



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO POR DFT DE FILMS DE PORFIRINAS HETEROBIMETÁLICAS PUENTEADAS POR IÓN AZIDA: DILUCIDANDO SU RESPUESTA ELECTROQUÍMICA

German E. Pieslinger<sup>1,2</sup> y Romina Carballo.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> CONICET, IQUIFIB, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> UBA, FCEN, DQIAyQF, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> UBA, FFYB, DQAYF, Buenos Aires, Argentina.

[pieslinger@qi.fcen.uba.ar](mailto:pieslinger@qi.fcen.uba.ar); [rocar@ffyb.uba.ar](mailto:rocar@ffyb.uba.ar)

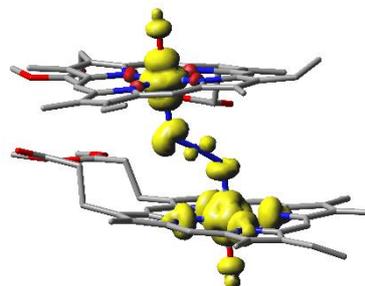
Durante las últimas décadas, los materiales funcionales con una diversidad de estructuras químicas y propiedades fisicoquímicas relevantes han jugado un papel importante en varias áreas tecnológicas.<sup>[1]</sup> A la hora de diseñar nuevos materiales, se busca una correlación entre la estructura y la funcionalidad combinando bloques de construcción con características ópticas, electrónicas o redox únicas. Bajo esta premisa, Carballo y colaboradores informaron recientemente la aplicación como sensores electroquímicos de distintos films de CoPP y/o NiPP (PP = protoporfirina IX).<sup>[2]</sup> Ese estudio, mostró que la respuesta electroquímica se incrementa notablemente cuando los films son pretratados con soluciones conteniendo el ión azida, posiblemente al formarse estructuras donde los centros metálicos se encuentran puenteados por dicho ión.

En este trabajo, utilizamos métodos de estructura electrónica basados en la teoría del funcional densidad (DFT) para evaluar el rol del puente azida en films de CoPP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)NiPP.

Los resultados obtenidos muestran que efectivamente la unión de los centros metálicos a través del ión azida está favorecida. Los gráficos de la densidad de spin (ver figura), ponen en evidencia el rol del puente azida en la comunicación electrónica entre los metales, lo que explicaría la mejor performance de estos films respecto a los no puenteados.

Las espectroscopías electrónicas y vibracionales calculadas reproducen aceptablemente los datos experimentales, confirmando así la conexión entre los metales a través de puentes azida en los films y validando los métodos teóricos empleados.

Esto último, nos permite extender el estudio teórico con el fin de encontrar otros ligandos puente que mejoren aún más la comunicación electrónica en este tipo de sistemas.



[1] S. Banerjee, A. K. Tyagi, *Functional Materials*, Elsevier, **2012**.

[2] R. Carballo, A. L. Rinaldi, I. N. Rezzano, *Electrochim. Acta* **2016**, 222, 1700–1708.