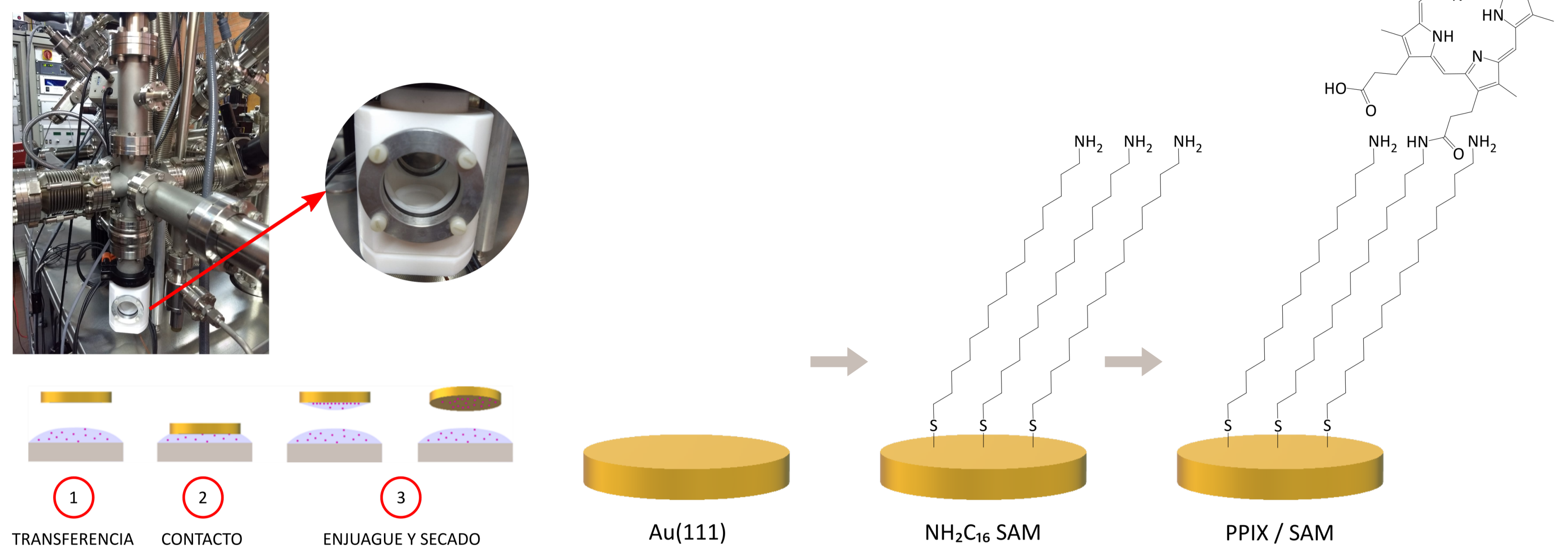


INTRODUCCIÓN

La inserción de un ion en la cavidad central de porfirinas adsorbidas en superficies es un tema importante ya que la identidad del centro metálico modula las propiedades químicas, ópticas, electrónicas y magnéticas de estas moléculas, permitiendo un control específico sobre su funcionalidad. En este trabajo se estudió la metalación y transmetalación de moléculas de protoporfirina IX (PPIX) unidas a una monocapa autoensamblada de aminotioles (SAM) crecida sobre la superficie de Au(111) en la interfaz sólido-líquido.

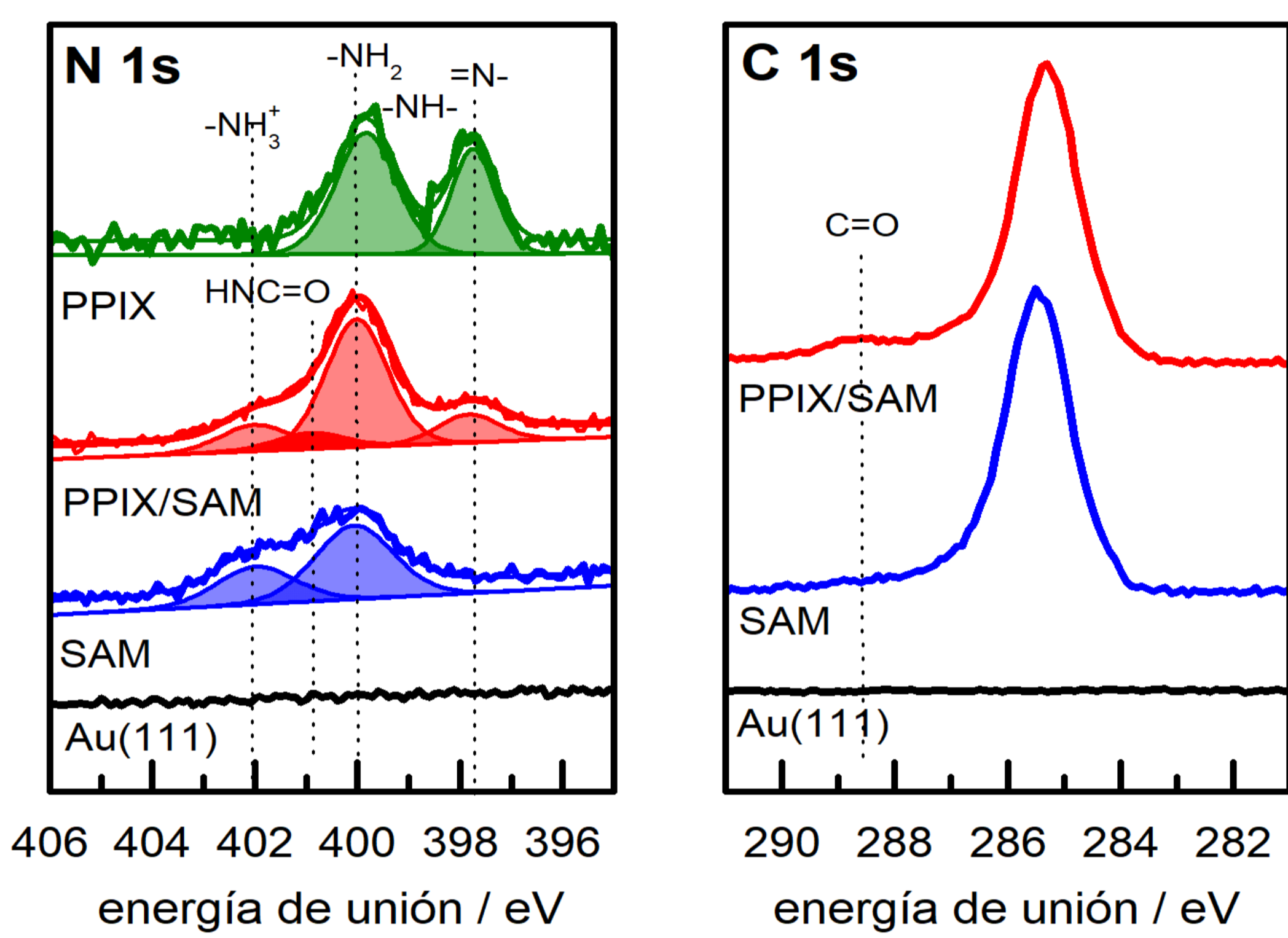
Interfaz sólido-líquido de UHV a P atm!

EXPERIMENTAL



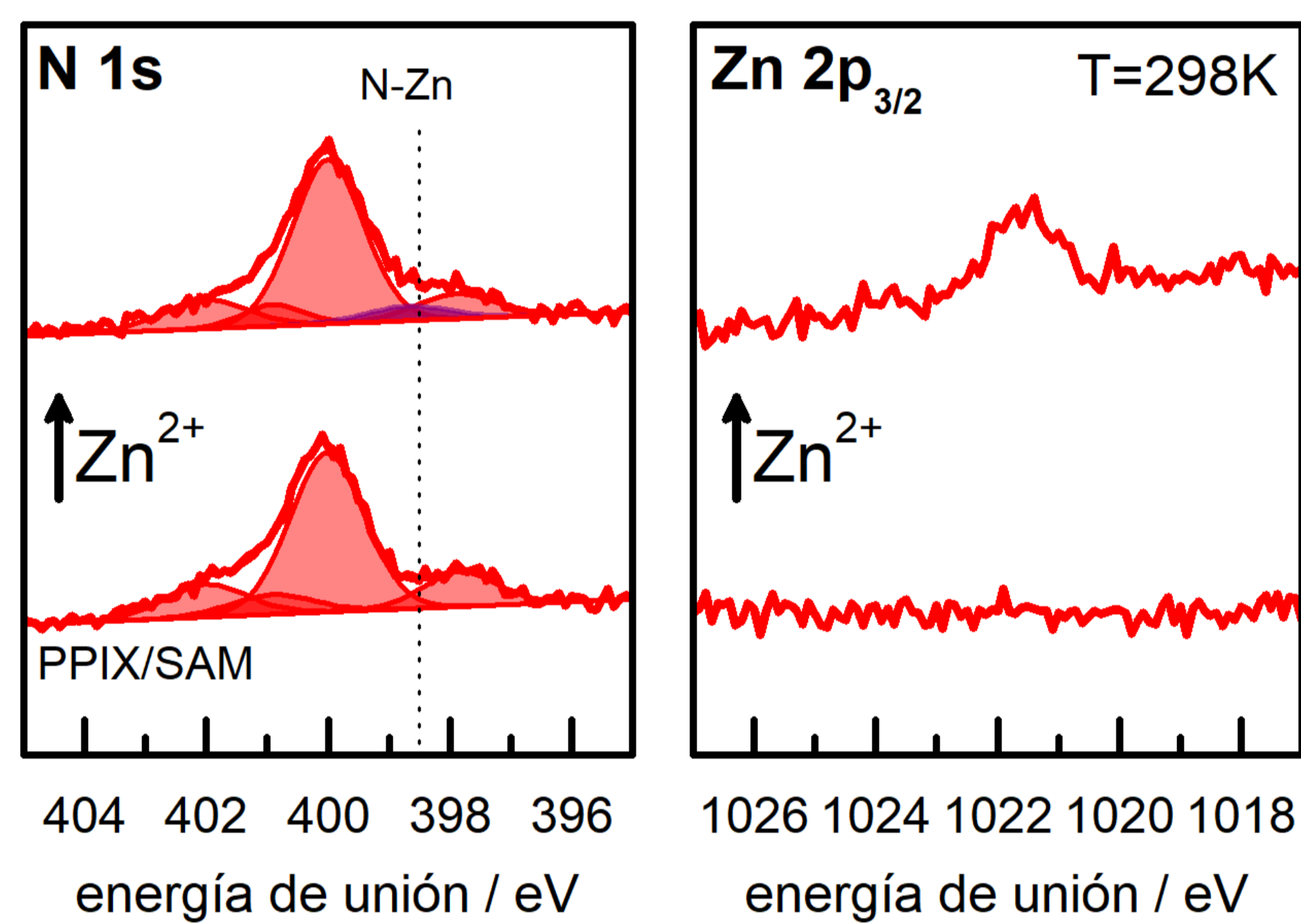
RESULTADOS Y CONCLUSIONES

PPIX/SAM/Au(111)



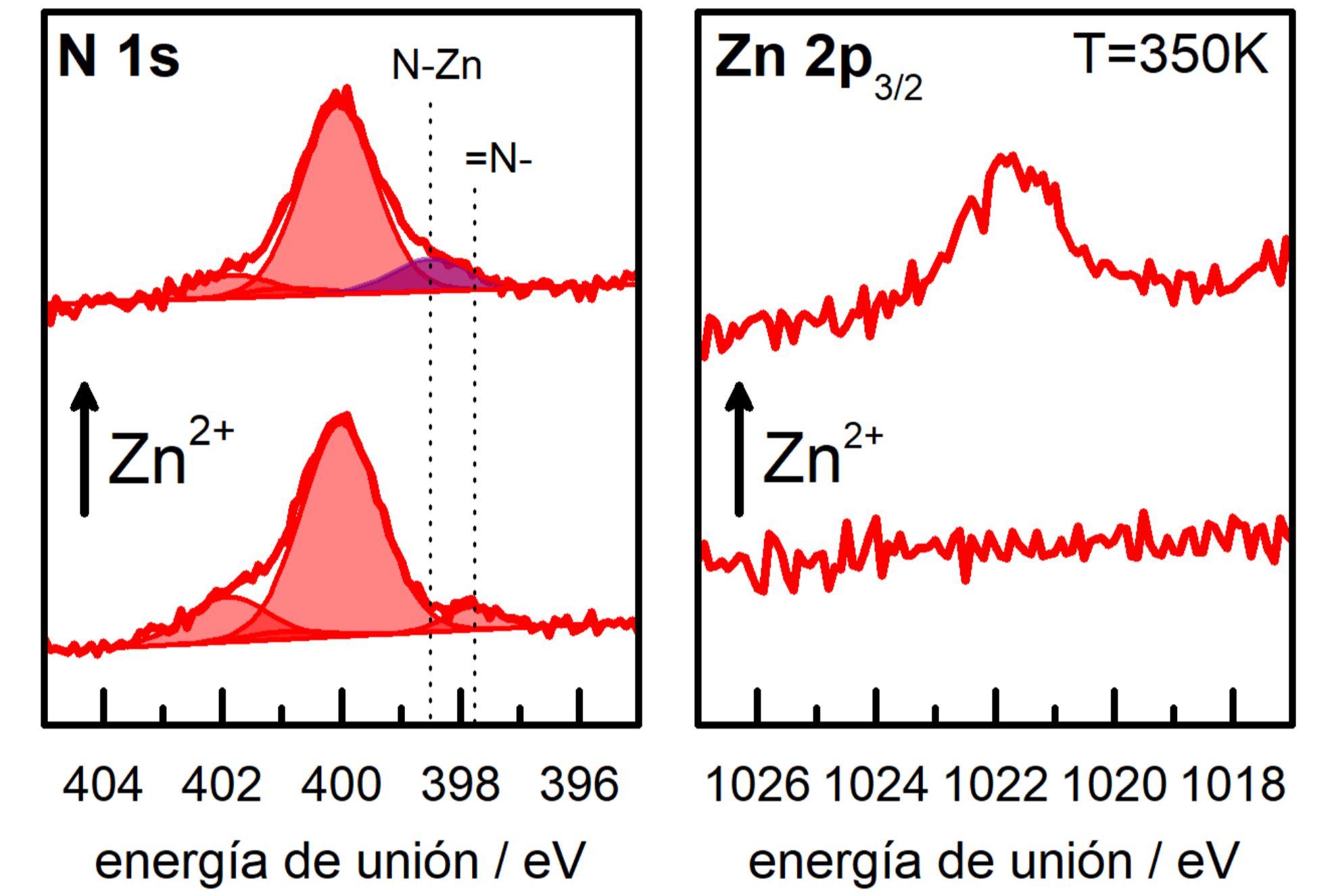
Zn(AcO)₂ 10 mM en agua a T amb 1h

20% metalación



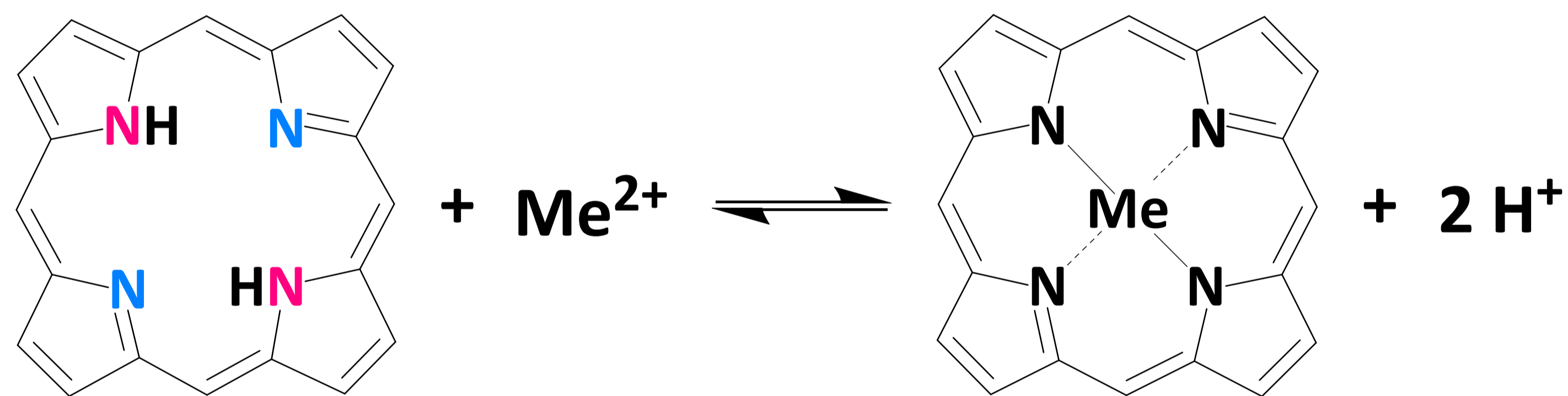
Zn(AcO)₂ 10 mM en agua a 350K 1h

100% metalación



Las moléculas de PPIX se unen covalentemente a la SAM

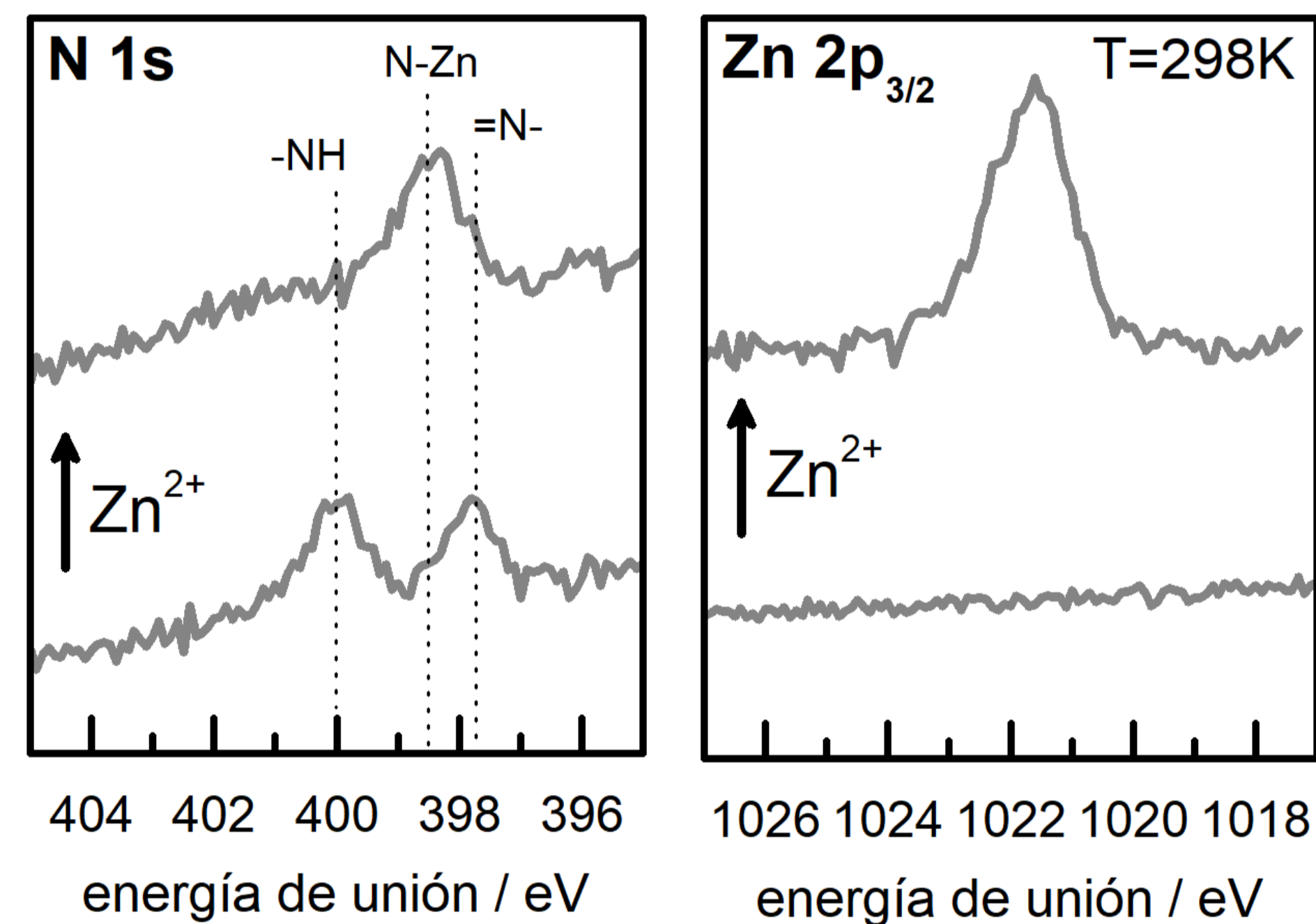
Reacción de Metalación:



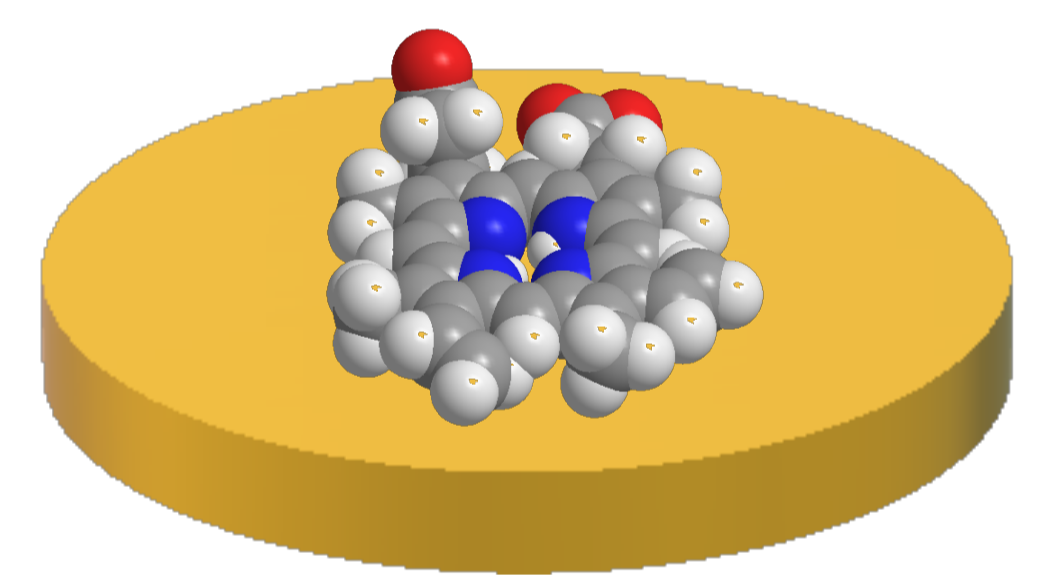
2 át. N pirrólicos (-NH-) (400,0 eV)
2 át. N imínicos (-N=) (397,7 eV)

4 át. N equivalentes (N-Me) (398,5 eV)

Zn(AcO)₂ 10 mM en agua a T amb 1h



PPIX ADSORBIDA SOBRE Au(111)

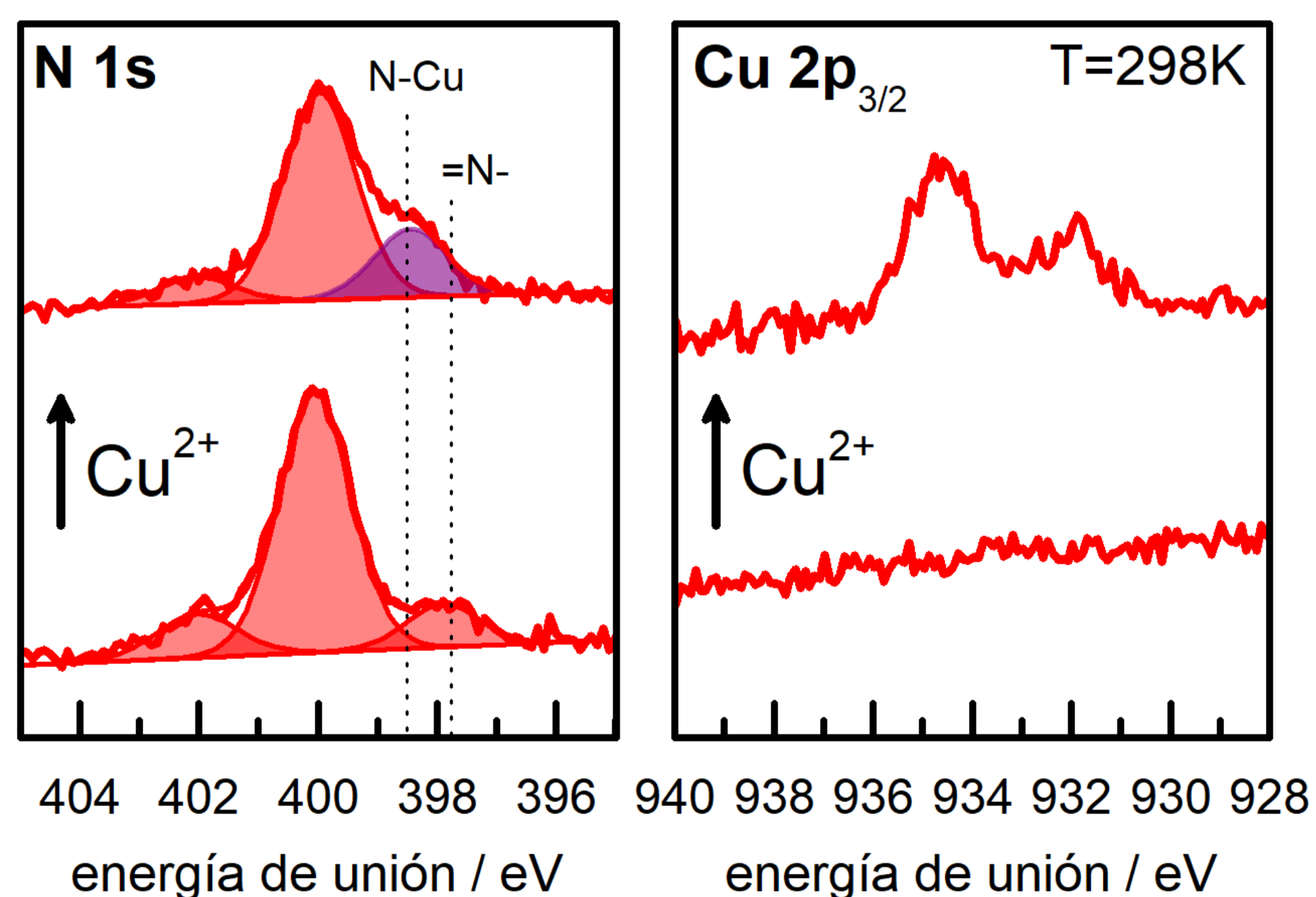


100% metalación

La superficie de Au(111) cataliza la reacción de metalación de moléculas de PPIX con iones Zn²⁺ desde solución
¿Distorsión del tipo saddle-shape?

CuSO₄ 10 mM en agua a T amb 1h

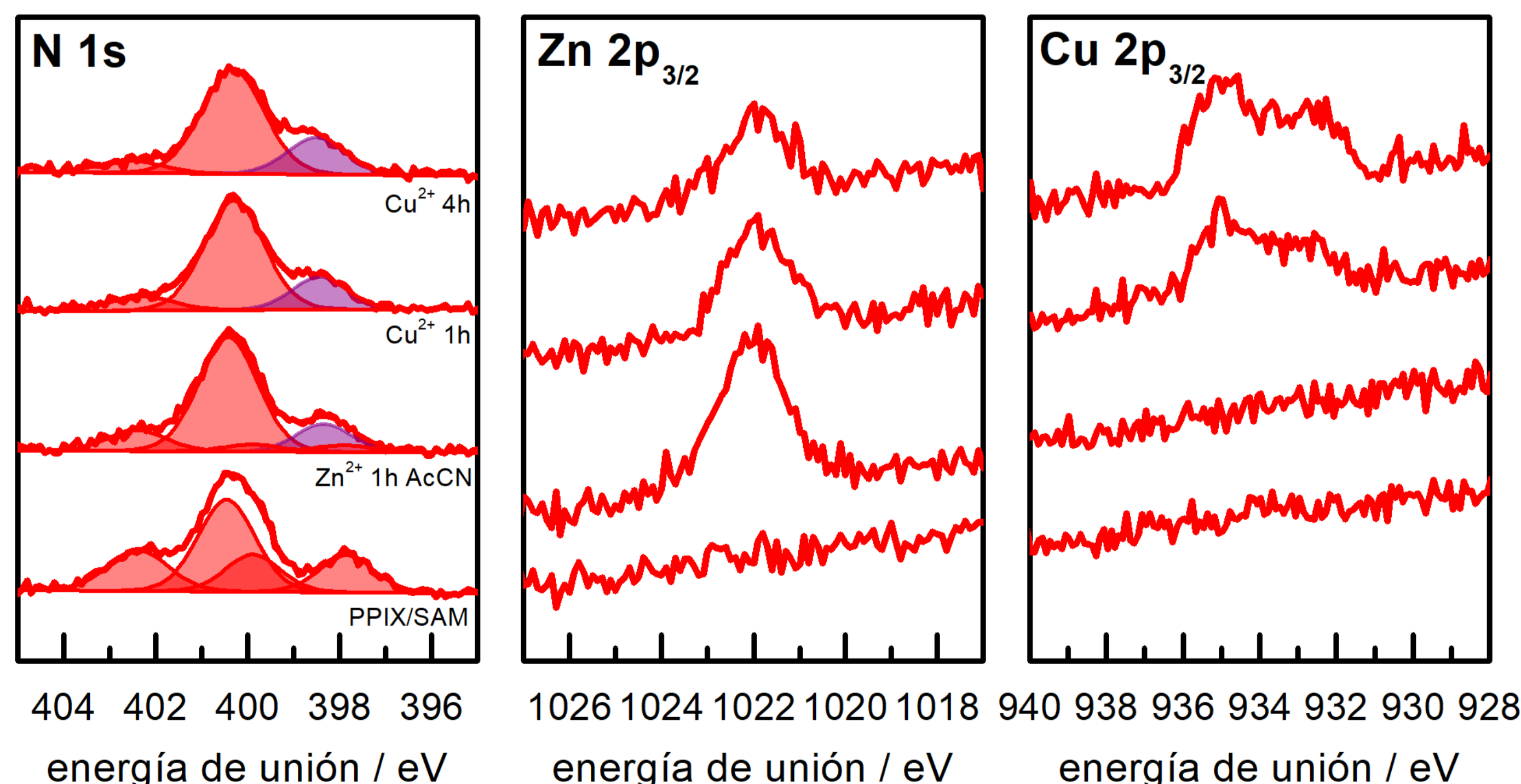
100% metalación



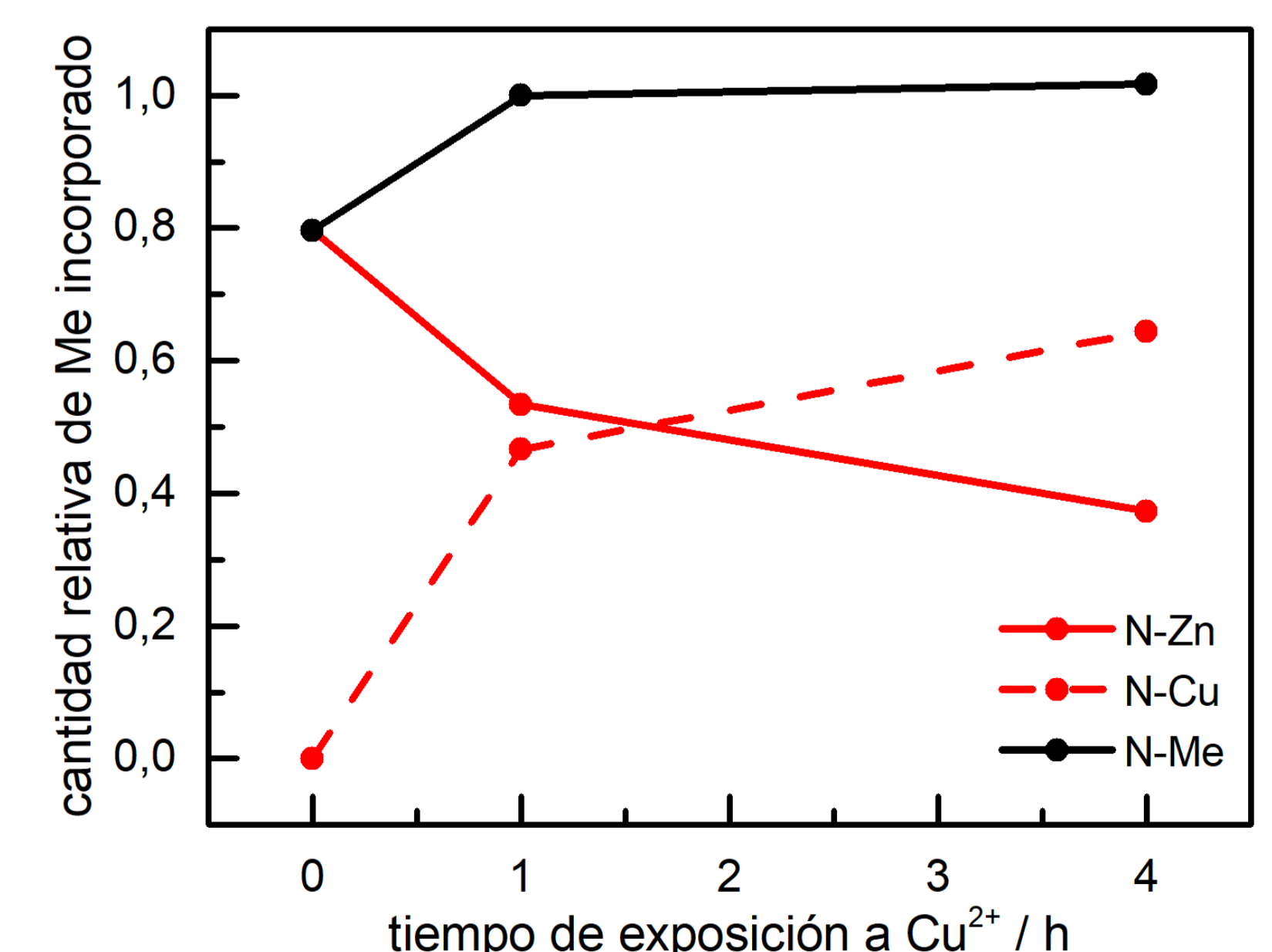
Zn(AcO)₂ 10 mM en acetonitrilo a T amb 1h

80% metalación

+ CuSO₄ 10 mM en agua a T amb distintos tiempos



Reacción de Transmetalación:



La metalación está más favorecida para iones Cu²⁺ que para Zn²⁺, tal como sucede para la metalación de las moléculas en solución

La metalación se ve favorecida cuando se utiliza un solvente aprótico

Es posible intercambiar los iones Zn²⁺ por iones Cu²⁺ en el centro del macrociclo

AGRADECIMIENTOS

C. C. F. y F. J. W. agradecen al CONICET por el financiamiento.