\text{16}] \text{aneS}_4$, $[\text{12}] \text{aneS}_4$ ($247\text{-}280 \text{ cm}^{-1}$) [10].

Se observan algunas variaciones en los espectros infrarrojos de reflexión-absorción de $[\text{9}] \text{aneS}_3$ depositado sobre una superficie de cobre especular, en comparación con el espectro del ligando disperso en KBr (Figura 7.1.4). La aparición de una banda a 746 cm^{-1} se atribuye a νCS [13]. Esto sugiere una cierta modificación de simetría de la molécula debido a la superficie metálica.

El espectro de reflexión-absorción del complejo $\text{Cu}([\text{9}] \text{aneS}_3)_2\text{Br}_2$ depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo en comparación con el espectro del complejo disperso en KBr (Figura 7.1.4) no muestra grandes diferencias. Una disminución en la intensidad de la

banda de ν_{CC} a 1130 cm^{-1} podría sugerir la presencia de una interacción entre la superficie de cobre y el complejo.

7.1.3. $[6]aneS_3$ y su complejo de cobre(II)

La figura 7.1.2c muestra los espectros de ligando y complejo en la región del infrarrojo lejano $450\text{-}200\text{ cm}^{-1}$. La asignación infrarroja para el ligando $[6]aneS_3$, extraída de la literatura [13-16], se encuentra en la tabla 7.1.6. junto con la correspondiente a la del complejo de cobre(II). La baja cantidad de bandas de ligando y complejo, refleja la rigidez del anillo pequeño del ciclohexano. Por otro lado, el espectro del complejo es representativo de la estructura polimérica informada [17]. En este sentido sólo se observa una pequeña diferencia entre las frecuencias de los modos vibracionales rocking CH_2 del ligando y el complejo. Esta diferencia es mayor en el complejo de cobre $[9]aneS_3$. La frecuencia ν_{Cu-S} es similar a la observada para el complejo $Cu[9]aneS_3$, sin embargo con este dato no se puede establecer ninguna correlación sobre la rigidez de los anillos de diferente tamaño, ya que ambos complejos presentan una unión distinta entre el Cu y S.

La figura 7.1.6. muestra el espectro del ligando disperso en KBr y depositado sobre una superficie de cobre. El corrimiento general de las bandas a menor energía es interpretado como una cristalización diferente del ligando sobre la superficie. No se observa ningún cambio en las intensidades de las bandas. No se pudo obtener ningún espectro de reflexión-absorción del complejo depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo, lo que se debe probablemente a su estructura polimérica.

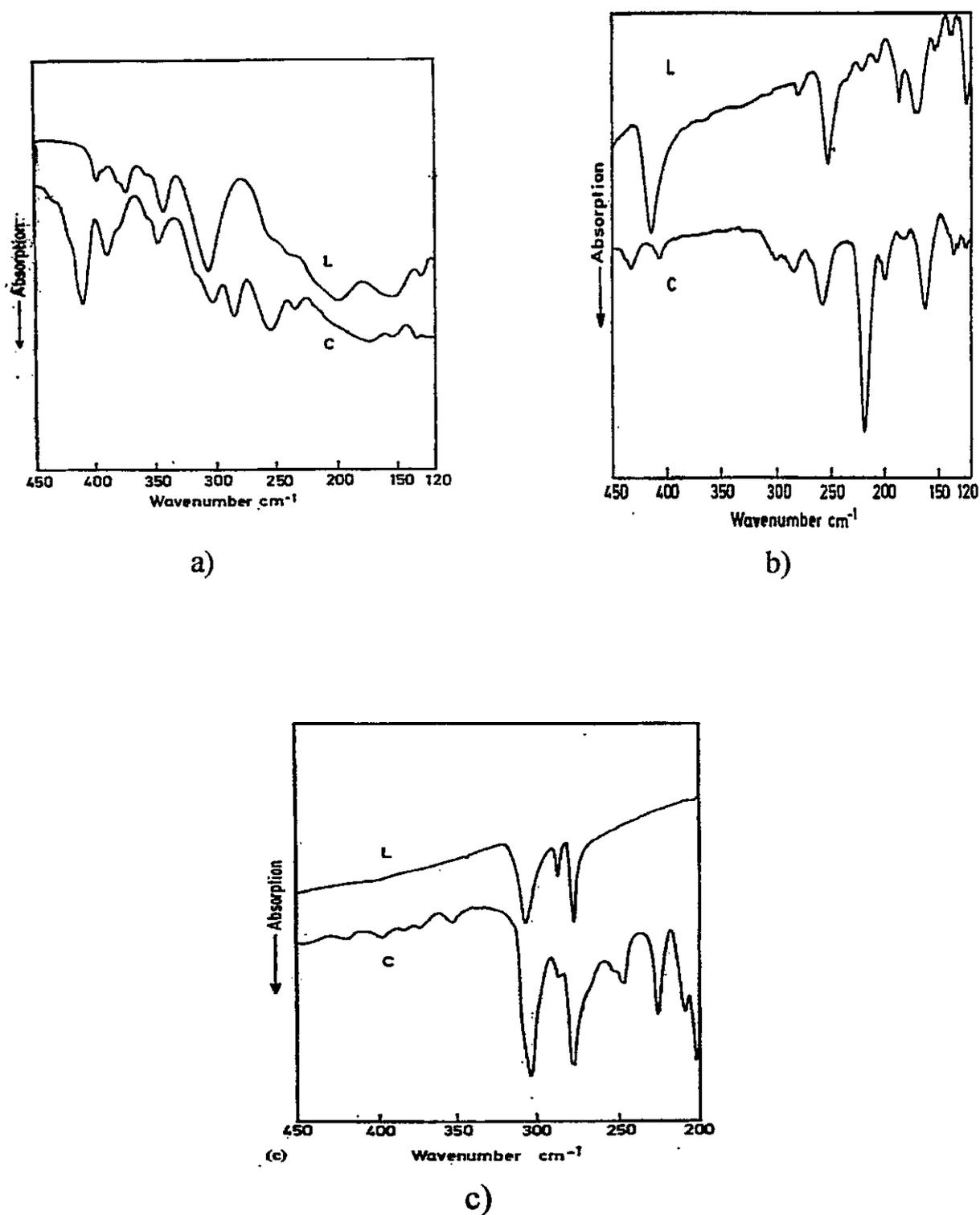


Figura 7.1.2. Espectros en la región del infrarrojo lejano 450-200 cm⁻¹ de los ligandos (L): a) [9]aneN₃, b) [9]aneS₃, c) [6]aneS₃, y sus complejos de Cu(II) (C) en la región 200-450 cm⁻¹

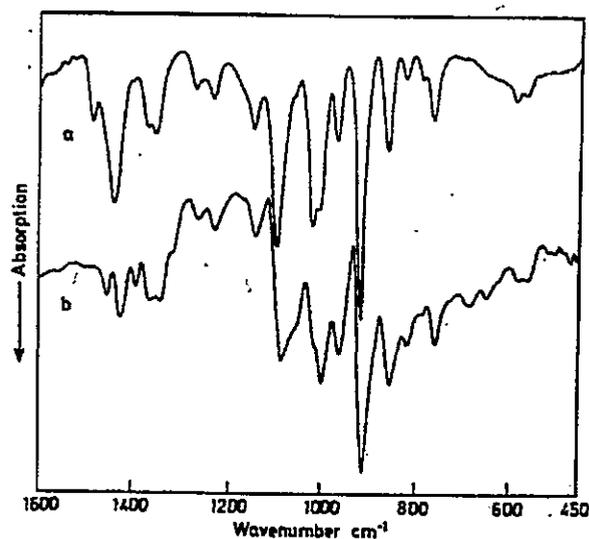


Figura 7.1.3. a) Espectro Infrarrojo de $(\text{Cu}([\text{9]aneN}_3)_2\text{Br}_2)$ disperso en KBr y b) espectro IRRAS sobre una superficie de cobre tipo espejo

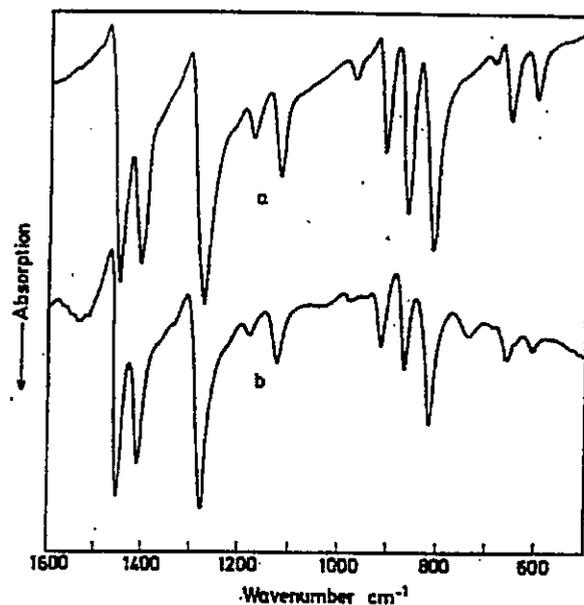


Figura 7.1.4. a) Espectro Infrarrojo de $[\text{9]aneS}_3$ disperso en KBr y b) espectro IRRAS sobre una superficie de Cu tipo espejo

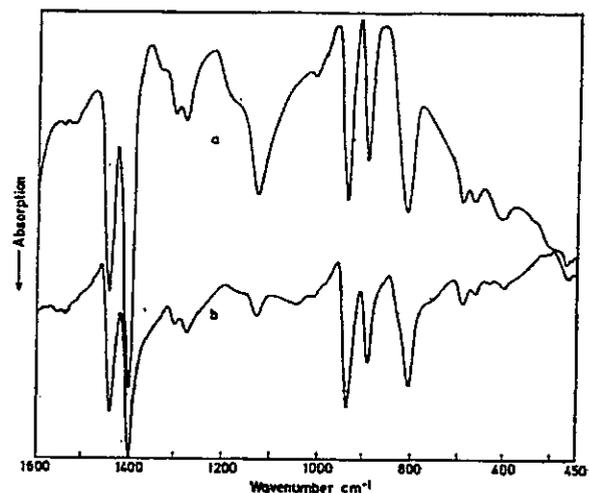


Figura 7.1.5. a) Espectro Infrarrojo de $\text{Cu}([\text{9]aneS}_3)_2\text{Br}_2$ disperso en KBr y b) espectro IRRAS sobre una superficie de Cu tipo espejo

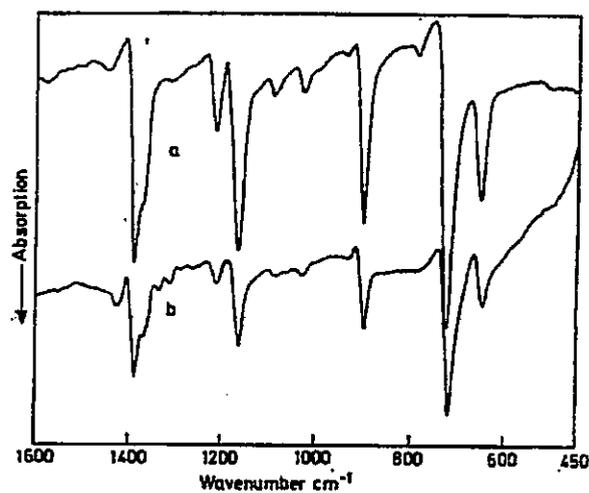


Figura 7.1.6. a) Espectro Infrarrojo de $[\text{6]aneS}_3$ disperso en KBr y b) sobre una superficie de Cu tipo espejo

Tabla 7.1.1. Frecuencias infrarrojas (cm^{-1}) de $[\text{9}] \text{aneN}_3$ y sus complejos de Cu (II)

Ligando	(NO_3^-)	Complejos (Br^-)	(Cl^-)	Asignación
	3298 s shp	3299 s shp	3301 s	
3240 s	3238 s shp	3240 s shp	3239 s shp	ν NH
3200 s	3205 s shp	3208 s	3205 s	
2930 m	2940 m d	2939 m d	2940 m	
2870 m	2873 w	2869 m shp	2877 m	ν CH
	2786 w	2790 w	2793 w	
1470 w	1478 ms	1489 m shp	1475 mw	
1450 m	1442 ms	1462 ms	1439 ms	
		1442 m		CH_2 scis.
1375 mw	1383 s	1375 m	1379 m	
1360 m	1357 shl	1357 m	1351 m	
	1316 mw			
1275 m	1274 mw	1273 mw	1270 w	CH_2 wag.
1240 mw	1235 mw	1236 mw	1230 mw	
1170 mw	1150 mw	1150 m	1150 m	ν CC, ν CN,
1110 ms	1098 s	1104 s		CH_2 twist.
		1096 s	1092 s	
1025 s	1022 s	1020 s	1020 s	
1010 s	1007 s	1006 s	1005 s	
975 m	970 m	970 m	966 m	CH_2 rock.
920 m	921 s	920 s	923 s	
868 m	864 m	862 m	869 mw	
790 m	788 m	790 mw		δ NH bend.
766 m	764 s	764 m	777 m	
580 m	583 mw	584 mw	585 w	
560 m	563 mw	564 mw	565 m	Ring def.
			441 mb	
			431 m	
397 m	420 shl	420 shl		
	409 m	408 m	409 m	
	386 m	386 m b	383 m b	ν Cu-N
380 shl	375 shl			
371 m				
350 shl	350 shl			Ring def.
340 m	345 m	340 mw		
	315 shl	315 shl	329 mw	ν Cu-Cl
	299 m	299 m	314 m	
303 m	282 m	278 m	281 m	ν Cu-N
			275 m	Ring def.
252 shl	252 m b	253 m	250 m shl	ν Cu-Cl
231 shl	231 w	234 w	235 w	Ring def.
			200 w	
				δ Cl-Cu-Cl
196 m b	173 w b	173 w b	170 w b	
156 mw b	154 w b	150 w b	145 w	
131 w	131 wbr	130 shl		Ring tors.

s: strong, w: weak, m: medium, shl: shoulder, b: broad, shp: sharp, d: double, tors: torsion

Tabla 7.1.2. Constantes de fuerza* (mdin/Å) para Cu([9]aneN3)₂Br₂ (A) y Cu([9]aneN₃Cl₂) (B).

	A		B
f _{CC}	4.5	f _{CC}	4.3
f _{NC}	5.0	f _{NC}	5.1
f _{CuN}	1.2	f _{CuN}	1.25
f _{CCN}	0.5	f _{CuCl}	1.1
f _{NCCN}	0.11	f _{ClCuCl}	0.21
f _{NCuN}	0.56	f _{CCN}	0.45
		f _{ClCuN}	0.22

*Valores de las diagonales

Tabla 7.1.3. Frecuencias infrarrojas (cm⁻¹) de [9]aneS₃ y Cu([9]aneS₃)₂Br₂

Ligando	Complejo	Asignación
2964 shp w	3000 shp w 2968 shp ms d 2919 shp m	v _{as} -CH
2893 shp ms		
2801 shp w		
1446 s	1445 ms	CH ₂ scis. as.
1411 s	1402 s	CH ₂ scis. sym.
1296 shl shp m	1305 mw	CH ₂ wag. as.
1280 s	1282 mw	CH ₂ wag. sym.
1186 mw	1182 mw b	
1131 m	1131 mw b	v CC
1060 w b	1060 w b	
986 shp w	1020 vw	CH ₂ twist.
921 ms	941 ms	
876 s	896 ms	
838 m shp shl		CH ₂ rock.
823 s	810 m b	
705 w	692 w	
669 m	667 w	vCS
618 m	603 w b	
453 w	470 w	Ring def.
412 m	431 w	
	406 w b	v CuS
	299 w b	Ring def.
279 w b	284 w b	
252 m b	257 m b	
206 w b	218 m	v Cu-S
	199 w b	
186 w m	182 w b	Ring def.
168 mw b d	162 mw b	
151 w		
135 w	135 w	Lattice
122 m shp	122 m	

s: strong, w: weak, m: medium, shl: shoulder, b: broad, shp: sharp, d: double, sym: symmetric, as.: antisymmetric

Tabla 7.1.4 . Constantes de fuerza* (mdin/Å) para el modelo de Cu([9]aneS3)₂ Br₂

f_{CS}	2.3
f_{CC}	5.1
f_{CuS}	1.25
f_{CSC}	0.66
f_{SCC}	0.55
f_{SCuS}	0.15

*Valores de las Diagonales

Tabla 7.1.5. Frecuencias Infrarrojas (cm⁻¹) de [6] aneS3 y Cu([6] aneS3)₂Br₂

Ligando	Complejo	Asignación
2953 m shp	2969 m shp 2913 m shp 1713 ms b	ν CH ₂
1628 w b 1594 shl b 1457 w b 1390 s shp 1371 shl 1315 shl b 1218 m shp	1652 w b 1636 w 1458 w b 1376 s shp 1360 shl shp	CH ₂ scis.
	1219 m shp 1208 m shl	CH ₂ wag.
1169 s shp 1094 mw	1169 s shp 1135 w shp 1116 w shp	CH ₂ twist.
1032 mw 906 s shp 795 w	1037 w shp 907 s shp 790 w	CH ₂ rock
730 s shp	728 s shp 673 w shp	ν C-S
657 ms shp 400 vw	655 ms shp 419 mw 336 mw shp 328 m b	Ring def.
308 m b	290 m shl	ν Cu-S
287 mw 277 mw	287 mw	Ring def.
	252 m b 229 w b 182 m b 163 s shp	ν Cu-S ν Cu-Br δ S-Cu-S, Ring def. Lattice

s: strong, w: weak, m: medium, shl: shoulder, b: broad, shp: sharp, d: double

7.1.4. Conclusiones parciales

Los resultados de reflexión-absorción de los compuestos depositados sobre una superficie de cobre tipo espejo sugieren algún grado de interacción de los ligandos tritianos y la superficie metálica, donde los átomos de S son los más involucrados. La presencia de una estructura tipo dimérica de los complejos triaza y tritianos [9]ane, como también de la estructura polimérica del complejo de cobre (II) del [6ane]S₃, impide una interacción directa de los átomos de N ó S con la superficie de cobre.

7.2. Resultados vibracionales: Ciclam y ciclamdiona

El ligando ciclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, Figura 7.2.1) presenta una química de coordinación con una gran variedad de metales de transición. En particular, el complejo de Ni(II) muestra gran estabilidad termodinámica y cinética, lo cual le permite ser utilizado en catálisis y en otras áreas de la química inorgánica [18]. En literatura se encuentra publicada la asignación infrarroja parcial de ciclam y algunos de sus derivados de metilo, [19]. La síntesis de dioxotetraazamacrociclos [20] y los estudios de acomplejamiento de los ligandos con Ni(II) y Cu(II) [21,22] resultaron interesantes en el estudio de las propiedades químicas de estos macrociclos. La preparación del ligando ciclamdiona (diamido 5,7-dioxo-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, Figura 7.2.1.) y sus complejos de Ni(II) y de Cu(II) ha sido descrita por Hay et al. [23]. En general los trabajos publicados con respecto al ligando ciclamdiona se refieren a los aspectos estructurales y al efecto del gran tamaño del sitio de coordinación y del anillo, y la consecuente estabilidad del macrociclo [24,25].

Ciclam y ciclamdiona presentan diferentes propiedades: en la formación del complejo, el macrociclo ciclam no involucra la deprotonación del átomo de N, en cambio la ciclamdiona acomoda ciertos iones metálicos dentro de la cavidad del macrociclo N₄ con simultánea disociación de dos protones amido.

La presencia de una conjugación electrónica π (ciclamdiona) presenta otra de las variables consideradas en el estudio de la influencia de superficies metálicas sobre la estructura de azamacrociclos.

Los ligandos ciclam y ciclamdiona, de Aldrich, fueron utilizados para la síntesis de los complejos de cobre (II) de ciclam y ciclamdiona, siguiendo el procedimiento que fue empleado para el complejo de Ni(II) de ciclam [26], con algunas modificaciones [12]. La síntesis de Cu(II) de ciclamdiona ha sido descrita [23]. Los complejos fueron sintetizados por S. Diez. Las estructuras de los macrociclos se encuentran en la figura 7.2.1.

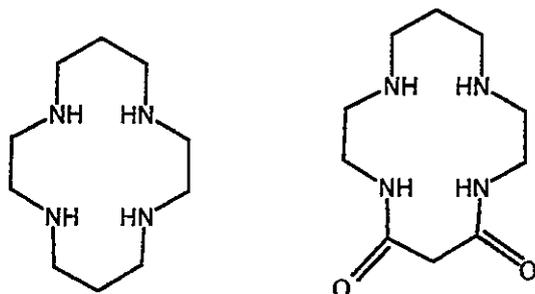


Figura 7.2.1. a) ciclam

b) ciclamdiona

7.2.1. Ciclam y Cu(II)ciclam

En el espectro infrarrojo mediano del sólido del ciclam, ver Fig. 7.2.2. y Tabla 7.2.1., se encuentran dos bandas a 3268 cm^{-1} y 3187 cm^{-1} correspondientes a enlaces NH libres y NH puentes inter o intramoleculares, respectivamente. En una solución muy diluida de ciclam en CCl_4 sólo se observa una banda alrededor de 3300 cm^{-1} , ver figura 7.2.3. Este efecto también fue observado por Dodziuk et al. [27]. Al incrementar la concentración del ciclam aparecen dos bandas a 3264 y 3185 cm^{-1} . En la solución mas concentrada las intensidades relativas de estas son máximas. Una de ellas (3264 cm^{-1}) se desdobra. Sin embargo, en el estado sólido, una de estas bandas desaparece y solo observamos dos bandas a 3268 y 3187 cm^{-1} muy intensas, como ya hemos mencionado. Entonces, la banda a 3300 cm^{-1} primero se desdobra en una solución diluida y luego éstas colapsan en una sola en el estado sólido. Esto significa que en la solución existe una nueva estructura y distinta a la del estado sólido con un puente de hidrógeno diferente; en consecuencia, es posible inferir que esta nueva estructura en solución es debida a cambios mas bien conformacionales.

Las dos bandas observadas en el espectro del ciclam disperso en KBr aparecen menos separadas en el complejo de cobre (3230 y 3167 cm^{-1}) que en el ligando (3268 y 3287 cm^{-1}). La fuerza del enlace de hidrógeno está relacionada con la magnitud del corrimiento de frecuencia de estiramiento del enlace NH con respecto al νNH libre. Dado que la metalación del ciclam impide la asociación intermolecular por puentes NH [19], el efecto de la metalación observada debería interpretarse de la misma forma, pero con un grado de asociación menor.

Las bandas de los modos νCH en el ciclam aparecen entre 2650 y 3000 cm^{-1} ; ellas se ven afectadas por la formación del complejo (ver Figura 7.2.2) [19]. Los enlaces CH en la posición α , trans al par de electrones libres del nitrógeno, producen bandas intensas, las cuales decrecen por coordinación. El espectro del ligando en esa región es muy distinto al del complejo.

En el ligando ciclam el modo δNH es observado a alta energía (1519 cm^{-1}), lo que confirma la existencia de enlaces de hidrógeno. La coordinación del ciclam a Cu(II) debilita el enlace NH. En consecuencia la banda δNH debería aparecer a menor energía. Esta podría estar enmascarada por los modos δCH , νCC y νCN .

En la región $1500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ el espectro del complejo de Cu(II)ciclam es muy similar al reportado por Bosnich et al. [28] para el complejo de Ni(II)ciclam . Entre 1450 y 1300 cm^{-1} esperamos los modos δCH ; los modos νCC y νCN son observados en la región de $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Los modos δCH y νCN deberían ser perturbados con la formación del complejo. Las bandas a 1467 y su hombro a 1434 cm^{-1} en el ligando pueden ser adscritas a modos δCH asimétrico y simétrico, respectivamente. Estas bandas permanecen aproximadamente a la misma frecuencia al coordinarse, sin embargo sus intensidades decrecen. Una banda en el ligando a 1128 cm^{-1} es desplazada a 1110 cm^{-1} en el complejo, lo que nos permite proponer que es debido a un modo de νCN . La banda intensa a 1068 cm^{-1} en el ligando permanece a la misma frecuencia en el complejo, por lo que se le atribuye a un modo νCC . La banda observada sólo en el espectro del complejo a 1015 cm^{-1} debería corresponder al modo δNH [29].

Las bandas a 967 y 894 cm^{-1} modifican su intensidad y frecuencia al coordinarse. Esta modificación espectral podría ser una consecuencia de una redistribución electrónica, lo que nos permite proponerlos como modos $\rho\text{C}_\alpha\text{H}$. Los modos $\rho\text{C}_\beta\text{H}$ deberían afectarse menos por la coordinación con el metal.

Bandas de intensidad alta y mediana observadas en el espectro del ligando a 832 y 794 cm^{-1} respectivamente, colapsan en una banda de baja intensidad en el complejo a 816 cm^{-1} . En esa región se esperan deformaciones de anillo. La diferencia observada implica que esas deformaciones de anillo en el complejo involucran un átomo de nitrógeno. Las bandas

alrededor de 522 cm^{-1} son asignadas a deformaciones que involucran átomos lejanos al sitio de coordinación.

Bandas a 437 y 427 cm^{-1} , y 231 cm^{-1} observadas sólo en el espectro del complejo, se adscriben a modos νCuN y a una deformación que involucra el átomo del metal, respectivamente (ver Figura 7.2.4). Las frecuencias asignadas a los modos νCuN se encuentran en el rango de los νCrN , publicados para el complejo de Cr(III) de 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano [30]. La energía del modo νCuN es relativamente mas alta que la observada en los complejos de aminas acíclicas de Cu(II), lo que debe ser consecuencia de la alta estabilidad de los macrociclos acomplejados [31, 32, 33]. Otras bandas a 337 , 210 y 188 cm^{-1} , observadas sólo en el espectro del ligando, pertenecen probablemente a la deformación del anillo del macrociclo que involucra a los átomos de N. Bandas a 272 y 261 cm^{-1} en el ligando son observadas a 252 y 231 cm^{-1} en el complejo. Este comportamiento espectral es consecuencia de una estructura modificada del anillo metal coordinado. Las bandas intensas que aparecen bajo 170 cm^{-1} son asignadas a vibraciones de redes cristalinas.

El espectro de reflexión-absorción de ciclam depositado sobre una superficie de cobre de tipo espejo es distinto al del compuesto disperso en KBr (ver Figura 7.2.2). Tres bandas nuevas se pueden observar a 3336 y 3175 cm^{-1} y a 1013 cm^{-1} ; éstas fueron asignadas a modos νNH y δNH , respectivamente. Otras bandas a 644 y 608 cm^{-1} , observadas sólo en el espectro de reflexión-absorción corresponden a deformaciones del macroanillo. Estos resultados estarían indicando que los modos νNH se ven afectados por la superficie. Los modos νCC y νCN a 1519 , 1434 y 1335 cm^{-1} también son influenciados por la interacción. Para los enlaces CH los cambios más importantes son observados en el caso de las vibraciones ρCH a 894 , 832 y 794 cm^{-1} .

Esos resultados sugieren una reestructuración molecular del ligando por efecto de la superficie metálica. El enlace NH es afectado de la misma manera cuando el ligando se acompleja con cobre. Algunas vibraciones (deformaciones CNC y CCN) se vuelven activas y la energía de los enlaces CN se modifica. Estos cambios son consecuencia de una probable orientación del par de electrones libres del nitrógeno hacia la superficie del metal. Esta interacción es similar a la observada en el caso de los correspondientes ligandos [6]aneS₃ y [9]aneS₃. La conformación del ciclam sobre la superficie especular de cobre es un intermedio

entre la molécula sola y acomplejada dispersa en KBr. Su orientación es probablemente plana paralela a la superficie de cobre.

El espectro de reflexión-absorción del complejo de cobre(II) de ciclam sobre una superficie especular de cobre no es distinto al del complejo disperso en KBr. Este resultado indica que no hay interacción del complejo con la superficie. Este resultado además confirma que la interacción del ciclam con la superficie de cobre es a través del par de electrones libres del nitrógeno. La orientación del complejo sobre la superficie de cobre es similar a la del ligando.

7.2.2. Ciclamdiona y Cu(II)ciclamdiona

Las bandas entre 3300 y 3000 cm^{-1} en el espectro del ligando están asignadas a vibraciones νNH (ver Figura 7.2.5 y Tabla 7.2.2). Esta región en el espectro del complejo ciclamdiona de cobre(II) es distinta a la del complejo de cobre(II) de ciclam. Las bandas NH son más anchas y más separadas que las de Cu(II)ciclam. Estas diferencias se deben a que la formación del complejo involucra la pérdida de los hidrógenos unidos al nitrógeno, lo que implica menor asociación entre los modos de los enlaces de NH.

Las bandas entre 2965 y 2662 cm^{-1} son asignadas a modos νCH . En esta región los espectros del ligando y complejo son diferentes, similar a lo observado en ciclam y su complejo respectivo. En ambos casos el comportamiento estructural de los CH es similar al ser acomplejados.

En el ligando las vibraciones νCO son observadas a 1672 y 1562 cm^{-1} . En el complejo estas bandas colapsan en una banda asimétrica a 1588 cm^{-1} , dando cuenta de la equivalencia entre los dos grupos CO en el complejo. Esta situación representa una redistribución electrónica π en ese fragmento impuesto por la pérdida de los átomos de hidrógeno al formar el complejo. En consecuencia este fragmento estaría adoptando una conformación plana.

La conjugación electrónica π de esta parte de la molécula debería afectar también la energía de los enlaces adyacentes. Dos modos vibracionales diferentes de νCN son observados, uno del nitrógeno amídico (mayor energía) y el otro del N amino en la región de $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. La complejidad de esta región, que también contiene modos δCH , hace difícil su asignación.

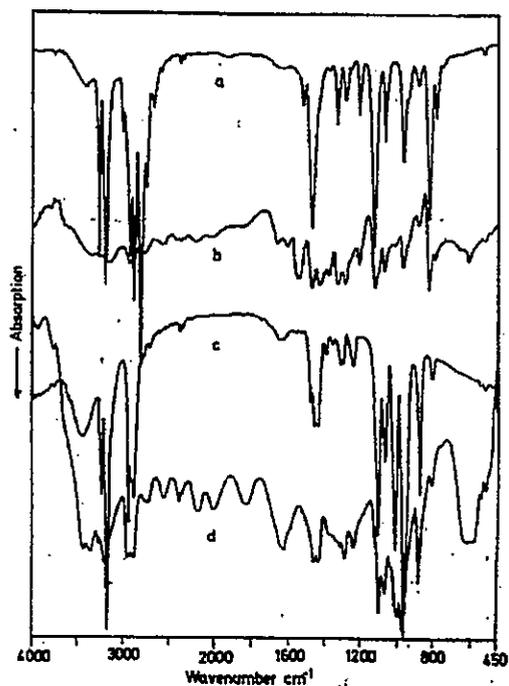


Figura 7.2.2 a) Espectro infrarrojo de ciclam disperso en KBr, b) espectro IRRAS de ciclam sobre una superficie de cobre tipo espejo, c) Cu(II)ciclam disperso en KBr y d) espectro IRRAS de Cu(II)ciclam sobre una superficie de cobre tipo espejo.

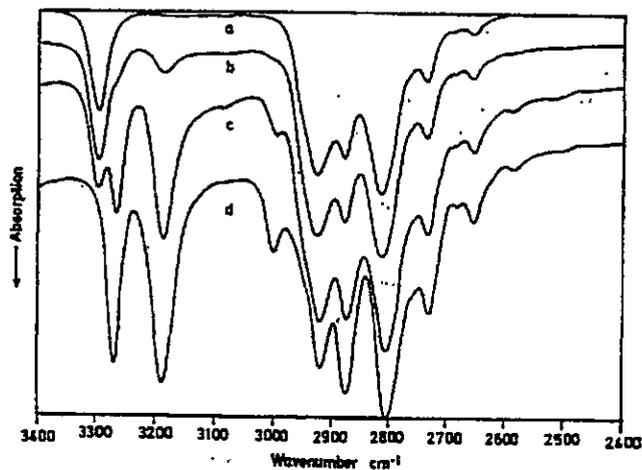


Figura 7.2.3. Efecto del solvente en el espectro infrarrojo del ciclam a) baja, b) mediana c) alta concentración de ciclam y d) sólido de ciclam.

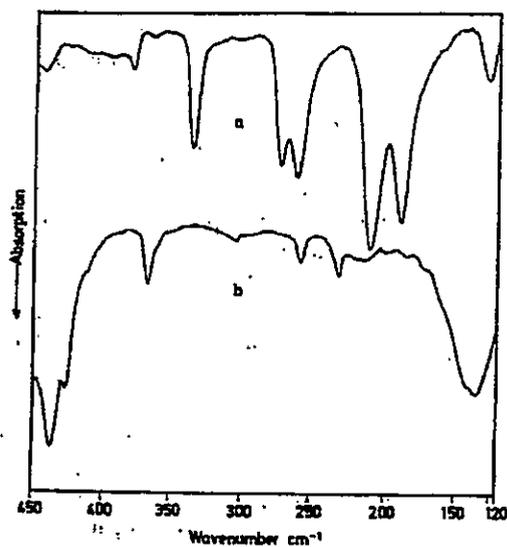


Figura 7.2.4. Espectro del infrarrojo lejano de a) ciclam y b) Cu(II)ciclam.

Tabla 7.2.1 Frecuencias infrarroja (cm^{-1}) de ciclam y el complejo Cu(II) ciclam.

Ciclam	Cu(II) ciclam	Asignación
3268 vs	3450 bm	vOH (H_2O contam.) v NH
3187 vs	3196 ds 3230 m 3176 s	
3000 ms	2939 s	
2917 bs	2903 vw	
2873 bs	2873 ms	vCH
2803 bvs	2711 bv	
2733 ms		
2657 ms		
2589 vw		
1519 ms	1474 msd	
1467 vs	1451 m	
1434 sh	1434 vw	
1377 vw	1392 ms	
1335 s	1358 w	vCC + CN
1286 s	1313 vw	
	1294 vw	
1254 sh	1254 sh	
1207 s	1237 w	
1128 vs	1110 vs	vCN+ δ CH
1068 s	1063 s	
	1015 vs	δ NH
967 s	963 vs	
941 sh		
894 bms	884 s	pCH
832 vs	816 w	pCH + CC
794 ms		
522 ms	541 vw	macrocycl. def.
	437 sb	vCuN
	427 sh	
380 w	367 ms	
337 s		
272w	252 w	macrocycl.def.
261 w	231 w	
210 vs		
188 s		
129 bms	135 b	

Relative intensity (abbreviations): vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; d, double; b, broad

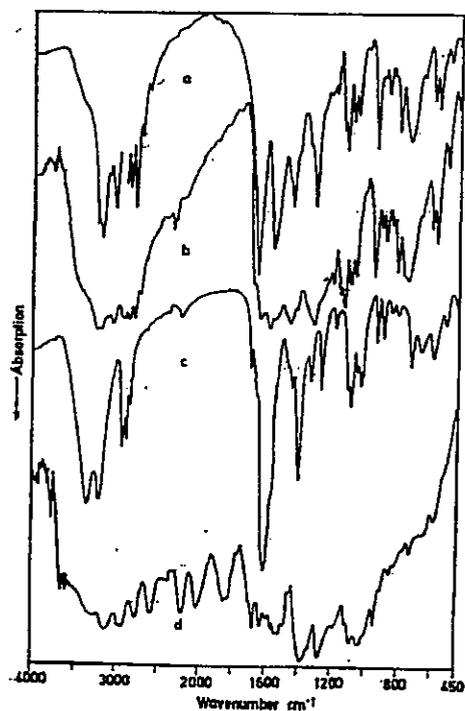


Figura 7.2.5. a) Espectro infrarrojo de ciclamdiona disperso en KBr, b) espectro IRRAS de ciclamdiona sobre una superficie de cobre tipo espejo, c) espectro IR de Cu(II)ciclamdiona dispersa en KBr y d) espectro IRRAS de Cu(II) ciclamdiona sobre una superficie de Cu tipo espejo.

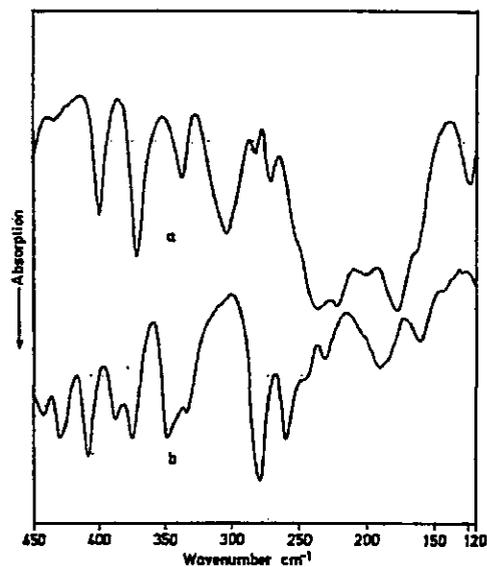


Figura 7.2.6. Espectro de la región infrarroja lejana de a) ciclamdiona y b) Cu(II)ciclamdiona

Tabla 7.2.2. Frecuencias infrarroja de ciclamdiona y su complejo de Cu(II)

Ciclamdiona	Cu(II) Ciclamdiona	Asignación
3263 vw	3334 sb	
3207 sb	3190 sb	v NH
3136 vw		
3059 sb		
2965 w	2966 sh	
2935 m	2929 d	
2883 m	2873 ms	v CH
2816 dms	2841 w	
2743 vw		
2662 vw		
1694 w		
1672 sm.	1654 sh	vC=O
1562 sm.	1588 sm	
	1559 shw	
1477 vw	1466 w	
1450 ms	1441 vvw	vCN
1418 vw	1392 s	
1352 vwsh	1352 vvw	
1315 bs	1326 ms	δ CH
1265 sh	1259 m	
1233 vvw		δ NH + v CC
1219 vvw	1174 w	
1196 w		
1151 m	1097 m	
1129 s	1076 ms	vCN
1092 s	1047 m	
1063 ms	1021 ms	
1010 ms		δ CH
954 vs	933 m	
915 vw		ρ CH
883 ms	893 m	
846 vwsh	843 w	ρ CH + vCC
819 s	808 w	
753 sbd	721 m	ρ CH
676 vw	665 mb	ρ NH
610 ms	588 m	
575 ms		δ CNC + δ CCC (def. macrocycl.)
514 m	517 w	
456 w		
	430 bs	vCuN+ macrocycl. def.
402 s	408 s	CO sens. +macrocycl.def.
388 w		vCuN
373 vs	375 m	
339 m	349 m	
	334 vw	vCuN
305 bsas.		C=O sens.+macrocycl.def.
285 w	279 vs	
273 m	260 vs	macrocycl.def.
238		
223 sbm.		
203		
178		
125 m		

Relative intensity (abbreviations): vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; d, double; b, broad

Entre 1200 y 1000 cm^{-1} esperamos observar modos ν_{CC} y ν_{CN} acoplados con modos δ_{CH} y ρ_{CH} . La región 975-660 cm^{-1} está dominada por ρ_{CH} [29, 34]. En general en la región 1500-650 cm^{-1} se observa un corrimiento a menor energía al coordinarse.

Bandas en la región de 650-500 cm^{-1} pueden ser asignadas a δ_{CO} . Estos modos normales fueron asignados en ciclohexanona entre 500 y 700 cm^{-1} [34]. Dos bandas a 610 y 575 cm^{-1} en el ligando colapsan en una banda en el complejo a 588 cm^{-1} debido a la equivalencia estructural de los grupos CO impuesta por la formación del complejo.

Entre 450 y 250 cm^{-1} el espectro del complejo tiene mas bandas que el del ligando (ver Figura 7.2.6). Las bandas comunes como 402, 373, 339, 273 y 285 cm^{-1} son asignadas a deformaciones del macroanillo. Tres bandas a 430, 388 y 334 cm^{-1} son observadas sólo en el espectro del complejo y son asignadas a vibraciones metal-ligando. La banda a 430 cm^{-1} debería ser la que más participa en el modo $\nu_{\text{Cu-N}}_{\text{amida}}$. Una banda ancha asimétrica a 305 cm^{-1} que sólo aparece en el espectro del ligando es asignada a una deformación de anillo del sitio de coordinación. Entre 250 y 160 cm^{-1} hay un par de bandas con frecuencias similares en ligando y complejo. En esta región esperamos deformaciones de anillo acoplados, como también vibraciones del fragmento NCuN. Una vibración de red a 125 cm^{-1} es observada en el ligando.

El espectro de reflexión-absorción de ciclamdiona depositada sobre una superficie de cobre tipo espejo es similar al del compuesto disperso en KBr, excepto para las bandas ν_{CO} a 1672 y 1562 cm^{-1} . Estas se encuentran desplazadas a 1638 y 1588 cm^{-1} , por el efecto de superficie (ver figura 7.2.5). Esto significa que la superficie provoca una reestructuración del fragmento molecular CO. En caso del complejo Cu(II)ciclamdiona, la alta intensidad de las bandas asignadas a los modos ν_{CO} observada en el espectro del compuesto disperso en KBr disminuye debido a la influencia del metal. Este efecto es interpretado en términos de una orientación perpendicular de la molécula sobre la superficie, interactuando directamente a través de los grupos CO. El comportamiento espectral de los ν_{CN} sugiere que esta orientación está acompañada por una redistribución electrónica π dentro del fragmento del anillo.

7.2.3. Conclusiones parciales

La presencia de los grupos CO en el ligando y complejo de ciclamdiona es responsable de la orientación preferencial de los compuestos en la superficie. Esta orientación y las modificaciones estructurales son mas pronunciadas en estos compuestos que en los de ciclam, lo que demuestra la importancia de la presencia de un heteroátomo y conjugación π en el sistema en interacción con la superficie.

7.3. Resultados vibracionales: Naftalocianina y Cu(II)naftalocianina

El ligando 2, 3-Naftalocianina y el complejo Cu(II)naftalocianina fueron adquiridos de Aldrich. Las estructuras de los macrociclos se encuentran en la Figura 7.3.1.

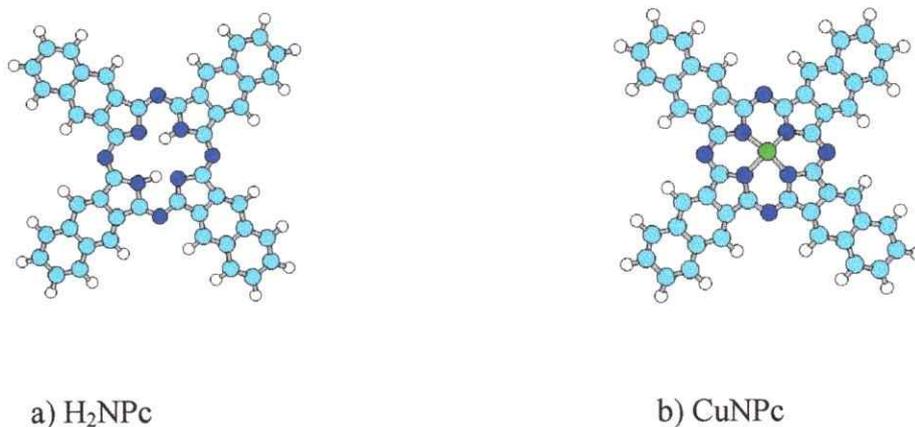


Figura 7.3.1 a) 2, 3-Naftalocianina, H₂NPc b) Cu(II)naftalocianina, CuNPc

Las naftalocianinas han sido objeto de varios estudios, debido principalmente a sus características electroópticas y sus aplicaciones en el campo de la conversión de energía solar, electrofotografía láser, fotosensitización y electrocatálisis [35-37]. Algunos trabajos relacionados con estudios vibracionales han sido publicados para naftalocianinas y sus complejos metálicos [38]. Además, se han realizado estudios vibracionales que involucran la orientación de diferentes complejos de naftalocianinas sobre distintos sustratos mediante espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción [39,40]. Gobernado-Mitre et al. [40] estudiaron la organización molecular de CuNPc sobre diferentes sustratos utilizando IRRAS y espectroscopía Raman. El propósito del siguiente estudio es utilizar una superficie de cobre tipo espejo y estudiar la orientación y organización de los sistemas sobre este sustrato.

La asignación vibracional de ligando y complejo concuerda con la publicada en [38,40]. Los espectros se encuentran junto a los de reflexión-absorción en las Figuras 7.3.2 y 7.3.3.

7.3.1. Naftalocianina H₂NPc

El espectro del ligando disperso en KBr, el del ligando depositado sobre un monocristal de KBr y sobre una superficie de cobre especular, no presentan grandes diferencias (ver Figura 7.3.2). Esto significa que no hay grandes modificaciones estructurales del ligando con distintas superficies, y por lo tanto no hay una interacción importante entre ligando y la superficie metálica.

En el espectro de reflexión-absorción, sólo las bandas correspondientes a los modos vibracionales en el plano disminuyen su intensidad relativa (δCH 1092 cm^{-1}), pero no desaparecen. Según las reglas de selección, esto significa que el ligando adopta una orientación no exactamente plana paralela a la superficie de cobre, sino que inclinada. Se observa un pequeño corrimiento en frecuencia (7 cm^{-1}) de los ρCH a 756 cm^{-1} . Debido a la orientación inclinada, uno de los enlaces CH en uno de los extremos de la molécula se encuentra más cercano a la superficie, y por lo tanto se ve afectado.

7.3.2. Cu(II)naftalocianina

El espectro de reflexión-absorción del complejo muestra diferencias significativas respecto del compuesto disperso en KBr y sobre un monocristal de KBr, ver Figura 16. Estas diferencias espectrales pueden ser interpretadas en términos de la influencia de la superficie sobre la estructura del complejo. Los cambios más relevantes en intensidades relativas son observados en las bandas a 1260 y 1337 cm^{-1} , asignadas a modos δCH y νCN , respectivamente. El corrimiento general a menor energía provocado por el efecto de superficie, sugiere una redistribución electrónica π alrededor del sitio de coordinación, generando una modificación estructural. Un corrimiento espectral a mayor energía de la banda a 1260 cm^{-1} es lo que se espera para un modo de deformación [41,42]. Bandas características para determinar la orientación de la molécula sobre una superficie, es decir vibraciones fuera y en el plano (ρCH a 752 cm^{-1} y δCH 1094 cm^{-1} , respectivamente) tienen intensidades relativas similares. Esto hace difícil inferir sobre la probable orientación del macrociclo sobre la superficie de cobre. Gobernado-Mitre et al. [40] propusieron para el mismo complejo una orientación casi plana paralela con la superficie de plata. Además, en el espectro de reflexión-

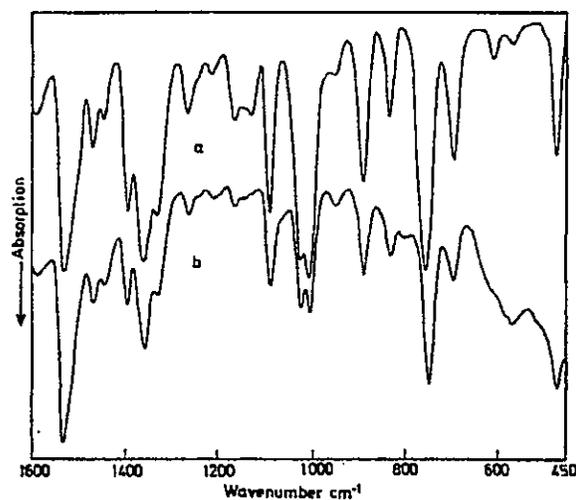


Figura 7.3.2. a) Espectro infrarrojo de H₂NPc disperso en Kbr y b) espectro IRRAS de H₂NPc sobre una superficie de Cu tipo espejo

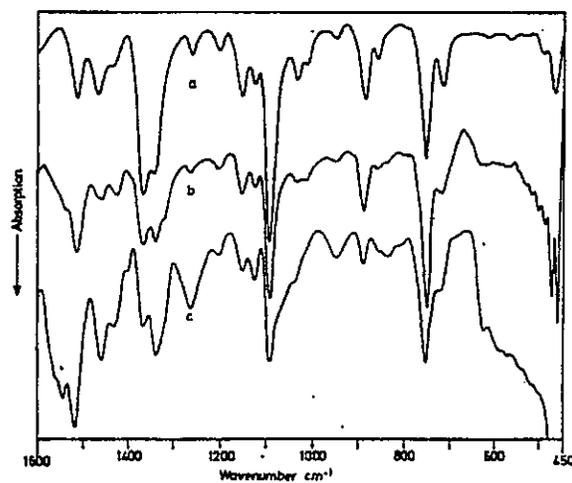


Figura 7.3.3. a) Espectro infrarrojo de CuNPc disperso en KBr, b) espectro de transmisión de CuNPc sobre un monocristal de KBr y c) espectro IRRAS de CuNPc sobre una superficie de Cu tipo espejo

absorción, las bandas en general se ensanchan, lo que se puede deber a que el macrociclo adopta una estructura combada sobre la superficie, como también debido a la interacción de moléculas orientadas de la misma forma.

7.3.3. Cálculos semiempíricos

Se adoptó un modelo molecular simplificado (pseudo-porfirina) para los cálculos semiempíricos (Figura 7.3.4) y un modelo para el sistema de interacción (Figura 5.2.1, sección 8.2.1) para ligando y complejo.

En la Tabla 7.3.1 se pueden encontrar los parámetros de geometría y energía de interacción más estable de los sistemas ligando-superficie y complejo-superficie. A partir de esos valores podemos deducir que el sistema complejo-superficie es más estable que el sistema ligando-superficie en aproximadamente 913 kJ/mol. La distancia entre el complejo y la superficie de 2.25 Å y la energía de interacción sugieren una interacción tipo van der Waals para el sistema con el complejo orientado plano paralelo a la superficie. El desplazamiento de 0.3 Å del átomo de cobre fuera del plano del sitio de coordinación, sólo estabiliza la interacción en 1.5% respecto de 913 kJ/mol. La distancia de 4.0 Å resultante entre el centro geométrico del ligando y el centro del cluster metálico es impuesta por la presencia de los átomos de hidrógeno del sitio de coordinación. Estos átomos de hidrógeno imponen una orientación inclinada del ligando con la superficie. Los valores de los índices de Wiberg para los enlaces CN del sistema ligando-cluster de cobre permanecen aproximadamente constantes en comparación a los del ligando aislado, por lo tanto la estructura del ligando no se modifica por efecto de la superficie de cobre. En el caso del complejo aislado podemos observar enlaces CN indólicos y externos equivalentes. Los índices de Wiberg del sitio de coordinación decrecen en un 10 % debido a la interacción; para los enlaces externos los valores de los índices de Wiberg permanecen aproximadamente constantes. Los enlaces lejos del sitio de coordinación no son afectados por la interacción. Los valores de los índices de Wiberg se encuentran resumidos en la Tabla 7.3.2. Los resultados sugieren que durante la interacción ocurre una transferencia electrónica π del complejo hacia la superficie a través del ión cobre. Además explican la estabilización del sistema complejo-cluster de cobre. La modificación de

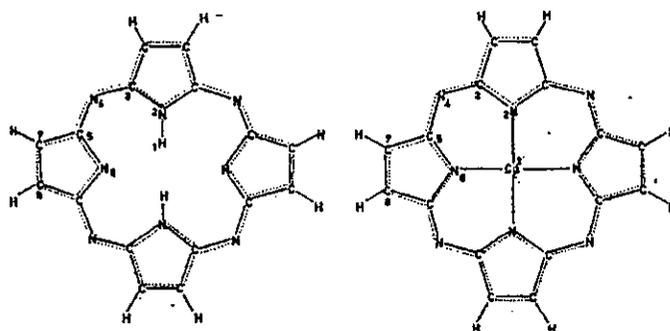


Figura 7.3.4. Modelo molecular simplificado para los cálculos semiempíricos

Tabla 7.3.1. Distancia entre el átomo central del cluster de cobre y el ligando y complejo. Energía de interacción.

Modelo de Interacción	$d(\text{Cu-X}^a)$ Å	ΔE [kJ/mol] ^b
Complejo/superficie	2.15	-913.0
Ligando/Superficie (plano paralelo)	2.00	+680.9
Ligando/Superficie inclinado	4.00	0.0

^a En el complejo corresponde al ion de cobre, en el ligando al centro geométrico del sitio de coordinación.

^b Respecto a un cero arbitrario del ligando.

Tabla 7.3.2. Valores de índices de Wiberg para el ligando aislado y el complejo interactuando con el cluster de cobre.

Enlace	Ligando		Complejo	
	aislado	aducto	aislado	aducto
H ₁ -N ₂	0.648	0.648	-	-
Cu ₁ -N ₂	-	-	0.402	0.391
N ₂ -C ₃	0.857	0.857	0.904	0.886
C ₃ -N ₄	0.955	0.952	0.907	0.912
C ₅ -N ₆	0.897	0.894	0.904	0.886
C ₅ -C ₇	0.940	0.940	0.946	0.947
C ₇ -C ₈	1.145	1.145	1.150	1.150

la energía electrónica del complejo estaría acompañada por un cambio estructural. Estos resultados respaldan los resultados experimentales discutidos.

7.3.4. Conclusiones parciales

Las variaciones espectrales observadas en el espectro de reflexión-absorción del complejo, en particular, los corrimientos de frecuencia son más significativos que los observados por Gobernado-Mitre et al. [40] para la interacción del mismo complejo pero con un sustrato de plata. Esto significa que la naturaleza de la superficie juega un papel importante en la interacción de adsorbato-sustrato. Sobre la superficie el complejo adopta una estructura combada.

Los resultados de los cálculos semiempíricos indicaron que el ión cobre del sitio de coordinación del complejo interactúa directamente con la superficie. Esta interacción se estabiliza respecto del ligando, el cual se encuentra de forma inclinada sobre la superficie; en el ligando los átomos de hidrógeno del sitio de coordinación se encuentran fuera del plano molecular.

7.4. Resultados vibracionales: Azabipiridilos

El ligando del macrociclo azabipiridilo y sus complejos de Ni, Cu y Zn (ver Figura 7.4.1), fueron sintetizados por J. Costamagna, de la Universidad de Santiago de Chile, siguiendo métodos descritos [43].

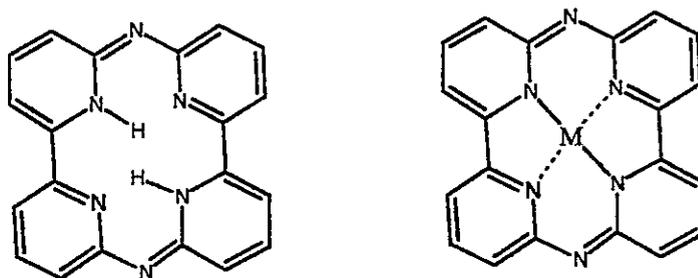


Figura 7.4.1. Ligando de azabipiridilo y su complejo con M= Ni, Cu y Zn

7.4.1. Espectros Infrarrojo

El espectro infrarrojo del ligando se modifica al acomplejarse. Se observan corrimientos espectrales hacia bajas y altas frecuencias, variaciones en las intensidades relativas de algunas bandas y cambios en el número de bandas (Figura 7.4.2 y 7.4.3). Estas modificaciones indican que la estructura del ligando es afectada al acomplejarse. La aparición de algunas bandas en la región de baja energía es consecuencia de la coordinación metal-ligando. El hecho que algunas bandas desaparezcan en el espectro del complejo puede ser asociado a la ausencia de los enlaces NH, al aumento de la simetría molecular y/o debido a una reestructuración del sitio de coordinación por efecto de la metalación.

El análisis espectral y la asignación de bandas fueron realizados sobre la base de varias publicaciones de macrociclos [44-56] y moléculas, cuyas estructuras son similares a los distintos fragmentos de los macrociclos, como derivados de fenantrolina [57-60], bases de Schiff y sus complejos metálicos [61]. En este sentido, hemos considerado ligandos y complejos relacionados [62], como también frecuencias de grupos característicos [63].

7.4.1.1. Formación del complejo metálico.

Los modos νNiN en los complejos de bases de Schiff fueron observados a 290 cm^{-1} [64]. Las vibraciones νNiN en 2,6-diacetilpiridindioxima fueron asignadas a 416 , 341 y 279 cm^{-1} , y a 370 y 265 cm^{-1} en complejos de hexamina, a 410 y 334 cm^{-1} en derivados de trietilendiamina; alrededor de 240 cm^{-1} en derivados de piridina, y en imidazol entre 325 y 210 cm^{-1} [65]. Gobernado-Mitre et al. [40] asignaron al modo νCuN , en complejos de cobre de naftalocianinas, las bandas a 341 y 221 cm^{-1} . Este modo ha sido observado en complejos de ciclam a 437 cm^{-1} [66] y en Cu(II) hexaazaciclofano a 390 y 280 cm^{-1} [67]. En complejos de fenantrolina de Cu(II) , hemos identificado las vibraciones νCuN a 300 y 430 cm^{-1} [68].

En el caso de los complejos de Zn derivados de tetraamino, la banda νZnN fue observada a 432 cm^{-1} , y en complejos de trietilendiamino a 405 y 291 cm^{-1} ; en complejos de imidazol este modo fue asignado a las bandas entre 325 y 210 cm^{-1} [65]. En diferentes complejos de ftalocianinas de isótopos de metales, el modo $\nu\text{M-N}$ fue observado a 376 y 318 cm^{-1} (Ni), 284 cm^{-1} (Cu) y a 241 cm^{-1} (Zn) [69].

Sobre esa base, hemos asignado algunas bandas que aparecen bajo 500 cm^{-1} debido a la coordinación metal-ligando (Figura 7.4.3). Bandas a 426 cm^{-1} , 380 cm^{-1} y 326 cm^{-1} son atribuidas a los modos νNiN , νCuN y νZnN , respectivamente. Bandas observadas a 280 y 275 cm^{-1} en el espectro de los complejos de Ni y Zn pueden ser asignadas a los mismos modos.

Al aumentar la masa del metal en estos macrociclos se observan corrimientos a menor energía mas pronunciados a los que generalmente se esperan por efecto de masa. Este hecho debe estar relacionado con la estabilidad relativa del complejo, el tamaño del metal y básicamente con la configuración electrónica del ión. Las diferencias mas importantes entre los espectros del ligando y los complejos son observadas en el caso del complejo de Ni. La frecuencia mas alta para la coordinación de M-N se establece para Ni-N indicando con esto la alta estabilidad relativa de éste en la serie. Los corrimientos a baja energía pueden ser consecuencia de diferentes características estructurales del sitio de coordinación. Así, proponemos que el ión Ni se acomoda en el sitio de coordinación, en cambio el ión Zn se acomoda preferentemente fuera del plano del sitio de coordinación. Esta proposición esta respaldada por el hecho que todo el espectro del complejo de Zn es similar al espectro del ligando; en éste los dos átomos de hidrógeno del anillo del macrociclo se encuentran fuera del

plano. Las características espectrales del complejo de cobre sugieren que el ión cobre se encuentra levemente fuera del plano de coordinación.

7.4.1.2. Efecto de la coordinación metálica sobre la estructura del macrociclo

La coordinación del metal involucra la eliminación de los dos átomos de hidrógeno del anillo del macrociclo. Como consecuencia, las vibraciones correspondientes a NH no deberían aparecer en el espectro de los complejos (Figura 7.4.2). La banda ancha y de mediana intensidad a 964 cm^{-1} que aparece en el espectro del ligando puede contener los modos δNH . En el espectro de los complejos, esta banda tiene una intensidad relativa más baja que en el espectro del ligando. También se observa un corrimiento de frecuencias (Tabla 7.4.1).

Se ha observado que las vibraciones νCN (enlaces correspondientes al sitio de coordinación) a 1367 y 1312 cm^{-1} se corren a menor energía por coordinación. Este corrimiento también ha sido observado para los N de coordinación de las bases de Schiff [61,64]. En el espectro del ligando, cuatro bandas entre 1591 y 1440 cm^{-1} muestran un comportamiento aleatorio, una de ellas a 1591 cm^{-1} no se modifica considerablemente al coordinarse. Esta última debe corresponder a un modo azometino tipo νCN con átomos de N no involucrados en la coordinación del metal. La banda νCC a 1440 cm^{-1} disminuye en energía. Este comportamiento está asociado a una redistribución general de la nube electrónica π por metalación.

Bandas aisladas características de deformación CH en el plano son observadas a 1265 , 1170 y 1104 cm^{-1} . Las bandas observadas a 784 y 726 cm^{-1} están caracterizadas como vibraciones fuera del plano [70].

Bandas a 874 y 859 cm^{-1} , observados en el espectro del ligando y complejo, son asignadas a deformaciones de anillo aromático, las cuales normalmente muestran intensidades relativas bajas. Las modificaciones que ocurren por coordinación en esta zona sugieren que los modos de deformación deberían involucrar fragmentos de anillo cerca del sitio de coordinación. Bandas del complejo alrededor de 506 , 471 , 237 y 214 cm^{-1} , no observadas en el espectro del ligando, son asignadas a modos de deformación del macrociclo (Figura 19); estos modos deberían involucrar al menos uno de los átomos coordinantes. La energía correspondiente de estos modos en la serie decrece de Ni a Zn.

Bandas a 443 y 396 cm^{-1} son atribuidas a deformaciones de anillos del macrociclo. Ellas son observadas sólo en el espectro del ligando. Este hecho podría ser debido a un efecto de anclaje causado por la coordinación del metal que fija la posición del átomo, como también debido al aumento en la simetría del sitio de coordinación al acomplejar.

7.4.2. Espectros IRRAS

7.4.2.1. Interacción ligando-superficie

No observamos diferencias de las intensidades relativas y frecuencias entre los espectros del ligando disperso en KBr, depositado sobre un monocristal de KBr y el espectro del ligando depositado sobre la superficie de cobre (Figura 7.4.4). Este resultado sugiere que no hay evidencias de interacción del ligando con la superficie metálica. Tampoco es posible inferir sobre la posible orientación de la molécula sobre la superficie de cobre. Esta situación probablemente se debe a que los átomos de hidrógeno pertenecientes al sitio de coordinación se encuentran fuera del plano.

7.4.2.2. Interacción complejo de Ni-superficie

La comparación entre el espectro del complejo de Ni depositado sobre la superficie de cobre con el del complejo disperso en KBr, muestra algunas diferencias en el número de bandas y en sus intensidades relativas (Figura 7.4.5). La estructura del complejo es afectada por la presencia de la superficie, lo que verifica la existencia de interacción complejo-superficie. El espectro del complejo depositado sobre un monocristal de KBr también muestra algunas diferencias con el espectro del complejo disperso en KBr y el depositado sobre la superficie de cobre. Este resultado nos indica y confirma que diferentes superficies tienen un efecto distinto sobre la estructura del sistema en estudio. Los modos vibracionales fuera del plano (ρCH a 781 y 728 cm^{-1}) y los de deformación de anillo (a 668 cm^{-1}) presentan un incremento en sus intensidades relativas respecto a la banda de νCC a 1041 cm^{-1} . Un comportamiento inverso se observa para el modo vibracional en el plano δCH a 1161 cm^{-1} .

Este resultado estaría indicando que el complejo de Ni se orienta plano paralelo a la superficie de cobre.

7.4.2.3. Interacción complejo de Cu- superficie

Las diferencias espectrales entre los espectros del complejo disperso en KBr, depositado sobre KBr y sobre una superficie de cobre sugiere modificaciones importantes en la estructura del complejo. Estos cambios representan una interacción entre complejo y superficie.

La intensidad relativa de la banda correspondiente al modo de deformación CH (δCH a 1138 cm^{-1}) disminuye, y la banda correspondiente a un modo de deformación fuera del plano ρCH , a 786 cm^{-1} , aumenta su intensidad relativa (Figura 7.4.6). Esta comparación fue realizada respecto de la banda νCC a 1021 cm^{-1} . Este resultado nos indica que tal como el complejo de Ni, el complejo de cobre se orienta plano paralelo a la superficie de cobre.

7.4.2.4. Interacción complejo de Zn-superficie

El espectro del complejo de Zn disperso en KBr es muy similar al espectro del complejo depositado sobre un monocristal de KBr y una superficie de cobre (Figura 7.4.6). Este resultado indica que la interacción entre complejo y superficie es despreciable. Las intensidades relativas de las bandas a 1171 cm^{-1} (δCH) y 793 cm^{-1} (ρCH), medidas con respecto de la banda νCC a 1015 cm^{-1} , no cambian. Esto confirma que el complejo de Zn no interactúa con la superficie.

7.4.3. Cálculos semiempíricos

Las estructuras del ligando y complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II) fueron optimizados mediante el método semiempírico INDO/1. Mediante los valores de índices de Wiberg y energías de estabilización obtenidos a través del mismo método, se estudió el efecto de la formación de los complejos y la interacción de estos complejos con un cluster de cobre.

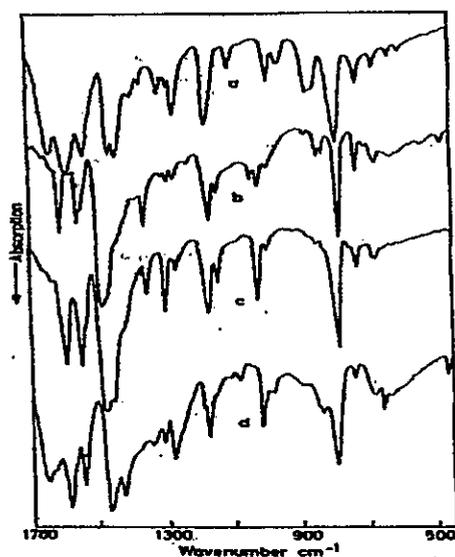


Figura 7.4.2. Espectro infrarrojo de a) ligando azabipiridilo y sus complejos de b) Ni, c) Cu y d) Zn en la región 1700-450 cm^{-1}

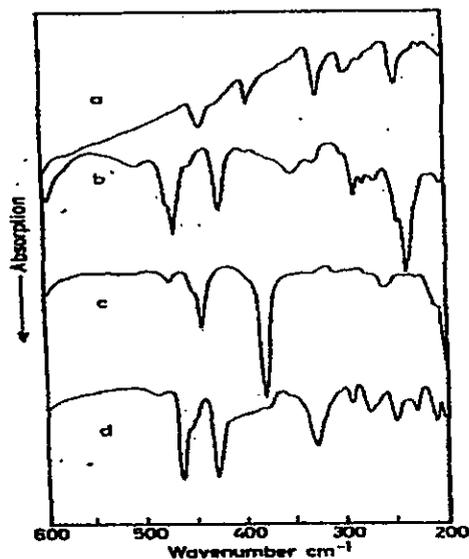


Figura 7.4.3. Espectro infrarrojo de a) ligando azabipiridilo, y sus complejos de b) Ni, c) Cu y d) Zn en la región 600- 200 cm^{-1}

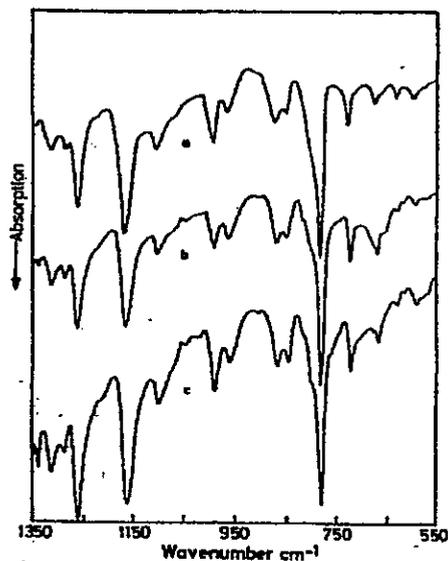


Figura 7.4.4. Ligando azabipiridilo a) Espectro infrarrojo disperso en KBr, b) Espectro IR de transmisión sobre un monocristal de KBr c) Espectro IRRAS sobre una superficie de Cu tipo espejo

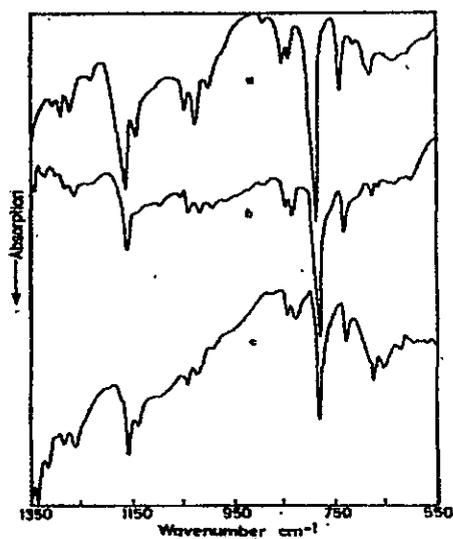


Figura 7.4.5. Azabipiridilo de Ni(II); a) Espectro infrarrojo disperso en KBr b) Espectro IR de transmisión sobre un monocristal de KBr c) Espectro IRRAS sobre una superficie de Cu tipo espejo.

Tabla 7.4.1. Frecuencias infrarrojas (cm^{-1}) y la asignación mas probable del ligando azabipiridilo y de sus complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II)

Ligando	Ni	Cu	Zn	Asignación
1591 vs	1606 ms	1593 ms	1586 s	vCN
1534 s	1555 mst.	1546 ms	1544 ms	
1459 s	1482 vsm.	1476 vs	1470 s	vCC
1440 s	1463 sh	1455 sh	1428 ms	
1392 w				
1367 w	1356 m	1349 m	1339 vw	vCN ring
1312 m	1301 w	1294 m	1305 bw	
1285 w	1285 wm			
1265 ms	1266 wm	1262 wm	1277 as.m	
	1223 w			δCH
1170 ms	1161 s	1169 ms	1171 mst.	
1104 m	1138 m	1138 m	1106 vvw	
1067 vw	1041 m		1081 w	vCC
991 m	1021 m	1021 m	1015 ms	vCCinter ring
964 bm	993 w	993 w	984 w	$\delta\text{CH}+\delta\text{NH}$
874m	880 vw		895 vvw	ring def.
859 m	844 m	849 vw	852 sh	
	830 m		835 w	
784 ms	781 vs	786 s	793 s	ρCH
726 m	728 m	728 m	741 w	
	699 vw			
676 wm	668 dmw	679 w	681 bdw	
		669 w	655 hp mw	ring def.
630 w	622 bw		636 sh vw	
599 vw	593 vvw			
	506 bvw	475 bw	463 sd	macrocycle def
	471 st.	444 md	428 s	
443 m	426 ms	380 s	326 bms	vMN
396 m				macrocycle def.
	353 bw			
326 m	328 bw		326 bms	ring def.
299 wmb	289 w shp.		292 w	
	280 vw		275 dw	vMN
	268 vwb			
249 m as.	247 shl.	260 bw	247 wb	ring def
	237 s		227 wshp.	macrocycle def.
	214 w		209 w	

Relative intensity (abbreviations): s strong, w weak, m medium, shl shoulder, b broad, shp sharp, d double, t. triple, vw very weak, m. multiple, as. asymmetric.

7.4.3.1. Formación de complejos

La formación de los complejos involucra una redistribución electrónica π importante alrededor de los átomos de nitrógeno coordinantes. Los valores de los índices de Wiberg (Tabla 7.4.2) muestran que los enlaces CN pertenecientes al sitio de coordinación localizan la densidad electrónica π . Este comportamiento es menos importante en el caso del complejo de Zn y puede ser interpretado en términos de un cambio de hibridación sp^2 de los átomos de N coordinantes. Esta tendencia decrece de Ni a Zn. El complejo de Ni presenta la energía de formación más estable de la serie (ver Tabla 7.4.3).

7.4.3.2. Interacción complejo-superficie

El cálculo semiempírico fue realizado para los complejos depositados planos y paralelos sobre la superficie de cobre (Figura 7.4.8). La distancia optimizada entre adsorbato y superficie de cobre es similar en todos los complejos de la serie (Tabla 7.4.4). La distancia se encuentra en un rango de interacción van der Waals. La interacción del complejo de Ni(II) es la más estable de la serie.

Al comparar la energía de interacción con el cluster de cobre del complejo azabipiridilo de cobre y del de naftalocianina de cobre (ver Tabla 7.4.4), observamos una influencia importante del número de átomos de nitrógeno en el anillo del macrociclo. Según estos valores la interacción del sistema complejo-superficie más estable pertenece al macrociclo con mayor número de átomos de nitrógeno del macroanillo. El complejo de cobre de naftalocianina fue modelado como un sistema porfirínico; éste presenta 8 átomos de nitrógeno en el macrociclo [71] y una nube electrónica π más grande que la del complejo de azabipiridilo de cobre.

La variación observada en los valores de índices de Wiberg para los enlaces correspondientes a la coordinación metal-ligando sugiere una importante redistribución electrónica π alrededor del catión debido a la superficie (Tabla 7.4.5, Figura 7.4.9). El orden de enlace de la interacción Ni-cluster es mayor que en el sistema de Cu(II) y Zn(II). Los valores de índices de Wiberg permiten inferir que la interacción metal-cluster debilita la interacción metal-N. Si comparamos el orden de enlace de metal-N en los sistemas complejo-

Tabla 7.4.2. Valores de índices de Wiberg para azabipiridilo ligando (L) y complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II). Ver Figura 7.4.9.

Enlace	L	Ni	Cu	Zn
N1C1	0.910	0.941	0.934	0.923
N1C2	0.913	0.907	0.911	0.902
N4C3	0.890	0.907	0.911	0.903
N4C5	0.890	0.941	0.934	0.923

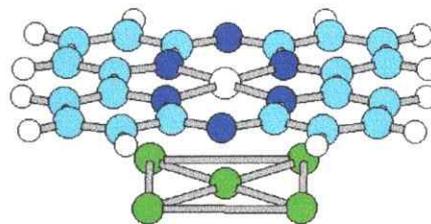


Figura 7.4.8. Diagrama del modelo de la interacción complejo-superficie

Tabla 7.4.3. Energías de formación (Kcal/mol) para los complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II).

Energía de formación	
Ni	-1213.16
Cu	-1200.38
Zn	- 621.95

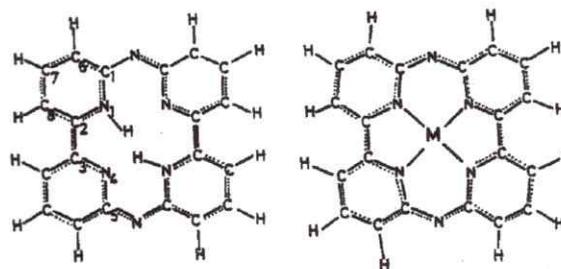


Figura 7.4.9. Ligando y complejo de M=Ni, Cu, Zn

Tabla 7.4.4. Distancia entre el ión metálico y la superficie (Å) y la energía de estabilización (Kcal/mol) para la interacción del complejo con la superficie.

Complejo-superficie	Distancia	Energía
Ni	1.9	-644.04
Cu	2.0	-564.09
Zn [†]	2.5	-471.18

[†] El ión Zn se encuentra 2.0 Å fuera del sitio de coordinación

Tabla 7.4.5. Índices de Wiberg seleccionados

Tipo de interacción	Índices de Wiberg
Ni-superficie	0.45
Cu-superficie	0.26
Zn-superficie	0.07
Ni-N (sobre la superficie)	0.27
Ni-N (aislado)	0.32
Cu-N (sobre la superficie)	0.29
Cu-N (aislado)	0.36
Zn-N (sobre la superficie)	0.35
Zn- N (aislado)	0.37

cluster con el del complejo aislado, se puede deducir que existe una leve transferencia de densidad electrónica π desde el complejo hacia la superficie de cobre.

El estudio de interacción de macrociclos azabipiridilos con superficies metálicas tipo coloide e islotes de plata mediante las técnicas Raman fue realizado para los complejos de Ni y Cu. Además se incorporó el complejo azabipiridilo de Co a esta serie. No se consideró el complejo de Zn, debido a que este no presentó ninguna evidencia de interacción con una superficie de cobre tipo espejo, presentando una organización aleatoria. En los experimentos Raman se utilizaron distintas líneas de excitación.

7.4.5. Análisis de coordenadas normales (ACN)

El análisis de coordenadas normales para el complejo de cobre fue realizado con el método de Wilson [72a], haciendo uso del programa VIBRATZ [72b] para resolver la ecuación matricial $GFL=L\lambda$. Apéndice, 3. Debido a la ausencia de estudios de difracción de rayos X para la molécula se obtuvieron los parámetros geométricos necesarios para la construcción de la matriz G a partir de cálculos INDO/1. Se utilizó un campo de fuerza con 14 tipos de constantes de fuerza diagonales, f . Se consideraron 10 términos de tipos no diagonales que representan las interacciones más relevantes. Los valores para las constantes de fuerza de estiramiento f_{CC} y f_{CN} y angulares involucrando esos átomos fueron transferidos de los utilizados para macrociclos aromáticos similares y complejos bupiridínicos [73-78], mientras los estiramientos y las constantes de fuerza de las deformaciones Cu-N, fueron estimadas de valores corrientes dados para macrociclos de Cu(II) y complejos de poliaminas [79-81]. Una de las estrategias más utilizadas para reducir el número de los elementos no diagonales es despreciar las constantes de interacciones de estiramiento-estiramiento que no presenten un átomo en común. Sin embargo, en el caso de sistemas conjugados este tipo de constantes de fuerza no diagonales es importante [82]. Este concepto ha sido utilizado por Neto et al. [83] para estudios de espectros vibracionales de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Además, se consideraron las interacciones de los movimientos ρCH (rocking) con las coordenadas de estiramiento que tienen un átomo de carbón en común y las interacciones estiramiento-rocking con un enlace en común. El conjunto de constantes de fuerza a partir de las cuales se han podido reproducir de mejor manera las frecuencias observadas, se encuentra en la Tabla

Tabla 7.4.6. Constantes de fuerza (mdin/Å)

Constantes de fuerza diagonales

1	CuN	0.98
2	CN	6.5
3	CC	6.05
4	CH	5.0
5	NCuN	0.18
6	CNC	1.3
7	CCN	1.2
8	CCC	1.1
9	CuNC	0.16
10	HCC	0.51
11	CuNCN	0.25
12	CuNCC	0.15
13	CCCN	0.26
14	HCCC	0.27

Interacciones

2-3	0.43
1-1	0.12
2-2	0.25
3-3	0.77
2-6	0.32
3-7	0.25
3-8	0.12
3-10	0.15
CC/CC*	-0.32 <i>m</i> posición
CC/CC*	0.28 <i>p</i> posición

* No hay átomo en común

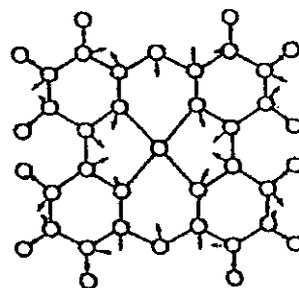
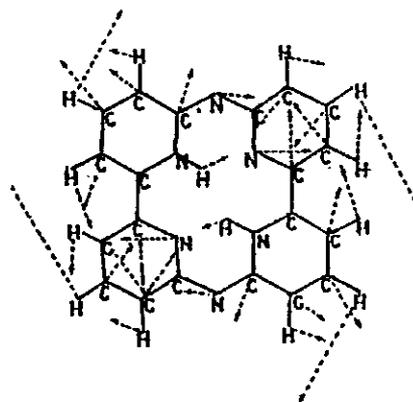
Cu complex Ag 1536 cm⁻¹Ligand 1141 cm⁻¹

Figura 7.4.9. Modos seleccionados

Tabla 7.4.7. Frecuencias Raman calculadas (cm⁻¹) para el complejo azabipiridilo de cobre bajo los 1600 cm⁻¹.

A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}
1536	1571	1040	1038
1468	1501	871	870
1391	1463	743	738
1283	1357	661	631
1128	1182	394	150
921	1104		
803	890		
507	645		
368	179		
	144		

7.4.6. En este tipo de sistemas conjugados esperamos que los modos normales tengan una contribución conjunta de diferentes coordenadas internas. En ese sentido, el análisis de coordenadas normales realizado queda representado adecuadamente mediante representaciones móviles de cada modo normal. En la Figura 7.4.9 se seleccionaron algunos modos de vibración.

7.4.6. Espectros FT-Raman y resonancia Raman

Los espectros FT-Raman de los macrociclos en el estado sólido registrados con una línea de excitación de 1064 nm muestran cambios importantes en comparación con los obtenidos con una línea de excitación de 514 nm, (ver Figura 7.4.10).

La Figura 7.4.10 sólo presenta los espectros del complejo de Co, debido a que el comportamiento espectral para los otros complejos es similar a éste. La amplificación selectiva de algunas bandas del espectro es consecuencia del efecto de resonancia Raman de los modos vibracionales del cromóforo [84]. Los complejos azabipiridilos presentan bandas de absorción en el rango 400-500 nm.

Al cambiar la línea de excitación láser de 1064 a 514.5 nm, se observa una disminución en intensidad relativa de la banda bajo 200 cm^{-1} , lo que permite asignarla a una deformación asimétrica. Los cálculos de coordenadas normales predicen que esa vibración sí contiene movimientos asimétricos fuera del plano del macrociclo.

El modo ν_{M-N} alrededor de 390 cm^{-1} presenta una intensidad relativa baja, por lo que este modo probablemente es asimétrico. Los otros modos acoplados en esa región también presentan intensidades relativas bajas en el espectro de 514.5 nm. Sin embargo, el modo de respiración de anillo (breathing) alrededor de 680 cm^{-1} presenta un aumento en intensidad relativa lo que corrobora su naturaleza simétrica.

Una amplificación Raman por resonancia es observada para dos bandas alrededor de 1180 cm^{-1} , las cuales han sido asignadas principalmente a δCH . Estas probablemente están acopladas a un modo de respiración piridínico, lo que explicaría el aumento observado; este modo δCH debe ser asimétrico. Los cálculos predicen una vibración A_g a 1128 cm^{-1} con una importante componente δCH (Tabla 7.4.7).

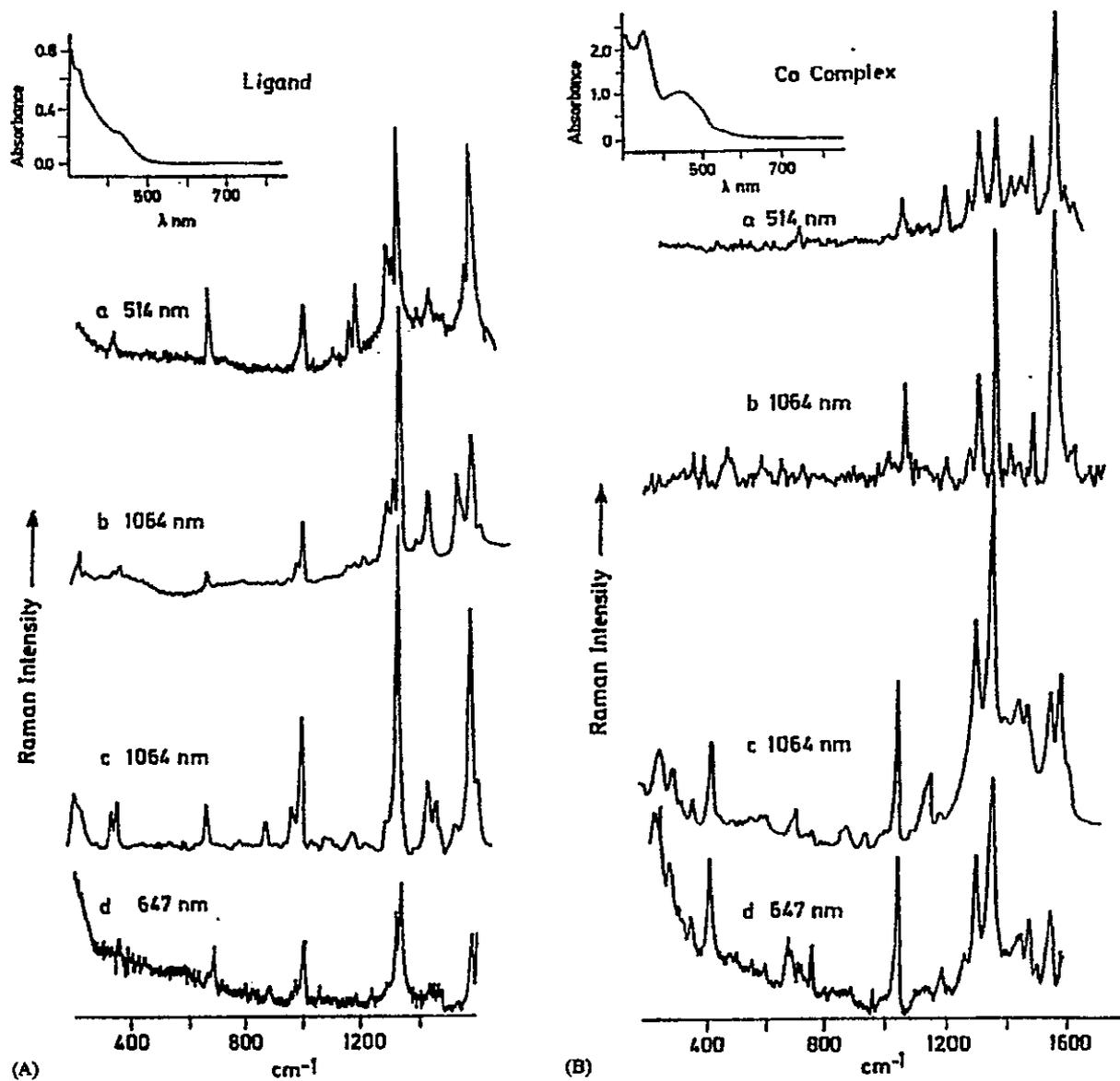


Figura 7.4.10. Espectros Raman del sólido (a, b) y coloide (c, d) para el ligando (A) y complejo de Co (B).

Tabla 7.4.8. Frecuencias infrarrojas y asignación más probable (cm⁻¹) de FT-Raman (a) y FT-SERS (b) ligando azabipiridilo (L) y sus complejos metálicos.

L _(b)	L _(a)	Co _(b)	Co _(a)	Ni _(b)	Ni _(a)	Ni _(b) H	Ni _(a) H	Cu _(b)	Cu _(a)	Asignación
1572 vs	1568 s	1585 s		1583 s		1584 s	1586 vs	1584 s		
1524 w	1522 s	1551 s	1552vs	1555s	1549vs	1556m			1542vs	
1462 m		1472 s	1472 m	1477m	1471 w	1477m	1485 m	1477 s	1464m	v CC
1432 m	1426 m	1441 s	1427 w	1445m	1424vw	1451m	1447 s	1448m	1429vw	+
	1390 w		1392 m		1393 w		1376 w		1384 w	v CN
									1363 vw	
1331 vs	1330 vs	1349 vs	1346 vs	1360 vs	1356 vs	1356 vs	1354 s	1356 vs	1340 vs	v C-C
	1309 s			1338 s						+
	1290 m	1294 vs	1289 s	1301 vs	1295 s	1298 vs	1300 s	1298 vs	1287m	v CN
			1257 w	1270 m	1262 w	1270 w		1269 w		δCH
						1239 vw		1239 w	1250 w	
1177 w	1208 w					1205 w		1204 w		
	1178 vw		1177 w	1187 w						
	1154 vw	1143 m			1159 vw				1160 vw	δCH + Breathing
						1129 vw		1128 vw		δCH
							1118 vw			
1080 vw			1070 vw			1086 vw		1080vw		
998 s	999 m	1036 s	1036 s	1035 vs	1032 m	1034 vs	1037 s	1035 vs	1032 m	ρ CH
				999 w		988 m		988 m		Breathing + ρ CH
969 m	980 w									δNH
	952 vw									ρ CH
	909 vw									
879 w	798 vw	880 dw		880 w		879 w	913 vw	880 w		
		747 w				788 w		790 vw		
						713 vw	709 vw	711vw		
670 m	666 w	693 w	680 w	681 w	678 vw	670 vw		686vw		Breathing + ρ CH
		588 vw	608 vw			599 vw		597vw		Macro. def.
			538vw			559vw		560vw		
								502vw		
		399 m	417 w	401s	401m	398 m	400 w	399 m	394 w	v M-N
350 m	353 w		335 w							Ring def.
331 w	334vw	336 w	335 w	339 m	340vw					
			298 w	298 vw	298 m	297 m	290 w	298m		v M-N
				273m	271vw	281m		281m	271m	
		265 m								Ring def.
---	229vw							250		
								224 w		
215 ? m		216 m		220 m		214 m		216 m		v Ag-Nm
194 m	205 w									χ macroc.
				160 w		153 vw				

Abbreviations: s, strong; w, weak; m, medium; shl, shoulder; vw, very weak; d, double; χ, out of plane ring deformation.

Por efecto de resonancia se observa una disminución importante en la intensidad de la banda alrededor de 1340 cm^{-1} . Este cambio apoya la asignación propuesta (Tabla 7.4.7) y permite inferir que los modos acoplados correspondientes a ν_{CC} y ν_{CN} son de carácter asimétrico. Los cálculos de coordenadas normales predicen un modo B_{1g} a 1357 cm^{-1} acoplado a ν_{CC} y ν_{CN} . En el SERS se observa una banda alrededor de 1560 cm^{-1} que contiene dos componentes; al cambiar la línea de excitación del láser, la intensidad relativa de una de estas componentes disminuye, y la otra aumenta. Así, los modos acoplados correspondientes a ν_{CC} y ν_{CN} deberían ser modos asimétricos y simétricos, respectivamente. Estos modos fueron calculados a 1536 cm^{-1} (A_g) y 1571 cm^{-1} (B_{1g}) (Figura 7.4.9 y Tabla 7.4.7). Al cambiar la línea de excitación de 514.5 a 1064 nm, disminuyen las intensidades relativas de los modos a 1540, 1464 y 1130 cm^{-1} . Este comportamiento confirma su asignación a un modo A_g simétrico. No hay evidencias sobre la influencia del cambio de línea de excitación sobre las deformaciones CH alrededor de 1030 cm^{-1} . Esta observación es consistente con un modo de vibración lejos del cromóforo.

7.4.7. Espectros FT-Raman y FT-SERS.

Los espectros del sólido y SERS del ligando y complejo de Co se encuentran en la Figura 7.4.10 y las frecuencias con las asignaciones más probables de los macrociclos en la Tabla 7.4.8.

La asignación de banda fue realizada sobre la base de varias publicaciones de macrociclos [44,50,85,86], moléculas con fragmentos similares al de la estructura del macrociclo [71,78,87,88], grupos de frecuencias características [65,70], y un tratamiento de coordenadas normales. Los resultados más relevantes de frecuencias Raman calculadas se encuentran en la Tabla 7.4.7.

Un corrimiento de algunas bandas a frecuencias más altas fue observado en el espectro del complejo disuelto en coloide. Esta tendencia podría relacionarse como un reforzamiento de la energía de enlace. Las bandas que presentan esta modificación espectral podrían atribuirse a partes de la molécula que están involucradas en la interacción del macrociclo con la superficie. Los cambios en intensidades en el espectro SERS, pueden ser interpretados sobre la base de la existencia de una gradiente del campo electromagnético en la superficie, y

Tabla 7.4.9. Valores INDO/1 para la distancia Ag-N y Ag-metal: distancias (Å) y energía de interacción ΔE (kJ/mol), para los complejos de azabipiridilo interactuando con Ag_{12} .

Sistema	Ag-N	Ag-metal	ΔE
Ag_{12} -Co	2.67	2.98	-218.91
Ag_{12} -Ni	2.53	2.90	-250.71
Ag_{12} -Cu	2.61	2.95	-240.54

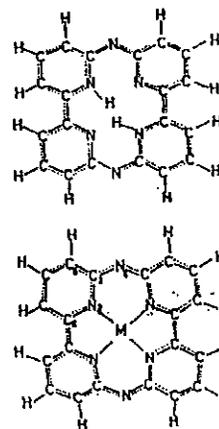


Tabla 7.4.10. Valores de índices de Wiberg seleccionados para los complejos aislados e interactuando con Ag_{12}

Enlace	Co		Ni		Cu	
	aislado	aducto	aislado	aducto	aislado	aducto
M-N2	0.418	0.430	0.300	0.305	0.357	0.430
N2-C3	0.931	0.908	0.944	0.915	0.934	0.905
N2-C6	0.927	0.841	0.920	0.851	0.911	0.831
C3-N4	0.900	0.912	0.901	0.925	0.886	0.911
C3-C5	1.020	1.007	1.038	1.013	1.030	1.003

la superficie. Los cambios en intensidades en el espectro SERS, pueden ser interpretados sobre la base de la existencia de una gradiente del campo electromagnético en la superficie, y las reglas de selección de SERS que diferencian diferentes modos moleculares, todo esto como consecuencia de la orientación de las moléculas en la superficie coloidal.

En general los espectros Raman de los sólidos en la serie de los azabipiridilos son muy similares. Bajo 500 cm^{-1} se esperan diferencias debido a las vibraciones metal-ligando. Se observa una amplificación de las señales Raman en los espectros SERS en esa región (Figura 7.4.10), con corrimientos de frecuencias de algunas bandas. Los resultados sugieren la presencia de una interacción adsorbato-sustrato que provoca una modificación estructural del macrociclo debido al efecto de la superficie. La interacción queda comprobada con la aparición de la banda a 216 cm^{-1} en la serie de los complejos, adscrita a un enlace macrociclo-Ag. Este involucra principalmente los átomos de nitrógeno del sitio de coordinación. Esta asignación también fue propuesta en el caso de la amantadina [89] y en ftalimida adsorbida en plata coloidal [90]. Esta frecuencia aparece a mayor energía (221 cm^{-1}) en el complejo de Ni, por lo que la interacción del complejo de Ni y plata es la más eficiente de la serie.

En la región espectral bajo 500 cm^{-1} se esperan vibraciones $\nu_{\text{metal-ligando}}$ y deformaciones fuera del plano. La mayoría de estos modos se encuentran altamente acoplados. Bandas observadas sólo en el espectro de los complejos alrededor de 400, 298 y 280 cm^{-1} , podrían ser adscritas a modos de estiramiento M-N, en acuerdo con lo propuesto en sistemas moleculares similares [91]. En el espectro del sólido la frecuencia de la primera banda se corre a menor energía, como se espera por efecto de masa. Las otras frecuencias se mantienen alrededor de las mismas energías, lo que indica que están probablemente muy acopladas a otros modos de deformación. Las diferencias más pronunciadas del espectro SERS respecto al Raman de los sólidos, corresponden a los complejos de cobalto y cobre. En el primer caso se observa un corrimiento desde 417 a 399 cm^{-1} cuando se adsorbe en la superficie metálica, mientras el sistema de cobre presenta un comportamiento contrario, corriéndose la banda de 394 a 399 cm^{-1} . Este resultado indica que la estructura del complejo de cobre en el coloide es más plana que en sólido [40,71], mientras que la estructura plana del complejo de cobalto se vuelve un poco combada bajo el efecto de superficie. Para el complejo de Ni, los espectros del sólido y coloide son muy similares en esa región. Este resultado sugiere que la superficie de plata obliga a los complejos a adoptar una estructura similar al

de los átomos de N de coordinación con el metal de la superficie se hace a través de los electrones desapareados del nitrógeno. Esta suposición sugiere una orientación plana paralela del adsorbato con la superficie.

Modos vibracionales que involucran deformaciones en el plano y fuera del plano se esperan en la región espectral 700-500 cm^{-1} . Al menos uno de estos modos es claramente observado en plata coloidal alrededor de 680 cm^{-1} . Esta frecuencia ha sido asignada a una respiración de macrociclo en ftalocianinas [53,85,92] y naftalocianinas [40]. Casi todas las asignaciones en sistemas aromáticos proponen esta banda como una vibración CH fuera del plano o como deformación de anillo [67,86]. Del espectro de resonancia Raman de monocapas de moléculas de ftalocianinas depositadas sobre diferentes superficies metálicas y un análisis de coordenadas normales, Palys et al. [78] concluyen que la banda del espectro Raman a 678 cm^{-1} se puede adscribir a un modo en el plano del macrociclo acoplado con una deformación CH fuera del plano. Además concluyen que la molécula de ftalocianina se une mediante los átomos de nitrógeno a la superficie de carbono vítreo, y a través del ión metálico cuando el macrociclo interactúa con una superficie de oro. Sobre esa base proponemos que la banda en discusión se debe a un movimiento fuera del plano del sistema electrónico π , correspondiente al modo de respiración acoplado a las vibraciones ρCH . Esta asignación explica la presencia de esta banda en el espectro SERS. Además el corrimiento a mayor energía de este modo, que es dependiente del ión metálico de coordinación en el SERS, confirma la interacción macrociclo-Ag. El mayor corrimiento de la serie corresponde al del complejo de cobalto.

La mayoría de las deformaciones CH fuera del plano son observadas en el espectro SERS en la región de 700-1050 cm^{-1} . Por ejemplo, las bandas alrededor de 880 y 990 cm^{-1} , son observadas con frecuencias similares para todos los complejos. No está descartado que el modo ρCH alrededor de 999 cm^{-1} pueda estar parcialmente acoplado a una respiración aromática de anillo, como fue propuesto por Palys et al. [78]. La banda más intensa de los modos ρCH es observada alrededor de 1035 cm^{-1} para los complejos, y a 999 cm^{-1} para el ligando. La frecuencia similar de este modo en el Raman de los sólidos y en los espectros SERS, indica que la interacción adsorbato-sustrato no involucra los enlaces CH. El corrimiento a menor energía de la banda del ligando (999 cm^{-1}) con respecto al complejo está relacionado con la diferente estructura molecular y una baja energía electrónica π alrededor

del átomo de carbono. Además, este resultado se relaciona con una orientación diferente del ligando sobre la superficie respecto de la orientación del complejo.

La banda observada sólo en el espectro del sólido del ligando a 980 cm^{-1} y a 969 cm^{-1} en el SERS se asigna a una deformación NH, de acuerdo con lo que propusieron Gobernado-Mitre et al. [40] para el caso de la naftalocianina. Los enlaces NH se encuentran dispuestos fuera del sitio de coordinación. El corrimiento de frecuencia debería ser debido a modificaciones estructurales y/o modificaciones conformacionales impuestas por la superficie. Este hecho puede ser también la razón del corrimiento a menor energía de las deformaciones fuera del plano del macroanillo (205 cm^{-1}). Los cálculos de coordenadas normales predicen deformaciones asimétricas NH altamente acopladas con δCH a 1024 cm^{-1} y una deformación fuera del plano del macrociclo a 197 cm^{-1} .

Las deformaciones en el plano (δCH) se esperan en la región $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. La mayoría de las bandas observadas presentan intensidades relativas muy bajas y no son intensificadas en el espectro SERS. Este resultado sugiere una orientación plana paralela del macrociclo con la superficie. Sin embargo, en esta región se observa una banda a 1143 cm^{-1} en el espectro SERS del complejo de Co. En las naftalocianinas [40] y ftalocianinas [93] se propuso un modo de respiración de pirrol alrededor de 1140 cm^{-1} . Si la banda amplificada en el complejo de Co corresponde al modo de respiración del anillo de piridina, su amplificación en el espectro SERS se interpreta sobre la base de un fuerte carácter fuera del plano, que involucra el movimiento de los electrones π en el anillo. Esto es comprobado con los cálculos de modos normales, que predicen un modo de respiración a 1141 cm^{-1} acoplado a δCH (ver Figura 7.4.9).

En sistemas aromáticos los modos νCC y νCN y las deformaciones de CH en el plano (δCH) se observan altamente acopladas en la región $1300\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$. La asignación refleja una contribución δCH levemente más alta del modo en cuestión. Dos bandas intensas observadas en el espectro de todas las moléculas son asignadas a una mezcla de modos νCC y νCN . Un corrimiento a mayor energía se observa para esas bandas en el espectro SERS. Hay una tendencia a igualar las energías de estas bandas al adsorberse el macrociclo sobre la superficie. Esto es consistente con una interacción del adsorbato a través de los electrones π de los nitrógenos lo que induce cambios estructurales de los enlaces correspondientes

involucrados en la interacción de adsorbato-sustrato. Además, estas bandas del espectro SERS presentan una intensidad relativa similar con respecto a las mismas bandas en el sólido.

Modos correspondientes a estiramientos CC también se espera observarlos entre 1400 y 1500 cm^{-1} . Dos bandas alrededor de 1440 y 1470 cm^{-1} se ven afectadas por la presencia de la superficie. La primera banda se corre a mayor frecuencia. La intensidad relativa de una de las bandas disminuye. Estas modificaciones sugieren cambios estructurales de enlaces involucrados en la interacción. La presencia de la superficie metálica provoca una tendencia en los complejos a igualar la energía de estos enlaces, lo que es interpretado como una redistribución electrónica π en la molécula adsorbida.

Una disminución en las intensidades relativas de las bandas más intensas en la región de 1500-1600 cm^{-1} es observada en los SERS de todos los complejos. La banda alrededor de 1550 cm^{-1} sufre una disminución importante en intensidad, especialmente en el complejo de Co (Figura 7.4.10). En el caso del ligando se observa la misma con respecto a la mediana a 1522 cm^{-1} . Bandas en esa región se asignan a vibraciones aromáticas νCC y νCN . Los cambios observados de las intensidades relativas en SERS pueden ser interpretados como una orientación específica que la molécula adopta sobre la superficie, o debido a un efecto resonante, consecuencia del mecanismo de transferencia de carga que contribuye al efecto SERS. Además se observa una tendencia a igualar las energías de estas bandas por el efecto de superficie en la serie de los complejos.

Bandas del complejo de cobre que claramente se intensifican en los espectros SERS, aparecen a 1584, 1448, 1356 y 1298 cm^{-1} . Esta amplificación también se observa en el caso de los otros complejos. Estas bandas son atribuidas a modos B_{1g} (Tabla 7.4.7), e.d. modos de vibración de baja simetría. La intensificación de los modos de menor simetría en el espectro SERS indica una contribución del mecanismo de transferencia de carga producido por el efecto SERS a través del mecanismo de resonancia Herzberg-Teller [93]. Esta proposición sugiere que la banda que aparece a 988 cm^{-1} en el espectro SERS podría corresponder a un modo asimétrico B_{1g} , y podría ser asignada a un modo acoplado de respiración y ρCH . Lo opuesto ocurre en el Raman del sólido cuando se pasa de condiciones no resonantes (1064 nm) a resonantes (647.1 nm). Esto confirmaría la asignación realizada y la posible participación de un mecanismo Herzberg-Teller en la amplificación SERS.

La amplificación de las intensidades relativas de las bandas fuera del plano sugiere que las vibraciones son principalmente paralelas a la normal de la radiación incidente. Así los complejos de los macrociclos deberían tener una orientación preferencial plana y paralela con la superficie. El espectro SERS registrado con 1064 nm correspondiente al ligando adsorbido sobre Ag coloidal no muestra ningún cambio con respecto al obtenido con 647 nm, ver Figura 7.4.8. Los pequeños cambios observados en el caso de los complejos sólo involucran algunas bandas. Dos bandas del complejo de cobalto a 1472 y 1551 cm^{-1} aumentan levemente sus intensidades con 647 nm, ver Figura 7.4.10. Esto se le atribuye al carácter simétrico de las bandas que podrían corresponder a vibraciones A_g , en las cuales se encuentran involucrado los modos ν_{CC} y ν_{CN} . Tendencias similares son observadas para los complejos de Ni y Cu. Sin embargo la banda a 1143 cm^{-1} , adscrita a un modo acoplado δ_{CH} y de respiración, se comporta en sentido contrario, lo más probable debido a que el carácter del modo es asimétrico. La banda más intensa en el espectro del compuesto de Ni que aparece a 1360 cm^{-1} y la banda mediana a 1583 cm^{-1} decrecen sus intensidades al pasar de 1064 a 647 nm. El modo $\nu_{CC} + \nu_{CN}$ debería representar una vibración asimétrica. En el caso del SERS del complejo de cobre, las bandas que aparecen a 1035, 1298 y 1584 cm^{-1} disminuyen su intensidad al cambiar la línea de excitación de 1064 a 647 nm, mientras el modo de 686 cm^{-1} aumenta su intensidad relativa, algo que no es evidente en el caso de los otros complejos. La banda acoplada breathing- ρ_{CH} a 988 cm^{-1} no es observada a 647.1 nm. Este efecto demuestra la importancia progresiva de los modos simétricos (A_g) cuando la excitación se mueve a menores longitudes de onda vía mecanismo Franck-Condon.

7.4.8. Cálculos semiempíricos

Se utilizó el modelo de cluster de 12 átomos de Ag, descrito en la sección 8.2.2. (Figura 5.2.2). Los datos más relevantes de la interacción adsorbato-sustrato se encuentran tabulados en la Tabla 7.4.9. Estos sugieren que la interacción del complejo de Ni con la plata es la más estable en la serie. Los valores de los índices de Wiberg de los complejos libres y los del adsorbato-sustrato de la Tabla 7.4.10 sugieren una redistribución electrónica por efecto de la interacción, siendo los enlaces correspondientes al sitio de coordinación los más influenciados.

7.4.9. Espectros SEIRA

Los espectros SEIR del ligando adsorbido sobre una superficie tipo islotes de Au se pueden observar en la Figura 7.4.11. Mediante lavados sucesivos se diluyó la concentración del ligando sobre la superficie de Au. Al diluir, algunas bandas del espectro presentan un corrimiento a menor energía (1530 y 1346 cm^{-1}) y algunas un corrimiento a mayor energía (1259,1459,181 cm^{-1}). Las bandas a 1530, 1431, 1392 y 1167 cm^{-1} cambian su intensidad, mientras que las bandas a 1431 y 1167 cm^{-1} aparecen mejor resueltas. Dos bandas alrededor de 1280 cm^{-1} tienden a colapsar por dilución (Tabla 7.4.11). Esta modificación se interpreta como una interacción adsorbato-sustrato. Los cambios observados al lavar la muestra se deben a que nos acercamos a las moléculas que se encuentran directamente adsorbidas a las superficies metálicas. La adsorción claramente provoca la formación de una estructura nueva de las moléculas adsorbidas en la primera capa de la superficie de oro. De hecho, el espectro de la muestra de multicapas es muy similar al del sólido disperso en KBr [91].

La Figura 7.4.11 muestra el espectro SEIR del complejo azabipiridilo de Co. La Tabla 7.4.11 contiene las frecuencias e intensidades relativas de los macrociclos. El espectro de la multicapa del complejo de Co no es diferente al obtenido disperso en KBr. Las mayores modificaciones espectrales en frecuencia e intensidades relativas por dilución en el caso del complejo de cobre sólo involucran las bandas entre 1390 y 1450 cm^{-1} , y la cercana a 1170 cm^{-1} . El espectro del complejo de cobre disperso en KBr [91] no es muy diferente al de multicapas del compuesto sobre la superficie de oro. El efecto de la superficie en este caso no parece ser importante en comparación a los otros macrociclos de la serie.

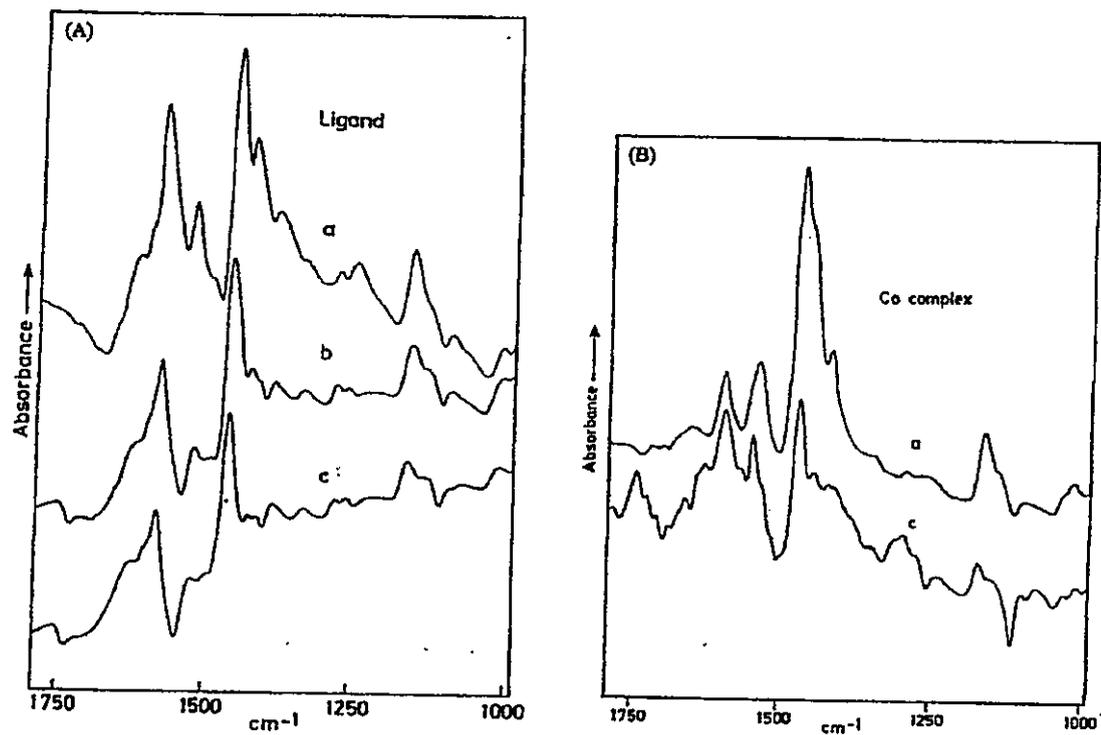


Figura 7.4.11. SEIR del ligando (A) y complejo de Co (B): a) multicapa b) primera dilución y c) capa delgada

Tabla 7.4.11. Frecuencias infrarrojas (cm⁻¹) del espectro SEIR del ligando azabipiridilo (L) y sus complejos metalicos en la region 1100-1700 cm⁻¹ al incrementar la dilucion (D) en etanol

L			Co			Cu	
D ₁	D ₂	D ₃	D ₁	D ₂	D ₃	D ₁	D ₂
1101 vw	1110 w					1102 w	
		1141vw				1170 as.	1171 w
1167 ms	1168 mb	1170 m					
			1167mas.	1173was.	1173 w		
1259 wb	1269 wd	1269 wd		1242 vw			
1287 w	1269 wd	1269 wd	1295 wt.	1295 wd.	1285 w	1289 mas	1288 w
1364 vw	1341 w	1339 w			1345 w	1398	
		1418 vw	1422 sh	1423 vw	1410wm	1429 w	1416 tm
1431 m	1432 w	1432 vw		1447 sh	1444 w		
			1455 sh				
1459 s	1466 s	1467 s	1473 s	1471 s	1490 s	1471 s	1469 s
					1531 w	1533 mas	1532 m
1539 m	1525 w	1523 vw	1542 m	1550 ms	1550 m		
1581 s	1584 s	1584 ms	1599 m	1596 s	1596 s	1588 ms	1588 m
				1628 sh	1628 m		
1623 sh	1621 sh	1621 wb				1628 vw	
						1641 vw	
				1661 w	1662 m	1661 w	

Abbreviations: s, strong; w, weak; m, medium; sh, shoulder; vw, very weak; d, double; t, triple; as., asymmetric; b, broad

7.4.10. Conclusiones parciales

Las modificaciones observadas en los espectros del ligando al ser acomplejado, sugieren una redistribución electrónica π alrededor del centro de coordinación. Este efecto es menor en el caso del complejo de Zn. Según las frecuencias correspondientes a las vibraciones ν_{M-N} el orden de estabilidad y los valores de energía de interacción calculados para los complejos es $Ni > Cu > Zn$.

La estructura más probable del sitio de coordinación de todos los complejos es la de un cuadrado plano. En el complejo de Ni, el ión Ni se encuentra en el plano y en el complejo de Zn, el correspondiente catión se encuentra localizado fuera del plano. El complejo de cobre presentaría una estructura con el ión de cobre levemente fuera del plano del sitio de coordinación.

La estructura del ligando azabipiridilo no es afectada por la superficie de cobre. Esta situación probablemente se debe a que los átomos de hidrógeno del sitio de coordinación están fuera del plano molecular. Los complejos de Ni y Cu están orientados preferentemente planos y paralelos a la superficie. En el caso del complejo de Zn, donde el ión se encuentra fuera del plano del sitio de coordinación, la estructura del complejo no es modificada, por lo que se infiere que la interacción es despreciable.

A partir de los valores de energía de interacción obtenidas a través de cálculos semiempíricos, se ha podido concluir que la interacción complejo-cluster es favorecida según el orden $Ni > Cu > Zn$.

Debido a la hibridación diferente de los átomos de nitrógeno en el ligando azabipiridilo y los complejos, es posible proponer que la interacción macrociclo-superficie de Ag coloidal ocurre a través del sistema π , con una orientación plana paralela del adsorbato sobre la superficie. El aumento en energía de algunas bandas cercanas al centro de coordinación y el hecho que las lejanas al sitio se mantienen inalteradas nos permite concluir que hay una transferencia de carga desde el coloide al macrociclo. Los cambios observados entre los espectros Raman de los complejos sólidos y el de los complejos adsorbidos son de tal forma que hace que los espectros SERS sean para todos los sistemas muy similares. Esto indica que hay una estructura única para los complejos impuesta por la superficie. La transferencia de carga de la superficie metálica hacia el adsorbato puede ser la responsable de

la amplificación de modos menos simétricos B_{1g} en el SERS, amplificación que ocurre a través del mecanismo Herzberg-Teller. Esta contribución parece ser menor cuando la línea de excitación es de menor longitud de onda.

El perfil espectral del ligando en el estado sólido y coloidal es muy similar. Esta situación podría estar relacionada con una orientación inclinada del ligando cerca de la superficie de Ag. Los hidrógenos del macroanillo se encuentran orientados fuera del plano de coordinación, así la distancia ligando-superficie es la mayor en la serie.

La interacción entre los complejos y la superficie de Au se verificó por la existencia de sus espectros SEIR. La estructura del macrociclo complejo adsorbido como capa delgada en la superficie de oro es diferente a la de las multicapas.

El análisis de coordenadas normales y los cálculos semiempíricos fueron utilizados en la interpretación de la energética y dinámica de la interacción macrociclo-superficie.



7.5. Resultados vibracionales: complejos de porfirina y naftalocianina de vanadilo tetrafenilsustituídos

La presencia de grupos sustituyentes en el esqueleto de la naftalocianina y porfirina y el diferente tamaño en la extensión π son otras variables consideradas en el estudio de esta tesis y contenidas en esos sistemas moleculares.

Los complejos 5,14,23,32-tetrafenil-2,3-naftalocianina de vanadilo (VOTPNPc) y 5,10,15,20-tetrafenil-21H,31H-porfirina de vanadilo (VOTPPORP), fueron adquiridos de Aldrich y Sigma, respectivamente (Figura 7.5.1). Los reactivos fueron purificados con diferentes solventes. Los complejos de Ftalocianina de Vanadilo (VOPc) y Naftalocianina de Vanadilo (VONPc) provenientes de Aldrich, fueron utilizados sin purificación. Estos últimos fueron utilizados para comparar el efecto de una superficie metálica sobre la estructura de los complejos sin y con sustituyentes.

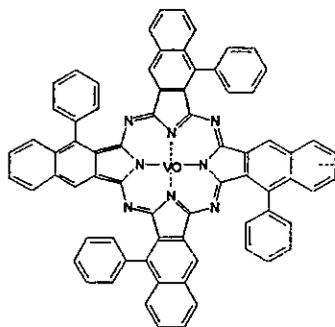


Figura 7.5.1. 5,14,23,32-tetrafenil-2,3-naftalocianina de vanadilo (VOTPNPc)

7.5.1. Espectros infrarrojo

El análisis espectral y la asignación de las bandas infrarroja fueron realizados sobre la base de varias publicaciones de macrociclos [46-56,67,68,71,92,94] y moléculas cuya estructura es similar a los diferentes fragmentos de los macrociclos, como derivados de fenantrolina [17,57-59], y bases de Schiff y sus complejos metálicos [61]. En este sentido, hemos considerado ligandos relacionados y complejos [70] como también frecuencias de grupos característicos [63,65,70]. Para completar y respaldar la asignación de bandas de los compuestos también incluimos el análisis espectral de ftalocianina y naftalocianina de VO.

7.5.1.1. Naftalocianina de Vanadilo (VONPc) y Ftalocianina de Vanadilo (VOPc)

La asignación de las bandas de los ligandos ftalocianina (H_2Pc) y naftalocianina (H_2NPc) ya ha sido realizada [52-54]. Incluimos estos datos como referencia y base en la asignación para los otros sistemas.

Las diferencias espectrales entre el espectro infrarrojo de VONPc y VOPc se deben principalmente a la extensión de la nube electrónica π (Tabla 7.5.1). Debido a esta extensión, los modos ν_{CC} y ν_{CN} se acoplan y aparecen en la región $1600-1300\text{ cm}^{-1}$. En el espectro del complejo de VONPc aparecen estos modos a 1579 , 1559 y 1543 cm^{-1} . Las bandas a 1523 , 1476 y 1461 cm^{-1} en el espectro de VOPc se deben probablemente a los modos pertenecientes al fragmento pirrol-benceno. Las bandas a 1509 cm^{-1} de VONPc y a 1499 cm^{-1} de VOPc son adscritas a modos de estiramiento de pirrol y las bandas a 1417 y a 1400 cm^{-1} de VOPc a modos ν_{CN} . La banda observada solamente en el espectro de VONPc a 1342 cm^{-1} es asociada a un modo ν_{CC} de naftalocianina. Las bandas ν_{CC} de la región $1330-1260\text{ cm}^{-1}$ en ambos espectros corresponden a enlaces CC lejanos al sitio de coordinación. Sus frecuencias son casi las mismas y muy similares a las correspondientes a sus ligandos: 1329 y 1292 cm^{-1} en VONPc y 1333 y 1278 cm^{-1} en VOPc. Los modos δ_{CH} en VONPc y VOPc son observados en la región $1200-1000\text{ cm}^{-1}$.

La banda a 997 cm^{-1} de VONPc es asignada al modo ν_{VO} . Esta banda en el caso de VOPc está oculta por bandas intensas pertenecientes a modos δ_{CH} . Algunas bandas observadas en ambos complejos entre 600 y 900 cm^{-1} corresponden a modos vibracionales ρ_{CH} . La banda a 957 cm^{-1} en VONPc y a 959 cm^{-1} en VOPc son probablemente modos de respiración del anillo de benceno. Estas bandas también son observadas en H_2NPc , H_2Pc y VOTPNPc, pero no en VOTPPORP, sugiriendo que este modo no corresponde a una vibración de un anillo fenilo. En VONPc entre 640 y 120 cm^{-1} y entre 510 y 350 cm^{-1} en VOPc se observan deformaciones de macrociclo. Las frecuencias más altas corresponden a las deformaciones de anillo de benceno y pirrol, mientras las más bajas son deformaciones del macroanillo. Tres bandas a 372 , 308 y 235 cm^{-1} , observadas sólo en el compuesto de vanadilo, involucran vibraciones del fragmento VO-N. Otras bandas en esa región se deben principalmente a deformaciones fuera del plano del macroanillo.

7.5.1.2. Tetrafenilnaftalocianina de Vanadilo (VOTPNPc)

En la Tabla 7.5.2 se encuentran las frecuencias y la asignación más probables para VOTPNPc. Los modos entre 1509 y 1365 cm^{-1} son adscritos al fragmento pirrólico. Los estiramientos VO son asignados a las bandas a 944 y 919 cm^{-1} .

Absorciones a 1581 , 1493 , 1460 , 1410 , 1393 y 1278 cm^{-1} observadas sólo en el complejo fenilsustituido se asignan a vibraciones de anillo de benceno ν_{CC} , y las bandas a 838 , 791 , 726 y 698 cm^{-1} a modos ρ_{CH} de fenilo.

Se esperan deformaciones de anillo en el rango 650 - 500 cm^{-1} . La banda a 566 cm^{-1} sólo observada en el VOTPNPc debería ser adscrita a deformaciones del grupo fenilo. La coordinación VO-N se verifica por la presencia de la banda a 303 cm^{-1} observada sólo en el caso del complejo.

7.5.1.3. Tetrafenilporfirina de Vanadilo (VOTPPORP)

En la Tabla 7.5.2 se encuentran las frecuencias y asignaciones de las bandas para este complejo. La presencia de la banda a 1594 cm^{-1} en los complejos fenilsustituídos confirma la asignación previamente realizada (Figura 7.5.2 y 7.5.3). Las bandas a 1421 y 1337 cm^{-1} corresponden al fragmento pirrólico. La energía de estas bandas es distinta a la observada para H_2Pc debido a la influencia del grupo vanadilo en la coordinación. Los modos ν_{CC} para VOPc fueron asignados a las bandas a 1195 y 1160 cm^{-1} , y para VOTPPORP a 1204 , 1173 y 1185 cm^{-1} . Estas bandas también fueron observadas en VOTPNPc.

Las bandas a 1070 , 1034 y 1005 cm^{-1} en el espectro de VOTPPORP son atribuidas a deformaciones CH en el plano. También fueron observadas en el espectro de VOPc y VOTPNPc con frecuencias similares, lo que sugiere que pertenecen a enlaces CH lejos del fenilo sustituido.

Las vibraciones ν_{VO} son adscritas a las bandas de 968 y 922 cm^{-1} en VOTPPORP, a 997 cm^{-1} en VONPc y a 1002 cm^{-1} en VOPc. Bandas características de porfirina son observadas a 702 y 662 cm^{-1} y asignadas a ρ_{CH} . Las deformaciones a 527 y 507 cm^{-1} en el espectro de VOTPPORP y VOPc, parecen involucrar al grupo VO, ya que no son observados en H_2NPc y H_2Pc .

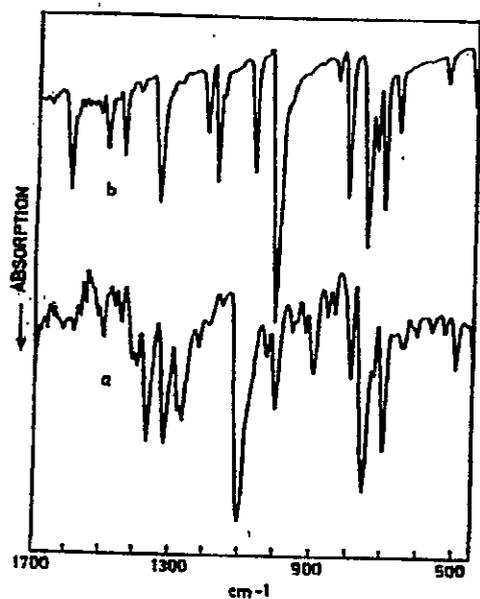


Figura 7.5.2. Espectros infrarrojo de los sólidos: a) VOTNPc y b) VOTPPORP

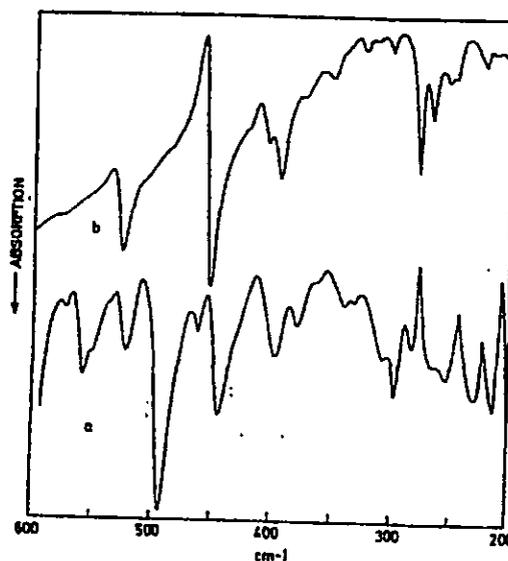


Figura 7.5.3. Espectros infrarrojo de los sólidos: a) VOTNPc y b) VOTPPORP

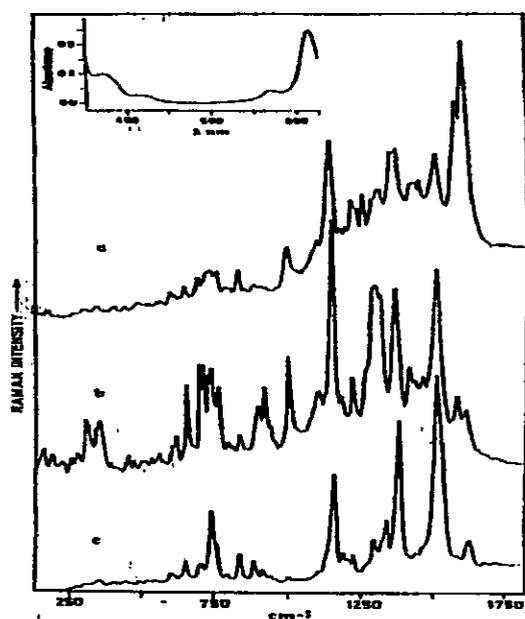


Figura 7.5.4. Espectros Raman del sólido VOTNPc a: a) 514.5 nm, b) 633 nm y c) 1064 nm.

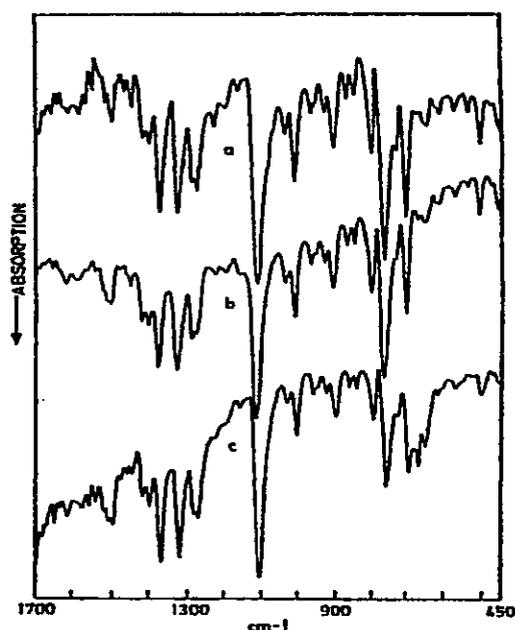


Figura 7.5.5. Espectros infrarrojo de VOTNPc: a) disperso en KBr, b) depositado sobre un monocristal de KBr y c) depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo

Tabla 7.5.1. Frecuencias infrarrojas (cm^{-1}) y la asignación mas probable de las bandas de Naftalocianina (H_2NPc), Ftalocianina (H_2Pc), Naftalocianina de Vanadilo (VONPc) y Ftalocianina de vanadilo (VOPc).

H_2NPc	H_2Pc	VONPc	VOPc	Asignación
1590w				vCC
	1579vw	1579sh		vCC, vCN
1560vw	1559vw			vCC, vCN
		1543vw		vCC, vCN
1530m	1539w			v pyr.
	1526sh	1528w	1523vw	v isoindol.
1517m		1509md		v pyr.
1496w	1502s		1499s	v pyr.
	1476wm		1476vw	v isoindol.
1468w				v isoindol.
1458wm		1461w		v isoindol.
1441w	1437m	1442bm	1417ms	vCN
	1404vw		1400sh	vCN
1390m				v napht.
1368m	1368vvw	1366ma		v pyr.
1351m		1342vvw		vCC napht
1327m		1329s		
1321				
	1302			
	1276m		1278m	vCC
1263w		1262w		
1250w				
1220sh	1220vw	1220sh		
1212vw				
1200vw		1200vvw	1195sh	
	1187bw			
1164w			1160ms	
1157m				
1144w		1149bm		
1131w				
	1116s	1120sh	1119s	δCH
1092m	1094s	1088s		
	1045sh		1078vs	
		1033w		
1027s				
1019m				
		1012sh		
1006s	1005bms			δNH
		997bm	1002ms	vVO, δCH
954vw	953sh	957w	959vw	ϕ breathing
943vw				
		932vvw		
891m		896sh	899ms	
		889ma		
	872s		875vvw	
		863wm		
835m		802w	837sh	ρCH

	777sh		802vww	pCH, pyr.
756s	751	756sa	778w	
	732		753m	
720w	718	717wm	730vs	
697m				pNH
	684vw			
614w	614m	642vww	640vww	pCH
		622w		macro. def.
		606w		
	555vwww		570vww	macro. ring def.
		537w		macro. ring def.
491w	492w		507vww	macro. def.
470ms		473mb		
			472sh	
436m	433s	444vw	457sh	macro. ring def.
417m		411vw	439s	macro. def.
		386vww		naphth. def
380w		372s	368mw	macro. def., VO sens
		353vw	356mw	naphth. def.
337s	338m			
319w		322w		
305w		308s	309w	macro. def., VO sens
289ms			288w	
	279mw			
263m	267dvw		254dw	
	259dvw			
	246sh			
232w		235md	237vww	macro. def., VO sens
223w	228ds		224vww	macro. def.
	218vw			
210m	211vw	207vw		
196w				
		184vw		
168m		169vw		isoindol. def.
		159bm		macro. def.

Relative intensity (abbreviations); vs, very strong; s, strong; m, medium; m., multiplete; w, weak; vw, very weak; b, broad; d, double; as., asymmetric; sh, shoulder; t, triplete; ϕ phenyl ring; pyr, pyrrole; macro. macrocycle; sens, sensitive.

Algunas bandas son sólo observadas en uno de los dos complejos fenilsustituídos, como por ejemplo la banda 954 cm^{-1} que es asignada a un modo de respiración de VOTPNPc. La banda a 802 cm^{-1} en VOTPPORP es asignada a un modo CH fuera del plano del anillo pirrólico; la banda a 791 cm^{-1} corresponde a deformaciones del macrociclo, y las bandas a 702 , 662 y 575 cm^{-1} al anillo porfirínico.

7.5.2. Espectros Raman

Se observan cambios espectrales importantes en el espectro Raman del sólido VOTPNPc al pasar de la línea de excitación 514.5 a 633 nm (Figura 7.5.4 y Tabla 7.5.3). El efecto resonante (espectro electrónico en la Figura 7.5.4), el cual debería involucrar principalmente modos vibracionales pertenecientes al sitio de coordinación, se manifiesta por cambios en las intensidades relativas de algunas bandas. La banda alrededor de 1600 cm^{-1} decrece en intensidad. Las bandas alrededor de 1300 , 900 , 700 , 340 y 298 cm^{-1} aumentan su intensidad. Otras bandas a 1367 , 1222 , 1006 , 839 y 650 cm^{-1} parecen mantener o levemente disminuir sus intensidades relativas. La disminución en intensidad de las bandas acopladas $\nu\text{CC}-\nu\text{CN}$ a 1600 cm^{-1} permiten proponer a ese modo como asimétrico con una importante componente νCC del grupo fenilo sustituido. Las bandas que aumentan su intensidad corresponderían a modos vibracionales simétricos, confirmando la asignación propuesta para la banda alrededor de 1300 cm^{-1} , originalmente adscrita a modos acoplados de νCC y νCN . Los modos νVO ca. 900 cm^{-1} son claramente observados por efecto de resonancia. El grupo de bandas cercano a 700 cm^{-1} es originalmente asignado a vibraciones ρCH . Algunas de las bandas son amplificadas y otras disminuyen su intensidad, lo que sugiere que ellos podrían ser asignados a diferentes CH del fragmento del macrociclo. El efecto resonante se explica mejor asumiendo un acoplamiento de esos modos con movimientos de respiración, como fue observado en los complejos azabipiridilos [sección 7.4.]. La deformación de anillo cerca de 320 cm^{-1} podría involucrar principalmente el fragmento molecular del anillo cercano al sitio de coordinación. La asignación propuesta para las bandas que no modifican sus intensidades relativas, correspondería a modos espectrales vibracionales lejos del sitio de coordinación (Figura 7.5.5).

7.5.3. Espectros IRRAS

7.5.3.1. Tetrafenilnaftalocianina de Vanadilo (VOTNPc)

Los complejos de VOTPNPc fueron depositados sobre una superficie de cobre tipo espejo y sobre un monocristal de KBr. Ambos espectros fueron comparados con el espectro del complejo disperso en KBr (Figura 7.5.5). No se observan mayores diferencias entre todos ellos, sugiriendo que las superficies no influyen estructuralmente en el complejo. Los modos en la naftalocianina δCH (1104cm^{-1}), ρCH (757cm^{-1}) y ρCH (698cm^{-1}) del grupo fenilo fueron seleccionados para inferir sobre la orientación más probable del complejo sobre la superficie de cobre tipo espejo. Los modos correspondientes a la naftalocianina del macrociclo (δCH a 1104cm^{-1} y ρCH a 757cm^{-1}), disminuyen su intensidad levemente en el espectro IRRAS. Este comportamiento solo podría indicar que el sistema π extendido se encuentra convado sobre la superficie de cobre. El modo correspondiente a los ρCH del fenilo, aumenta ligeramente su intensidad; así, su orientación mas probable sería perpendicular respecto a la superficie.

7.5.3.2. Tetrafenilporfirina de VO

Los complejos de VOTPORP fueron depositados sobre una superficie de cobre tipo espejo y sobre un monocristal de KBr. Ambos espectros fueron comparados con el espectro del complejo disperso en KBr (Figura 7.5.6). No se observan grandes diferencias entre todos ellos, sugiriendo que las superficies no influyen estructuralmente en el complejo. Se seleccionaron los siguientes modos para inferir sobre la orientación mas probable del complejo sobre la superficie: δCH (1005cm^{-1}) del anillo pirrol y ρCH (702cm^{-1}) del grupo benceno. En los espectros IRRAS pudimos observar que el primer modo disminuye su intensidad solo levemente, en cambio para el segundo modo la disminución es mas pronunciada. Este comportamiento nos indica que los grupos fenilos se encuentran orientados perpendicular respecto a la superficie y que la orientación del sistema pirrónico probablemente sea paralela respecto a la superficie.

7.5.4. SERS de VOTPPORP

No se obtuvo ningún espectro SERS para el complejo porfirínico, incluso con diferentes espectrómetros y condiciones experimentales, potencia de láser y líneas de excitación, concentración y superficies metálicas. Esto estaría indicando que la interacción entre el complejo y la superficie metálica es muy débil.

7.5.5. Espectros SERS de VOTPNPc en coloide de plata

La Figura 7.5.7 muestra los espectros FT-Raman del sólido de VOTPNPc y el espectro SERS de la misma molécula disueltos en coloides de plata. La Tabla 7.5.3 contiene las frecuencias y una asignación propuesta. El análisis espectral indica que hay una amplificación en los espectros Raman inducido por la presencia de la superficie de plata. La aparición de la banda a 216 cm^{-1} , previamente asignada al enlace Ag-N [89,90], indica un gran acercamiento e interacción entre complejo y superficie. Algunas bandas presentan frecuencias similares en los espectros del sólido y SERS, pero difieren en sus intensidades. Las diferencias espectrales podrían deberse al cambio en el estado físico (sólido y solución) y al efecto de la superficie. La amplificación observada demuestra la presencia de un efecto de superficie, con una interacción adsorbato-sustrato débil, ya que los corrimientos observados de las bandas en SERS son muy pequeños.

Los corrimientos espectrales a menor y a mayor frecuencias provocados por el efecto de superficie, involucran a las vibraciones de grupos fenilos (1428 , 1398 y 1361 cm^{-1}), lo que sugiere que estos grupos moleculares se encuentran cercanos a la superficie de Ag. Así el comportamiento espectral de las bandas amplificadas correspondientes al anillo fenilo es consistente con una orientación perpendicular de este fragmento con la superficie. Asumiendo que el macroanillo se orienta plano paralelo a la superficie, como fue deducido a partir del experimento realizado con una superficie de cobre tipo espejo, debería esperarse que las bandas adscritas a modos fuera del plano del macroanillo y al modo vVO amplificaran su intensidad por efecto de superficie. La amplificación de la banda a 521 cm^{-1} por efecto de superficie, que fue asignada a una deformación de anillo de naftaleno en una región donde también se esperan deformaciones de macrociclos, es consistente con la orientación propuesta. Además, la banda a 667 cm^{-1} también es intensificada por efecto de superficie; esta banda es

asignada a una deformación del anillo pirrólico. Ambas bandas deberían contener una componente importante de una vibración fuera del plano.

El hecho de que no hemos observado una amplificación de la banda ν_{VO} en la región 900-950 cm^{-1} , sugiere que este fragmento está alejado y opuesto a la superficie.

7.5.6. Espectros SERS de VOTPNPc depositado sobre una superficie de islotes de plata.

Debido a que no se obtuvo un espectro SERS de VOTPNPc en plata coloidal al excitar con 514 nm, registramos el espectro SERS sobre una película de islotes de plata. Pequeñas diferencias espectrales en frecuencia y en intensidades relativas se observaron en el espectro del sólido VOTPNPc comparado con el espectro del complejo depositado sobre islotes de Ag; ambos espectros se obtuvieron al excitar con la línea de láser de 514.5 nm (Fig. 7.5.7). La Tabla 7.5.3 contiene las frecuencias y la asignación más probable. Los corrimientos más importantes a frecuencias más altas involucran principalmente a los modos aromáticos ν_{CC} y ν_{CN} a 582, 1512, 1370, 1221 cm^{-1} y a la deformación de anillo a 653 cm^{-1} . Esto confirma la interacción entre el complejo y la superficie, induciendo modificaciones estructurales leves. Las diferencias observadas con relación al SERS sobre coloide de plata, que se obtuvo al excitar a 1064 nm, sugieren la existencia de un efecto de resonancia probablemente asociado a una transferencia de carga entre el metal y el adsorbato.

Las bandas a 1609, 1005 y 653 cm^{-1} aumentan sus intensidades relativas por el efecto de superficie. Para explicar este comportamiento espectral y asumiendo que las moléculas adoptan una orientación plana paralela con la superficie, se propone que la primera banda, asignada a vibraciones acopladas ν_{CC} y ν_{CN} deberían contener una contribución importante del modo ν_{CC} de los grupos fenilos sustituyentes. Así, la orientación de grupo es perpendicular a la superficie. La banda a 1005 cm^{-1} , claramente amplificada en el espectro SERS, podría contener un modo de respiración del anillo piridínico, tal como fue propuesto para la ftalocianina [52] y naftalocianina [40]; el modo de respiración involucra un modo concertado en y fuera del plano del sistema electrónico π . Finalmente sobre la base de este experimento la banda a 653 cm^{-1} , asignada a una deformación de anillo de naftalocianina, es un modo de anillo fuera del plano.

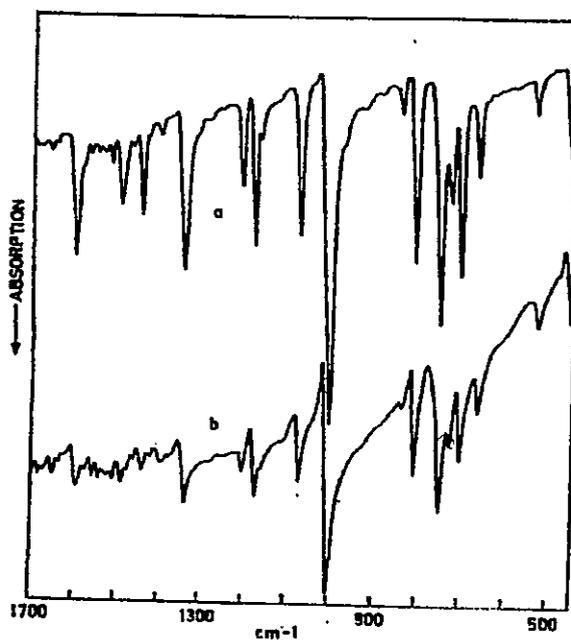


Figura 7.5.6. Espectros infrarrojos de VOTPPORP: a) disperso en KBr y b) depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo

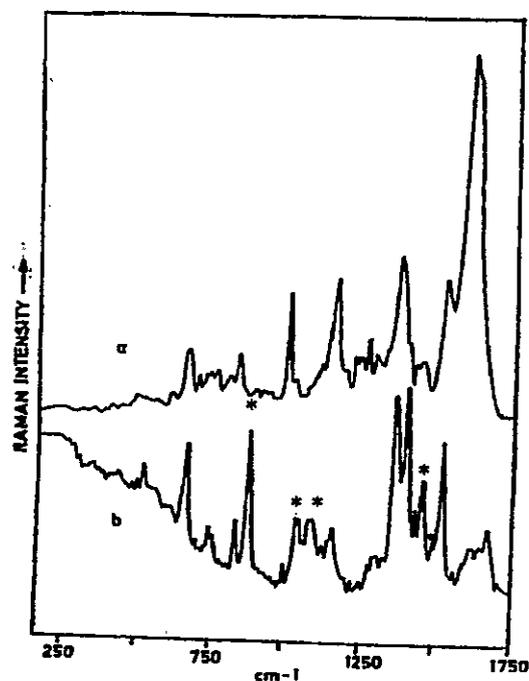


Figura 7.5.7. Espectros SERS de VOTPNPc excitado a distintas longitudes de onda: a) 514.5 nm y b) 1064 nm *Etanol

Tabla 7.5.2. Frecuencias Infrarrojas y Raman (cm^{-1}) y la asignación más probable de Tetrafenilnaftalocianina de Vanadilo (VOTPNPc) y Tetrafenilporfirina de Vanadilo (VOTPPORP)

IR	VOTPNPc		VOTPPORP		Asignación
	IR	Raman	IR	Raman	
		1614 w	1596 m	1594m	vCN, vCC ϕ
1581m			1577sh	1577 w	vCC ϕ
1561sh			1558vww	1557 vs	vCC ϕ
1545vw			1542vww		vCC ϕ
			1524vww		
1509sh	1517 vs		1508vw	1498 s	vCC ϕ , vCN pyr
1493m			1486mw		vCC ϕ
1460vww			1458sh	1469 vw	vCC, vCN, vCC ϕ
1441m			1439mw	1441 vw	vCC
			1421sh		vCC, vCN pyr
1410w					vCC
1393m	1380 s		1395vww		vCC, vCN, vCC $\phi\phi$
1365s				1372 ms	vCC, vCC pyr.
	1339 mw		1337m		vCC, vCN pyr
1318s					vCC
1278ds	1293 w		1278sh	1286 mw	vCC ϕ
1266ds					vCC
			1247sh	1234 ms	vCC, vCN pyr.
1229vw	1224 w		1204mw		vCC ϕ , vCC ϕ
1189dvw	1189 w		1173m	1176 vw	vCC ϕ , vCC ϕ
1155w	1159 s		1158sh	1120sh	vCC ϕ , vCC ϕ
1104s					δ CH
				1077 w	δ CH
				1032 vw	δ CH
1026m					δ CH
1002ms	1004 vw		1005vs	1006 ms	ρ CH pyr., δ CH
954w			968sh		
944sh	942 vw				vVO
919w	919 vw		922vww		
895ms	888 w			889 vww	ρ CH napht.
			882vww		
857wm					ρ CH
838wm	841 wm		836w		ρ CH
			806m		ρ CH pyr. ρ CH ϕ
791s	796 vw				ρ CH napht, macro. def.
757vs	744 ms		750sm		ρ CH pyr, ρ CH napht
726sh	714 dw		725w		ρ CH ϕ , ρ CH pyr.
	702 dvw		702m		ρ CH, porph. ring
698s					ρ CH ϕ
672vww					napht. ring def.
			662mw		ρ CH, pyr. def.
641bm	655 w				napht. ring def.
619sh			622vww		ϕ ring def.
606m	606 wd				napht. ring def.
			575vww		pyr. ring def
566wm					napht. ring def.
530w			527w		macro.def VO

499ms				napht. ring def.
469vw				napht.def.
452s	451 vw	454w		macro.def., ϕ def.
407w		406sh		napht. def
396m		395m	397 ms	macro.def. VO sens.
353vw	355 bw		357vw	
326vw				napht. ring def.
303vw				vVN
280m		279m	282 wm	ϕ def. sens
268mw		268mw		ϕ def. sens.
254bw		255w		ϕ def. sens
		246vw		
		240bw		
224w		218m	214 w	vAg-N

Relative intensity (abbreviations); vs, very strong; s, strong ; m, medium; m., multiple; w, weak; vw, very weak; b, broad; d, double; as., asymmetric; sh, shoulder; t, triplete; ϕ phenyl ring,; pyr, pyrrole; sens, sensitive.

Tabla 7.5.3. SERS y frecuencias Raman (cm^{-1}) de VOTPNPc con diferentes líneas de excitación

SERS 1064 nm Coloide de plata	SERS 514 nm Islotes de plata	Sólido 514 nm	Sólido 633 nm	Asignación
1607 w	1599 vs	1609 vs	1611 vw	vCN, vCC
1518 s	1517 w	1582 msh.	1577 w	vCC ϕ
		1512 m	1513 s	vCC, vCN, ϕ
1428 w	1422 wm.	1454 w	1469 vw	vCC naph./lig
1398 vs		1439 wm.	1416 w	vCC + vCN + ϕ
1361vs	1362 msm.	1370 mst	1367 s	vCC naph. /lig
			1319 sh	vCC + vCN pyr
1303 w	1292 w	1293 wt.	1297 sm.	vCC ϕ
	1264 w	1263 m		vCC ϕ
	1243 vw			vCC + vCN pyr.
	1229 vw	1221 md	1222 w	vCC ϕ naph.
	1188 vvw		1189 vw	vCC ϕ naph.
1159 m	1158 ms	1157 s	1155 vs	vCC ϕ naph.
		1103 w		
1002 w	1003 ms	1005 mas.	1006 m	δ CH, ring breath.
			921 m	vVO
			896 w	ρ CH naph.
838 m	839 m	838 w	833 vw	ρ CH
		765 w	766 w	ρ CH naph.
745 m		750 mm.	741 md	ρ CH naph.
		698w	711 m	ρ CH porph.
			699 m	
667 msas.	662 msb		650 m	pyr. def.
		653 w		naph. ring def.
			617 w	naph. ring def.
521 m				naph. ring def.
			340 m	
			298 m	ϕ def. sens.

Relative intensity (abbreviations); vs, very strong; s, strong ; m, medium; m., multiplete; w, weak; vw, very weak; b, broad; d, double; as., asymmetric; sh, shoulder; t, triplete; ϕ phenyl ring.; pyr, pyrrole; sens, sensitive.

7.5.7. Conclusiones parciales

Los espectros infrarrojos de los compuestos depositados sobre un monocristal de KBr y sobre una superficie de cobre tipo espejo sugiere la existencia de una interacción débil de adsorbato-sustrato debido al impedimento estérico de los grupos fenilos.

Los espectros SERS de VOTPPc en plata coloidal indican la presencia de una interacción adsorbato-sustrato. Los espectros Raman de estos complejos registrados con diferentes líneas de excitación y depositados sobre una superficie de islotes de plata sugiere la contribución de un mecanismo de transferencia de carga.

A pesar de la similitud del sistema π de los complejos de naftalocianina y porfirina los experimentos SERS indicaron que la influencia de la superficie sobre el macrociclo de porfirina es prácticamente despreciable. Por lo tanto, se concluye que la extensión del sistema π juega un rol muy importante en el mecanismo que involucra la amplificación por efecto de superficie.

7.6. Cloruro de sub 2,3-naftalocianina de Boro (subBCINPc)

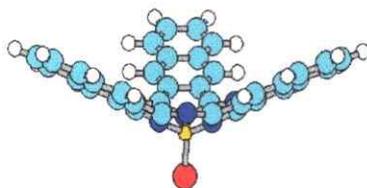


Figura 7.6.1. Cloruro de sub 2,3- naftalocianina de Boro

En contraste a las naftalocianinas que tienen 4 unidades benzoisindólicas y una estructura aproximadamente plana, los macrociclos de subNPc están constituidos de tres unidades benzoisindólicas y exhiben una estructura cónica. Las subftalocianinas, subPcs, que son mas conocidas, fueron sintetizadas por primera vez por Meller y Ossko [95]. Luego fueron analizadas por cristalografía de rayos X [96]. Estos sistemas han encontrado gran utilidad en la síntesis de ftalocianinas asimétricas [97, 98] y como material para ópticas no lineales [99]. Otras características atractivas de subPCs son su estabilidad química y térmica debido a su gran sistema electrónico π extendido y conjugado [100].

La estructura cristalina de subNPc todavía no es conocida; toda su estructura debería estar regulada por el fragmento central del esqueleto y así también debería presentar una estructura cónica.

Esta estructura es una nueva variable introducida en el estudio de la interacción con superficies metálicas.

El compuesto de cloruro de sub 2,3-naftalocianina de Boro (subBCINPc, Figura 7.6.1) fue obtenido de Aldrich y purificado mediante un proceso de extracción con acetonitrilo.

7.6.1. Análisis de coordenadas normales

El análisis de coordenadas normales fue realizado con un modelo reducido, Figura 38, utilizando el método de Wilson, [72a] y el programa computacional Vibratz [72b] para resolver la ecuación matricial $GFL=L\lambda$. Apéndice, 3. Este modelo involucra principalmente el fragmento del sitio de coordinación. No hay conocimiento de estudios de difracción de rayos X para la molécula subBCINPc. Así, los parámetros geométricos necesarios para construir la matriz G fueron tomados de cálculos INDO/1, siendo la geometría calculada no tan diferente de la observada para las subBCIPc relacionados. En este modelo molecular el átomo de Boro tiene una hibridación sp^3 siendo la distancia optimizada B-Cl de 1.8 Å, tal como fue observado para subBCIPc (1.86 Å). Se utilizó un campo de fuerza de valencia con 12 tipos de constantes de fuerza diagonales, f . Se consideraron 4 términos no diagonales, que representan las interacciones más relevantes. Valores de f_{CC} y f_{CN} y ángulos relacionados fueron transferidos de macrociclos estructuralmente relacionados [73-78]; las constantes de fuerza para estiramiento y deformaciones de B-N fueron estimadas de valores dados de compuestos relacionados [101,102]. La constante de fuerza BCl fue ajustada a 0.78 mdin/Å siguiendo el rango de energía propuesto para este modelo [103,104]. La interacción de las constantes de fuerza estiramiento-deformación que involucran un enlace en común fue incorporada en nuestros cálculos. Una de las estrategias más utilizadas para reducir el número de los elementos no-diagonales es despreciar las constantes de interacción de estiramiento-estiramiento que no involucran a un átomo en común. Sin embargo, la importancia de este tipo de constantes de fuerza no diagonales ha sido justificada [82]. En la Tabla 7.6.1 se pueden encontrar las constantes de fuerza que de mejor forma reprodujeron las frecuencias observadas. En la Figura 7.6.2 se puede apreciar una representación vectorial de algunos modos de vibración. Las frecuencias calculadas se encuentran en la Tabla 7.6.2.

Tabla 7.6.1. Constantes de fuerza (mdin/Å) el modelo de subBCINPc

Estiramientos		Interacciones	
1. B-Cl	0.78	13. B-N/B-N	0.27
2. B-C	3.50	14. B-N/C-N	0.31
3. C-N	5.10	15. C-N/C-N	0.75
4. C-C	5.20	16. N-C/C-C	0.70
Bending		17. CN/CC (pyr.)*	-0.32
5. N-B-N	0.60	18. CN (azometh)/BN*	-0.30
6. Cl-B-N	0.56	19. NC/NC (interpyr.)*	0.29
7. N-B-C	0.70		
8. N-C-N	0.69		
9. C-N-C	0.80		
10. N-C-C	0.75		
11. C-C-C	0.62		
Torsión			
12. C-C-N-C	0.05		

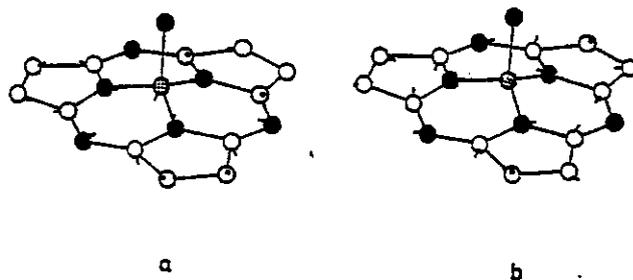


Figura 7.6.2. Modelo molecular de subBCINPc para los análisis de coordenadas normales y modos vibracionales a) modo A_1 , 1543 cm^{-1} , b) modo A_2 , 374 cm^{-1} .

*Enlaces sin átomos en común

Tabla 7.6.2. Frecuencias calculadas (cm^{-1}) para el modelo.

A_1	A_2	E
1698	1613	1755
1543	1258	1627
1275	1065	1460
1032	669	1312
651	500	1288
564	374	1179
506		1004
470		808
249		747
145		601
		502
		428
		407
		324
		238

7.6.2. Espectro Infrarrojo

En las Figuras 7.6.3 y 7.4.6 se pueden apreciar los espectros de la región infrarrojo lejano y mediano de subBCINPc, respectivamente. La asignación más probable de bandas se encuentra en la Tabla 7.6.3; ésta fue realizada sobre la base de publicaciones relacionadas con macrociclos de naftalocianinas (NPc) [44,50-53,71], frecuencias de grupos característicos [65,70] y un análisis de coordenadas normales. La asignación de los modos νBCl y νBN fue realizada sobre la base de publicaciones de sistemas moleculares estructuralmente parecidos [40,89].

El análisis de coordenadas normales realizado con un modelo reducido (ver Figura 7.6.2) revela un alto acoplamiento de los modos normales de la molécula, sobre todo los que involucran los modos normales correspondientes al sitio de coordinación. Este hecho se debe a las características estructurales del macrociclo y a las masas atómicas similares del boro, nitrógeno y carbono. Algunos modos seleccionados representativos se encuentran en la Figura 7.6.2.

La comparación de los espectros del ligando NPc [40] y el de subBCINPc contribuye particularmente a la asignación de las vibraciones que involucran átomos de B y Cl, no presentes en NPc. Los espectros en la región $1600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ de ambos sistemas moleculares son en general muy similares. Sin embargo, la diferente simetría que presentan ambas moléculas lleva a diferencias en las intensidades relativas de las bandas.

En la región $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se esperan las bandas correspondientes a los modos normales νCC y νCN . Los modos νCN para el sistema subBCINPc aparecen a 1502 , 1400 y 1316 cm^{-1} . Las otras bandas observadas en esa región se asignan a modos νCC .

En la región $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se esperan bandas correspondientes a δCH . Sólo dos de estas bandas (1111 y 1253 cm^{-1}) en comparación al espectro del ligando NPc, presentan un corrimiento en frecuencia. Estas bandas se encuentran probablemente acopladas con modos aromáticos νCC y νCN correspondientes a enlaces cercanos al sitio de coordinación, ya que estos modos son los que se ven energéticamente afectados por la coordinación con el boro.

Deformaciones CH fuera del plano ρCH son observadas entre 1000 y 500 cm^{-1} . Las bandas intensas a 889 y 703 cm^{-1} pueden ser asignadas a vibraciones ρCH . Las bandas observadas sólo en el espectro de subBCINPc a 797 , 758 , 655 , 543 y 501 cm^{-1} pueden ser

asociadas a modos ν_{BN} y ν_{BCl} . Taylor et al. [105] asignaron el modo ν_{BN} entre 800 y 650 cm^{-1} ; en el caso de los pirazolilboratos este modo fue asignado a una banda intensa a 812 cm^{-1} .

La asignación del modo ν_{BCl} resultó más dificultosa; algunos autores sugirieron amplios rangos de absorción: Lehman et al. [104] propusieron un rango entre 1037 y 579 cm^{-1} , mientras que Meller y Ossoko [95] asignaron el modo ν_{BCl} en subBCINPc a 960 cm^{-1} . Kobayashi [106] en la misma molécula propone el modo ν_{BBr} a 890 cm^{-1} ; esta banda desaparece al sustituir al Br^- que está unido al Boro, por OH^- , pero se desplaza a 950 cm^{-1} al sustituir por Cl^- . En el presente estudio la asignación de los modos ν_{BCl} y ν_{BN} será discutida sobre la base de esos datos y los que resulten de nuestros espectros IRRAS y SERS.

El corrimiento a mayor energía de la banda a 849 cm^{-1} observado en el espectro de subBCINPc en comparación con el espectro de NPc, sugiere que esta banda es una deformación de anillo con una componente importante de vibraciones cercanas al sitio de coordinación. Las bandas a 609 y 573 cm^{-1} también son asignadas a deformaciones de anillo cercanas al sitio de coordinación. En la región lejana del infrarrojo, observamos una banda a 409 cm^{-1} la cual es asignada a una deformación de un fragmento del naftaleno. Esta banda fue observada en el espectro de NPc a 417 cm^{-1} [107].

7.6.3. Espectros Raman registrados con diferentes longitudes de onda.

En la Figura 7.6.5 se pueden observar los espectros Raman del sólido excitado con diferentes líneas láser (514, 633 y 1064 nm). Las frecuencias Raman y sus respectivas asignaciones se encuentran en la Tabla 7.6.4. Los espectros UV-visible muestran absorciones a 666, 601 y 331 cm^{-1} (ver Figura 7.6.5). Con las líneas de excitación 514 y 633 nm podemos esperar un efecto Raman pre-resonante; un efecto Raman resonante sería despreciable a 1064 nm. Los cambios de intensidades de bandas al variar la línea de excitación, que se observan en la región 1700-1300 cm^{-1} donde aparecen las bandas ν_{CC} y ν_{CN} , pueden ser atribuidos a efectos de resonancia. Al pasar de 514 a 633 nm, la intensidad de las bandas a 1354, 1430 y 1468 cm^{-1} se amplifica, mientras que las bandas a 1409, 1566 y 1622 cm^{-1} se debilitan en intensidad. Estas bandas deben ser adscritas a modos ν_{CC} y ν_{CN} , correspondientes al sitio de coordinación o cercano a él. A 1064 nm se observa una banda muy intensa (1358 cm^{-1}), la cual incrementa su intensidad, lo que permite asignarlas a vibraciones ν_{CC} y ν_{CN} . El

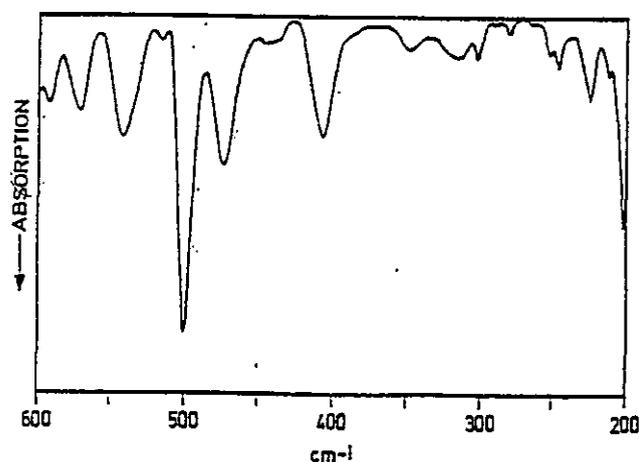


Figura 7.6.3. Espectro infrarrojo de subBCINPc en la región 600-200 cm^{-1}

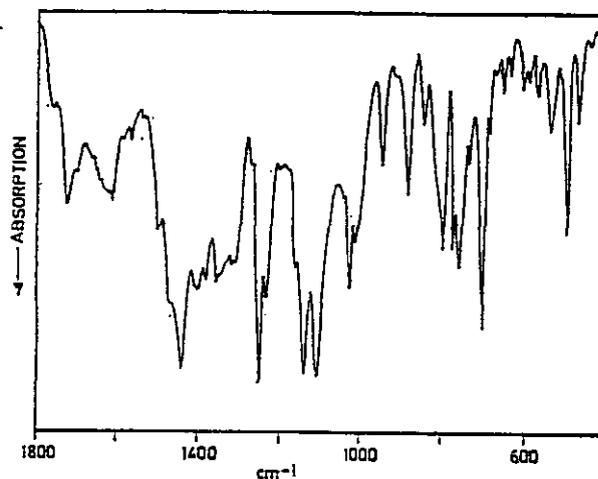


Figura 7.6.4. Espectro infrarrojo de subBCINPc en la región 1800-450 cm^{-1}

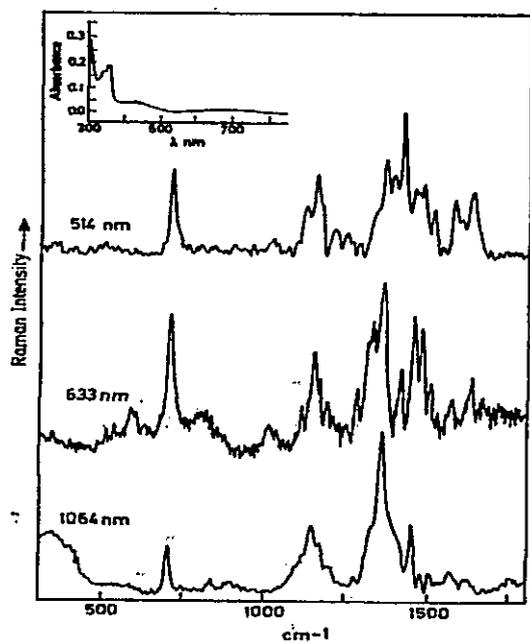


Figura 7.6.5. Espectro Raman del sólido subBCINPc con diferentes líneas de excitación. Espectro de absorción incluido

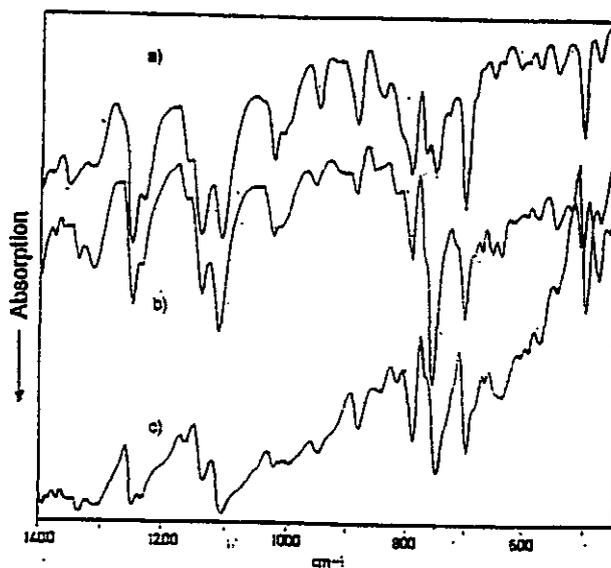


Figura 7.6.6. Espectro infrarrojo de subBCINPc: a) disperso en KBr; b) depositado sobre un monocristal de KBr y c) depositado sobre una superficie metálica de cobre tipo espejo.

Tabla 7.6.3. Frecuencias infrarrojas (cm^{-1}) y la asignación mas probable de subBCINPc.

Frecuencias	Asignación
1613 wb	vCC naphth
1502 m	vCN pyr.
1441 s	
1400 w	vCN isoindole
1354 mb	vCC
1316 mb	vCN
1253 s	δ CH
1236 sh.m	
1164 sh.w	
1141 s	δ CH
1111 s	δ CH
1028 m	δ CH
1015 sh.m	δ CH
920 w	vBCl
954 m	vBCl
889 ms	ρ CH, vBCl, δ NBCl
849 w	ρ CH, ring def.
797 s	ρ CH, vBN, vBCl
773 sh	
758 s	ρ CH, vBN, vBCl
730 sh	ρ CH, vBCl
720 w	ρ CH, vBCl
703 s	ρ CH
698 sh	ρ CH, δ NBCl
680 sh	ρ CH, vBCl
655 sh	vBN, vBCl
640 w	breathing.
609 w	ring def.
594 vw	
573 w	ring def.
543 w	vBN, vBCl
501 s	vBN, vBCl, δ NBCl
475 w	breathing
409 mwb	naphth. def.
349 mw	
315 mwb	
303 wv	
247 vw	
225 w	

Relative intensity (abbreviations); vs, very strong; s, strong; m, medium; m., multiplete; w, weak; vw, very weak; b, broad; d, double; as., asymmetric; sh, shoulder; pyr, pyrrole; naphth. naphthalene.

Tabla 7.6.4. Frecuencias SERS y Raman (cm^{-1}) de subBCINPc con diferentes líneas de excitación.

SERS 1064 nm coloide de Ag	SERS 514 nm islotes de Ag	sólido 514 nm	sólido 633 nm	sólido 1064 nm	Asignación
1676 m					vCC, vCN
	1649 vs				vCC, vCN
1634 m					vCC, vCN as.
	1625 vs	1622 m	1624 m		
1615 m	1608 vs				
1587 m	1584 vs	1584 mw			
		1566 m	1570 w	1568 vw	vCC, vCN as.
1514 ms	1510 m				vCC
		1500 mw	1499 w	1502 vw	vCC, vCN
	1472 m	1468 m	1475 ms		vCN isoin.sym
			1447 ms	1448 m	
1429 s	1432 ms	1430 mw			vCN sym
1407 s	1415 sh.	1409 vs	1408 m		vCN as.
1363 vs	1365 mw.	1354 ms	1353 vs	1358 s	vCC, vCN sym.
1345 sh		1377 w			
	1319 w	1324 sh.	1321 m	1325 m	vCC
		1277 w	1273 m	1276 vw	δ CH
	1228 wmm.	1236 w			
		1201 m		1202 vw	
			1183 w		
				1164 w	
1155 mm.	1153 sh.	1145 ms	1145 ms	1142 mw	breath.
1124 vw	1117 m	1114 w	1114 sh.	1116 w	δ CH
1031 m	1009 wmm. 900 w	1017 mw	1014 wb		δ CH
870 w					ρ CH, vBCI, δ NBCI
835 m				841 vw	ρ CH, vBCI, δ NBCI
	809 m		813 wb		vBN, ring def, ρ CH
752 w					vBN
	706 w	706 s	706 s	706 ms	ρ CH
671 ms	661 w 611 vw				ρ CH, vBCI, δ NBCI
					ρ CH, vBCI, δ NBCI
			546 wb		
520 mm.			522 vw		ring. def, ρ CH, vBCI, δ NBCI
		503 vw	516 vw		
	471 w				macr. breath.
420 vw					
388 vw		361 wd			
	298 w				
239 vw	244 bmm				vAgCl
		203 w			

Relative intensity (abbreviations); vs, very strong; s, strong; m, medium; m., multiplete; w, weak; vw, very weak; b, broad; d, double; as., asymmetric; sh, should

espectro Raman resonante confirma la asignación propuesta en el infrarrojo para las bandas a 1354, 1400 y 1441 cm^{-1} , y nos permite proponer a la primera y la última como modos simétricos, ya que aumentan su intensidad. No se observaron cambios de intensidad para los modos ν_{BN} como tampoco para ν_{BCl} , al cambiar la longitud de onda.

7.6.4. Espectros IRRAS

En la Figura 7.6.6 se pueden observar los espectros de subBCINPc dispersos en KBr, depositados sobre un monocristal de KBr y sobre una superficie de cobre en la región 950-450 cm^{-1} . En este último espectro observamos corrimientos de frecuencias en las bandas a 954, 889 y 758 cm^{-1} las cuales se desplazan a 950, 881 y 750 cm^{-1} , respectivamente; esto sugiere una determinada influencia de la superficie metálica sobre la estructura del macrociclo. Los índices de Wiberg (ver Tabla 7.6.5) obtenidos de los cálculos semiempíricos realizados a partir del modelo de la Figura 7.6.7, indicaron que el enlace BCl es el único en el sistema afectado por la presencia de la superficie. También se realizó un cálculo con una orientación inversa para ese modelo (el átomo de cloro del macrociclo perpendicular y opuesto a la superficie), pero no hubo convergencia, incluso tomando en cuenta un cluster de 25 átomos de cobre. Este resultado sugiere una orientación preferencial del macrociclo sobre el cluster de cobre, con el átomo de cloro perpendicular y en interacción con el cluster, según el modelo de la Figura 7.6.7. La distancia Cl-Cu para el modelo de la Figura 7.6.7 es de 2.15 Å, sugiriendo una interacción importante entre adsorbato-sustrato.

Los resultados de los cálculos y de la asignación realizada anteriormente sugieren que los corrimientos de frecuencia pertenecen a bandas con una contribución de vibraciones del sitio de coordinación (ν_{BN} y ν_{BCl}).

Los cambios en intensidades no son tan drásticos como los que se presentan en macrociclos que adoptan una orientación y organización plana paralela con respecto a la superficie [sección 7.4]. Esto puede ser interpretado, asumiendo que el sistema subBCINPc interactúa con la superficie metálica a través del átomo de Cl, así como fue deducido a partir de los cálculos semiempíricos. El espectro IRRAS (Figura 7.6.6) en comparación al espectro del macrociclo depositado sobre un monocristal de KBr, muestra un leve incremento en intensidades de las bandas a 797 y 501 cm^{-1} correspondientes a modos ρ_{CH} y a modos que

involucran vibraciones del sitio de coordinación (ν_{BN} , ν_{BCl} , δ_{NBCl}). Las intensidades de los modos δ_{CH} a 1028, 1015, 1111 y 1141 cm^{-1} disminuyen ligeramente. El conjunto de datos sugiere que el esqueleto aromático del macrociclo se encuentra inclinado sobre la superficie metálica y que el enlace B-Cl se encuentra perpendicular a la superficie.

7.6.5. Espectros SERS registrados con diferentes longitudes de onda

Los espectros SERS de subBCINPc se pueden observar en la Figura 7.6.8; ésta contiene los espectros SERS obtenidos, con islotes de plata utilizando una línea de excitación de 514 nm, y con coloide de plata con una línea de excitación de 1064 nm, respectivamente. En la Tabla 7.6.4 se encuentran las frecuencias y la asignación propuesta. No se obtuvo ningún espectro SERS en coloide de plata al excitar con una línea láser de 514 nm. Esto se debe probablemente a la baja concentración del macrociclo en la cercanía de la superficie de Ag en la solución coloidal; el macrociclo tiene muy baja solubilidad en esta solución. Este problema no se presenta al utilizar islotes de Ag, donde el compuesto se deposita directamente sobre la superficie metálica. Sin embargo, es posible obtener los SERS en el coloide de plata a 1064 nm, debido a que la plata presenta un plasmón de superficie mas corrido al infrarrojo.

Los espectros del macrociclo disuelto en coloide de plata y depositados sobre islotes de plata son muy diferentes. La interacción química entre el adsorbato y el sustrato se verifica en ambos espectros por la presencia de la banda ν_{AgCl} a 244 cm^{-1} en la película de islotes de Ag y a 239 cm^{-1} en la solución coloidal, tal como fue observada en amantadina [34] y en ftalimida adsorbida sobre coloide de plata [17]. El espectro SERS de subBCINPc en la solución coloidal (Figura 7.6.8b) muestra en la región 1650-1585 cm^{-1} , en comparación con el espectro Raman del sólido, una amplificación de intensidad de las bandas a 1514, 1429 y 1407 cm^{-1} . Algunas de estas bandas también son intensificadas en el sólido bajo condiciones de resonancia (514 nm). Este mismo efecto ocurre en el SERS obtenido a 514.5 nm, en la misma región, Figura 7.6.5a). Estos resultados permiten atribuir esas bandas a modos ν_{CC} y ν_{CN} simétricos en el plano.

La región 900-500 cm^{-1} en el espectro SERS obtenido en coloide de Ag (excitando con 1064 nm) muestra una amplificación relativa de las bandas a 870, 835, 671 y 520 cm^{-1} , la mayoría perteneciente al sitio de coordinación. La amplificación de intensidad de estos modos

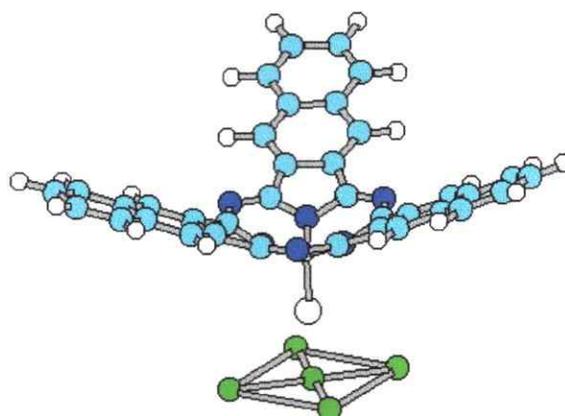


Figura 7.6.7. Modelo de interacción adsorbato-sustrato

Tabla 7.6.5. Valores de índices de Wiberg para enlaces seleccionados del complejo solo y el aducto complejo-superficie.

Enlace	Índices de Wiberg	
	Aislado	Aducto
B-C ₁	0.666	0.644
B-N ₁	0.609	0.609
N ₁ -C ₂	0.885	0.885
C ₂ -N ₃	0.942	0.942
C ₂ -C ₄	0.936	0.936
C ₁ -Cu		0.468
Cu-Cu		0.179

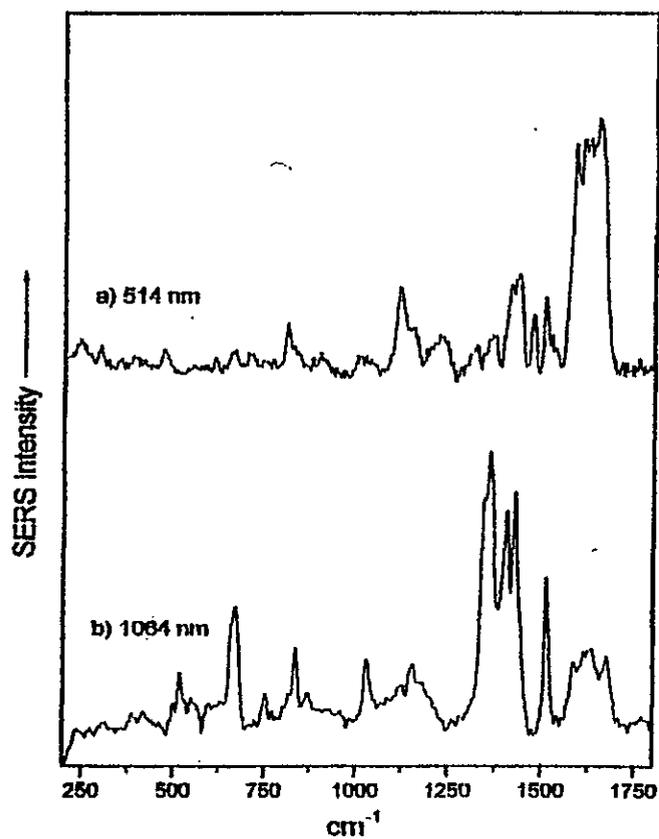


Figura 7.6.8. Espectro SERS de subBCINPc depositado sobre a) islotes de plata y b) coloide de plata.

puede ser explicada considerando las reglas de selección SERS y el mecanismo electromagnético propuesto para la amplificación. Las bandas mencionadas son asignadas a modos vibracionales fuera del plano, principalmente ρCH , νBCl y también a δNBCl . Las amplificaciones en el espectro SERS estarían indicando una orientación preferencial del macrociclo sobre la superficie de plata, la cual es particularmente similar a la observada sobre la superficie de cobre, es decir, una orientación con el enlace B-Cl perpendicular a la superficie metálica. La orientación propuesta y la intensificación de la banda a 671 cm^{-1} por efecto de la superficie permiten asignarla inequívocamente al modo νBCl . La amplificación de la intensidad de algunas bandas de modos con cierto carácter de vibración en el plano molecular tal que la νCC a 1363 cm^{-1} , el modo δCH a 1031 cm^{-1} y el νBN a 752 cm^{-1} , sugieren una orientación mas bien cóncava de la molécula, corroborando las deducciones obtenidas a partir de los datos infrarrojos.

Los espectros SERS también muestran corrimientos de frecuencias en comparación al espectro Raman del sólido; este hecho está asociado a una redistribución electrónica π . Esto es observado para las vibraciones de deformación de anillo que aparecen entre 400 y 500 cm^{-1} , y para las vibraciones νCC presentes entre 1400 y 1470 cm^{-1} y νCN entre 1550 y 1650 cm^{-1} . Otras vibraciones a 1114 y 1145 cm^{-1} no cambian en frecuencia, ya que corresponden a vibraciones δCH , las cuales están lejanas del sitio de coordinación.

7.6.6. Conclusiones parciales

Los resultados espectrales y los cálculos semiempíricos nos permiten sugerir una interacción muy débil entre el macrociclo subBCINPc y diferentes superficies metálicas. Esta interacción ocurre a través del átomo de cloro, lo que probablemente se debe a la estructura cónica de la molécula, a diferencia de otros sistemas de naftalocianinas con estructuras levemente combadas o complejos planos como los azabipiridilos, donde la interacción ocurre a través de todo el sistema electrónico π . La estructura de subBCINPc es levemente modificada por efecto de la superficie como fue inferido a partir de los corrimientos de frecuencia observados en los espectros IRRAS y SERS. La extensión de la interacción no es tan pronunciada como en otras naftalocianinas.

La existencia de una interacción química entre el adsorbato y el sustrato en el SERS se demuestra por la presencia de la banda a 239 cm^{-1} (ν_{AgCl}). Sin embargo, no se excluye cierta contribución del mecanismo electromagnético en la amplificación, por lo que es probable una participación de ambos mecanismos en el efecto SERS aquí observado.

7.7. Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)bis(fenilhidrazina)-1, 10-fenantrolina (FHF)

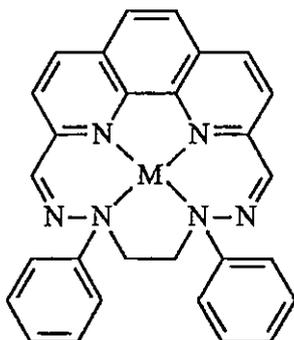


Figura 7.7.1. Bis(fenilhidrazina)-1, 10-fenantrolina (FHF) y sus complejos (M=Co(II); Ni(II), Zn(II))

La síntesis de los complejos (Figura 7.7.1) fue realizada siguiendo indicaciones generales dadas en los trabajos originales de Anacona et al., [94].

7.7.1. Espectros Infrarrojo

La asignación fue realizada sobre la base de publicaciones relacionadas con tetraazamacrociclos [108,109,110] y precursores [111]. Además, se utilizó una notación para el benceno monosustituido propuesta por Whiffen [112]. La notación está dividida en dos grupos: el primero contiene 24 vibraciones de fenilo que pueden ser subdivididos según los modos normales ν_{CC} , vibraciones CH fuera del plano, etc., y el segundo grupo contiene seis vibraciones las cuales dependen de la masa del sustituyente.

Los espectros del ligando y de los complejos en la región mediana y baja del infrarrojo se pueden observar en las Figuras 7.7.2 y 7.7.3, respectivamente. La asignación infrarroja de la región $1700-200\text{ cm}^{-1}$ para el ligando y complejo se encuentra en la Tabla 7.7.1. Las diferencias más importantes entre los espectros del ligando y complejos se observan bajo 500 cm^{-1} . En general los espectros de los complejos no son muy diferentes, lo que sugiere la presencia de una estructura similar entre ellos.

A continuación se hará un análisis separando el espectro infrarrojo en regiones.

7.7.1.1. Región 1700-1300 cm^{-1}

En esta región encontramos las vibraciones aromáticas de estiramiento (ver Figura 7.7.2). El benceno posee tres vibraciones de estiramiento de anillo a 1596 cm^{-1} (E_{2g}), 1486 cm^{-1} (E_{1u}) y 1310 cm^{-1} (B_{2u}) [113]. La sustitución al anillo degenera las primeras dos vibraciones: de la banda 1596 cm^{-1} resultan bandas tipo k y l (en el rango $1569\text{-}1573 \text{ cm}^{-1}$ y $1575\text{-}1567 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente), y de la banda 1486 cm^{-1} resultan bandas m y n (en el rango de $1510\text{-}1480 \text{ cm}^{-1}$ y $1470\text{-}1439 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) [114]. Las vibraciones B_{2u} , nombradas o por Whiffen [112], prácticamente no son afectadas por la sustitución. Considerando la presencia del grupo fenilo de la fenilhidrazina en ligando y complejos y la nomenclatura propuesta por Whiffen, se analizarán a continuación las modificaciones espectrales observadas impuestas por la coordinación.

El hombro a 1592 cm^{-1} podría ser asignado a una vibración k. Alrededor de 1546 cm^{-1} podemos detectar la presencia de la vibración de estiramiento l. Bandas observadas entre 1600 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} en el ligando y complejos son asignadas a νCN que pertenecen al fragmento de la fenantrolina de FHF [79]. En el espectro del ligando la banda a 1567 cm^{-1} también es asignada al modo νCN de la fenantrolina. A 1495 cm^{-1} se observa la componente m del estiramiento del anillo fenilo, mientras la muy débil componente n, no es observada en nuestros espectros. Las principales diferencias entre los espectros del ligando y complejos se deben a los *scissoring* y *wagging* de los grupos metilos. Las bandas de baja intensidad, que aparecen alrededor de 1460 cm^{-1} en los espectros de los complejos, se asignan a modos de CH_2 *scissoring*, mientras los modos *wagging* aparecen en el entorno de 1420 cm^{-1} [115]. La banda a 1415 cm^{-1} observada en el espectro del ligando es sensible al metal y es observada en los complejos a energías más bajas (alrededor de 1377 cm^{-1}). En esta región también esperamos observar modos aromáticos νCN . Una banda débil alrededor de 1310 cm^{-1} puede ser asignada a una vibración de estiramiento o del anillo aromático.

7.7.1.2. Región 1300-1000 cm^{-1} .

Randle y Whiffen [116] mostraron que en esta región se producen 5 deformaciones CH en el plano a, b, c, d y e, con intensidades relativamente débiles [117]. Las bandas c, a y e se encuentran en el rango $1161\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$, $1187\text{-}1175 \text{ cm}^{-1}$ y $1275\text{-}1264 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. La asignación de bandas d, entre 1072 y 1064 cm^{-1} , se dificulta debido a su baja intensidad y a

su proximidad a una vibración sensible a una sustitución. Esta última vibración tiene contribuciones de deformación CH en el plano y debería involucrar también las vibraciones de estiramiento del enlace fenil-hidrazina. Alrededor de 1000 cm^{-1} se espera observar vibraciones de respiración de anillo del benceno totalmente simétricas (A_{1g}) [118], y las deformaciones de anillo del macrociclo. En el benceno sustituido esta vibración se aleja de los 1000 cm^{-1} . Varsanyi [119] situó esta banda para bencenos monosustituídos en la región $1100\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ en el caso de sustituyentes de masas grandes y en el rango $830\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ para sustituyentes más livianos. Estas bandas deberían estar acopladas a los modos cercanos del grupo metileno. También, alrededor de 1100 cm^{-1} debería aparecer el modo ν_{NN} del fragmento hidrazina, la cual baja su simetría en la fenilhidrazina y consecuentemente puede ser observada con muy baja intensidad en los espectros infrarrojos. Las bandas alrededor de 1070 cm^{-1} en el ligando y complejos y la banda observada a 917 cm^{-1} en el espectro del complejo de Zn, son asignadas a vibraciones de estiramientos de enlace simple CN adyacentes al fragmento N-fenilo.

7.7.1.3. Región $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$

En esta región se observan cinco modos f, g, h, i y j, los cuales son atribuidos a deformaciones CH fuera del plano del anillo fenilo [112]. La banda intensa f se registra en el rango $758\text{-}731\text{ cm}^{-1}$, las bandas g e i resultan de deformaciones CH E_{1g} del benceno (a 849 cm^{-1}) y aparecen en el rango $864\text{-}843\text{ cm}^{-1}$ y $920\text{-}905\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Nosotros hemos asignado las bandas que aparecen alrededor de 750 cm^{-1} y a 860 cm^{-1} a deformaciones CH fuera del plano de los grupos fenilos. Un doblete mediano observado alrededor de 920 cm^{-1} en los complejos puede ser adscritos a modos CH_2 rocking.

7.7.1.4. Región $700\text{-}450\text{ cm}^{-1}$

En la región $700\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ aparece un grupo de bandas intensas en el espectro infrarrojo correspondientes a deformaciones del anillo fuera del plano nombradas ν por Whiffen y pertenecientes a modos B_{2g} inactivos en el benceno. Cercano a ese modo ν se encuentra el modo de deformación de anillo en el plano r sensible a la sustitución, el cual involucra un estiramiento fenil-hidrazina representado por una banda de baja intensidad. Además, bandas medianamente intensas en la región $630\text{-}605\text{ cm}^{-1}$ han sido nombradas como deformaciones de anillo en el plano s [120, 121] para bencenos monosustituídos.

Entre 550 y 450 cm^{-1} esperamos observar deformaciones de fenilo fuera del plano con influencia del estiramiento fenil-N.

7.7.1.5. Región 450-100 cm^{-1}

En esta región se registran principalmente vibraciones de anillo y las correspondientes a la coordinación del metal, ver Figura 7.7.3.

Las bandas alrededor de 430, 350 y 325 cm^{-1} sólo son observadas en los complejos, por lo tanto son asignadas a vibraciones sensibles al metal y son probablemente deformaciones de anillo. En el espectro del complejo de Co la banda alrededor de 291 cm^{-1} es asignada a un modo νCoN . Para esto consideramos los datos publicados para los complejos de bases de Schiff [61]. La banda a 430 cm^{-1} para el complejo de Ni es asignada a un modo νNiN según lo propuesto para complejos de Ni de azabipiridilo [64, 91]. Dos bandas son identificadas como νCuN en el espectro del complejo de Cu (326 y 238 cm^{-1}); esta asignación esta basada en una propuesta sobre el complejo de Cu de una base de Schiff [42]. Según los complejos de azabipiridilos [sección 7.4.], se debería esperar modos νZnN entre 320 y 275 cm^{-1} . La aparición de las bandas metal-N a 291 y 283 cm^{-1} para CoN y CuN está de acuerdo con el aumento de la masa atómica respectiva.

En esta región también aparecen las bandas correspondientes a las deformaciones fuera del plano del fenilo, las que se derivan de los modos de torsión E_{2u} del benceno (404 cm^{-1}) de intensidad muy baja. Los modos sensibles a la sustitución que aparecen a los 330 y alrededor de 300 cm^{-1} están relacionados fundamentalmente con las deformaciones del fenilo unido a la hidrazina. Estas bandas son fácilmente identificadas pues aparecen en los espectros infrarrojo y Raman.

Sobre esta base de datos, bandas bajo 300 cm^{-1} pueden ser asignadas a deformaciones del sitio de coordinación. Debido a que no esperamos vibraciones características de metal-ligando, pero sí contribuciones simultáneas de algunos modos normales, una discusión detallada de la asignación de estas bandas en esta parte del espectro de los complejos sería demasiado tentativa. En este caso la asignación será aclarada mediante un análisis de coordenadas normales.

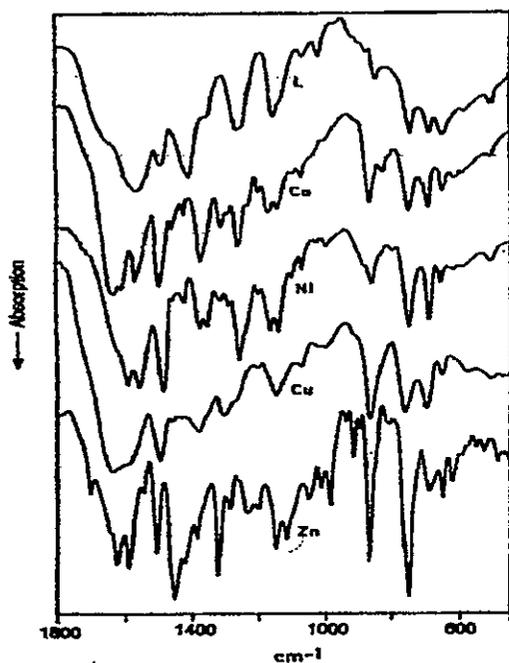


Figura 7.7.2. Espectros infrarrojos de bis(fenilhidrazina)-1,10-fenantrolina (L) y sus complejos metálicos en la región 1800-450 cm^{-1} .

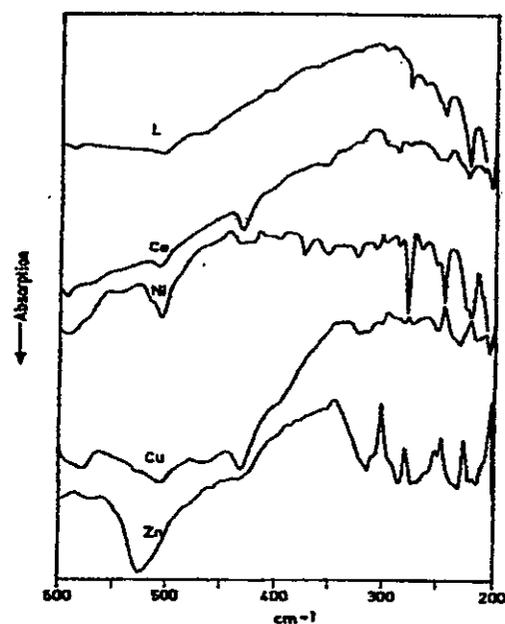


Figura 7.7.3. Espectros infrarrojos de bis(fenilhidrazina)-1,10-fenantrolina (L) y sus complejos metálicos en la región 600-200 cm^{-1} .

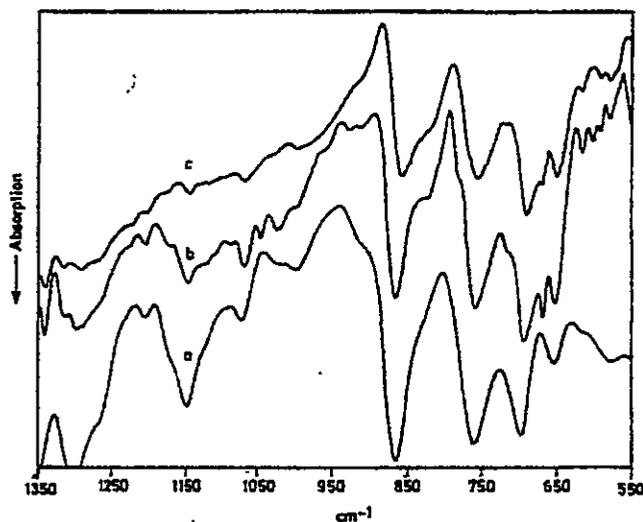


Figura 7.7.5. Espectros infrarrojos del complejo de Cu(II) de bis(fenilhidrazina)-1,10-fenantrolina: a) disperso en KBr, b) depositado sobre un monocristal de KBr y c) depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo.

Tabla 7.7.1. Frecuencias infrarrojas observadas (cm^{-1}) y la asignación mas probable de Bis(fenilhidrazine)-1,10-fenantrolina (L) y sus complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II).

L	Co	Ni	Cu	Zn	Asignación
1650 sh	1629 s	1626 sh	1642 bs	1647 s 1623 s	vCC phenan. + vCN phenan.
1592 sh	1606 sh	1600 s	1600 sh	1588 s	vCC phenyl
1567 s	1564 s	1563 s	1566 sh		vCN azometh.
	1546 sh	1546 sh		1546 w	
1495 ms	1493 s	1493 s	1496 ms	1506 s	vCC phenyl
	1461 w	1457 vw	1457 vw	1452 ds	CH ₂ sciss.
	1424 w	1424 wm	1431 vvw	1421 sh	CH ₂ wagg.+ vCN arom
1415 sb	1373 s	1378 md	1377 ms	1385 w	vH ₂ C-N
1358 w		1357 m	1360 sh	1355 vvw	vCC arom.
	1314 mw	1317 w	1302 mb	1321 s	vCC arom.
	1293 vw	1294 w		1285 w	δ CH ring
1265 ds	1263 ms	1263 s	1260 sh		δ CH ring
1252	1233 vw	1240 sh	1268	1235 bm	
	1202 w	1205 w	1208 vw	1200 w	δ CH ring
1156ds	1172 dm	1168 dms	1149 mb	1150 dms	δ CH ring
1134 sh	1146 w	1144 ms		1117 mb	
		1102 w			vNN
1069 w	1074 w	1073 w	1076 w	1049 m	δ CH ring + vPh-N+ vCN
1021 m		1026 vw	1024 dw	1015 wm	ϕ breath.
		996 wb	1000 wb	985 m	δ NCC macroc. ring
				940 w	
				917 m	CH ₂ rock+ vCN
		888 sh		896 w	ρ CH
852 m	871 s	862 m	868 s	867 s	ρ CH + v ϕ N
	831 w			849 sh	
		801 vw		807 vwd	
				764 sh	
748 m	754 s	754 s	760 msb	748 vs	ρ CH + CH ₂ rock.
	715 vw				
691 m	696 s	695 s	697 ms	691 mb	def. NCCN + ρ CH
651 m	654 m	660 wm	653 mb	650 m	def. NCCN
	619 w	619 vw		621 m	arom. ring def.
587 vw	594 vw	590 vw	575 vw	591 vvw	def. NCCN
				574 vvw	
				548 vw	
510 vw	509 vw	508 w	510 vw	527 w	ρ CH ring
			469 bvww		
	433 m	435 dw	433 m	433 m	macroc. ring def.
		423 w			$\chi\phi$
	358 vw		353 bw		macroc. ring def
		325 m	326 dvw	316 mt	macroc. def. + $\chi\phi$ + δ Ph-N
302 vw	291 wdass.	300 w			$\chi\phi$ + δ Ph-N
			326	316	vMN
	291		283 m	275 dvw	vMN

Abbreviations: w weak, vw very weak, m medium, mw medium weak, s strong, br broad, sh shoulder, shp sharp, i.p. in plane, o.p. out of plane, sens. sensitive, as. asymmetric, d. double, t. triple, χ . out of plane ring deformation.

7.7.2. Cálculo de Coordenadas Normales

El análisis de coordenadas normales fue realizado con un modelo molecular plano de simetría C_{2v} de 35 átomos (ver Figura 7.7.4), sin presencia de los grupos fenilos. Se considera el hecho que estos grupos no afectan las vibraciones del resto de la molécula (28). El modelo tiene $3N-6$ grados de libertad internos los cuales son clasificados como $\Gamma_{\text{vib}} = 33A_1 + 17A_2 + 32B_1 + 17B_2$.

La ecuación matricial fue establecida según la representación de Wilson [112]. Debido a la ausencia de datos cristalográficos para nuestros complejos, los parámetros geométricos para construir la matriz G fueron obtenidos a partir de una molécula construida con el programa Hyperchem y su geometría fue optimizada con el método INDO/1. Los parámetros calculados son similares a los que se observan en ligandos, es decir los enlaces y ángulos para el fragmento de la fenantrolina son característicos para sistemas fusionados y conjugados con hibridación sp^2 (CC alrededor de 1.39 Å y CCC alrededor de 120°). Los parámetros geométricos para el fragmento de fenilhidrazina indican claramente los enlaces simples y dobles C-C (1.44 Å), C=N (1.32 Å), N-N (1.45 Å), mientras los ángulos resultan ligeramente más grandes que en los sistemas con hibridación sp^2 (132°). Las distancias de enlace Cu-N calculadas en el sitio de coordinación son alrededor de 2.0 Å, los ángulos N-Cu-N en fenantrolina e hidrazina son alrededor de 87° . Hemos realizado sólo los cálculos para el complejo de cobre, ya que no hay grandes diferencias estructurales entre los complejos. El campo de potencial F está representada por constantes de fuerza en un esquema conocido como campo de fuerza de valencia general modificado (MGVFF). Los valores de las constantes de fuerzas fueron transferidos desde ligandos y complejos análogos como poliamina, ftalocianina, porfirina, 1,10-fenantrolina y complejos de porfirina [79, 15, 122, 123]. El conjunto de constantes de fuerza representa correctamente las frecuencias observadas. Ver Tablas 7.7.2 y 7.7.3. Los valores para $F(CC)$ aromáticos, deberían ser mayores que los informados para enlaces simples CC; así, usamos valores entre 5 y 6.5 m $\text{din}/\text{Å}$, los cuales fueron ligeramente ajustados para reproducir las frecuencias experimentales correspondientes a los modos normales respectivos. En general para deformaciones de anillo se observa que las constantes de fuerza que involucran a los átomos del metal son pequeñas. Inicialmente, usamos valores aproximados a los publicados [79,122,123].

Tabla 7.7.2. Constantes de fuerza diagonales (F) y de interacción (f) mdin/Å para el complejo de Cu(II)bis(fenilhidrazina)-1,10-fenantrolina

Constantes de fuerza diagonales			Constantes de fuerza de interacción		
enlaces	F	ángulos de torsión	F	enlace/enlace	f
CC	6.100	NCCN	0.082	CC/CC _{orto}	0.750
CN	6.100	CCNN	0.120	CC/CC _{meta}	-0.320
NN	5.700	NCuNN	0.100	CC/CC _{para}	0.190
CH	5.100			CC/CN	0.100
CuN	1.000			CN/NN	0.100
				CC/NN	0.200
ángulos		enlaces-ángulos planos		enlace/ángulo	
HCH	0.520	HCCC	0.300	CC/NCN	0.090
CCH	0.540			CC/CNC	0.120
CCC	1.000			CC/CCC	0.082
CNC	0.950				
CCN	0.960				
NCN	1.100				
CuNN	0.200				

Tabla 7.7.3. Frecuencias (cm⁻¹) calculadas para el modelo

A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
3064.6	3098.2	3064.6	3098.2
3057.9	955.2	3058.4	950.8
3049.4	939.8	3056.5	794.8
3047.7	777.7	3048.7	769.8
3014.0	351.7	3021.3	352.2
1792.4	128.4	1808.3	139.8
1640.2		1696.5	
1598.8		1584.8	
1465.3		1542.0	
1431.1		1504.3	
1362.1		1432.1	
1354.4		1346.1	
1336.3		1306.6	
1288.3		1245.3	
1255.9		1177.8	
1220.2		1170.3	
1163.4		968.7	
1112.1		914.0	
1031.6		771.0	
891.4		720.5	
746.0		671.8	
635.9		599.8	
535.6		551.7	
425.8		450.3	
396.5		397.1	
354.4		283.0	
224.5		241.4	
179.3			

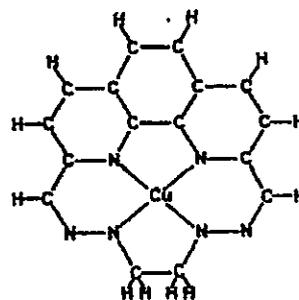


Figura 7.7.4. Modelo molecular para el análisis de coordenadas normales de los complejos

7.7.3. Complejamiento del metal al anillo

Algunas modificaciones estructurales del anillo macrocíclico por coordinación pueden ser inferidas a partir del análisis espectral y la asignación de las bandas propuesta, (Tabla 7.7.1). En general se observan corrimientos de energía de algunas bandas características. La banda del ligando a 587 cm^{-1} asignada al modo de deformación del grupo $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ y las bandas a 651 y 691 cm^{-1} adscritas al modo de deformación del fragmento de hidrazina se desplazan, al coordinarse, a energías más bajas y más altas, respectivamente. El corrimiento de frecuencia a energías más altas del modo $\nu_{\text{fenil-N}}$ (a 852 cm^{-1}) sugiere que el N hidrazínico participa en la coordinación del metal. El corrimiento de frecuencia de la banda a 1415 cm^{-1} asignada previamente como banda sensible al metal, podría estar indicando modificaciones estructurales del fragmento $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ en el proceso de metalación. Los modos aromáticos ν_{CN} en los espectros de los complejos también son observados a menor energía (alrededor de 1424 cm^{-1}) que en el ligando. El modo de estiramiento ν_{CN} asignado a la banda 1567 cm^{-1} se mantiene alrededor de la misma frecuencia en el espectro de los complejos, lo que se espera para un N no coordinado [61]. La coordinación al metal a través del N azometino causa un corrimiento a menor energía del modo ν_{CN} . Las vibraciones del grupo CH_2 , en particular los rocking (748 cm^{-1}) son muy sensibles al coordinarse al metal y producen leves cambios conformacionales en el fragmento etilendiamina.

Las modificaciones espectrales sugieren una redistribución de energía electrónica π debido a la coordinación y modificaciones en la hibridación de los átomos de N del anillo del macrociclo. Los átomos de nitrógeno aromáticos y azometinos no deberían tener una hibridación exactamente sp^2 y los del fragmento de la hidrazina no exactamente sp^3 .

La semejanza entre los espectros del ligando y complejos de Zn se debe probablemente al tamaño del ion Zn, el cual se encuentra ligeramente fuera del plano del sitio de coordinación. Una situación similar fue observada en los complejos de azabipiridilos, donde el ion Zn^{+2} se encuentra fuera del plano del sitio de coordinación, lo que hizo despreciable la interacción entre el macrociclo y la superficie de cobre [sección 10.5.].

7.7.4. Espectro de Reflexión-absorción

Ligeras diferencias fueron observadas entre los espectros del complejo de cobre disperso en KBr, depositado sobre un monocristal de KBr y una superficie de cobre tipo espejo (ver Figura 7.7.5). La aparición de bandas muy débiles alrededor de 670 y 1050 cm^{-1} podría indicar un cambio estructural parcial del complejo en ambas superficies. Además, se ha observado una tendencia general de corrimiento a menor energía de todas las bandas en el espectro del complejo sobre las superficies sugiriendo mas bien un efecto de cristalización molecular diferente en lugar de un efecto provocado por la interacción con la superficie. Así, se puede inferir, que no habría efecto de ambas superficies sobre la estructura del complejo. Estos resultados no permiten inferir sobre una orientación y/u organización preferencial de la molécula sobre la superficie.

7.7.5. Espectros SERS

No se obtuvo espectro SERS de los complejos disueltos en una solución coloidal de Ag. Esto sugiere que no hay interacción entre adsorbato y sustrato y que las moléculas están aleatoriamente orientadas y organizadas sobre la superficie. El sistema electrónico π de los macrociclos no se encuentra habilitado para interactuar con la superficie metálica, debido a las características estructurales no planas del sitio de coordinación y al impedimento estérico de los sustituyentes.



7.7.6. Conclusiones parciales

La coordinación al metal modifica la estructura del anillo macrocíclico y provoca una redistribución de energía electrónica π principalmente alrededor del sitio de coordinación. La coordinación al metal sólo involucra a los nitrógenos de la fenantrolina y de la hidrazina. El espectro de reflexión-absorción del complejo de Cu(II) nos permite concluir que la estructura no plana del sitio de coordinación y la presencia de los grupos fenilos dispuestos casi perpendicular al resto de la molécula impiden estéricamente cualquier interacción del sistema electrónico π del macrociclo con la superficie de cobre. Estas características estructurales son responsables de que no obtengamos espectros SERS.

7.8. Resultados vibracionales: Azamacrociclos dinaftalénicos de Ni(II) y Cu(II) metil y fenil sustituidos ($\text{NiN}_4\phi_2$, CuN_4)

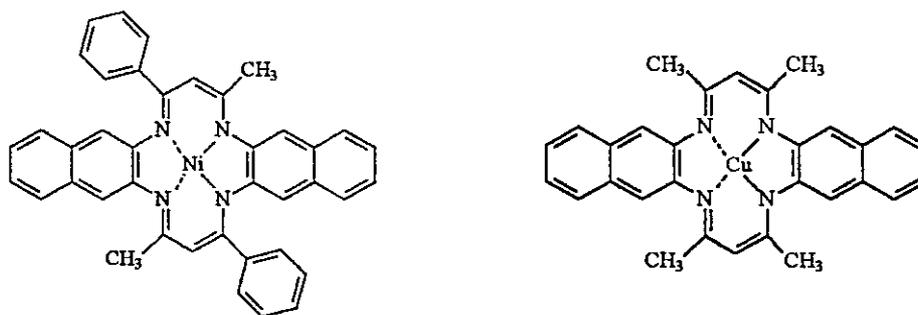


Figura 7.8.1. a) $\text{NiN}_4\phi_2$

b) CuN_4

Los sistemas tmtaa (tmtaa= 5,7,12,14-tetrametil-1,4,8,11-tetraaza-2,3,9,10-difenilciclotetradeca-5,7,12,14-tetraeno), que presentan dos unidades de benceno en vez de dos naftalenos, (en comparación a los de Figurar 7.8.1), son sistemas especialmente atractivos debido a su capacidad de acomodar una variedad de sustituyentes y de adoptar diferentes conformaciones. La presencia del grupo reactivo C-H metino hace que estos macrociclos hayan sido interesante en la síntesis de muchos compuestos análogos [124]. El sistema $\text{Ni}(\text{tmtaa})$ presenta una estructura plana en el sitio de coordinación (NiN_4) con los cuatro átomos de N coplanares, y no plana para el resto de la molécula. Sistemas con el mismo ligando y diferente metal de transición presentan un sitio de coordinación menos plano, con el átomo central levemente sobre los N_4 a una distancias de 0.07 Å y 0.76Å [125].

Para los sistemas en estudio ($\text{NiN}_4\phi_2$, CuN_4) (Figura 7.8.1) no hay datos estructurales de difracción de rayos X, pero estos deberían presentar una estructura similar a los complejos de tmtaa.

Los complejos $\text{Ni}(\text{II})(5,12,\text{dimetil},7,14\text{-difenil-1,4,8,11-tetraaza-2,3,9,10-dibencilciclotetradeca-5,7,12,14-tetraeno})$ [$\text{NiN}_4\phi_2$] y $\text{Cu}(\text{II})(5,7,12,14\text{-tetrametil-1,4,8,11-tetraaza-2,3,9,10-dinaftilciclotetradeca-5,7,12,14-tetraeno})$ [CuN_4] (Figura 7.8.1), fueron sintetizados por J. Costamagna, de la Universidad de Santiago de Chile, siguiendo métodos descritos [126].

7.8.1. Asignación Infrarroja

El análisis espectral y la asignación infrarroja fueron realizados sobre la base de publicaciones de macrociclos [35-37,44,46-55] y moléculas de estructuras similares a los diferentes fragmentos del macrociclo, como lo son los derivados de fenantrolina [56,57,94], y bases de Schiff y sus complejos metálicos [58,59]. También fueron considerados algunos ligandos y complejos estructuralmente relacionados [17,61,128] y frecuencias de grupos característicos [62,129,130].

En la Figura 7.8.2 se muestran los espectros de los complejos en la región infrarroja media. Los datos infrarrojos de la región $1800-200\text{ cm}^{-1}$ y la asignación espectral más probable para ambos complejos se encuentran en la Tabla 7.8.1. En general, los espectros de ambos complejos no son muy similares en intensidades; sólo las frecuencias se asemejan. Las bandas que aparecen con mayor intensidad en la región $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ en el espectro del complejo de Ni, se deben probablemente a los grupos fenilos; los pequeños corrimientos de frecuencia pueden ser atribuidos a un diferente efecto del catión en cada complejo. A partir de los espectros infrarrojo y los datos de literatura se asignan las bandas a 1652 y 1519 cm^{-1} del complejo de Ni, y a 1626 y 1518 cm^{-1} del de Cu, a modos acoplados νCN y νCC . Las bandas a 1504 y 1460 cm^{-1} sólo observadas en el espectro del compuesto de Ni deberían corresponder a νCC de los grupos fenilos. Las bandas que aparecen alrededor de 1491 y 1326 cm^{-1} , sensibles a las variaciones del metal, son asignadas a modos νCN del fragmento azometino. Las bandas a 1409 y a 1379 cm^{-1} en el espectro del $\text{NiN}_4\phi_2$ y a 1404 y 1380 cm^{-1} en el espectro del CuN_4 , son asignadas a vibraciones acopladas de los fragmentos metilo y naftilo. Las bandas que aparecen en los espectros de ambos complejos, cercanas a 1265 cm^{-1} , son asignadas a modos δCH .

Los modos δCH de los residuos naftilo y fenilo aparecen en la región $1200-1050\text{ cm}^{-1}$. Estas vibraciones son adscritas a enlaces C-H lejos del sitio de coordinación, ya que su energía es similar en ambos complejos.

Los modos δCH del naftilo a 1014 cm^{-1} en el espectro del complejo de Ni y a 1022 cm^{-1} en el espectro del complejo de Cu deberían corresponder a CH cercanos al sitio de coordinación del metal, ya que muestran una variación de frecuencia debido a la presencia de los diferentes sustituyentes metilo y fenilo en cada complejo.

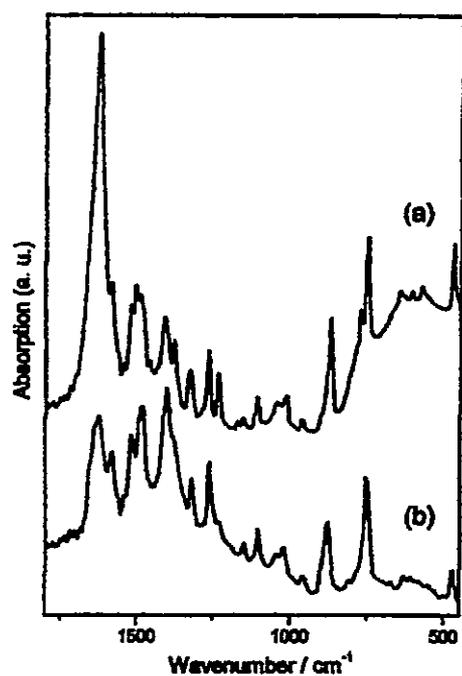


Figura 7.8.2. Espectros infrarrojos de a) $\text{NiN}_4\phi_2$; b) CuN_4 en KBr en la región de $1800\text{-}450\text{ cm}^{-1}$

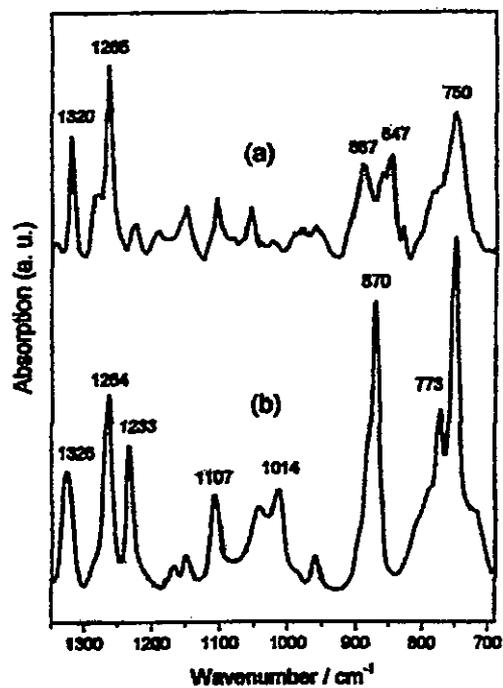


Figura 7.8.3. Espectros IRRAS de $\text{NiN}_4\phi_2$ adsorbido sobre una superficie de cobre tipo espejo b) Espectro infrarrojo del compuesto disperso en KBr

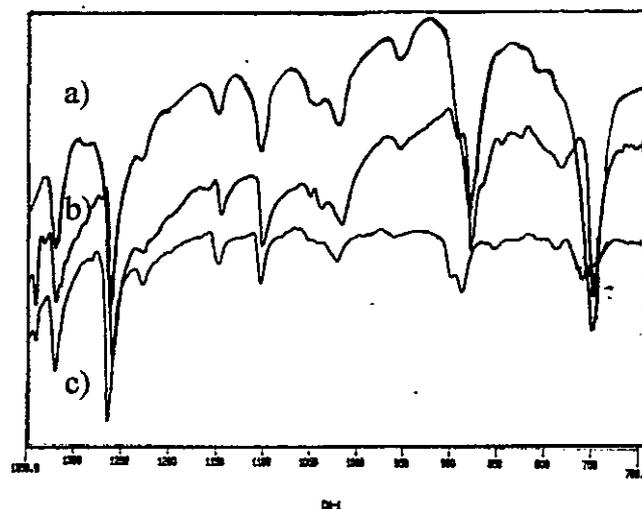


Figura 7.8.4. Espectros IRRAS de CuN_4 a) disperso en KBr; b) depositado sobre un monocristal de KBr; c) depositado sobre una superficie de cobre tipo espejo

Tabla 7.8.1. Frecuencias infrarrojas, Raman y SERS (cm^{-1}) de $\text{NiN}_4\phi_2$ y CuN_4

IR	$\text{NiN}_4\phi_2$			CuN_4				Assignment
	RAMAN	SERS ¹	SERS ²	IR	RAMAN	SERS ¹	SERS ²	
1625 s	1626 vw 1609 w	1629 m		1626 s	1602 w	1635 m		vCN, vCC
1584 sh	1583 s	1591 m	1610 s				1614 s	
1544 sh		1548 m	1581 sh	1581 mw	1581w		1580 m	vCC
1519 w	1519 ms	1519 w	1515 w	1543 sh		1552 w		vCC
1504 w				1518 md	1519 w	1518 m	1517 m	vCC, vCN
1491 w	1480 s	1479 w	1478 vvw	1488 m	1480 m	1482 m	1480 w	vCC ϕ
1460 sh	1452 ms	1452 w	1451 mw					vCC
1409 m		1427 vvw		1404 ms	1402 s	1418 w	1403 w	vCC ϕ
1379 mw	1373 vs	1375 ms	1376 s	1380 w	1374 w	1393 ms	1375 s	δCH_3 , ν_{naph}
1326 m	1346 m	1349 vw		1321 m	1347 w	1351 vw	1349 w	δCH_3 , ν_{naph}
1265 ms	1268 s	1272 ms	1271 w	1262 s	1272 m	1275 ms	1272 ms	δCH_3 , vCN
1234 m	1229 w	1234 w	1235 w				1234 m	δCH
1168 w	1199 w	1175 w				1182 vvw		$\delta\text{CH}\phi$
1150 w	1146 wm	1146 vvw	1163 w	1151 mw	1159 wb		1154 w	$\delta\text{CH}\phi$, vCC
1107 mw	1103 vw			1105 m		1103 w		δCH
1043 w				1046 w	1044 vvw			ρCH_3 , δCH
1014 w	1017 ms	1023 m	1022 mw	1023 mw	1021 ms	1022 m	1021 m	δCH
961 w	961 vw	957 m	959 vw	958 w		949 md	959 vw	ρCH_3 , δCH
870 s			886 vw 827 vw	882 s			886 bv 827 vw	ρCH
						832 w 804 wm		ρCH
773 w								$\rho\text{CH}\phi$
750 m	758 ms	763 m	762 ms	753 s	755 m		762 m	ρCH
644 w	643 w	636 w	635 w	630 w			635 w	macr. def.
606 mw	603 w	603 m	603 w	607 mw	601 w	601m	603 w	ρCH , macr. def.
577 w				577 w				macr. def.
				552 w		547 vw		N-CCH ₃ -C def
473 m	471 vw	470 s	469 m	475 wm		470 m	469 m	macr. def.
	444 vw	442 w		443 mw	444 m			
409 w	385 m		388 vw	420 w			388 vw	macr. def.
347 m	343 m	343 w		342 m	342 w	343 m		macr. def.
	319 vvw		322 w	302 w		315 vw	322 w	metal sens.
				291 mw				vCuN
				272 mw				vCuN
				242 md				metal sens.
227 w		227 vs		226 s		225 vs		macr. def.
		218 m				217 wb		Ag-citrate
205 mw				206 w				macr. def.

Relative intensity (abbreviations); vs, very strong; s, strong; m, medium; m., multiplete; w, weak; vw, very weak; vvw,

very very weak; b, broad; d, double; as., asymmetric; sh, shoulder; ϕ , phenyl ring; def., deformation; macr. macrocycle; sens, sensitive; naph. naphthalene ring.

¹ SERS en coloide de Ag.

² SERS sobre una película de Au.

Deformaciones CH fuera del plano de grupos naftilo y fenilo se esperan en la región bajo 1000 cm^{-1} , mientras bajo 750 cm^{-1} se esperan vibraciones de deformaciones de anillo. La diferencia en energía entre las bandas a 644 , 577 y 409 cm^{-1} en el complejo de Ni y a 630 , 552 y 420 cm^{-1} en el complejo de Cu, y la forma espectral similar en esa región, nos permiten inferir que estos modos se encuentran cercanos al sitio de coordinación. Por el contrario, las bandas a 606 , 473 y 347 cm^{-1} en el complejo de Ni y a 607 , 475 y 342 cm^{-1} en el complejo de Cu no difieren mayormente en frecuencia, por lo cual estas vibraciones deberían corresponder a modos de anillo lejos del sitio de coordinación. Bandas bajo 230 cm^{-1} son principalmente deformaciones del macrociclo.

7.8.2. Espectros de reflexión-absorción

La organización más probable de las moléculas sobre la superficie de cobre tipo espejo es inferida a partir de las mediciones IRRAS. Los espectros de los complejos dispersos en KBr, depositados sobre un monocristal de KBr y sobre una superficie de cobre tipo espejo no son muy diferentes, lo cual significa que las distintas superficies no influyen sobre la estructura de los complejos.

7.8.2.1. $\text{NiN}_4\phi_2$

En la Figura 7.8.3 se puede observar el espectro del complejo de Ni depositado sobre un monocristal de KBr y depositado sobre Cu.

En este estudio de reflexión-absorción la banda a 1265 cm^{-1} fue utilizada como referencia. Respecto de esta banda, los δCH a 1234 , 1150 y 1014 cm^{-1} disminuyen en intensidad. Dado que estos modos de vibración en el plano pertenecen al fragmento del naftaleno del macrociclo, se puede inferir de los datos IRRAS que la orientación de ese grupo debería ser plana paralela a la superficie. En el mismo sentido del experimento, las bandas ρCH a 887 , 847 y 750 cm^{-1} , correspondientes a modos de deformación del fragmento naftilo, aumentan su intensidad, sugiriendo que ese grupo debería presentar una orientación plana paralela con la superficie. El modo δCH en el plano a 1107 cm^{-1} observado en el espectro de ambos complejos, y los modos ρCH fuera del plano a 870 y 773 cm^{-1} observados en el espectro del complejo de Ni, disminuyen en intensidad; el primero es asignado al fragmento

naftilo que estaría orientado plano paralelo con la superficie y los otros dos deberían ser asignados al sustituyente fenilo. Este último estaría orientado perpendicular sobre la superficie metálica.

7.8.2.2. CuN_4

En la Figura 7.8.4 se encuentra el espectro del complejo de cobre depositado sobre un monocristal de KBr y sobre Cu.

La banda a 1261 cm^{-1} fue utilizada como referencia. En relación a esta banda, los δCH a 1105 , 1046 , 1021 y a 957 cm^{-1} disminuyen su intensidad, por lo que deberían corresponder al fragmento naftaleno orientado plano paralelo a la superficie metálica. Las bandas a 882 y a 755 cm^{-1} , corresponden a modos ρCH del grupo naftilo. Ambas disminuyen en intensidad, este hecho contradice la orientación deducida para el fragmento del naftaleno. Dado que los cambios de intensidad observados no son tan marcados como se registran para un sistema totalmente plano, como en el caso de los azabipiridilos, sección 7.4., se podría concluir parcialmente que el complejo de cobre no sería perfectamente plano, sino que presentaría una leve concavidad estructural en torno del sitio de coordinación.

7.8.2.3 Cálculos semiempíricos

Los índices de Wiberg que muestran variaciones más significativas entre el macrociclo solo y el del sistema de interacción macrociclo-cluster, se encuentran en la Tabla 7.8.2. Estos se obtuvieron a partir del modelo de interacción (Figura 7.8.5) sin incluir a los sustituyentes en la estructura de ambos complejos. La energía de estabilización para el sistema macrociclo-superficie en el caso del complejo de Ni resultó mayor que para el complejo de Cu en aproximadamente 320 KJ/mol , con una distancia $\text{M}---\text{Cu}$ de 2.0 \AA para ambos sistemas. Estos datos y los índices de Wiberg para $\text{Ni-Cu}_{\text{superficie}}$ indicarían que la interacción de macrociclo-superficie es más significativa para el complejo de Ni. Los índices correspondientes a Ni-N sobre la superficie disminuyen con respecto a los índices sin superficie, contrario a lo que ocurre con los índices de Cu-N. Los otros índices de Wiberg, que no pertenecen al sitio de coordinación, se mantienen constantes. El conjunto de datos estaría indicando que la interacción produce una redistribución electrónica π por el efecto de la

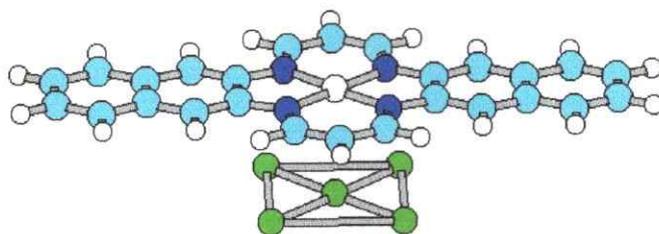


Figura 7.8.5. Modelo de interacción para el sistema adsorbato-sustrato

Tabla 7.8.2. Valores de índices de Wiberg para algunos enlaces

Cu-Cu superficie	0.25
Ni-Cu superficie	0.40
Cu-N sobre la superficie	0.44
Cu-N aislado	0.39
Ni-N sobre la superficie	0.29
Ni-N aislado	0.33

superficie en ambos sistemas, involucrando principalmente al sitio de coordinación. La forma como interactúan con la superficie es no obstante distinta para ambos sistemas.

7.8.5. SERS

7.8.5.1. $\text{NiN}_4\phi_2$

El espectro SERS de este complejo en una solución coloidal de plata (Figura 7.8.6b) presenta una amplificación de intensidad de las bandas a 470, 603 y 636 cm^{-1} , que son asignadas a modos fuera del plano del fragmento naftilo. Las bandas atribuidas a vibraciones en el plano del fragmento naftaleno y a νCN del fragmento azometino (1272, 1375, 1479 y 1519 cm^{-1}) sufren una disminución en intensidades relativas. Estos resultados estarían indicando que el fragmento naftilo y el plano del sitio de coordinación se encuentran orientados plano paralelos a la superficie del metal. Por otro lado, la amplificación de las bandas a 1175 y a 1234 cm^{-1} , atribuidas a modos δCH de fenilo que vibran en el plano, y a 1452, 1548, 1591 y 1629 cm^{-1} atribuidas a modos νCC de los sustituyentes de fenilo, o a modos en el cual este grupo se encuentra involucrado, sugieren una orientación perpendicular del fenilo respecto a la superficie. La banda relativamente intensa del modo νCH del grupo fenilo a 3054 cm^{-1} estaría relacionada con la orientación propuesta. Los corrimientos de frecuencia observados para algunas bandas estarían indicando la existencia de una interacción entre complejo y la superficie metálica. Esto se corrobora con la presencia de una banda intensa a 227 cm^{-1} , que tentativamente asignamos a un modo $\nu\text{Ag-N}$.

El espectro SERS registrado sobre películas de Au (Fig.7.8.6c) es diferente al que se obtiene sobre Ag. Las bandas del grupo naftilo correspondientes a modos fuera del plano en la región de 400-700 cm^{-1} son de baja intensidad, mientras las bandas δCH del naftilo que vibran en el plano a 1022 y 1163 cm^{-1} y los modos νCC que aparecen a 1376, 1515 y 1610 cm^{-1} , aumentan su intensidad. También los modos νCH a 3054 cm^{-1} amplifican su intensidad. Todos estos resultados indican que la organización del complejo de Ni sobre oro es diferente a la observada en coloides de Ag. De hecho, sobre el film de oro, no es posible concluir sobre una orientación plana paralela o perpendicular del complejo sobre el metal.

7.8.5.2. CuN₄

El espectro SERS en una solución coloidal de Ag (Figura 7.7.7b) indica que el complejo adopta, igual que el complejo de Ni, una orientación plana paralela con la superficie metálica. Esto es inferido a partir del aumento de la intensidad de las bandas fuera del plano del fragmento naftilo a 470, 601 y 637 cm⁻¹. Además, estos resultados estarían indicando, que el complejo de Cu adopta una estructura similar a la del complejo de Ni cuando es adsorbido sobre Ag. Este resultado es parecido al obtenido para los complejos de los macrociclos de los complejos azabipiridilos (sección 7.4).

La ausencia de los grupos fenilo en el complejo de cobre explica la diferencia espectral en la región 1450-1650 cm⁻¹ en comparación al espectro del complejo de Ni, donde aparecen las bandas correspondientes a modos vibracionales en el plano. La orientación propuesta es confirmada con la disminución de intensidad de la banda ν CH a 3056 cm⁻¹. Esta banda correspondería a modos ν CH de los fragmentos naftilo, los cuales se encuentran orientados paralelos a la superficie metálica. Los corrimientos de frecuencias de algunas bandas, principalmente correspondientes a la parte estructural de los C=N del macroanillo, verifican la interacción del macrociclo con la superficie de Ag. A través de esos fragmentos estaría ocurriendo la interacción macrociclo-superficie. La presencia de la banda a 225 cm⁻¹ corrobora la interacción.

Sobre una película de oro (Figura 7.7.7c) se observa la intensificación de los modos en el plano en la región 1500-1650 cm⁻¹, también aumenta la intensidad de la banda a 3056 cm⁻¹. Además observamos bandas intensas a 469, 603 y 635 cm⁻¹, las que sugieren la existencia de una orientación plana paralela de los macrociclos. Sin embargo, la observación de intensos modos fuera del plano y en el plano sobre la película de Au, es atribuible a una orientación aleatoria de la molécula sobre el metal.

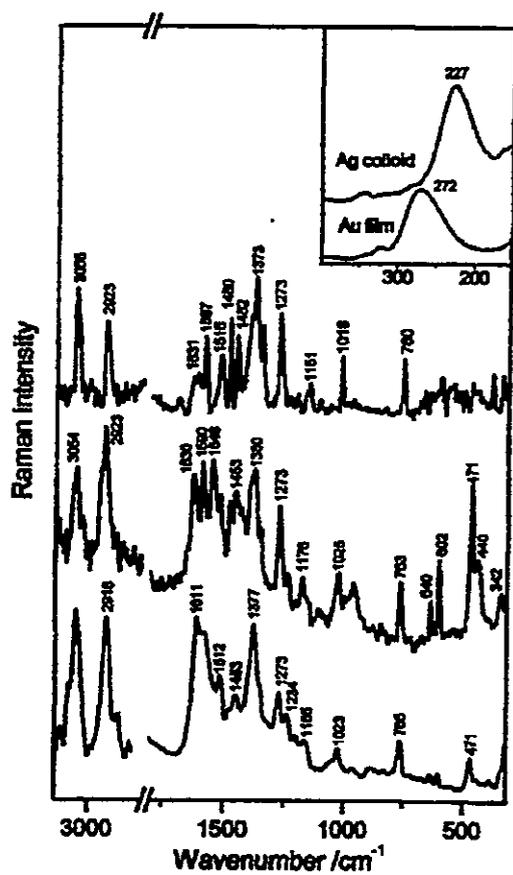


Figura 7.8.6. Espectro Raman de $\text{NiN}_4\phi_2$: a) sólido; b) SERS en coloide de plata y c) SERS sobre islotes de Au. Espectro de absorción de Ag coloide y película de Au

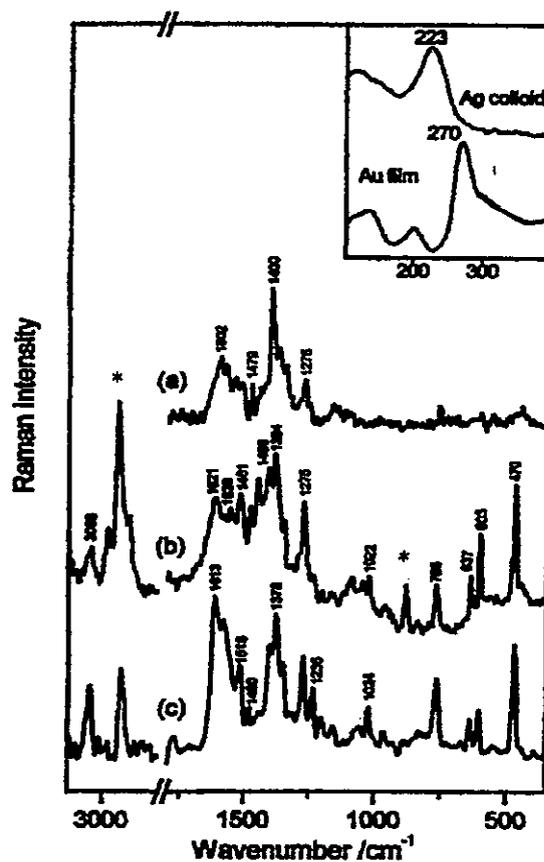


Figura 7.8.7. Espectro Raman de CuN_4 : a) sólido y b) SERS en coloide de plata

*Etanol

7.8.5.3. Comparación entre los espectros SERS de los complejos de Ni y Cu sobre superficies de Ag y Au

El grado de organización molecular puede ser inferido a partir de las razones de las intensidades de los modos vibracionales en y fuera del plano. En el caso de los complejos de Ni adsorbidos sobre una película de Au (Figura 7.8.6c) la razón 1610/469 resulta mayor que la razón 1614/469 calculada para el complejo de Cu sobre la misma superficie (Figura 7.7.7c). Esto puede ser interpretado en términos de que la mayoría de los macrociclos de Cu se orientan plano paralelos sobre la superficie de Au. Este hecho puede ser atribuido a la presencia de los grupos sustituyentes fenilos en los complejos de Ni, los cuales probablemente dificultan una organización de los macrociclos sobre la superficie metálica. Sin embargo, los macrociclos sobre la superficie de Ag se organizan mejor, ya que la razón entre los modos en el plano y fuera del plano se mantiene para ambos complejos (Figura 7.8.6b y 7.7.7b). Esta idea es similar a lo que ocurre en el sistema subBCINPc, donde registramos diferencias espectrales al utilizar superficies metálicas diferentes (sección 7.6).

Creemos que la diferencia en la organización del adsorbato en un coloide de Ag y sobre una película de Au, se debe al mecanismo de adsorción, que consiste en un proceso de difusión de las moléculas del bulk hacia la interface en caso del coloide de plata. Este proceso implica primero la solubilidad del compuesto en el medio acuoso, luego la difusión de la molécula para alcanzar la superficie, y finalmente su adsorción. Este mecanismo de adsorción debería dar a lugar a una mejor posibilidad de organización del adsorbato sobre la superficie metálica, ya que los procesos de difusión controlan la velocidad de deposito. Al contrario, en el caso de la película de islotes de Au, el compuesto se deposita directamente sobre la superficie del metal y así está obligado simultáneamente a adoptar la mejor orientación. Bajo esas condiciones lo más probable es que los adsorbatos traten de adoptar una orientación desordenada sobre la película de Au. Este efecto depende de la naturaleza de adsorbato.

7.8.5.4. SEIRS

En la Figura 7.7.8 se muestran los espectros SEIR de los complejos depositados sobre una película de Au junto con el espectro de los complejos depositados sobre CaF_2 . Lo más relevante en los espectros del complejo de Ni (Fig. 7.7.8 a-c) es la disminución en intensidad

de la banda a 1611 cm^{-1} , la cual además sufre un corrimiento a 1629 cm^{-1} . Las otras bandas sólo modifican levemente sus frecuencias e intensidades, con excepción de la banda a 1482 cm^{-1} que se desplaza notoriamente a menor energía. En el caso del complejo de Cu también se observa una importante disminución de intensidades de las bandas a 1404 , 1515 , 1581 y 1624 cm^{-1} , la última aparece a frecuencias más altas (1638 cm^{-1}). La disminución en intensidad de las bandas a 1228 (Ni) y 1229 (Cu), 1107 (Ni) y 1105 (Cu) y 860 (Ni) cm^{-1} observada en los espectros SEIR de ambos complejos está nuevamente relacionada con la orientación plana paralela de los grupos naftilos con respecto a la superficie metálica.

Al diluir la muestra con etanol a través de lavados sucesivos, observamos cambios significativos en el caso del complejo de Ni (Fig. 7.7.8c). Se registra una disminución relativa de intensidad de la banda a 1408 cm^{-1} con un corrimiento a 1404 cm^{-1} , la banda a 1629 cm^{-1} también se corre a 1638 cm^{-1} y la banda a 1583 cm^{-1} desaparece. El complejo de Cu no sufre cambios significativos, excepto la banda a 1580 cm^{-1} (Fig. 7.7.8f).

El comportamiento espectral diferente de ambos complejos sobre la película de oro antes y después de lavar la muestra con etanol sugiere que hay una menor organización del complejo de Ni en comparación al complejo de Cu sobre el film de oro, lo que estaría de acuerdo con lo deducido a partir de los espectros SERS. La menor organización del complejo de Ni se debe a la presencia de los grupos fenilos. En caso del complejo de Cu, la cantidad de adsorbatos fuertemente unidos es mas alta, tal como fue deducido a partir del espectro similar del SEIR antes y después del lavado de la muestra. Este resultado indica que hay un excelente acuerdo entre las conclusiones de los experimentos SERS y SEIR.

El espectro SEIR obtenido para ambos complejos luego de la dilución es muy similar (Figura 7.7.8c y 7.7.8f), lo que indica una estructura similar de ambos complejos sobre una película de Au.

Los pequeños cambios observados entre los espectros IR de las películas del sólido y el SEIR son indicativos de un bajo grado de organización en la película de Au, debido a que las moléculas parecen tener una orientación aleatoria como en el caso de la película del sólido. Sin embargo, la interacción del metal con los macrociclos queda demostrada por los corrimientos que ocurren con las bandas que aparecen bajo 1400 cm^{-1} y principalmente los que se encuentran por debajo de los 1600 cm^{-1} . Esto es consistente con la interacción de los

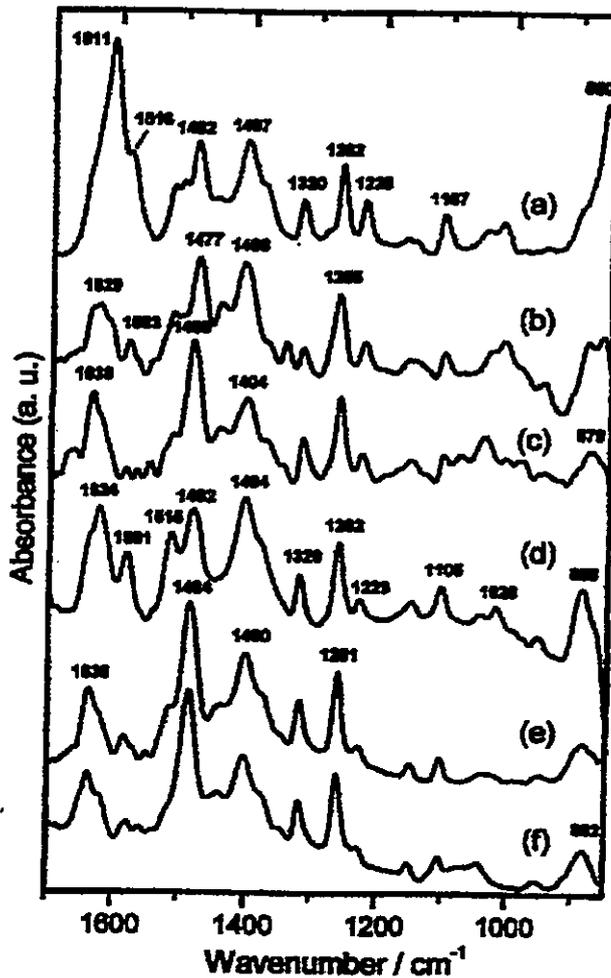


Figura 7.8.8. a) Espectros infrarrojo de NiN₄φ₂ depositado sobre CaF₂ b) y c) espectros SEIR de NiN₄φ₂ sobre una película de Au antes y después del lavado con etanol, d) Espectro infrarrojo de CuN₄ depositado sobre CaF₂, e) y f) espectros SEIR de CaF₂ sobre una película de Au antes y después del lavado con etanol.

macrociclos con el metal vía el fragmento tetraaza de los macrociclos directamente unido al ión metálico.

7.8.3. Conclusiones parciales

El análisis IRRAS y las diferencias en intensidades relativas observadas de los complejos depositados sobre una superficie de KBr y Cu sugieren que la organización de cada macrociclo es diferente en ambas superficies, pero que la estructura de cada complejo no es influenciada por efecto de la superficie y que los grupos sustituyentes fenilos del complejo de Ni están orientados perpendicularmente al sitio de coordinación.

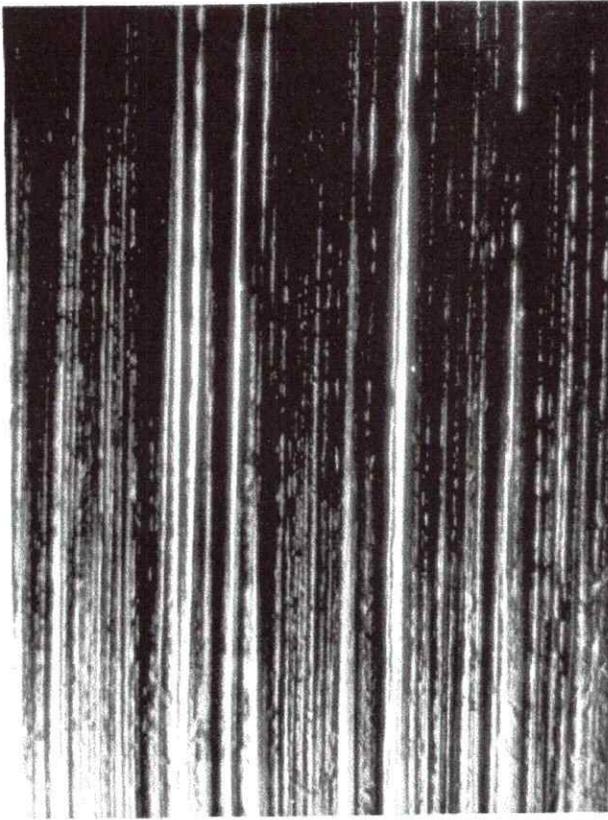
Los datos SERS nos permiten proponer para ambos complejos la presencia de una interacción entre el complejo y la superficie coloidal de Ag. A partir de este estudio se puede deducir que el plano del sitio de coordinación de los complejos está orientado plano paralelo a la superficie y que el número de los macrociclos de Cu orientados plano paralelos a la superficie es mayor que el número de los macrociclos de Ni orientados de igual modo. La organización de los complejos sobre la película de Au es diferente y más aleatoria a la que se presenta en el coloide de Ag. Los complejos se organizan mejor sobre la superficie de Ag. Los grupos fenilos impiden una mejor organización del complejo de Ni sobre la superficie. El análisis de los datos SEIR de las muestras depositadas sobre una película de Au también indican que el complejo de Ni se encuentra menos organizado que el complejo de Cu. La estructura de ambos macrociclos es muy similar sobre la superficie de Au. En general, podemos decir que los sistemas macrocíclicos que permanecen sobre la superficie de Au después de lavados sucesivos y que presentan idénticos espectros antes y después del lavado, están mejor organizados y consecuentemente mas energéticamente unidos o adsorbidos sobre la superficie que aquellos sistemas que muestran espectros diferentes entre la primera y la última dilución.

Los cálculos semiempíricos INDO/1 realizados para macrociclos no sustituidos predicen una interacción entre adsorbato-sustrato que ocurre a una distancia de 2.0 Å. Dado que el modelo molecular del cálculo no contempla los sustituyentes, se deduce que son éstos los que desfavorecen la interacción con la superficie metálica.

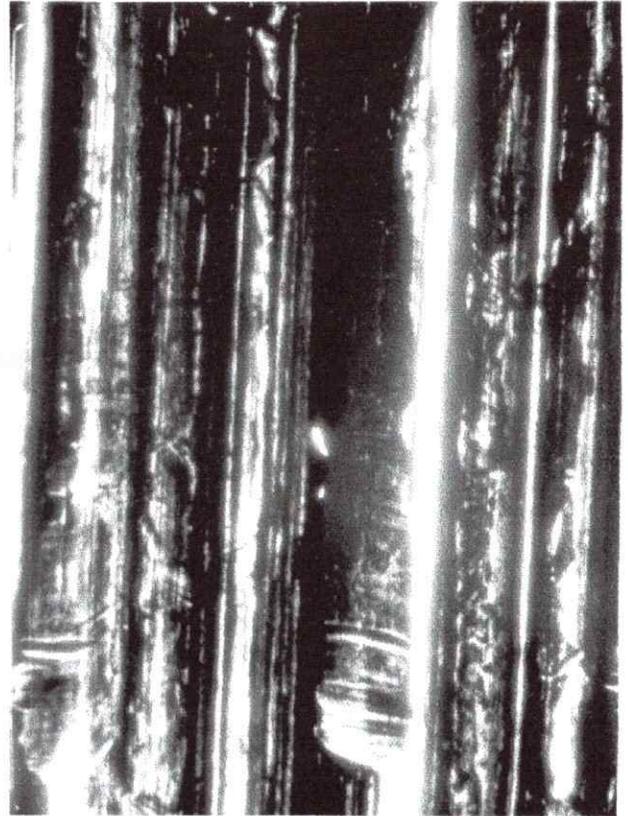
7.9. Resultados de microscopía electrónica de barrido

Las fotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido (Figura 7.9) de la superficie de cobre de 1.0 mm de espesor muestran una superficie con líneas, propias de la fabricación del cobre metálico (Figura 7.9a). En algunos sectores de la superficie se encontraron algunos defectos (Figura 7.9b). La superficie de cobre previamente oxidada con HNO_3 resultó de aspecto rugoso e irregular, muy distinta a la superficie lisa (Figura 7.9c). Esta observación descarta que en los experimentos de reflectancia especular se haya trabajado con superficies oxidadas. La Figura 7.9d muestra una lámina de cobre con uno de los sistemas depositados. Se puede ver claramente que los defectos presentes en la superficie son de menor tamaño que la aglomeración del compuesto, por lo que el defecto no debería influir en el experimento.

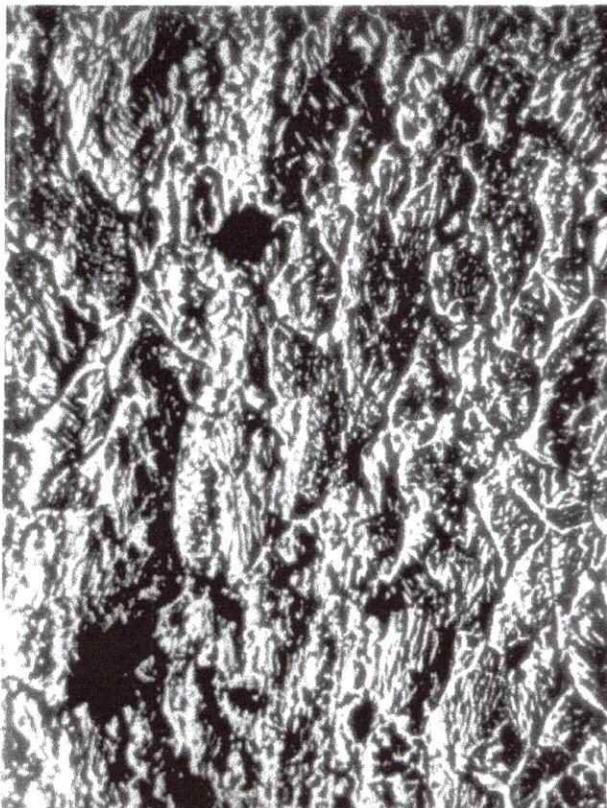
Figura 7.9. Fotografías de la superficie de cobre tipo espejo obtenidas por SEM



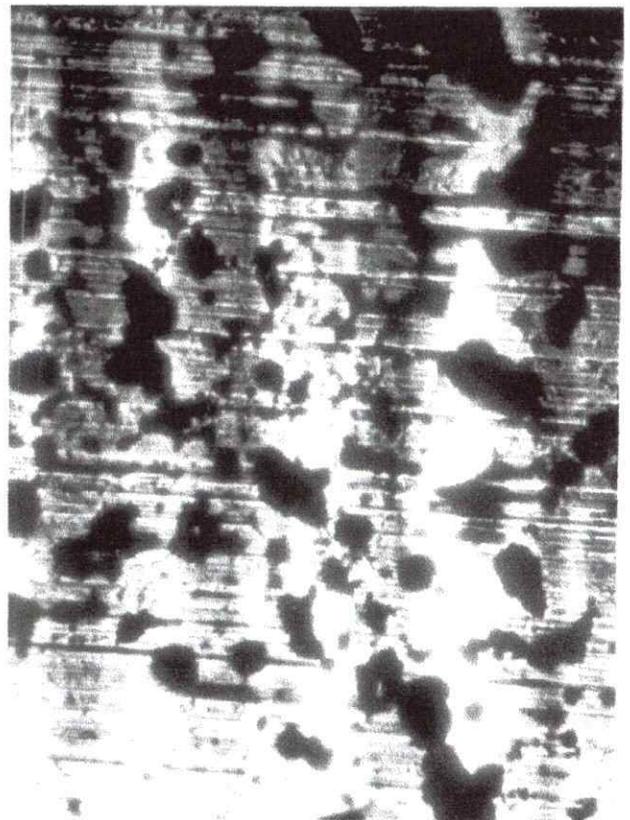
a) Superficie de cobre tipo espejo



b) Superficie de cobre tipo espejo e irregularidades



c) Superficie de cobre oxidada



d) Superficie de cobre con macrociclos

10 μm

7.10. Influencia de la extensión y volumen del cluster de cobre en la interacción con los adsorbatos. Cálculos semiempíricos.

Los resultados experimentales con una superficie de cobre tipo espejo sugirieron una orientación preferencial del macrociclo azapiridilo de Ni tipo plana paralela a la superficie. En solución coloidal y sobre islotes de oro, además de obtener información sobre la orientación preferencial del macrociclo, inferimos sobre la participación de todo el sistema electrónico π del macrociclo en la interacción, principalmente del centro de coordinación. La energética y dinámica de la interacción de adsorbato y sustrato de cobre tipo espejo fue modelada y su geometría optimizada para numerosos macrociclos mediante cálculos semiempíricos utilizando el método INDO/1. Con el fin de complementar los datos de la interacción adsorbato-sustrato, realizamos cálculos similares a nivel semiempírico pero utilizando el método parametrizado para metales (m) de transición (t) PM3(tm). El sustrato fue modelado en términos de aumentar su superficie y contemplar un efecto volumen (Figura 7.10.1). El sistema modelo lo constituye el azabipiridilo de níquel y el cluster de cobre, que corresponde al modelo descrito en la sección 8.2.3. Los resultados los describimos a continuación.

El sistema de interacción macrociclo-Cu₁₃ fue minimizado mediante mecánica molecular y su geometría optimizada mediante el método PM3(tm). El modelo de interacción en un comienzo mantenía al metal central del sitio de coordinación del macrociclo Ni sobre el átomo central de cobre del cluster de 13 átomos (en el sitio *on top*); luego de la minimización y optimización el Ni se situó lateral al átomo de Cu (*on hollow*), entre cuatro átomos de cobre a una distancia de 3.6 Å (Figura 7.10.2). Esta distancia se encuentra en la cota superior de un rango de interacción de van der Waals. Debido a que en la literatura no existe información sobre sitios de adsorción del Ni sobre superficies de Cu, el resultado obtenido deja abierto una investigación teórica más detallada sobre la adsorción Ni-Cu, sugiriendo el uso de métodos de cálculos más sofisticados. El valor de la distancia optimizada, 3.6 Å es muy diferente al valor obtenido con el método de cálculo INDO/1 (aprox. 2 Å, ver sección 7.4.) y con PM3 (ver los párrafos siguientes) para el sistema de interacción con geometría molecular predeterminada. Esto sugiere que probablemente a distancia de 2 Å y 3.6 Å existen dos mínimos locales del sistema de interacción.

Figura 7.10.1. Modelos de interacción adsorbato-sustrato considerando la extensión y volumen del sustrato.

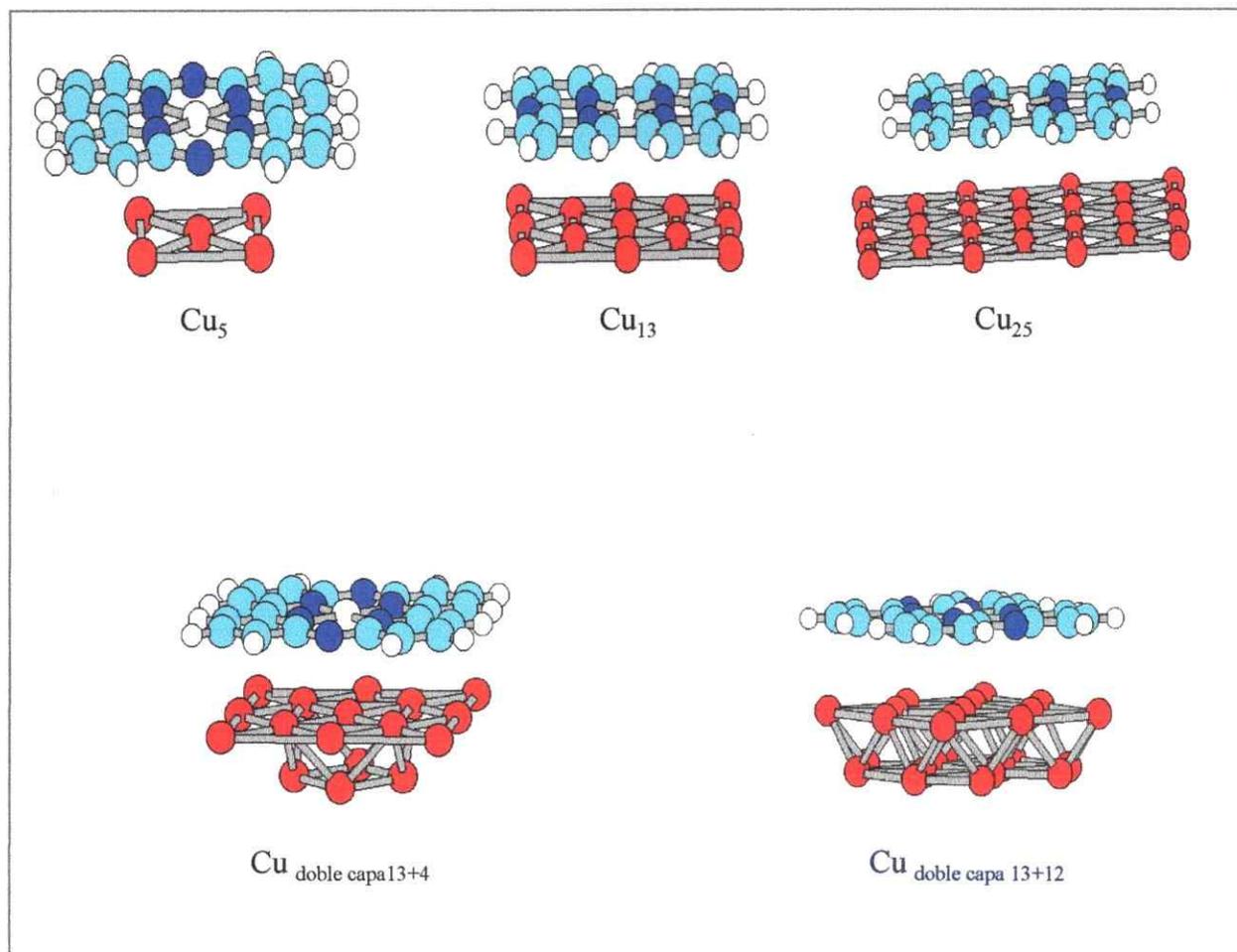
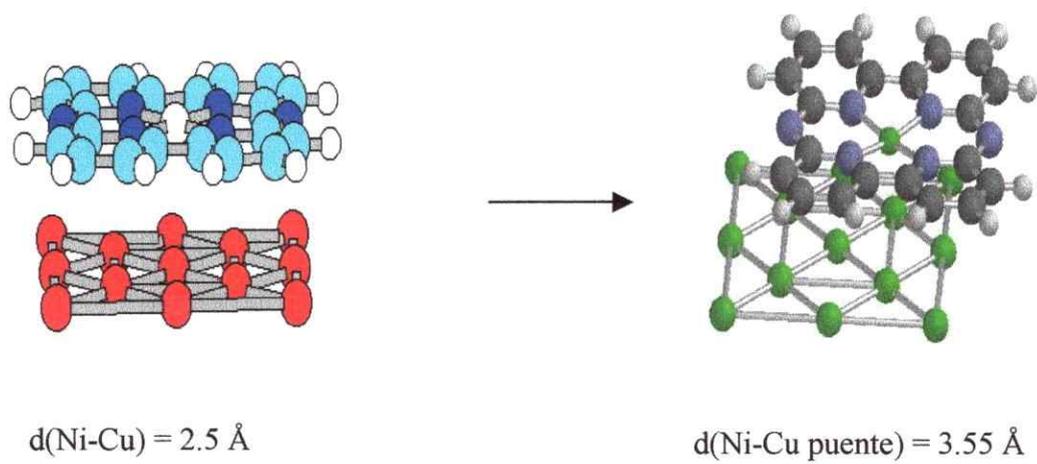


Figura 7.10.2. Sistema de interacción optimizado



La optimización de la distancia de interacción a partir de una geometría predeterminada del sistema macrociclo-cluster de 13 átomos de cobre (Ni del macrociclo sobre el átomo central del cluster de cobre, N sobre los átomos de cobre, ver Figura 7.10.) resulta con dos mínimos en el barrido de la distancia Ni (macrociclo)-Cu (cluster) (Gráfico 7.10.1). Tomando en cuenta las energías de interacción relativas resultantes a estas distancias obtenidas, tendríamos presente una interacción fuerte ($d=2.13 \text{ \AA}$, $EI = -81,2 \text{ kcal/mol}$) y una interacción débil ($d=3.5 \text{ \AA}$, $EI = -30,3 \text{ kcal/mol}$); sin embargo, el sistema de interacción con un cluster de 5 átomos de cobre presenta solo un mínimo ($d = 3.5 \text{ \AA}$, $EI = -25.0 \text{ kcal/mol}$, Gráfico 7.10.1).

La variación de la extensión del cluster de 5 átomos de cobre (Cu_5) a 25 (Cu_{25}), respecto de la energía de interacción a una distancia de 3.5 \AA Ni-Cu, muestra una naturaleza atractiva (ver Tabla 7.10.1), debido a que los valores de energía de interacción relativa se vuelven mas negativas. A 2.13 \AA Ni-Cu sólo se encuentra un mínimo de energía con 13 átomos de cobre. A esta distancia y con un cluster de 13 átomos de cobre, la interacción es mas estable, resultado que coincide con lo que se obtuvo mediante los cálculos INDO/1 pero con 5 átomos de cobre (Tabla 7.10.1). Que no exista una tendencia clara a 2.13 \AA de distancia, podría sugerir que a esa distancia y con 13 átomos de cobre existe un caso especial de reactividad entre el macro ciclo y el cluster. La variación del volumen del cluster de cobre favorece la interacción con mayor influencia a una distancia $d = 2.13 \text{ \AA}$ macro ciclo-superficie (Tabla 7.10.2).

En el estudio teórico de la interacción del adsorbato-sustrato, además de considerar la energía y la distancia de interacción entre el adsorbato y el sustrato, se tomaron en cuenta los ordenes de enlace, de la misma manera como fue realizado en algunas secciones anteriores (7.3., 7.4., 7.6., 7.8.) con el modelo de 5 átomos de cobre (ver también 6.3.). Los cálculos semiempíricos realizados (PM3) utilizando el Programa Spartan, permitieron también obtener gráficamente las densidades de enlace y el potencial electroestático.

Sobre la base de los datos de densidades de enlace concluimos que con Cu_5 y Cu_{13} se prevee una interacción a 2.13 \AA de distancia Ni-Cu y ningún enlace a 3.5 \AA (Figura 7.10.3 y 7.10.4). Este resultado sugiere que la interacción, tal como observamos con los resultado INDO/1, utilizando el modelo de 5 de cobre, ocurre a una distancia alrededor de 2 \AA .

Gráfico 7.10.1.a) Energía de interacción vs. distancia entre el átomo central del cluster de Cu_5 y el complejo

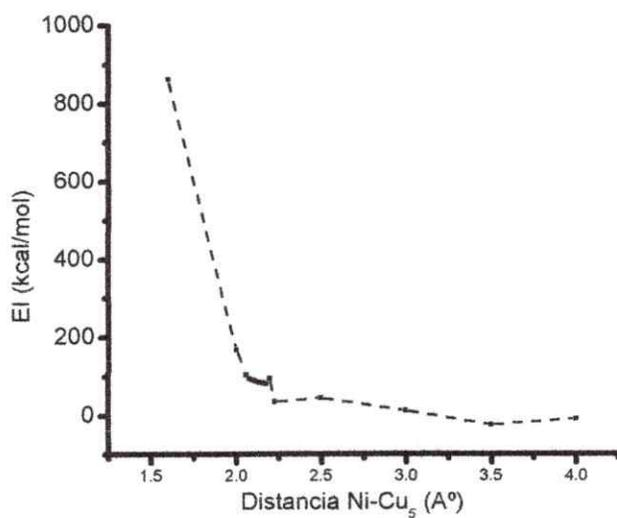


Gráfico 7.10.1.b) Energía de interacción vs. distancia entre el átomo central del cluster de Cu_{13} y el complejo

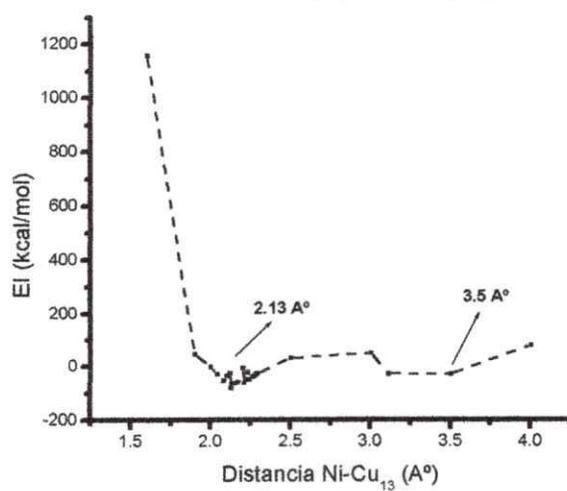
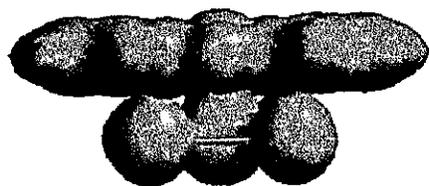
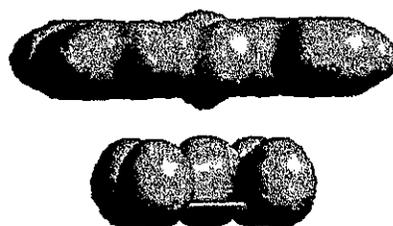


Figura 7.10.3. Densidad del enlace de la interacción macrociclo-Cu₅

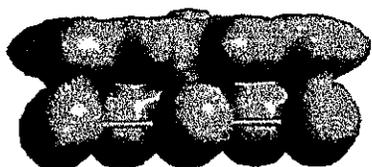


$d=2.13 \text{ \AA}$

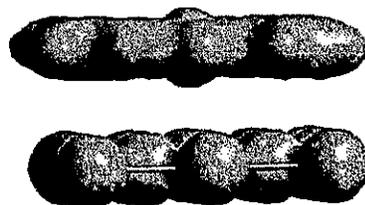


$d=3.5 \text{ \AA}$

Figura 7.10.4. Densidad del enlace de la interacción macrociclo-Cu₁₃



$d=2.13 \text{ \AA}$



$d=3.5 \text{ \AA}$

Tabla 7.10.1. Variación de la extensión del cluster de cobre

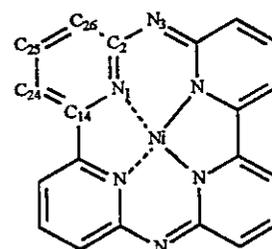
	Cu ₅	Cu ₁₃	Cu ₂₅
d=2.13 Å			
EI= 85.9 kcal/mol	EI=-81.2 kcal/mol	EI=101.9 kcal/mol	
d=3.5 Å			
EI=-1.02 kcal/mol	EI=-30.3 kcal/mol	EI=-52.3 kcal/mol	

Tabla 7.10.2. Variación del volumen del cluster

	Cu ₁₃	Cu ₁₃₊₄	Cu doble capa ₁₃₊₁₂
d= 2.13 Å			
EI= -81.2 kcal/mol	EI= -101.5 kcal/mol	EI= -204.0 kcal/mol	
d= 3.5 Å			
EI= -30.3 kcal/mol	EI=-58.5 kcal/mol	EI= -55.2 kcal/mol	

Tabla 7.10.3. Ordenes de enlace Macrociclo-Cu₅

Tipo de interacción	Macrociclo libre	Cu ₅ d=3.5 Å°	Cu ₅ d= 2.13 Å°
Ni-N ₁	0.887	0.895	0.867
N ₁ -C ₂	1.275	1.276	1.154
N ₁ -C ₁₄	1.240	1.258	1.051
C ₂ -N ₃	1.277	1.285	1.286
C ₂₅ -C ₂₆	1.586	1.577	1.411

Tabla 7.10.4. Ordenes de enlaces Macrociclos-Cu₁₃

Tipo de interacción	Macrociclo aislado	Cu ₁₃ d=3.5 Å°	Cu ₁₃ d=3.0 Å°	Cu ₁₃ d=2.5 Å°	Cu ₁₃ d= 2.13 Å°
Ni-N ₁	0.887	0.933	0.936	0.938	0.920
N ₁ -C ₂	1.275	1.275	1.268	1.219	1.167
N ₁ -C ₁₄	1.240	1.256	1.264	1.286	1.147
C ₂ -N ₃	1.276	1.270	1.262	1.265	1.182
C ₂₅ -C ₂₆	1.586	1.570	1.548	1.461	1.340

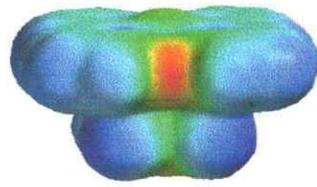
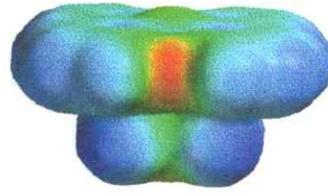
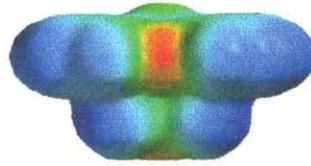
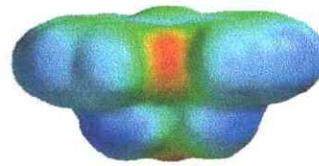
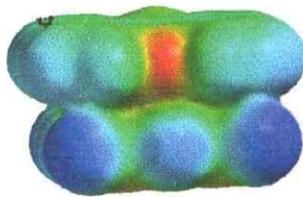
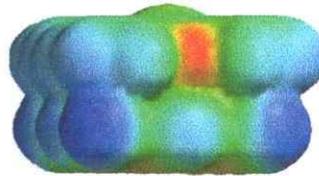
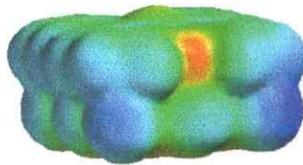
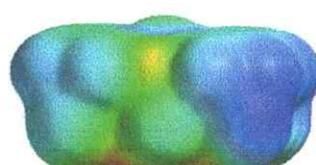
Los órdenes de enlace (oe) del macrociclo sufren un aumento y luego una disminución al acercar el macrociclo al cluster (Tabla 7.10.3 y 7.10.4). A una distancia de 2.13 Å los oe del sistema macrociclo-Cu₅ disminuyen principalmente en los enlaces correspondientes al sitio de coordinación. El oe del N externo (N₃)-C₂ no se ve afectado en la interacción (Tabla 7.10.3). Los oe del sistema macrociclo-Cu₁₃ disminuyen en todos los enlaces (ver Tabla 7.10.4), mientras que el correspondiente a Ni-N₁ aumenta levemente. Los resultados permiten inferir que la interacción macrociclo-cluster con un cluster de 5 átomos de cobre debilita a los enlaces correspondientes al sitio de coordinación del macrociclo, y a todos los enlaces con presencia de un cluster de 13 átomos de cobre. Tal como fue indicado en secciones anteriores, se puede deducir que existe una leve transferencia de densidad electrónica π desde el complejo hacia la superficie de cobre. El aumento del oe Ni-N₁ del macrociclo interactuando con 13 átomos de cobre podría sugerir que hay una redistribución electrónica en el macrociclo, la cual afecta especialmente al sistema π del macrociclo.

El potencial electrostático se define como la energía de interacción entre un punto positivo localizado y núcleos y electrones de una molécula. Las regiones rojas son de potencial electrostático negativo y significan que pueden estar sujetas a ataques electrofílicos. El potencial electrostático se modifica al acercar el macrociclo al cluster de cobre de 13 átomos. El N externo al sitio de coordinación es el más afectado. Este comportamiento no se observa con un cluster de 5 átomos de cobre (Figura 7.10.5 y 7.10.6).

7.10.1. Conclusiones parciales

La extensión y volumen del cluster de cobre son importantes en la descripción de la interacción macrociclo-superficie.

El modelo del sistema macrociclo-cluster con 5 átomos de cobre representa satisfactoriamente la interacción de macrociclos con superficies metálicas (ver órdenes de enlace). Sin embargo la presencia de una mayor extensión del cluster entrega más información acerca de la interacción debido a que abarca a toda la macromolécula. Para obtener el máximo de información acerca del sistema de interacción se propone como modelo óptimo el macrociclo azabipiridilo de Ni-Cu₁₃.

Figura 7.10.5. Potencial electrostático Cu_5  $d=3.5 \text{ \AA}$  $d=3.0 \text{ \AA}$  $d=2.5 \text{ \AA}$  $d=2.13 \text{ \AA}$ Figura 7.10.6. Potencial electrostático Cu_{13}  $d=3.5 \text{ \AA}$  $d=3.0 \text{ \AA}$  $d=2.5 \text{ \AA}$  $d=2.13 \text{ \AA}$

Bibliografia

- [1] R. Bhula, P. Osvath, D.C. Weatherburn, *Coord. Chem. Rev.*, **91**(1988)89.
- [2] P. Chaudhuri, K. Wiedhardt, *Prog. Inorg. Chem.*, **35**(1987)329.
- [3] J. Shen, J. Pickardt, *Z. Naturforsch.*, **47b**(1992)2736; Y.S. Park, H.F. Shurvell, *J. Mol. Struct.*, **355** (1995)169.
- [4] Y.S. Park, H.F. Shurvell, *J. Mol. Struct.*, **378**(1996)165.
- [5] P. Klaeboe, *Spectrochim. Acta*, **25A**(1969)1437.
- [6] M.J. Hitch, S.D. Ross, *Spectrochim. Acta*, **25A**(1969)1047.
- [7] M. Asai and K. Noda, *Spectrochim. Acta*, **34A**(1978)695.
- [8] M. Arca, A. Garan, F. Isaia, V. Lippolis, *Spectrosc. Lett.*, **29**(1996)697.
- [9] R. Yang, L.J. Zompa, *Inorg. Chem.*, **15** (1976)1499.
- [11] W.N. Setzer, C.A. Ogle, G.S. Wilson, R.S. Glass, *Inorg. Chem.*, **22** (1983)266.
- [12] G. Díaz, R. E. Clavijo, M. Campos-Vallette, S. Diez, M. Saavedra, R. Muñoz, *Vibr. Spectrosc.*, **15** (1997)201.
- [13] A.D. Beveridge, A.J. Lavery, M.D. Walkinson, M. Schrader, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **373**(1987).
- [14] W.F. Schwindinger, T.G. Fawcett, R.A. Lalancette, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *Inorg. Chem.*, **19**(1980)1379.
- [15] G. Díaz, R.E. Shepherd, *Spectrochim. Acta*, **43A**(1987)1141.
- [16] G. Díaz, S. Diez, M. Campos-Vallette, R. Muñoz, H. Pessoa, L. López, *Vibr. Spectrosc.*, **3**(1992)315.
- [17] G. Díaz, S. Diez, L. López, R. Muñoz, M. Campos-Vallette, J. Manríquez, O. Wittke, *Vibr. Spectrosc.*, **6** (1993)37.
- [18] J. P. Collon, A. Jouaiti, *Inorg. Chem.*, **1988**(1986)27.
- [19] H. Dodziuk, R.A. Kolinski, B. Korybut-Daszkiwicz, *Spectrochim. Acta*, **29a**(1973)511.
- [20] I. Tabushi, Y. Taniguchi, H. Kato, *Tetrahedron Lett.*, **18**(1977)1049.
- [21] M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979)325.
- [22] M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981)694.
- [23] R.W. Hay, P.R. Norman, *Transition Met. Chem.*, **5**(1980)232.
- [24] I. Chen, L.K. Thompson, J. N. Bridson, J. Xu, S. Ni, R. Guo, *Can. J. Chem.*, **71**(1993)1805.
- [25] R.C. Luckay, R.D. Hancock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1991)1491.
- [26] B. Bosnich, C.K. Poon, M.L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **8**(1965)1102.
- [27] Irscot, *Infrared Structure Correlation Tables, Table 5b1*, Heyden and Son (1965).
- [28] B. Bosnich, M.L. Tobe, G.A. Webb, *Inorg. Chem.*, **8**(1965)1109.
- [29] D. Lien-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, "The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules", 1st Ed. Acad. Press. Boston (1991).
- [30] P. Chaudhuri, K. Wiedhardt, *Prog. Inorg. Chem.*, **35**(1987)329.
- [31] R.W. Hay, M.P.H. Tarafder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **823**(1991).

- [32] P.K.Hon, C.E. Pfluger, *J.Coord. Chem.*, **3**(1973)67.
- [33] H. Fuhrer, V. B. Kartha, P.J. Krueger, H. H. Mantsch, R. N. Jones, *Chem. Rev.*, **72**(1972)439.
- [34] J. A. Kieft, K.Nakamoto, *Inorg. Chim.Acta*, **2**(1968)225.
- [35] H.S.Nalwa, T.Saito, A.Kakuta, T.Iwayanagi, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993)10515.
- [36] M.M.Nicholson, F.A.Pizzarello, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980)821.
- [37] L.K.Chau, C.Arbour G.E.Collins, K.W.Nebesny, P.A.Lee, C.D.England, N.R.Armstrong, B.A.Parkinson, *J.Phys.Chem.*, **97**(1993)2690.
- [38] E.Clavijo, M.M.Campos-Vallette, G.Diaz, M.Saavedra, *Vib. Spectrosc.*, **14**(1997)78.
- [39] H.Yanagi, T.Kouzeki, M.Ashida, T.Noguchi, A. Manivannan, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Appl.Phys.*, **71**(1992)5146.
- [40] I.Gobernado-Mitre, R.Aroca, J.A.DeSaja, *Chem.Mater.*, **7**(1995)118
- [41] R.Barraza, M.M.Campos-Vallette, K.Figueroa, V.Manriquez, V.Vargas, *Spectrochim. Acta*, **46A**(1990)1375.
- [42] M.Campos-Vallette, K.Figueroa, R.O.Latorre, G.Diaz F., J.Costamagna, J.Canales, M.Rey-Lafon, J.Derouault, *Vib.Spectrosc.*, **6**(1993)25.
- [43] S.Ogawa, S.Shiraishi, *J.Chem.Soc.Perkin I*, (1980) 2527.
- [44] Z.Q.Zeng, R.Aroca, A.M.Hor, R.O.Loutfy, *J.Raman Spectrosc.*, **20**(1989)467.
- [45] A.T.Kowal, J.Skarzewski, *Spectrochim.Acta*, **41A**(1985)563.
- [46] R.Aroca, Z.Q.Zeng, J.Mink, *J.Phys.Chem.Solids*, **51**(1990)135.
- [47] A.Stichternath, R.Schweitzer-Stenner, W.Dreybrodt, R.S.W.Mak, X-Y Li, L.D.Sparks, J.A.Shelnutt, C.J.Medforth, K.M.Smith, *J.Phys. Chem.*, **97**(1993)3701.
- [48] R.Aroca, A.H.Bolourchi, D.Battisti, K.Najafi, *Langmuir*, **9**(1993)3138.
- [49] M.Abe, T.Kitagawa, Y.Kyogoku, *J.Chem. Phys.*, **69**(1978)4526.
- [50] H.Dodziuk, R.A.Kolinski, B.Korybut-Daszkiewicz, *Spectrochim.Acta*, **29A**(1973)511.
- [51] R. Aroca, R.E. Clavijo, C.A. Jennings, G.J. Kovacs, J.M. Duff, R.O. Loutfy, *Spectrochim.Acta*, **45A**(1989)957.
- [52] C.A.Jennings, R.Aroca, A.M.Hor, R.O.Loutfy, *Spectrochim.Acta*, **41A**(1985)1095.
- [53] R.Aroca, D.P.Dilella and R.O.Loutfy, *J.Phys.Chem.Solids*, **43**(1982)707.
- [54] T.Kobayashi, *Spectrochim. Acta*, **26A**(1970)1313.
- [55] L.L.Gladkov, K.N.Soloyov, *Spectrochim.Acta*, **41A**(1985)1443.
- [56] H.Susi, J.S.Ard, *Spectrochim.Acta*, **33A**(1977)561.
- [57] R.G.Inskeep, *J.Inorg. Nucl. Chem.*, **24**(1962)763.
- [58] M.Baginsky, P.Bruni, E.Maurelli, G.Natile, G.Tosi, *Vib. Spectrosc.*, **7**(1994)231.
- [59] A.Bennett, G.A.Foulds, D.A.Thornton, G.M.Watkins, *Spectrochim. Acta*, **46A**(1990)13.
- [60] G.Diaz, S.Diez, L.Lopez, R.Muñoz, M.M.Campos-Vallette, V.Manriquez, O.Wittke, *Vibrational Spectrosc.* **6**(1993)37.
- [61] M. M.Campos-Vallette, G.Diaz F., J.Vargas C., J.Costamagna, V.H.Poblete, *Spectrochim.Acta A*, **52A**(1996)13.
- [62] A.C.Fabretti and G.Peyronel, *Spectrochim.Acta*, **34A**(1978)667.

- [63] K.Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1st ed. Wiley-Interscience, London, 1963.
- [64] M.M.Campos-Vallette, K.A.Figueroa, R.Latorre, V.Manriquez, G.Diaz F., J.Costamagna, M.Otero, *Vib. Spectrosc.*, **4**(1992)77.
- [65] K.Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, London, 1997.
- [66] G.Diaz F., R.E.Clavijo, M.M.Campos-Vallette, M.Saavedra S., S.Diez, R.Muñoz, *Vib.Spectrosc.*, **15**(1997)201.
- [67] M.M.Campos-Vallette, R.E.Clavijo C., F.Mendizabal, G.Diaz F., J.Costamagna, J.Canales, J.Vargas, *Vib. Spectrosc.*, **14**(1997)71.
- [68] M.M. Campos Vallette, R.E. Clavijo, F. Mendizabal, G. Diaz F., W. Zamudio, R.Baraona, *Vib. Spectrosc.*, **12**(1996)37.
- [69] B.Hutchinson, B.Spencer, R.Thompson, P.Neil, *Spectrochim.Acta*, **43A**(1987)631.
- [70] D.Lin-Vien, N.B.Colthup, W.G.Fately and J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, 1st Ed., Academic Press, Boston (1991).
- [71] M.Saavedra, M.M.Campos-Vallette, R.E.Clavijo, F.Mendizabal, G.Diaz F., *Vib. Spectrosc.*, **18**(1998)25.
- [72] a) E. Dowty, Personal communication, b) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [73] C. Piffat, D.Melamed, T.G.Spiro, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993)7441.
- [74] X. Li, R.S.Czernuzewicz, J.R.Kincaid, P.Stein, T.G.Spiro, *J. Phys. Chem.*, **94**(1990)47.
- [75] M. Abe, T.Kitagawa, Y.Kyogoku, *J. Chem. Phys.*, **69**(1978) 4526.
- [76] P.K. Mallick, G.D.Danzer, D.P.Strommen, J. R.Kincaid, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988)5628.
- [77] M. Szafran, J. Koput, *J. Mol. Struct.*, **381**(1995)157.
- [78] B. J. Palys, D.M.W. van den Ham, W. Briels, D. Feil, *J. Raman Spectrosc.*, **26**(1995)63.
- [79] M.M.Campos-Vallette, R.E.Clavijo, F.Mendizabal, W.Zamudio, R.Barahona, G. Diaz, *Vib. Spectrosc.*, **12**(1996)37.
- [80] G.Diaz, S.Diez, L.Lopez, R.Muñoz, H.Pessoa, M.Campos-Vallette, *Vib. Spectrosc.*, **3**(1992)315.
- [81] G.Diaz, C. Bustos, R. E. Shepherd, *Spectrochim. Acta*, **43A**(1987)1141.
- [82] J.R.Scherer, J.Overend, *Spectrochim. Acta*, **17**(1961)719.
- [83] N.Neto, M.Scrocco, S.Califano, *Spectrochim. Acta*, **22A**(1966)1981.
- [84] A.Y.Hirakawa, M.Tsuboi, *Science*, **108**(1975).
- [85] R.Aroca, C.Jennings, R.O.Loutfy, A-M.Hor, *Spectrochim. Acta*, **43A**(1987)725.
- [86] R.Aroca, R.E.Clavijo, *Spectrochim. Acta*, **44A**(1988)171.
- [87] P.Miskovsky, D.Jancura, S.Sánchez-Cortés, E. Kocisová, L.Chinsky, *J.Am.Chem.Soc.*, **120**(1998)6374.
- [88] A.Murza, S.Sánchez-Cortés, J.V.García-Ramos, *Biospectrosc.* **4**(1998)327.
- [89] L.Rivas, S.Sánchez-Cortés, J.Stanicova, J.V.García-Ramos, P.Miskovsky, *Vib.Spectrosc.*, **20**(1999)179
- [90] R.Aroca, R.E.Clavijo, *Spectrochim. Acta*, **44A**(1988)171.
- [91] M.M.Campos-Vallette, R.E.Clavijo, J.Costamagna, J.Canales, G.F.Diaz, F.E.Mendizabal, J.M.Ramirez M.S.Saavedra, *Vib. Spectrosc.*, **23**(2000)39.

- [92] R. Aroca, C.Jennings, R.Aroca, R.O.Loutfy, A-M.Hor, *Spectrochim.Acta*, **41A**(1985)1095.
- [93] P. Cori, J.C. Rubim, R. Aroca, *Langmiur*, **14**(1998)4162.
- [94] A.Campos, J.R.Anacona, M.M.Campos-Vallette, *Main Group Metal Chemistry*, **22**(1999)283.
- [95] A. Meller, A. Ossko, *Monatsh. Chem.*, **103**(1972)150.
- [96] H. Kietaihl, *Monatsh. Chem.*, **105**(1974)405.
- [97] N. Kobayashi, R. Kondo, S. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(1990)9640.
- [98] A. Sastre, T. Torres, M. Hanack, *Tetrahedron Letter*, **36**(1995)8501.
- [99] De la Torre, G. Torres, T, Argullo-Lopez, *Adv. Mater.*, **9**(1997)265.
- [100] Diaz-García, M. A., Sastre A., Argullo Lopez, F, *J. Phys. Chem.*, **99**(1995)14988.
- [101] Guillermo Diaz F., M. Campos-V., A. Hugo Clan O., *Vib. Spectrosc.*, **9**(1995)257.
- [102] J.L. Wooton, J. I. Zink, G. Diaz F., M. M. Campos-V., *Inorg. Chem.*, **36**(1997)789.
- [103] W.J. Lehmann, T.O.Onak, J. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, **30**(1959)1219.
- [104] W.H.Lehmann, J. Shapiro, *Spectrochim Acta*, **17**(1961)396.
- [105] R.C.Taylor, C.L.Kluff, *Nature (London)*, **182**(1958)390.
- [106] N.Kobayashi, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, (1991)1203.
- [107] R.E.Clavijo C., M.M.Campos-Vallette, M.Saavedra S., A.Alvarado, G.Diaz F., *Vib. Spectrosc.*, **14**(1997)79.
- [108] D.Liu and K.Kwasniewska, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **27**(1981)289.
- [109] J.Costamagna, N.Barroso, B.Matsuhira, M.Villagrán, *Inorg.Chim.Acta.*, **273**(1998)191, M.Villagrán, J.Costamagna, B.Matsuhira, S.Moya, *Bol.Soc.Chil.Quim.*, **39**(1994)121; J.Costamagna, J.Vargas, M.M.Campos-Vallette and J.Canales, *XXXIII Int. Conf. Coord. Chem.*, p.666.
- [110] (a) M.A.Haga, E.S.Doodsworth, A.B.Lever, *Inorg.Chem.*, **25**(1986)447; (b) A.B. Lever, P.R.Auburn, E.S.Doodsworth, M.A.Haga, W.Lin, M.Melnik, A.Nevin, *J.Am.Chem. Soc.*, **110**(1988)8076.
- [111] M. Baginsky, P. Bruni, E. Maurelli, G. Natalie, G. Tosi, *Vib. Spectrosc.*, **7**(1994)231.
- [112] D.H.Whiffen, *J.Chem.Soc.*, (1956)1350.
- [113] F.R. Dollish, W.G. Fateley and F.F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, p. 163. Wiley, New York (1974).
- [114] A.R. Katritzky, *Q. Rev.*, **13**(1959)35324.
- [115] N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley, *Introduction to IR and Raman Spectroscopy. Third Ed.*, Academic Press, London, New York, 1990.
- [116] R.R. Randle, D.H. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.*, **52**(1956)9.
- [117] L.J.Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules. Vol. I. Chap. 5*, Chapman and Hall, London (1975).
- [118] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, pp.271-272. Van Nostrand, New York (1945).
- [119] G.Varsanyi, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Acad.Press, New York. (1969)
- [120] D.H.Whiffen, *Spectrochim. Acta*, **7**(1955)253.
- [121] F.F.Bentley, L.D.Smithson, A.L. Rozek, *Infrared Spectra of Characteristic Frequencies 700-300 cm⁻¹*

Wiley Interscience, New York, 1968.

- [122] C.A. Melendres, V.A. Maroni, *J. Raman Spectrosc.*, **15**(1984)319.
- [123] Y.A. Sarma, *Spectrochim. Acta A*, **43**(1987)1337.
- [124] M. Basato, B. Corain, G. Favero, *Inorganic Chimica Acta* **159** (1989) 59-63.
- [125] Y. H. Tsai, Y.-Lu Sun, Chu-Chieh Lin, *Polyhedron*, **16**(1997)2599.
- [126] J. Costamagna, G. Ferraudi, M. Villagran, E. Wolcan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2000)201.
- [127] M.M. Campos-Vallette, R.E. Clavijo, J. Costamagna, J. Canales, G.F. Diaz, *Vib. Spectrosc.*, **18**(1998), 25.
- [128] J. A. Faniran, K. S. Patel, J. C. Bailar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**(1974) 1547.

11. CONCLUSIONES GENERALES

La interacción de azamacrociclos con superficies metálicas fue caracterizada mediante un estudio vibracional con las técnicas infrarrojo y Raman, IRRAS, SEIRA y SERS, las cuales fueron fundamentales y apropiadas. La naturaleza estructural y estereoquímica de la serie de los macrociclos estudiados así como las propiedades fisicoquímicas de las superficies metálicas son determinantes en el tipo y extensión de la interacción adsorbato-sustrato y en la organización y orientación de los macrociclos sobre las superficies metálicas.

1. En términos de las características estructurales y estereoquímica de los macrociclos y la consecuente eficiencia en la adsorción o interacción con las superficies metálicas, concluimos que:

a) Las moléculas, que presentan un tamaño reducido del macroanillo y en consecuencia la más alta tensión estructural, no interactúan favorablemente con las superficies, debido principalmente a la no planaridad de sus sitios de coordinación (triazas y tritiamacrociclos).

b) Un tamaño mayor en la estructura molecular (respecto del sistema anterior), la presencia de un sistema electrónico π perteneciente a un enlace carbonilo y un sitio de coordinación plano, favorecen la interacción con las superficies metálicas. Los electrones de los átomos de oxígeno participan directamente en la interacción con la superficie, induciendo al sistema a adoptar una orientación preferencial (ciclams y ciclamdiona).

c) Sistemas moleculares planos con una distribución electrónica π simétrica extendida, en torno de seis átomos de nitrógeno, presentan una interacción muy eficiente. La interacción tiene influencia sobre la estructura de los macrociclos, y compromete el sitio de coordinación; los enlaces de la coordinación presentan modificaciones significativas de frecuencia de vibración e intensidad relativa de sus bandas. Estos sistemas moleculares adoptan una posición plana y paralela sobre las superficies metálicas (azabipiridilos).

d) La presencia de una gran extensión electrónica π deforma la estructura de los macrociclos, adoptando éstos una estructura ligeramente combada; esta característica estructural desfavorece la interacción con las superficies metálicas (naftalocianinas). La presencia de grupos sustituyentes tipo CH_3 y fenilos, estos últimos adoptando una posición perpendicular al plano molecular del macrociclo, impide un acercamiento a la superficie desfavoreciendo la interacción (tetrafenilnaftalocianina de vanadilo). Características estructurales de noplanaridad del sitio de coordinación de naftalocianinas con conformación tipo cónica como es el cloruro de subnaftalocianina de boro, quien interactúa con la superficie metálica a través del átomo de cloro, presentan una interacción mas bien débil. En el caso de naftalocianinas reducidas como son los complejos dinaftalénicos de Ni y Cu, en los que la estructura es no plana y además contienen grupos sustituyentes, la interacción es muy débil.

e) No hay una interacción formal cuando los macrociclos presentan un macroanillo de estructura noplana, (fenilhidrazinafenantrolina).

2. En términos de las características de las superficies utilizadas y organización de los macrociclos, podemos concluir que:

a) Las características morfológicas de las distintas superficies metálicas influyen en la eficiencia de la interacción; en el caso de las mediciones SERS, las más eficientes fueron los coloides de plata en solución acuosa. Las superficies deben presentar plasmones de superficie en la región del infrarrojo cercano.

b) En la solución coloidal debe existir un proceso de difusión de las moléculas desde la solución hacia la superficie. Este proceso implica primero, la solubilización del compuesto en el medio acuoso, luego la difusión de las moléculas para alcanzar la superficie metálica, y finalmente su adsorción. Este mecanismo de adsorción debe dar lugar a una mejor posibilidad de organización del adsorbato sobre la superficie metálica. En consecuencia, los macrociclos se organizan mejor sobre una superficie metálica coloidal que sobre islotes metálicos.

c) La interacción más eficiente adsorbato-sustrato representada por sistemas fuertemente adsorbidos, se identifica en los espectros SERS por la aparición de una banda claramente definida de estiramiento metal-adsorbato bajo 300 cm^{-1} .

d) Hemos concluido de los experimentos SEIRA que los sistemas macrocíclicos, que presentan espectros similares tanto en sistemas multicapas como en capa delgada, están mejor organizados y adheridos a la superficie que aquellos que presentan espectros diferentes.

Además destacamos, que:

3. La eficiente interacción de los macrociclos azabipiridilos con superficies metálicas nos ha permitido concluir que la amplificación de señales Raman por efecto de superficie involucra tanto un mecanismo físico de interacción, conocido como mecanismo electromagnético, y uno de transferencia de carga o mecanismo químico.

4. Los espectros Raman registrados con diferentes líneas de excitación de los láseres, dando lugar a espectros Raman de resonancia, son particularmente útiles para complementar la asignación espectral.

5. Los modelos de superficie utilizados para simular la superficie metálica en conjunto con los macrociclos (algunos también modelados según el tamaño de la molécula), resultaron adecuados para la caracterización del sistema de interacción; de esta manera forman parte de una nueva propuesta en la modelación de sistemas de interacción que involucran superficies metálicas extensas y sistemas moleculares de gran tamaño. A pesar de las aproximaciones que utilizan los métodos de química cuántica en los cálculos semiempíricos, éstos (INDO/1 y PM3) mostraron ser una herramienta muy valiosa en términos de la caracterización de la interacción y adsorción de macrociclos con superficies metálicas. En el caso de interacciones adsorbato-sustrato favorables, se verifica un flujo electrónico entre el sustrato y el adsorbato, con una distancia entre el adsorbato y sustrato de aproximadamente 2.0 \AA .

APORTE DE ESTA TESIS

1. Mediante la espectroscopía vibracional y sus técnicas Raman e infrarrojo de amplificación de señales por efecto de superficie pudimos seleccionar las características estructurales tanto de las moléculas de una serie tal que los azamacrociclos (adsorbato) como de las superficies metálicas (sustrato) que presenten la mayor eficiencia en una interacción adsorbato-sustrato. Podremos predecir sobre esta base, el grado de interacción adsorbato-sustrato que tendría cualquier sistema con características estructurales moleculares y superficies similares a los de esta tesis.
2. Las características estructurales y conformacionales de los complejos azabipiridilos le permitieron establecer, en la serie de los azamacrociclos, la interacción más eficiente con las superficies metálicas. No conocemos la existencia de aplicaciones tecnológicas de los azabipiridilos, tal vez por que han sido recientemente sintetizados. Sabemos que tienen una actividad electrocatalítica importante, y como consecuencia podrían ser utilizados como detectores de gases y fotosensores. No descartamos que pudieran ser también usados, como se ha hecho con las naftalocianinas, en el desarrollo de tecnologías que se basan en propiedades fotovoltaicas y optoelectricas; todas estas aplicaciones se relacionan con superficies metálicas.
3. Hemos establecido experimentalmente que la interacción de los macrociclos con superficies metálicas se verifica con alta eficiencia en solución coloidal; este hecho lo hemos interpretado como resultado de una solvatación de las moléculas seguida de una migración desde la solución hacia la superficie metálica, permitiendo de esta manera una mejor posibilidad de organización del adsorbato sobre la superficie metálica.
4. El trabajo realizado en esta tesis ha puesto en un plano de relevancia la utilidad de la espectroscopía vibracional amplificada por superficie para estudios que involucran fenómenos de superficie como también en la detección de sistemas moleculares que se encuentran a muy baja concentración. De esta manera, la optimización de las técnicas vibracionales amplificadas por superficie realizadas por primera vez en Chile ha entregado una herramienta analítica importante para trabajos futuros que involucran, por ejemplo en química ambiental, la identificación de compuestos que se encuentran a niveles de trazas.
5. Con la intención de cuantificar algunos aspectos de la interacción adsorbato-sustrato, tales que la dirección del flujo electrónico y la distancia de la interacción entre los macrociclos y la superficie metálica, hemos propuesto por primera vez, un modelo estructural tanto del adsorbato como del sustrato y de ambos interactuando. El conjunto de resultados experimentales fueron bien representados por el modelo estructural de la interacción utilizando adecuadas metodologías semiempíricas. Estos avances, tanto en la modelación de la estructura de la interacción como en la elección de los métodos de cálculo, deberían ser útiles en la predicción y caracterización de la interacción de un sistema adsorbato-sustrato de características relativamente similares a los sistemas estudiados en esta tesis. Además, este tipo de modelo estructural de interacción ya es la base para la obtención de datos espectrales vibracionales mediante cálculos DFT que simulan espectros SERS, SEIRA e IRRAS.

Apéndice

1. Espectroscopía de Reflexión

1.1. Espectroscopía IRRAS

La espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción (IRRAS) es ampliamente utilizada en tecnologías y áreas de investigación que involucran fenómenos de adhesión, electrocatálisis, corrosión, etc. Este método registra los espectros de las películas o material depositado sobre superficies altamente reflectoras. La luz infrarroja incidente es reflejada por el sustrato (metal) y parte de esta luz es absorbida por el adsorbato. La luz absorbida se mide luego de ser reflejada por la superficie. La absorción de la luz IR de los adsorbatos sobre metales altamente reflectores (Cu, Ag, Au, etc.), es mayor cuando la luz infrarroja incide sobre la muestra con ángulo rasante (ángulo cercano a 90 grados) [1].

A incidencia normal de la luz infrarroja sobre la superficie, las ondas de la luz incidente y reflejada, que se combinan estableciendo un campo eléctrico estacionario, forman un nodo con la superficie por lo que su amplitud es cero. Si el campo eléctrico no tiene amplitud, no puede interactuar con alguna molécula que esté adsorbida sobre la superficie. En caso de incidencia no normal de la luz sobre la superficie metálica, el campo eléctrico estacionario resultante va a depender del cambio de fase que sufran las componentes del campo electromagnético (s- ó p-polarizada) luego de la reflexión. El cambio de fase de la luz reflejada por el metal depende del ángulo de incidencia y de la polarización de la luz [2]

El campo electromagnético de la luz infrarroja incidente no polarizada puede ser separado en dos componentes, en s-polarizada y p-polarizada. La componente s-polarizada se encuentra perpendicular al plano de incidencia y paralelo al plano de la superficie. Al contrario, la componente p-polarizada es paralelo al plano de incidencia y perpendicular a la superficie., ver Figura 1.1. Ambas componentes sufren un comportamiento distinto luego de la reflexión.

Figura 1.1. Polarización s- y p de la luz electromagnética incidente y reflejada

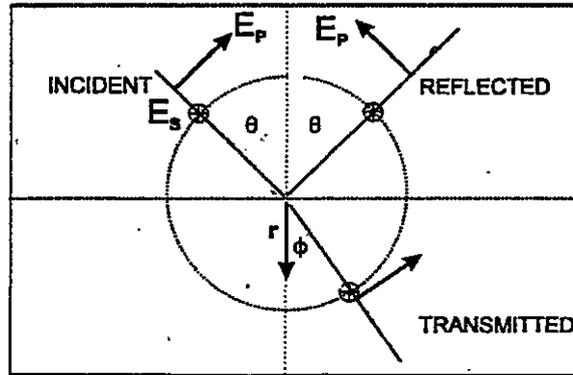


Figura 1.2. Luz s-polarizada

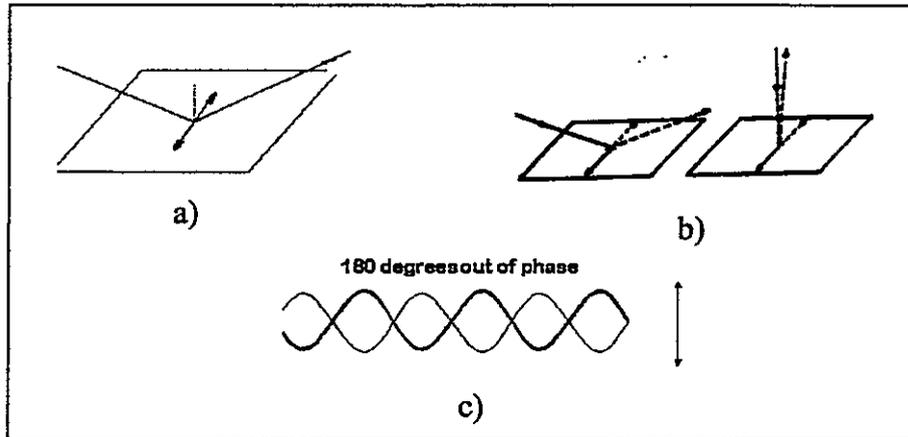
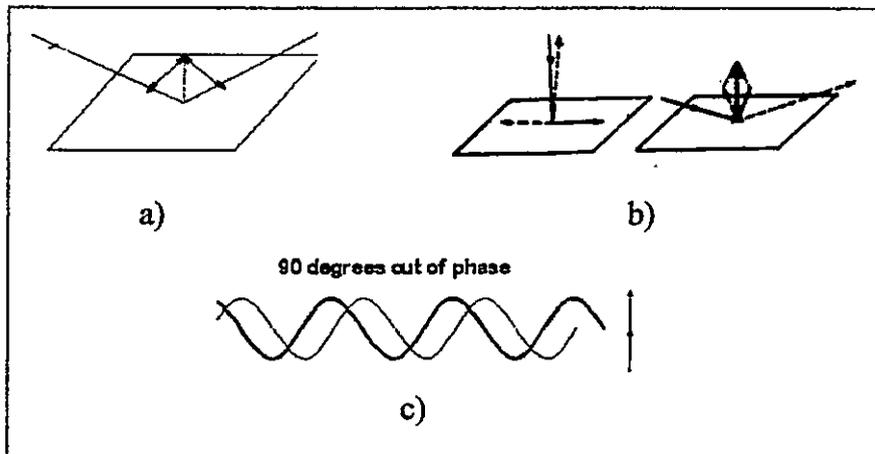


Figura 1.3. Luz p-polarizada



-Luz s-polarizada (E_s):

A todo ángulo de incidencia de la luz infrarroja, la componente s-polarizada de la radiación incidente sufre un cambio de fase de aproximadamente 180° , es decir, los vectores pertenecientes a la onda incidente E_s y reflejada E_s' se anulan cerca de la superficie. La luz s-polarizada no puede interactuar con los momentos dipolares del adsorbato, ver Figura 1.2.(a) y c) cambios de fase de los vectores de polarización, b) dependencia del ángulo de incidencia θ en la reflexión)

-Luz p-polarizada (E_p):

El cambio de fase de la reflexión para la componente p-polarizada depende del ángulo de incidencia. Los vectores correspondientes a la onda incidente y reflejada se suman cerca de la superficie (E_p y E_p' respectivamente), por lo que cerca del ángulo rasante, el vector resultante de este cambio de fase es mayor. De esta manera la componente p-polarizada puede interactuar fuertemente con los modos vibracionales de momentos dipolares perpendicular con la superficie del metal. Cuando el ángulo de incidencia es cercano a incidencia normal (90°), E_p y E_p' convergen a través del plano de la superficie y por lo tanto no hay interacción con la molécula adsorbida, ver Figura 1.3.(a) y c) cambios de fase de los vectores de polarización, b) dependencia del ángulo de incidencia θ en la reflexión)

Las condiciones para obtener una señal óptima de las especies adsorbidas sobre superficies metálicas deberían lograrse con una incidencia de luz p-polarizada a altos ángulos de incidencia. Esto queda bien representado en la Figura 1.4., donde podemos observar la dependencia del cuadrado de la amplitud del campo eléctrico estacionario con el ángulo de incidencia.

Figura 1.4. Dependencia del cuadrado de la amplitud del campo eléctrico de la onda estacionaria con el ángulo de incidencia.

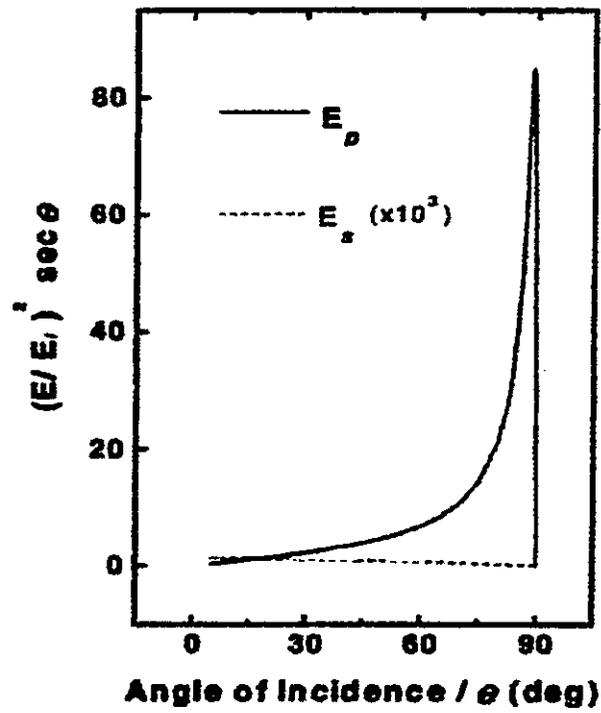
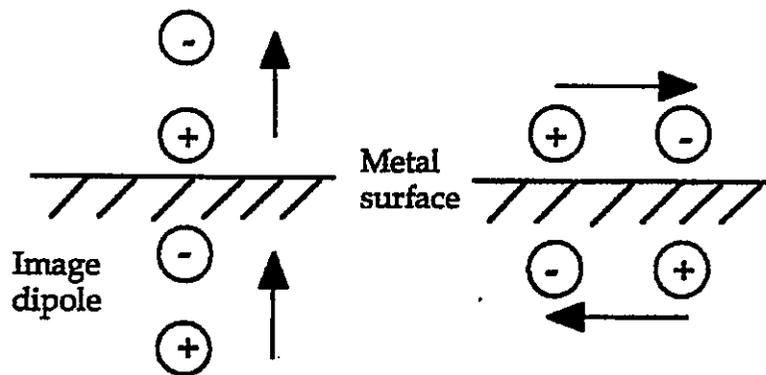


Figura 1.5. Cargas de imágenes de los modos del adsorbato



1.1.1. Reglas de selección de superficie e interpretación de los espectros

El hecho de que las transiciones vibracionales se encuentran polarizadas a lo largo de un eje molecular permite utilizar la técnica IRRAS en la determinación de la orientación en películas delgadas. La consideración del campo eléctrico de la luz IR sobre la superficie ha dejado en evidencia que sólo las moléculas con una componente del momento dipolar perpendicular con la superficie serán observadas en el espectro IRRAS. Modos que vibran paralelos a la superficie no deberían absorber y ser visibles en el espectro [3]. Estas son las reglas de selección de superficies metálicas. En los experimentos de reflexión-absorción, por lo tanto, para una molécula idealmente plana, orientada plana paralela con la superficie y de una organización molecular cara a cara, los modos vibracionales fuera del plano deberían tener una intensidad relativa máxima en comparación a los modos vibracionales en el plano [3]. En el caso de transmisión infrarroja, el campo eléctrico incidente siempre se encuentra en el plano del sustrato, independiente de la polarización. De esta manera, solo vibraciones moleculares con una componente finita del momento dipolar paralelo a la superficie metálica serán detectables. Es así como, al comparar los espectros de reflexión-absorción (IRRAS) con los espectros de la molécula dispersa en KBr o depositada sobre un monocristal de KBr, para una molécula con una orientación preferencial se deberían observar diferencias en intensidades de las vibraciones en el plano y fuera del plano. De esta manera debería ser posible inferir sobre la orientación de la molécula sobre la superficie.

Las reglas de selección en ambos casos (reflexión-absorción y transmisión) conllevan a que bandas intensas en los espectros IRRAS serán débiles en el espectro de transmisión de la misma muestra. Hay que destacar que el ángulo de incidencia es crítico en la discusión de la espectroscopía IRRAS. El ángulo de incidencia más óptimo es de 88° para una superficie reflectora.

Otra razón, por la cual no se deberían ver modos paralelos a la superficie es debido a las cargas de imágenes (la luz infrarroja entrante no puede distinguir entre el dipolo real y su imagen) (Figura 1.5.). Si consideramos al sistema que vibra como un sistema compuesto por la molécula adsorbida y su carga de imagen conjugada en el metal, las vibraciones del momento dipolar en la molécula que se encuentran paralelas con la superficie metálica, deberían tener un momento dipolar cero (Figura 1.5a). Sin

embargo vibraciones de momentos dipolares con una componente normal con la superficie metálica, deberían reforzar la componente en el sistema compuesto (Figura 1.5b) [4].

Bibliografía

- [1] M. D. Porter, *Anal. Chem.*, **60**(1988)1143A.
- [2] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44**(1966)310.
- [3] I. Gobernado-Mitre, R. Aroca, *Chem. Mater.*, **7**(1995)118.
- [4] M. Moskowits, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982)9.

2. Espectroscopía vibracional amplificada por superficie

2.1. Espectroscopía SERS

La espectroscopía SERS se basa en el aumento de la difusión inelástica (señal Raman), procedente de determinadas moléculas en presencia de una superficie metálica rugosa especialmente preparada, cuya intensidad excede en un factor de 10^5 - 10^6 del que cabe esperar cuando la molécula no está ligada a la superficie metálica [1].

Como causa de la amplificación se consideran principalmente dos modelos:

1. Modelo electromagnético (EM)
2. Modelo químico o de transferencia de carga (TC).

La difusión Raman se origina como consecuencia de la aparición de un dipolo (μ) inducido por la interacción del campo electromagnético (E) con la molécula de polarizabilidad α . El dipolo inducido μ puede expresarse en función del campo aplicado E y la polarizabilidad α de la siguiente forma:

$$\mu = E \cdot \alpha$$

1.

La teoría electromagnética predice un gran aumento del campo electromagnético experimentado por una molécula adsorbida sobre una superficie metálica rugosa. La resolución de las ecuaciones de Maxwell en sistemas metálicos donde existe una interfase rugosa, explica la intensificación de la señal Raman en función de las propiedades ópticas y morfológicas de la superficie metálica y de la longitud de onda de la radiación.

El mecanismo de intensificación química predice a su vez un gran aumento de la polarizabilidad molecular del adsorbato como resultado de su interacción con el metal.

Actualmente se acepta que el efecto SERS es el resultado de la combinación de ambos mecanismos de intensificación: EM y TC. El aumento de la señal Raman incluye una contribución del efecto electromagnético (EM), y una variación de las propiedades ópticas del adsorbato, o la formación de un enlace químico entre éste y la superficie metálica, que también contribuye al factor de intensificación final SERS (efecto químico). El problema fundamental radica en poder establecer la contribución relativa de cada uno de ellos.

2.1.1. Mecanismo electromagnético

El efecto SERS está relacionado con la presencia de una geometría rugosa en la superficie metálica. En el modelo EM se considera que la radiación de frecuencia ω_0 incide sobre una partícula esférica o esferoidal aislada [2,3], de pequeñas dimensiones comparada con la longitud de onda. Es lo que se conoce como modelo de la esfera metálica y constituye una aproximación más simple al estudio teórico de estos sistemas. Según el modelo, la polarizabilidad de la molécula no se ve afectada por la presencia del metal [1], salvo en lo que respecta al efecto debido a un campo eléctrico magnificado en las proximidades de la superficie. En la figura 2.1. se muestra de forma esquemática el fenómeno que tiene lugar en un proceso de difusión Raman, en ausencia y en presencia de estas partículas metálicas tomadas como modelo.

Figura 2.1. Procesos de dispersión Raman en ausencia a) y presencia b) de partículas metálicas esféricas

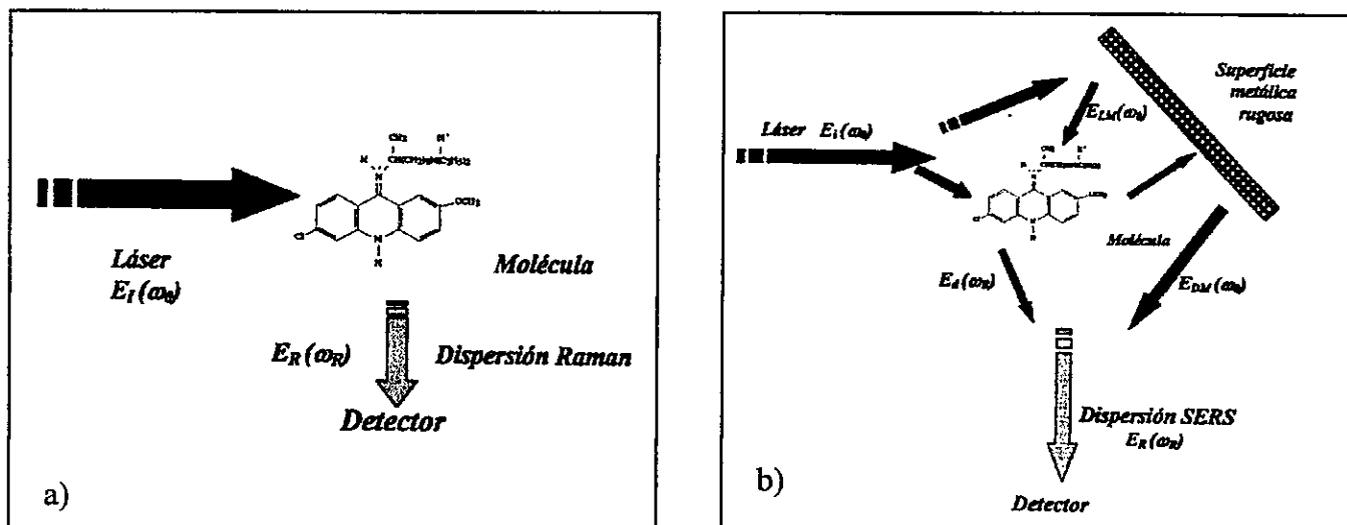
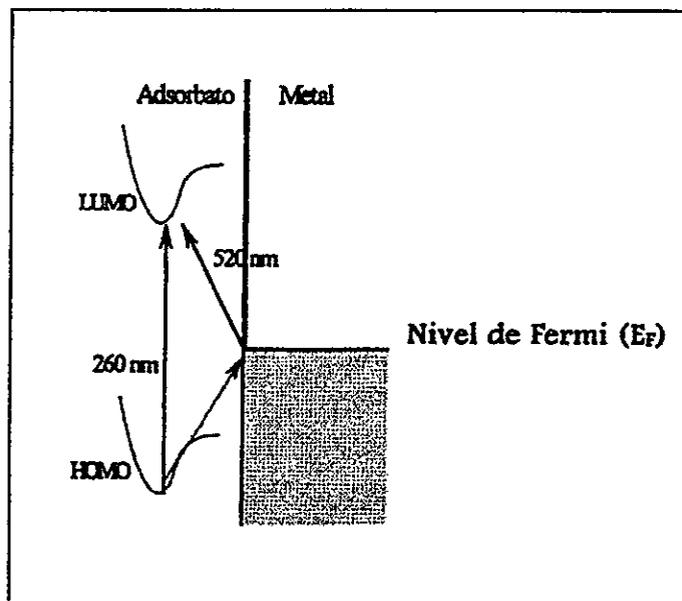


Figura 2.2. Mecanismo de Transferencia de carga en el complejo adsorbato-sustrato



La enorme intensificación que experimenta la radiación Raman se debe a dos procesos: Por una parte, se produce un considerable aumento de la intensidad del campo electromagnético incidente total que llega a la molécula, situada en posición r' , ya que este campo está compuesto no solamente de la radiación que incide directamente en la molécula $E_i(r', \omega_0)$, sino que también del campo que, a la misma frecuencia, es dispersado por el metal $E_{LM}(r', \omega_0)$, el cual fue descrito por Mie [4]. El campo dispersado por la partícula metálica resulta ser muchísimo mas grande cuando la frecuencia ω_0 se hace coincidir con la frecuencia de resonancia de los plasmones superficiales del metal, es decir, de las oscilaciones de los electrones en el seno de la partícula metálica [5]. Por tanto, el campo eléctrico total será:

$$E_I(r', \omega_0) = E_i(r', \omega_0) + E_{LM}(r', \omega_0) \quad 2.$$

Este campo incidente induce en la molécula un momento dipolar $\mu(r', \omega_0)$ que modulado por las vibraciones moleculares, emitirá radiación Raman de frecuencia ω_0 [6].

$$\mu(r', \omega_0) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi [1 + (\epsilon - 1)A]} \cdot E_I(r', \omega_0) \quad 3.$$

ϵ es la constante dieléctrica relativa del metal respecto del medio que lo rodea, y A la constante de despolarización de la partícula. Esta última es una cantidad puramente geométrica que depende de la excentricidad de la partícula ($A=1/3$, para una esfera), lo que hace que el denominador de la ecuación 3 sea $4\pi(\epsilon+2)$. El aumento del campo en la superficie del metal se debe al incremento del momento dipolar inducido (μ), cuando $\epsilon+2$ se hace muy pequeño o cero, en este caso se produce una respuesta resonante que origina un campo eléctrico efectivo en las proximidades del metal mucho mayor que en el caso del Raman normal [7].

Por otra parte, el campo eléctrico asociado a la radiación Raman, de frecuencia ω_R , sufre también una amplificación similar a la del campo incidente. El campo eléctrico total dispersado, de frecuencia ω_R , que se observa en la posición r , es una composición del campo dispersado directamente por la molécula, $E_d(r, \omega_0)$, y el campo dispersado por la partícula metálica cuando son excitados los plasmones superficiales con una frecuencia ω_R , $E_{DM}(r, \omega_R)$.

Por lo tanto, el campo eléctrico resultante de la difusión total, $E_R(r, \omega_R)$ será:

$$E_R(r, \omega_R) = E_d(r, \omega_R) + E_{DM}(r, \omega_R) \quad 4.$$

Por todo ello, el metal actúa como una antena que amplifica tanto el campo de la radiación excitatriz incidente como la propia radiación Raman esparcida por la molécula, siendo máxima la intensificación en las zonas de mayor rugosidad [1]. Este efecto tiene la característica, evidenciada experimentalmente, de que su radio de acción se extiende a una distancia considerablemente alejada de la superficie metálica (aprox. 100 Å).

A partir del campo $E_R(r, \omega_R)$ se puede calcular la intensidad de campo eléctrico esparcido inelásticamente, I_R , en el punto r . Si I_R^0 es el valor de esta intensidad en ausencia del metal, puede entonces definirse un factor de intensificación F_i de la siguiente forma:

$$F_i = I_R / I_R^0 \quad 5.$$

El valor de F_i depende del tamaño de la partícula, de la distancia a la superficie, r , siendo inversamente proporcional a r^{12} , y de la constante dieléctrica del metal, $\epsilon(\omega)$ y del medio que le rodea, ϵ_0 . Para el caso particular de un metal, la constante dieléctrica consta de una parte real y otra imaginaria que son funciones de la longitud de onda:

$R_e[\epsilon(\omega)]$: respuesta del metal al campo exterior

$$\epsilon(\omega) = R_e[\epsilon(\omega)] + i \text{Im}[\epsilon(\omega)]$$

$\text{Im}[\epsilon(\omega)]_i$: resistividad del metal

Como puede apreciarse, el valor de F_i es independiente de la naturaleza de la especie química en estudio y, aunque decae con la duodécima potencia del inverso de la distancia, moléculas relativamente alejadas del metal pueden seguir contribuyendo al SERS.

Para obtener una amplificación resonante del campo eléctrico es necesario que, $1 + [\text{Re}\{\epsilon(\omega_0)\} - 1]A = 0$, es decir, que la parte real de ϵ , tenga un valor próximo a (-2), que es

precisamente la condición de resonancia de los plasmones superficiales del metal, y que la parte imaginaria de la misma alcance un valor cercano a cero para evitar efectos de amortiguación que destruyan esta resonancia.

La condición de resonancia explica el papel tan importante que juegan los metales Ag, Au y Cu en los experimentos de intensificación sobre superficies: Estos metales poseen una alta reflectividad en el visible, donde la parte real cumple la condición de resonancia.

La constante $1/A$ relativa a la partícula, explica por que se obtiene una mayor intensidad de radiación dispersa en las zonas de mas curvatura, ya que en ellas se acumula una mayor densidad de campo eléctrico [1] En un sistema integrado por un gran número de partículas adyacentes, la mayor densidad de campo se concentra en las regiones estrechas que separan las partículas.

La dependencia de la constante dieléctrica con la longitud de onda y la geometría de las partículas, explica la dependencia de la señal SERS con la energía de la radiación excitatriz.

En relación con la variación de las intensidades relativas de las bandas cuando se modifica el potencial eléctrico superficial, este modelo asume la disposición de las moléculas en orientaciones preferentes respecto a la superficie, ya que cambios en el potencial eléctrico de una interfase pueden producir la reorientación del adsorbato.

El modelo electromagnético predice un factor de intensificación de la señal del orden 10^6 , que se acerca a los valores de F_i obtenidos experimentalmente. Es importante destacar que F_i es un factor multiplicativo, que proviene de los diferentes efectos que tiene lugar en experimento SERS. En general, existen contribuciones por parte de la excitación de los plasmones superficiales a partir de la luz láser, así como las debidas a la variación de las propiedades ópticas del adsorbato (efecto químico). Por lo tanto, el efecto de intensificación en el caso será:

$$F_i = F_i(EM) \cdot F_i(TC) \quad 6.$$

La contribución del mecanismo de la intensificación EM ha sido estimado en un factor de 10^3-10^5 , mientras que la contribución del efecto químico es de 10^1-10^2 . Este modelo es capaz de explicar gran parte de la intensificación de la señal Raman y de justificar su dependencia con la naturaleza y morfología del metal, lo que está de acuerdo

con la necesidad de una superficie rugosa y la necesidad, en coloide, de una agregación de los mismos, así como la dependencia del factor de intensificación con la distancia a la superficie metálica, tal como ha podido ser puesto de manifiesto con moléculas de gran tamaño.

2.1.2. Mecanismo químico o de transferencia de carga

Existen algunos hechos experimentales que no pueden justificarse recurriendo al modelo electromagnético, y que ponen de manifiesto que este modelo no es el único que se da en estos sistemas. Entre otros hechos se citan los siguientes:

- a) Dependencia del efecto SERS con la naturaleza de la molécula empleada: si la intensificación derivada de la presencia del metal fuera debida únicamente al aumento en intensidad del campo electromagnético, todas las moléculas poseerían un factor de intensificación similar, no obstante esto no ocurre así, según se ha observado en numerosas experiencias y utilizando diferentes soportes metálicos.
- b) La importancia que la presencia de monocapas ejerce en las observaciones en estudios consistentes en la deposición de varias capas sobre superficies metálicas, se ha visto que el factor de intensificación es mucho mayor para las moléculas que componen la primera capa, las cuales se encuentran íntimamente unidas a la superficie [8,9]. También es posible observar un notable aumento de la intensidad SERS cuando una delgada película de plata es depositada sobre un sustrato inactivo [10,11].
- c) Dependencia existente entre los perfiles de excitación (dependencia de la intensidad de una banda con la frecuencia excitatriz) y el potencial de trabajo, cuando los espectros SERS se obtienen usando electrodos metálicos como soportes [12,13]. Este hecho constituye la prueba más evidente de que algún otro mecanismo, distinto al electromagnético, interviene en la producción del efecto.

Con el fin de explicar todas estas observaciones, y debido al hecho de que en algunos casos las moléculas interaccionan fuertemente con la superficie metálica, formando incluso enlaces químicos entre ellos [14], se propuso un nuevo modelo basado en la formación de un complejo de transferencia de carga entre el adsorbato y el metal, Figura 2.2., es decir, un efecto químico de corto alcance, el cual fue llamado modelo químico o de transferencia de carga (TC).

En el complejo formado tienen lugar transiciones eléctricas distintas a las que se dan en la molécula en estado libre, de manera que la unión química de la molécula al metal produce un aumento considerable de la sección eficaz Raman, mediante un mecanismo similar al que ocurre en la espectroscopía Raman de resonancia; el efecto químico se asocia con la superposición de las funciones de onda electrónicas del metal y adsorbato, permitiendo que tenga lugar el proceso de transferencia de carga. Un electrón del metal, excitado por el fotón incidente, pasa a un nivel electrónico desocupado de la molécula (LUMO), denominado nivel de afinidad, o bien desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) del adsorbato hasta el nivel de Fermi del metal. De esta manera, una molécula cuyo máximo de absorción está en la zona UV, como la de la figura 2.2., puede experimentar una transición electrónica suficiente para que se produzca un aumento de la emisión Raman.

La formación de este complejo de transferencia de carga explica el hecho de que solo la monocapa adyacente a la superficie metálica sea la responsable del aumento de la intensidad Raman observado en muchos experimentos. El efecto SERS depende de la naturaleza del adsorbato empleado, ya que no todas las moléculas presentan la misma afinidad química por el metal. Este modelo explica también los desplazamientos en frecuencia de algunas bandas de los espectros SERS, los cuales se deben a la modificación de la estructura de la molécula al producirse la interacción metal-adsorbato para formar el complejo de transferencia de carga [15]. También explica la aparición de una nueva banda de vibración, en la región de las bajas frecuencias, atribuida a la vibración ν (metal-adsorbato).

Por otro lado, también existe una directa relación entre el mecanismo TC y la rugosidad de las superficies empeladas [16]. En este sentido, se ha demostrado que gran parte de la intensificación producida por la presencia del metal se debe a la existencia de los defectos en la superficie del mismo, constituidas a su vez por agregados metálicos a escala atómica conocidos con el nombre de adatoms [17]. Estas agrupaciones podrían ser las responsables de la formación de los complejos de transferencia de carga descritos por el modelo químico [18], y constituyen un tipo de rugosidad diferente a la rugosidad a gran escala que se considera la base del modelo electromagnético, y que se debe a partículas de un tamaño del orden 5-10 nm [19].

2.1.3. Reglas de selección del efecto SERS

Para el caso de moléculas adsorbidas sobre una superficie, las reglas de selección difieren de las que operan en ausencia de dicha superficie, por lo tanto el efecto SERS posee unas reglas de selección distintas a las que se dan en la espectroscopía Raman convencional. Esto se debe a las modificaciones del campo electromagnético en la superficie y orientación de las moléculas relativa a este campo, efecto que provoca la superficie.

El uso de las reglas de selección para interpretar los espectros vibracionales, puede proporcionar una valiosa información acerca de diversos aspectos estructurales de las moléculas estudiadas, la orientación adoptada por el adsorbato sobre el metal, la simetría de las moléculas e información acerca del tipo de enlace obtenido a partir de las frecuencias del espectro.

Las reglas de selección del efecto SERS establecen una distinción entre unos modos más activos, los cuales aparecen con una mayor intensidad en el espectro SERS y otros menos activos y, por lo tanto, menos intensos. El modelo EM explica este hecho sobre la base de la existencia de distintas intensidades del campo polarizado paralelo ($E_{//}$) y perpendicularmente (E_{\perp}) sobre la superficie. La relación que guardan ambos componentes depende de la longitud de onda de excitación. Así, a una longitud de onda cercana a la excitación de los plasmones superficiales del metal, se cumple la condición de resonancia $\text{Re}(\epsilon) \cong -2$, resultando: $E_{\perp} \cong E_{//}$.

Las diferencias en intensidad que existen entre los campos perpendicular y paralelo, afectarán de manera distinta a los componentes de polarizabilidad de la molécula (Figura 3). Esta diferencia puede expresarse en términos de una polarización ctiva, α_{ef} , que en el modelo de esferas metálicas, queda de la siguiente forma [20]:

$$\alpha_{ef} = \frac{9}{[\epsilon(\omega_0) + 2][\epsilon(\omega_R) + 2]} \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{yy} & \epsilon(\omega_R)\alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \epsilon(\omega_R)\alpha_{yz} \\ \epsilon(\omega_0)\alpha_{xz} & \epsilon(\omega_R)\alpha_{zy} & \epsilon(\omega_0)\epsilon(\omega_R)\alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad \text{Ecuación 7}$$

donde x e y son los ejes ortogonales paralelos a la superficie metálica y z es el eje perpendicular a dicha superficie; $\epsilon(\omega_0)$ y $\epsilon(\omega_R)$ son las constantes dieléctricas relativas del

metal respecto al medio, a las frecuencias de excitación ω_0 y de la dispersión $\varepsilon(\omega_R)$, respectivamente.

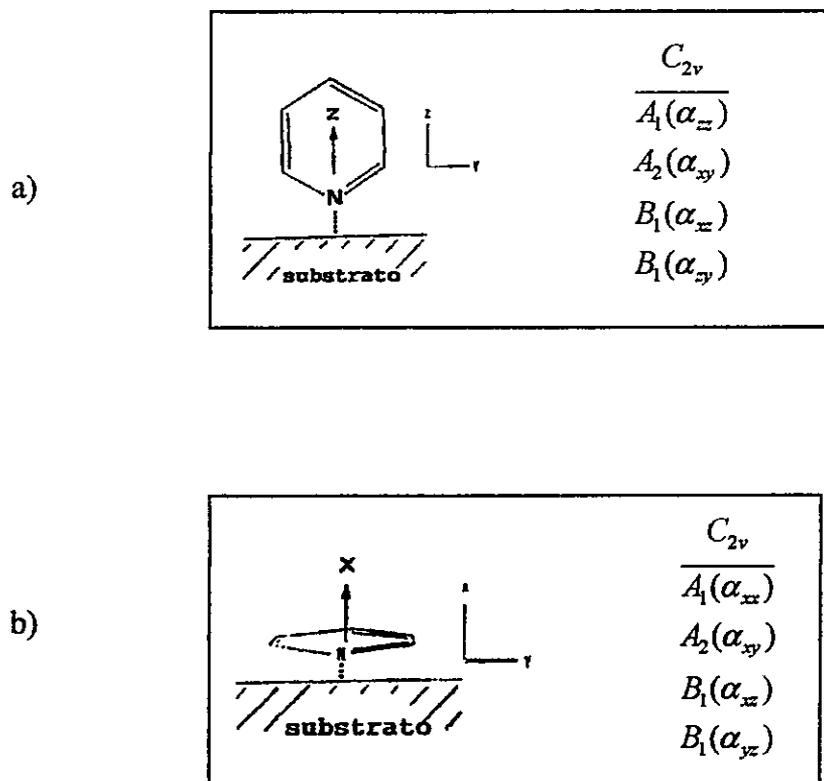


Figura 2.3. a) Adsorción perpendicular y paralela de la piridina. b) Especies de simetría de los componentes de polarizabilidad para C_{2v} .

Si se considera que la molécula es lo suficientemente simétrica como para atribuir cada modo vibracional a una componente distinta del tensor de polarizabilidad, de la ecuación anterior, se deduce que los modos vibracionales de la molécula pueden dividirse en tres grupos distintos [21]:

- a) Aquellos modos que se transforman según las componentes α_{xx} , α_{yy} , α_{xy} , que son excitados por la componente del campo eléctrico paralela a la superficie.
- b) Aquellos que se transforman según las componentes α_{xz} y α_{yz} , que son excitados tanto por la componente paralela como por la componente perpendicular a la superficie.
- c) Aquellos que se transforman según la componente α_{zz} y que solo son excitados por la componente perpendicular.

Por lo tanto, la distinta intensidad de los campos paralelos y perpendicular establece una selección entre tres grupos, la cual se traduce en una distinta intensidad relativa de las bandas Raman asociadas a estos modos. La relación cuantitativa entre factor de intensificación de los modos correspondientes a cada uno de estos grupos puede ser deducida de la ecuación 7. Así, considerando un desplazamiento Raman lo suficientemente pequeño como para que $\epsilon(\omega_0) \cong \epsilon(\omega_R) = \epsilon$, los modos del grupo 3 serán $|\epsilon|^4$ veces más intensificados que los del grupo 1, mientras que los del grupo 2 lo serán $|\epsilon|^2$ veces.

Dentro del modelo químico, puesto que el movimiento de carga entre el adsorbato y la superficie tiene simetría de un vector perpendicular a la superficie, la transferencia de carga solamente puede ser modulada por vibraciones que presentan también esta simetría de un vector perpendicular a la superficie; en consecuencia, sólo las vibraciones que son totalmente simétricas con respecto a los elementos de simetría del complejo "molécula-superficie" son intensificadas a través de este mecanismo. Las vibraciones que satisfacen esto, son los modos totalmente simétricos de la propia molécula aislada, y también modos en los cuales átomos equivalentes se mueven en fase perpendicular a la superficie.

La aparición de bandas, de gran intensidad y ligeramente desplazadas en frecuencia, debido a modos vibracionales prohibidos según las reglas de selección de la espectroscopía Raman convencional, indica también la existencia de distintas reglas en el SERS. Sin embargo, este hecho se puede explicar teniendo en cuenta la existencia de un considerable gradiente de campo (E') en la superficie, el cual dará lugar a una contribución adicional al dipolo inducido a través de la polarizabilidad cuadrupolar (Q) de las moléculas [2], modificando por tanto las reglas de selección Raman y provocando la aparición de modos vibracionales prohibidos en la espectroscopía Raman. Así en la superficie:

$$\mu = E \cdot \alpha + Q \cdot E'/3$$

Ecuación 8.

2.1.4. Interpretación de espectros SERS

Es importante considerar el hecho de que la adsorción química sobre la superficie metálica puede provocar cambios importantes en el perfil de los espectros SERS, en relación con los espectros Raman de la disolución acuosa o del sólido. En ocasiones, estos son tan marcados que resulta difícil establecer una correlación entre ambos espectros.

Sin embargo, la asignación de un espectro SERS se realiza por comparación con los espectros Raman de la disolución o el espectro del sólido, así como con los espectros IR.

Entre los cambios observados en los espectros SERS, cabe citar:

- 1.- Desplazamiento y ensanchamiento de bandas
- 2.- Modificación de las intensidades relativas
- 3.- Desaparición y aparición de bandas

2.1.4.1. Desplazamiento y ensanchamiento de bandas

Los desplazamientos SERS respecto a las medidas Raman convencionales constituyen una valiosa información a la hora de determinar la parte de la molécula que está directamente implicada en la adsorción sobre el metal, así como la orientación adoptada por la molécula.

Las bandas correspondientes a aquellos grupos moleculares implicados en la adsorción son las más afectadas, apreciándose un mayor desplazamiento en ellas. Así mismo, los desplazamientos también suelen ir acompañados de un ensanchamiento de las bandas [22].

Las moléculas que poseen un sistema de enlaces múltiples conjugados interaccionan generalmente con el metal a través de la nube electrónica π del adsorbato. Al tener la densidad de carga cedida de un carácter enlazante, las vibraciones relacionadas con la tensión de los enlaces implicados en la adsorción disminuyen en frecuencia. Este efecto puede intensificarse si además, el metal cede a su vez carga por retrodonación a orbitales antienlazantes del adsorbato, como puede suceder en los complejos.

Por el contrario, si la adsorción se produce a través de pares de electrones libres, cabe esperar un incremento en las frecuencias de las vibraciones de tensión correspondientes, ya que

la carga cedida tiene carácter no enlazante [23,24].

2.1.4.2. Modificación de las intensidades relativas.

El enorme gradiente de campo electromagnético existente sobre la superficie metálica, hace que aquellos modos vibracionales más cercanos a la superficie den lugar a una mayor intensidad SERS, por estar sometidos a un campo más intenso que los modos situados a una mayor distancia respecto a ella.

De acuerdo con las reglas de selección del efecto SERS, una orientación paralela o bien perpendicular de los modos vibracionales respecto a la superficie, se traduce en una modificación de la intensidad relativa de bandas. Así, es posible obtener información acerca de la orientación del adsorbato y la interacción metal-adsorbato. Sin embargo, para ello es necesario elegir una bandas que corresponda a un modo vibracional que se transforme mayoritariamente según una sola componente de la polarizabilidad. La vibración $\nu(\text{C-H})$ cumple estos requisitos, al modificar fundamentalmente la componente de polarizabilidad en la dirección del enlace C-H [25].

2.1.4.3. Desaparición y aparición de bandas

Una de las características más importantes de los espectros SERS es la aparición de una nueva banda, en muchos casos de gran intensidad, correspondiente a la vibración $\nu(\text{metal-adsorbato})$. Esta nueva banda suele aparecer en el intervalo de bajas frecuencias $250\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, debido a la elevada masa de las especies implicadas en esta tensión.

Otras bandas detectadas en estos espectros, cuando se emplean coloides metálicos como soportes, son las debidas a las especies iónicas procedentes de los compuestos de partida empleados en la obtención del sistema coloidal.

Asimismo, el uso de NaCl o HCl, como agentes agregantes provoca la aparición de una nueva banda a aproximadamente 240 cm^{-1} , asignada a la vibración $\nu(\text{Ag-Cl})$.

La aparición de bandas prohibidas se explica mediante la teoría del cuadrupolo (Ecuación 8) y la desaparición de bandas debido a la orientación de la propia molécula.

2.2. Espectroscopía SERS de resonancia (SERRS)

La espectroscopía Raman proporciona información estructural del estado fundamental de las moléculas cuando éstas son excitadas con una radiación correspondiente a una banda de absorción electrónica de la molécula; la intensidad del espectro Raman aumenta considerablemente pudiéndose obtener factores de intensificación de hasta 10^3 [26]. Cuando se dan estas condiciones la espectroscopía Raman pasa a denominarse espectroscopía Raman de Resonancia (RRS, Resonance Raman Spectroscopy). Mediante la espectroscopía RRS se pueden estudiar determinadas partes de moléculas complejas a bajas concentraciones sin interferencias de otras partes de la molécula o del disolvente. Al igual que en SERS, la técnica RRS se beneficia de la intensificación de la señal cuando la molécula se encuentra adsorbida sobre una superficie metálica rugosa, dando lugar a la difusión Raman resonante intensificada mediante superficies (SERRS). Al contrario que en SERS, en SERRS los estados electrónicos excitados de las moléculas están implicados en el efecto, y es necesario tener en cuenta los cambios inducidos por la superficie en los tiempos de vida de estos niveles.

Además del aumento de intensidad, los espectros RRS son cualitativamente distintos, ya que se seleccionan determinados modos vibracionales que corresponden a aquellos que se acoplan con las transiciones electrónicas en juego. La espectroscopía Raman de resonancia ha experimentado un gran crecimiento con la aparición de los láseres sintonizables, esto es, láseres, en los que se puede elegir la longitud de onda de salida de una forma más o menos continua.

Desde un punto de vista práctico, conviene que la radiación de excitación no coincida con el máximo de absorción de las moléculas sino que esté cerca, es decir que se produzca una prerresonancia. Las bandas intensificadas en los espectros SERRS se deben a los grupos responsables de la absorción asociada a la transición electrónica, es decir, al grupo cromóforo. Por lo tanto, la obtención del espectro SERRS es importante desde el punto de vista de la asignación de los espectros vibracionales

2.3. Espectroscopía SEIR

La amplificación por efecto electromagnético de la absorción infrarroja por metales rugosos ha sido demostrada mediante técnicas de Langmuir-Blodgett [27]. La amplificación en el infrarrojo por efecto químico no está relacionada con la transferencia de carga como en el caso del SERS. El efecto químico en el infrarrojo tiene un significado bien definido y específico. Se refiere a cambios en las magnitudes de los parámetros ópticos de cada vibración fundamental de moléculas fisisorbidas y quimisorbidas inducidos por la interacción entre molécula y la superficie. La amplificación total de la absorción infrarroja es mas moderada en comparación a los factores de amplificación observados en la dispersión Raman. Factores típicos de amplificación de metales comunes: Ag, Au, Cu, son de uno o dos órdenes de magnitud. El campo del SEIR se encuentra actualmente en desarrollo.

Bibliografía

- [1] M. Moskowits, J. Chem. Phys., 77(1982)9.
- [2] M. Kerker, D.S.Wang, H. Chew. Appl. Opt., 19(1980)3373.
- [3] D. S. Wang, H. Chew, M. Kerker. Appl. Op., 19(1980)2256.
- [4] G. Mie, Ann. Physik, 25(1905)377.
- [5] M. Kerker, J. Colloid Interface Sci., 105(1985)297.
- [6] A. Wokaun, Molec. Phys., 56(1985)1.
- [7] H. Metiu, P. Das, Ann. Rev. Phys. Chem., 35(1984)597.
- [8] C. A. Murray, D. L. Allara, M. Rhinewine., Phys. Rev. Lett., 46(1981)57.
- [9] C. A. Murria, D. Allara, J. Phys. Chem., 76(1982)1290.
- [10] B. H. Loo, T. E. Furtak. Chem. Phys. Lett., 68(1980)71.
- [11] X. Jiang, A. Champion. Chem. Phys. Lett., 140(1987)95.
- [12] T. E. Furtak, S. H. Macomber. Chem. Phys. Lett., 95(1983)328.
- [13] J. Billmann, A. Otto. Solid State Commun., 44(1982)105.
- [14] R. Hoffmann, Rev. Mod. Phys. 60(3), 601(1988).
- [15] A. Champion, Ann. Rev. Phys. Chem., 36(1985)549.
- [16] B. Y. Lundquist, Surface Studies with Lasers, F. R. Aussengg, A. Leitner y M. E. Lippitsch (eds), vol. 33, Springer-Verlag. Berlin (1983).
- [17] T.E. Furtak, S. H. Macomber., Chem. Phys. Lett., 95(1983)328.
- [18] A. Otto, J. Billmann, J. Eickmanns, Surf. Sci., 138(1984)319.
- [19] H. P. Kung, T. T. Chien. Chem. Phys. Lett., 124(1986)299.

- [20] J. A. Creighton, Surf. Sci., **158**(1985)211.
- [21] M. Moskowits, J. S. Suh, J. Phy. Chem., **88**(1984)5526.
- [22] P. Gao, M. J. Weave, J. Phys. Chem., **89**(1985)5040.
- [23] P. Gao, J. P. Davis, J. Phys. Chem., **94**(1990)6858.
- [24] M. L. Patterson, M. J. Wave, J. Phys. Chem., **89**(1985)5046.
- [25] M. Moskowits, J. S. Suh, J. Phys. Chem., **92**(1988)6327.
- [26] D. L. Rousseau, J. M Friedman, P. F. Williams. In Topics in current Physics, vol 1, Springer. Berlin (1973), 203. D. L. JeanMarie, R. P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem., **84**(1977)1.
- [27] E. Jhonson, R. Aroca, J. Phys. Chem., **99**(1995)9325.

3. Cálculo de coordenadas normales

La representación teórica completa de un espectro vibracional se puede lograr a partir de un análisis de coordenadas normales. Sobre la base de un campo de potencial completo y la geometría molecular se debe poder asignar correctamente las bandas observadas, calcular parámetros estructurales, tales como amplitudes medias, intensidades de bandas y predecir bandas que no son posibles de observar en el espectro.

El método más común de efectuar este análisis de coordenadas normales, es el postulado por Wilson [1], que consiste en resolver la ecuación matricial:

$$GFL = L\lambda \quad 1$$

En esta ecuación, están representadas las distintas variables que intervienen en la representación del espectro vibracional, tales como:

- a) parámetros de enlace, que son: distancias, ángulos y masas que se relacionan con la energía cinética G,
- b) energía potencial, asociada al sistema molecular (F)
- c) forma de los modos normales de vibración (L)
- d) frecuencia de las vibraciones (λ)

Dado que la ecuación secular representa un conjunto de ecuaciones simultaneas lineales y homogéneas, existe una solución no trivial en el caso que el determinante secular sea 0, esto es:

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad 2$$

En esta expresión, los parámetros de frecuencia λ , representan las (3N-6) raíces o autovalores de la matriz GF (H).

Las frecuencias se deben a los distintos tipos de vibración, llamados coordenadas internas; éstas pueden ser estiramientos (M-X), deformaciones de ángulos (X-M-X), torsiones (A-B-B-C), etc. La matriz G se puede construir en base a las coordenadas internas o bien de las coordenadas cartesianas de una matriz B. La matriz F puede representar diversos tipos de campos de potencial, como:

GVFF: Campo General de Fuerza Valencia

UBFF: Campo de Fuerza Urey-Bradley

VFF : Campo de Fuerza de Valencia

El conocimiento de la matriz L permite calcular la matriz de distribución de energía potencial (DEP). Esta matriz representa la contribución de distintas coordenadas internas a cada uno de los modos normales de vibración, lo que permite asignar teóricamente las frecuencias de las distintas bandas. Al resolver la ecuación vibracional es conveniente considerar la simetría del sistema con el objeto de simplificar el determinante secular; para ello es necesario determinar el grupo de punto a que pertenece la molécula. Esto permite clasificar las vibraciones y la construcción de las distintas coordenadas internas (de tal manera de realizar transformaciones) según las diferentes representaciones irreducibles. Los coeficientes de estas combinaciones lineales, constituyen la matriz de transformación de simetría U. La simetrización de las matrices G y F se efectúa mediante las siguientes relaciones:

$$G_{sim} = U G U' \quad 3$$

$$F_{sim} = U F U' \quad 4$$

U' representa la matriz U transpuesta.

El análisis de coordenadas normales, permite además de lo señalado, efectuar una representación visual (pictorial) de las coordenadas normales en función de los desplazamientos atómicos y determinar las amplitudes medias de vibración.

Bibliografía

[1] K.A. Wiberg, *Tetrahedron*, 24(1968)1083.

4. Métodos Cuánticos

Los métodos cuánticos se pueden clasificar en tres grupos:

- *ab initio*
- Funcionales de la densidad
- Semiempíricos

Muchas de las características de los dos primeros métodos son similares, siendo la principal diferencia la forma de tratar los términos que aparecen en las ecuaciones del hamiltoniano. Los métodos *ab initio* calculan todos los términos usando técnicas numéricas y/o analíticas con una precisión limitada solo por el programa o el computador; mientras que los métodos semiempíricos utilizan parámetros experimentales u otros criterios para asignar o descartar ciertos términos.

Los métodos *ab initio* y los semiempíricos (Ej. EHT, CNDO, INDO/1, PM3, AM1) utilizan como punto de partida el método autoconsistente (SCF), para calcular la función de onda electrónica. El método SCF es básicamente un método iterativo para solucionar la ecuación de onda, y por consiguiente, da varios grados de auto-consistencia. Los resultados obtenidos son dependientes de las aproximaciones realizadas sobre el hamiltoniano y el procedimiento iterativo involucrado en cada método. El modelo SCF tiene sus raíces en el método Hartree, el cual fue modificado para producir el método de Hartree-Fock (HF) en su forma general. Las ecuaciones de HF son solucionadas por las técnicas específicas de

expansión del conjunto de base en términos del método analítico de Roothaan que se basa en la Teoría de Orbitales Moleculares.

El propósito en esta sección del apéndice es introducir a los métodos de cálculos semiempíricos, en específico INDO/1 y PM3, ya que son los métodos que se utilizaron en esta tesis. Antes de esto es necesario realizar un breve resumen de la metodología *ab initio*.

4.1. Métodos *ab initio*

Los métodos *ab initio* [1,2] buscan la solución de la ecuación de Schrödinger con el mínimo de aproximaciones posibles, sin el uso de datos empíricos. Los métodos *ab initio* son capaces, en principio, de describir cualquier estado de una molécula, aunque en la práctica la potencia del computador sigue constituyendo un límite.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una molécula poliatómica viene dada por:

$$\hat{H}\Psi(q_i, q_\alpha) = E\Psi(q_i, q_\alpha) \quad 1$$

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}(q_i, q_{\alpha}) \right) \quad 2$$

$$\hat{V}(q_i, q_{\alpha}) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 3$$

\hat{H} es el operador Hamiltoniano y Ψ es la función de onda del sistema. Tanto \hat{H} como Ψ , dependen de las coordenadas de todos los núcleos q_{α} y los electrones q_i en la molécula. \hat{H} contiene respectivamente las contribuciones de la energía cinética de los núcleos y electrones y la energía potencial \hat{V} con los términos de energía de repulsión electrostática entre los núcleos, la atracción entre electrón-núcleo y la repulsión electrón-electrón, respectivamente (Ec.3).

La aproximación de Born-Oppenheimer separa el movimiento de los electrones de los núcleos, considerando a los núcleos como masas puntuales e infinitamente pesadas. Dado que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, en una buena aproximación se

pueden suponer los núcleos estáticos. En el hamiltoniano del sistema esto se traduce en la separación de la función de onda nuclear y la electrónica.

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \Psi_{el}(q_i, q_\alpha) \Psi_N(q_\alpha) \quad 4$$

El Hamiltoniano electrónico queda:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad 5$$

Ψ_{el} así como E_{el} (Energía electrónica) son dependientes de las coordenadas de los núcleos; esta dependencia produce la energía potencial que gobierna los movimientos vibracionales en una molécula. Hay una geometría nuclear para la cual existe un mínimo en la superficie de energía potencial E_{el} .

Debido a que las interacciones repulsivas electrón-electrón en la energía potencial están incluidas en el hamiltoniano electrónico de la ecuación 5, esta no se puede resolver exactamente de modo analítico, ya que es imposible llevar a cabo una separación de variables para expresar Ψ como un producto de funciones de onda para cada uno de los electrones.

La solución a este problema la proporcionó D. Hartree y luego modificada por J. Slater y V. Hock de modo que se cumpliera el principio de exclusión de Pauli. La idea básica es que cada electrón se mueve bajo la influencia de un campo creado por los núcleos y el resto de los electrones. El movimiento electrónico está restringido por el principio de Pauli, por lo cual la función de onda electrónica debe ser antisimétrica con respecto a un intercambio de electrones. La función de onda que satisface este requisito es un determinante de Slater, construido desde un conjunto de spin-orbitales monoeléctricos, $\{\psi(x_1, \dots, x_N)\}$ con $x_i = r_i \phi_i$, un producto de coordenadas espaciales y de spin, sobre los que se van a realizar las modificaciones en cada paso del SCF junto con las componentes de spin.

A partir del procedimiento variacional se obtiene el mejor determinante de Slater y este genera las llamadas ecuaciones de Hartree-Fock:

$$F(r_1) \Psi_i(r_1) = E_i \Psi_i(r_1) \quad 6$$

Ei es la energía orbital; las funciones de onda $\Psi_i(r_1)$ son funciones de onda de orbitales moleculares y $F(r_1)$ es el operador de Fock, que para un sistema de capa cerrada se define como:

$$F_{(r_1)} = H_{(r_1)}^{\text{core}} + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_j(r_1) - K_j(r_1)] \quad 7$$

El primer término del operador de Fock $H_{(r_1)}^{\text{core}}$ es monoeléctrico, y se compone de un operador de energía cinética del electrón y del operador de la energía potencial para la atracción entre un electrón y el núcleo:

$$H_{(r_1)}^{\text{core}} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad 8$$

La ecuación excluye la interacción de un electrón con los otros electrones.

Los términos de repulsión electrón-electrón se encuentran contenidos en los otros términos de la ecuación 7 y describen el potencial medio creado por los electrones del sistema. Consiste de dos contribuciones, una coulombica J (análogo clásico) y otra de intercambio K (término cuántico):

$$J_j(r_1)f(r_1) = f(r_1) \int |\Psi_j(r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad 9$$

$$K_j(r_1)f(r_1) = \Psi_j(r_1) \int \frac{\Psi_j^*(r_2)f(r_2)}{r_{12}} dv_2 \quad 10$$

f es una función arbitraria. Las integrales son definidas sobre todo el espacio.

La expansión de los orbitales espaciales $\Psi_i(r_1)$ del sistema se construye a partir de la combinación lineal de las funciones bases φ_k denominados orbitales atómicos (aproximación

$$\text{CLOA): } \Psi_{\text{OM}} = \sum_k c_k \varphi_k$$

propuesto por Roothaan. Los coeficientes de esta expansión para los distintos estados del sistema con sus correspondientes energías, se obtienen al resolver la ecuación de Roothaan,

resultante de aplicar el método variacional a Ψ_{OM}

$$\sum_{j=1}^n (F_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}) c_j = 0 \quad i = 1, \dots, n \quad 11$$

donde F_{ij} es la integral $\langle \varphi_i | F | \varphi_j \rangle$ correspondiente al operador de Fock y S_{ij} corresponde a la integral de solapamiento entre los orbitales i, j $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$.

Para resolver las ecuaciones de Roothaan (Ec.10) se deben expresar primero los elementos matriciales (integrales) F_{uv} en términos de la función de base φ_k , con lo que resulta:

$$F_{uv} = H_{uv}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{r=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{rj} [2 \langle uv | tr \rangle - \langle ur | tv \rangle] \quad 12$$

$$F_{uv} = H_{uv}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{r=1}^b P_{tr} \left[\langle uv | tr \rangle - \frac{1}{2} \langle ur | tv \rangle \right] \quad 13$$

$$P_{tr} \equiv 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{rj} \quad t=1,2,\dots,b \quad r=1,2,\dots,b \quad 14$$

La cantidad P_{tr} es la matriz densidad electrónica. La matriz de Fock en la ecuación 12 contiene los términos monoeléctricos, H_{uv}^{core} , y bielectrónicos. Las ecuaciones de Roothaan son resueltas mas eficientemente utilizando métodos de matrices, resultando:

$$FC=SCF \quad 15$$

La ventaja de este método reside en la simplificación del cálculo SCF, ya que ahora las funciones son fijas y no varían en el proceso iterativo, siendo los coeficientes lo único que se va optimizando.

La calidad del cálculo dependerá del tipo de base atómica usada. Es posible distinguir dos tipos mas usadas en cálculos mecano-cuánticos: Orbitales atómicos del tipo Slater (STO) y los del tipo Gaussianas (GTF).

En cálculos *ab initio* todos los elementos de la matriz de Fock (Ec.11) son calculados, sin importar si las funciones bases $\varphi_t, \varphi_r, \varphi_u, \varphi_v$ se encuentran sobre el mismo átomo, sobre átomos enlazados o sobre átomos no formalmente no enlazados.

4.2. Métodos semiempíricos

El método químico cuántico *ab initio* está limitado en su aplicación práctica debido a su alta demanda computacional. A nivel Hartree Fock el problema se encuentra en las integrales extensas que deben ser evaluadas (Ecuación 7). En la práctica estas pueden ser reducidas, considerando que las integrales entre orbitales centrados sobre distintos átomos distantes son despreciables.

El primer paso para reducir los problemas computacionales en los métodos semiempíricos es considerar solamente a los electrones de valencia y las capas de orbitales atómicos de valencia; los electrones de core se suman al core nuclear. La influencia de los electrones del core se incluye en los parámetros empíricos. El hamiltoniano del electrón de valencia, para un sistema de n electrones de valencia, tiene la forma:

$$\hat{H}_{\text{val}} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad 16$$

donde V_i es la energía potencial del electrón de valencia i en el campo de los núcleos y electrones de capas internas, y la cantidad entre paréntesis es el \hat{H}_{core} .

La principal aproximación que utilizan los métodos semiempíricos es ZDO (Zero Differential Overlap) la cual asume:

para $u \neq v$

donde $\delta_{uv} = 0$ si $u \neq v$, $\delta_{uv} = 1$

Como resultado de la aproximación ZDO se desprecian muchas de las integrales bielectrónicas de repulsión electrónica, en particular, todas las integrales con tres y cuatro centros son cero, con lo que se simplifica el cálculo. La matriz de solapamiento S (Ec. 14) se reduce a la matriz unidad. Las integrales que sobran se transforman en parámetros y sus valores son asignados sobre la base de cálculos o datos experimentales.

Los diferentes métodos semiempíricos se basan en el tratamiento de Hartree-Fock y difieren en cómo se realiza la parametrización, así como en las aproximaciones que se realizan

sobre las integrales de repulsión bielectrónicas $\langle uv|tr\rangle$ de la matriz de Fock (Ecuación 13), es decir en la construcción de la matriz de Fock.

Los cálculos semiempíricos utilizan un set de base tipo Slater, orbitales s, p y a veces d. Este set corresponde a un set mínimo (mínimo número de funciones de electrones necesarias para acomodar a los electrones en el átomo neutro) para los electrones de valencia. La ortogonalidad de esos orbitales permite una subsecuente simplificación en las ecuaciones.

4.2.1. Método INDO (Intermediate Neglect Differential Overlap)

El método INDO fue desarrollado por Pople, Beveridge y Dobosh en 1967 [3]. En este método los electrones de valencia son tratados en forma explícita, mientras que para los electrones internos se utiliza la aproximación del core congelado. Las ecuaciones monoeléctricas de Fock son resueltas autoconsistentemente mediante el método analítico de Roothaan.

La versión INDO/1 fue desarrollada por Zerner y Bacon [4]. Esta versión se ha utilizado con buenos resultados en la determinación de propiedades moleculares de interés químico en sistemas orgánicos e inorgánicos. Su mayor atractivo lo constituye el hecho de estar parametrizado para algunos metales de transición del primer período y en consecuencia ser utilizable en el estudio de complejos. Esto, en conjunto con un requerimiento computacional adecuado, hace que INDO/1 sea un método apropiado para la aplicación a problemas de sólidos y superficies, en la cual se requiere de modelos moleculares clusters de tamaño considerable. En este método las integrales monoeléctricas de core son evaluadas a partir del potencial de ionización, mientras que las bielectrónicas son calculadas teóricamente usando integrales tipo $\langle uu|vv\rangle$ bicéntricas vecinas, despreciando el resto de las interacciones a varios centros. Esto permite la interacción entre dos electrones del mismo átomo con espines paralelos que tienen una energía menor que la correspondiente a la interacción entre los electrones con espines apareados. Por esta razón los elementos de la matriz Fock para el método INDO/1 se escriben especificando los espines (α y β). Los elementos $F_{\mu\mu}$ y $F_{\mu\nu}$ (donde μ y ν están localizados en el átomo A) quedan (similar para β):

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} [P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\lambda | \mu\sigma \rangle] \quad 17$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle] \quad 18$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}$$

μ y ν sobre el átomo A

donde $U_{\mu\mu}$ y $U_{\mu\nu}$ son los elementos de core o el hamiltoniano de core (la energía del orbital ϕ_{μ} en el campo de su propio núcleo) y pertenecen al término monoeléctrico, $V_{AB} = Z_B \gamma_{AB}$, siendo V_{AB} la energía del electrón en el campo de otro núcleo (B). La integral del parámetro de repulsión bielectrónica γ_{AB} es calculada, utilizando funciones de valencia s sobre los dos átomos A y B:

$$\gamma_{AB} = \int \int dv_1 dv_2 \phi_{s,A}(1) \phi_{s,A} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{s,B}(2) \phi_{s,B}(2) \phi_{s,B}(2) \quad 19$$

Los elementos de la matriz $F_{\mu\nu}$ donde μ y ν están sobre átomos distintos, son:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB} \quad 20$$

Los parámetros $\{\beta_{AB}^{\circ}\}$ son parámetros atómicos de enlace, elegidos a partir de valores experimentales.

En un sistema de capa cerrada $P_{\mu\nu}^{\alpha} = P_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu}$. Los elementos de la matriz de Fock se pueden obtener realizando esta sustitución. Si se utiliza un set de base que contiene orbitales s y p, entonces muchas de las integrales monocéntricas $\langle \mu \neq \nu \rangle$ son cero, como son los elementos de core $U_{\mu\nu}$. Específicamente, solo las siguientes integrales monocéntricas, de dos electrones no son cero:

$$\langle \mu\mu | \mu\mu \rangle \quad \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$$

Así, los elementos de la matriz de Fock que se van a ver afectados con esta consideración, se expresan de la siguiente manera:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_v [P_{vv} \langle \mu\mu | vv \rangle - \frac{1}{2} P_{vv} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle] \quad 21$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{3}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad \mu, \nu \text{ sobre el mismo átomo}$$

La integral monocéntrica $U_{\mu\mu}$ es tomada como el potencial de ionización atómico promedio del átomo en diferentes enlaces, tomando en cuenta la nueva configuración electrónica del modelo INDO para átomos y sus cationes y aniones.

4.2.3. PM3 (Modified Neglect of diatomic Overlap, Parametric Method Number 3)

En los métodos semiempíricos más utilizados (MNDO, desarrollado por Dewar y Thiel [5], AM1, Austin Model 1, desarrollado por Dewar [6] y PM3 desarrollado por Stewart) [7]) la aproximación ZDO solo se aplica a funciones bases de diferentes átomos. Esta es la aproximación NNDO (Neglect of diatomic differential overlap model, Pople et al. 1965). En estos métodos se desprecian las integrales de solapamiento de dos diferentes orbitales atómicos, además se ignoran las integrales de dos electrones provenientes del solapamiento de dos orbitales atómicos en diferentes centros.

La matriz de Fock resultante cuya, principal diferencia con el método MNDO consiste en la parametrización, introduce mejoras notables en la descripción de enlaces por hidrógeno, energías de activación, etc.,.

Las modificaciones PM3 al término de core son las mismas que en MNDO, pero con un término adicional para reducir la repulsión core-core a distancias mayores que las de enlace. El término adicional puede ser considerado como un término de van der Waals de atracción.

Este método está parametrizado para muchos elementos de grupos principales y para algunos metales de transición [PM3(tm)], lo cual lo hace adecuado en el estudio de compuestos inorgánicos y organometálicos.

Bibliografia

- [1] I. Levine, Quantum Chemistry, 5th Edition, Prentice Hall 1991.
- [2] J. Sakurai, Modern Quantum Chemistry, Addison-Wesley, USA, 1994.
- [3] M. Zerner, G. Loew and R. Kirchner, J. Am. Chem. Soc., (1967) 589.
- [4] A. Bacon and M. Zerner, Theor. Chim. Acta, 53(1979) 21.
- [5] M. Dewar, R. Bingham, J. Am. Chem. Soc., 97(1975) 1285.
- [6] J. Stewart, J. Comp. Chem., 10(1989) 210.

Publicaciones

- G. Diaz F., R.E. Clavijo C., M.M. Campos-Vallette, M.S. Saavedra, S. Diez, R. Muñoz and L. Kriskovic. "Specular reflectance infrared spectra of the macrocycles Cyclam and Cyclamdione and their Cu(II) complexes deposited onto a smooth copper surface." *Vibrational Spectroscopy*, 15(1997)201.
- M.S. Saavedra, F. Mendizabal, M.M. Campos-Vallette, R. E. Clavijo C. and G. Diaz F. "Infrared and theoretical interpretation of the structure of naphthalocyanine and its copper (II) complex deposited onto a smooth copper surface." *Vibrational Spectroscopy*, 18(1998)25.
- G. Díaz F., M.M. Campos V., R. E. Clavijo C., S. Diez L., and M. S. Saavedra "Vibrational study of copper(II) complexes with triaza and trithia macrocycles: [9]aneN₃, [9]aneS₃ and [6]aneS₃." *Spectrochimica Acta*, part A 55(1999)1827.
- M.M. Campos-Vallette, R. E. Clavijo C., J. Costamagna, J. Canales, G. Diaz F., F. Mendizabal, E. J. M. Ramirez and M.S. Saavedra "Vibrational and theoretical study of azabipiridyl macrocycle and its Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes deposited onto a smooth copper surface." *Vibrational Spectroscopy*, 23 (2000)39.
- M. Campos-Vallette, M.S. Saavedra, G. Diaz F., R. E. Clavijo, Y. Martinez, F. Mendizabal, J. Costamagna, J. C. Canales, J.V. García-Ramos, S. Sanchez-Cortés. "Surface enhanced vibrational study of azabipiridyl and its Co (II), Ni(II) and Cu(II) complexes". *Vibrational Spectroscopy*, 27(2001)15.
- M. Campos-Vallette, M. S. Saavedra, G. Díaz F., R.E. Clavijo, F Mendizabal, J.V. García-Ramos, S. Sánchez-Cortés. "Surface vibrational study of sub-2,3-boronaphthalocyanine chlorine." In referato, 2002, *Vibr. Spectr.*
- E.A. Carrasco F., M. Campos-Vallette, M.S. Saavedra, G. Diaz F., R.E. Clavijo, J.V. García-Ramos, S. Sanchez-Cortés. "Vanadyl naphthalocyanine and vanadyl porphine phenyl substituted macrocycles: SERS and thin film organization studies." *Vibrational Spectroscopy* 26(2001)201.
- G.F. Diaz, M. Campos-Vallette, M.S. Saavedra, R.E. Clavijo, J.C. Canales, J. Costamagna, J. Vargas." Surface vibrational study of macrocycle complexes: Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) bis(phenylhydrazine)-1,10-phenantroline." *Vibrational Spectroscopy*, 28(2002)223.
- C.R. Olave, E.A.F. Carrasco, M. Campos-Vallette, M.S. Saavedra, G.F. Diaz, R.E. Clavijo, W. Figueroa, J.V. Garcia-Ramos, S. Sánchez-Cortés, C. Domingo, J. Costamagna, A. Rios. "Vibrational study of the interaction of dinaphthalenic Ni(II) and Cu(II) azamacrocyclic complexes methyl and phenyl substituted with different metal surfaces." *Vibrational Spectroscopy*, 28(2002)287.