



## Introducción

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.

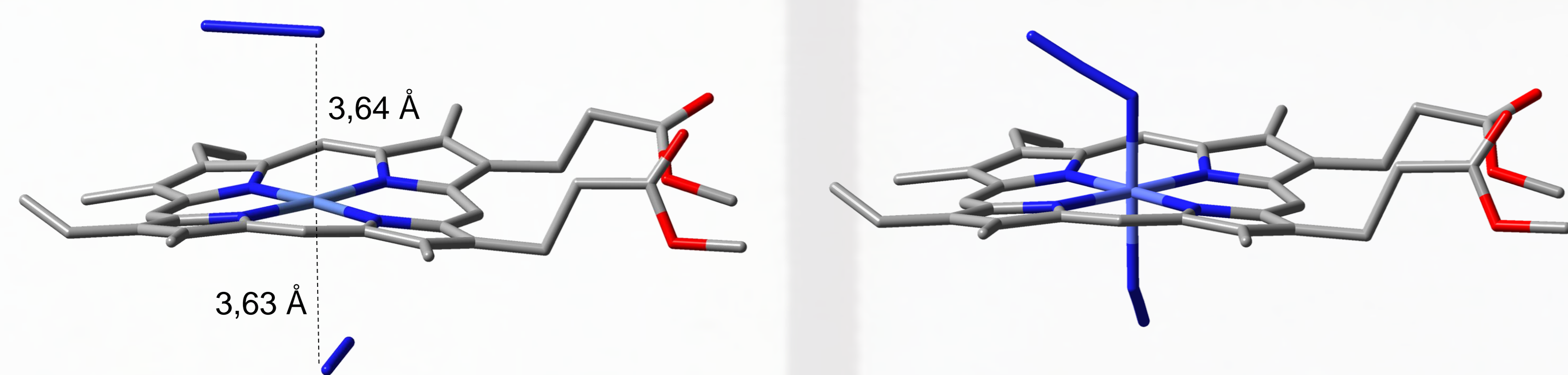
En este trabajo, utilizamos métodos de estructura electrónica basados en la teoría del funcional densidad (DFT) para evaluar el rol del puente azida en films de CoPP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)NiPP.

## Metodología

Los cálculos se realizaron con *Gaussian16* usando el nivel de teoría B3LYP-D3BJ. Empleamos la base 6-31+G\* para las optimizaciones de geometría y cálculos de frecuencias. Las espectroscopías electrónicas se calcularon usando la base 6-311+G\*\*. Los efectos de solvatación se modelaron mediante el formalismo IEF-PCM usando agua como solvente implícito.

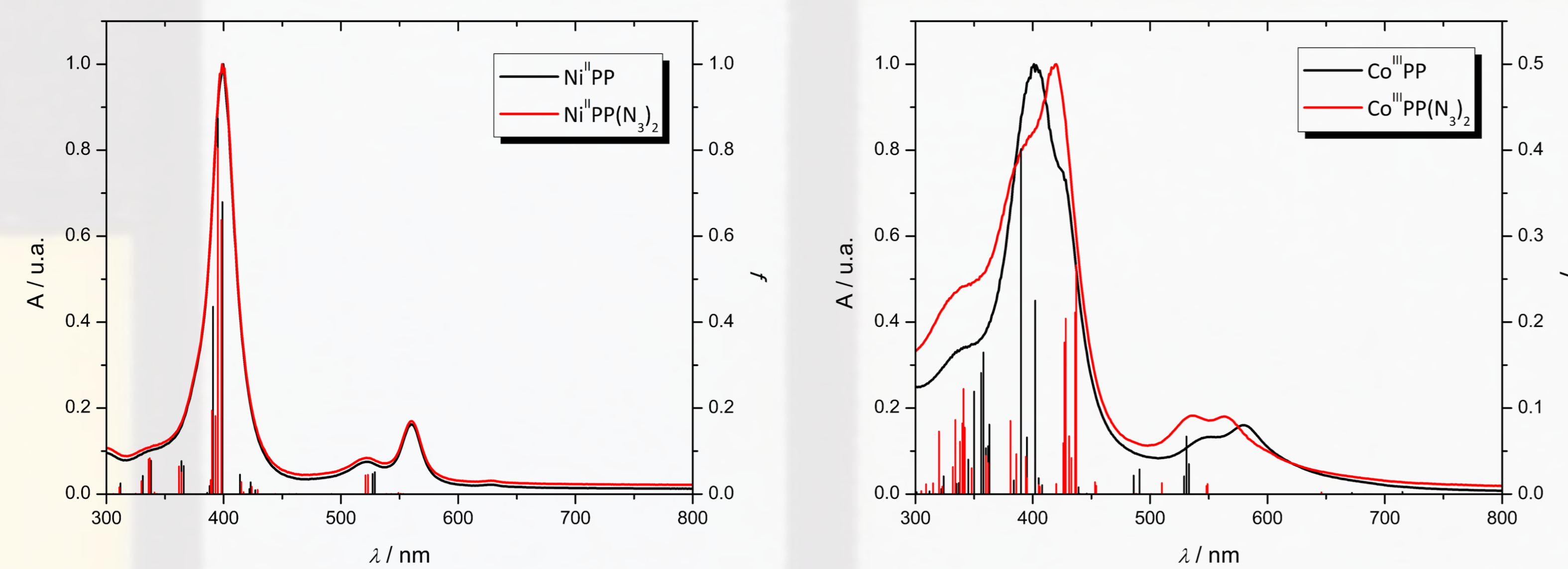
## Coordinación del ión azida

Las optimizaciones de geometría de los monómeros Ni<sup>II</sup>PP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Co<sup>III</sup>PP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> resultan en los entornos de coordinación esperados para estos iones metálicos: una geometría cuadrada plana para el Ni<sup>2+</sup> y una octaédrica para el Co<sup>3+</sup>.



Estos resultados son consistentes con los experimentales en donde se evidencia que los films de Ni<sup>II</sup>PP no incorporan al ión azida, dando lugar así a estructuras más compactas por interacción  $\pi$ - $\pi$  de los anillos porfirínicos; mientras que los films de Co<sup>III</sup>PP sí incorporan azida, formando estructuras más porosas debido al impedimento estérico generado por los ligandos axiales.

La espectroscopía electrónica calculada (barras) para estos sistemas reproduce aceptablemente a la medida en los films (líneas).



La espectroscopía electrónica experimental no muestra diferencias entre los perfiles de absorción UV-vis para los films de Ni<sup>II</sup>PP antes y después de ser tratados con azida, mientras que los resultados de TD-DFT presentan transiciones electrónicas muy similares al comparar Ni<sup>II</sup>PP vs N<sub>3</sub>---Ni<sup>II</sup>PP---N<sub>3</sub>.

En cambio, en los films de Co<sup>III</sup>PP se observa experimentalmente que la banda de Soret se desplaza a menores energías (de 402 a 420 nm) cuando el polímero incorpora azida a su estructura. Los resultados de TD-DFT reproducen satisfactoriamente este corrimiento ya que para Co<sup>III</sup>PP se obtienen transiciones muy intensas en la región 390-402 nm que se desplazan al rango 426-431 nm para Co<sup>III</sup>PP(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

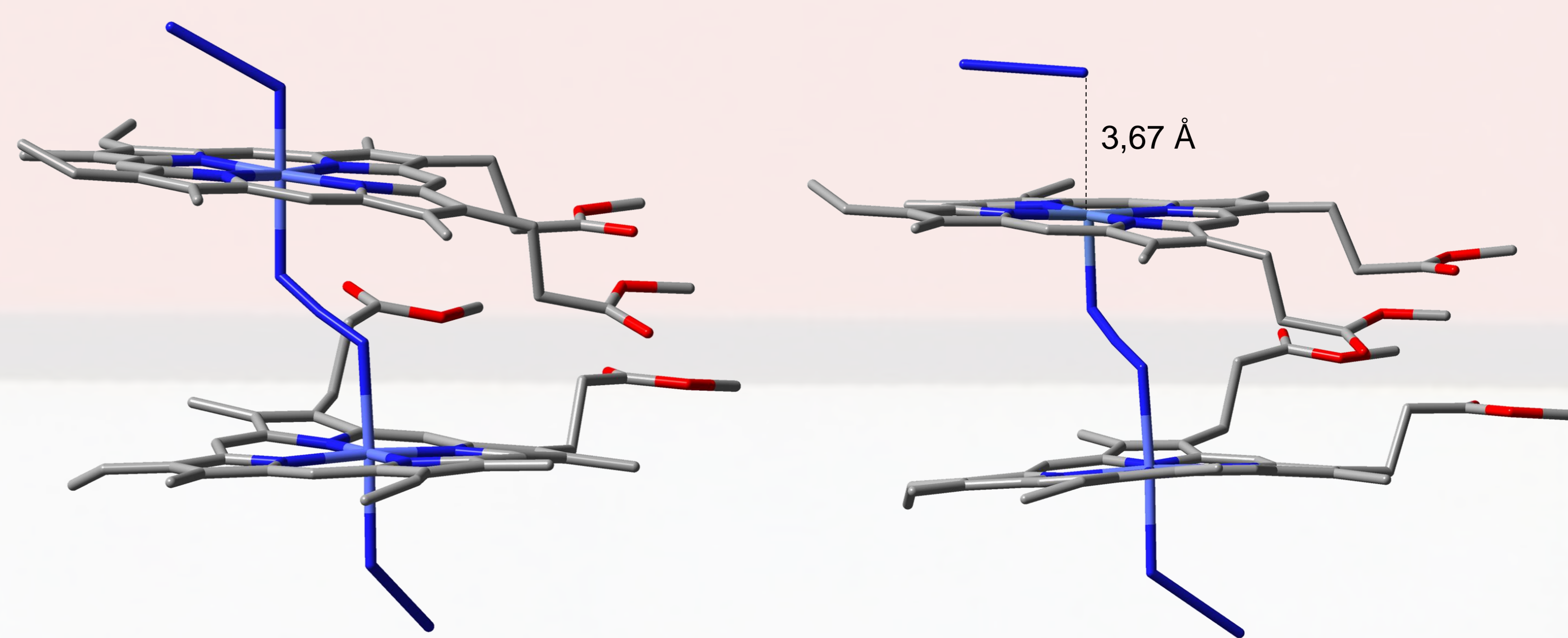
Estos resultados no solo confirman que los cambios espectrales se deben a la efectiva coordinación del ión azida al centro metálico Co<sup>3+</sup>, si no que además permiten validar nuestro método de modelado para estos films.

## Referencias

- [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.

## Azida como Ligando Puente

El estudio del rol del ión azida como puente entre los centros metálicos se llevó a cabo empleando como modelo los dímeros Co<sup>III</sup>PP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)Co<sup>III</sup>PP y Co<sup>III</sup>PP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)Ni<sup>II</sup>PP. Las geometrías optimizadas obtenidas resultan en estructuras estables que presentan al ión azida coordinado a ambos iones metálicos.

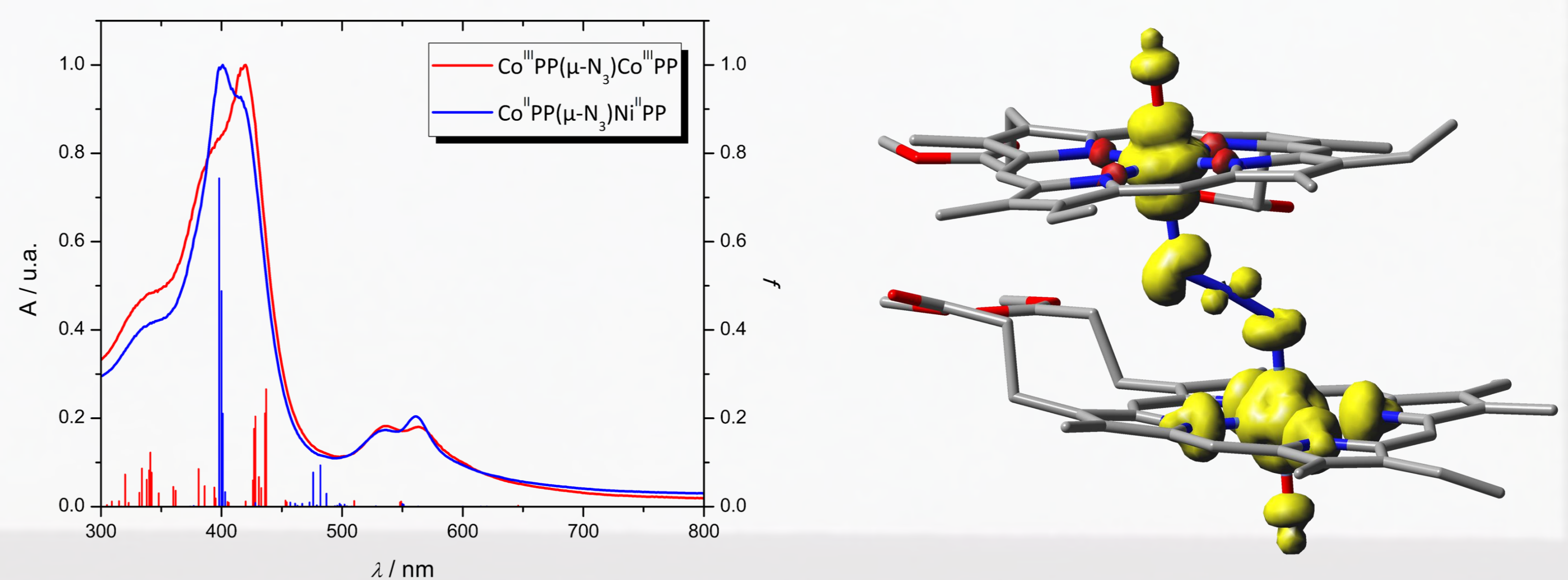


Además de la posibilidad de conectar centros metálicos, el ión azida presenta la ventaja de que su espectroscopía vibracional indica el estado de oxidación del ión al que está coordinado.

El espectro IR de los polímeros de Co<sup>III</sup>PP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)Co<sup>III</sup>PP presentan una señal intensa en 2170 cm<sup>-1</sup> correspondiente al  $\nu_a$ (N<sub>3</sub><sup>-</sup>). La espectroscopía vibracional calculada por DFT lista este modo normal en 2153 cm<sup>-1</sup>, confirmando así la asignación.

Los resultados obtenidos para los films de CoPP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)NiPP son radicalmente distintos: el modo  $\nu_a$ (N<sub>3</sub><sup>-</sup>) aparece a 2056 cm<sup>-1</sup>. Este gran corrimiento hacia menores energías se debe a una mayor retrodonación  $\pi$  de los iones metálicos al puente azida y sugiere la reducción Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> en estos polímeros. Los cálculos de DFT soportan esta hipótesis listando dicho modo en 2058 cm<sup>-1</sup> para el sistema reducido.

La espectroscopía electrónica refuerza esta idea: en los films tratados con azida, la banda de Soret se desplaza de 420 nm para Co<sup>III</sup>PP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)Co<sup>III</sup>PP a 400 nm para CoPP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)NiPP. Los resultados de TD-DFT reproducen bien a los obtenidos experimentalmente, mostrando este mismo corrimiento al reducir Co<sup>3+</sup> a Co<sup>2+</sup>.



El gráfico de la densidad de spin para el sistema Co<sup>III</sup>PP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)Ni<sup>II</sup>PP, pone en evidencia la comunicación electrónica entre los metales mediada por el puente azida. Este acoplamiento sugiere un alto grado de delocalización de carga, lo que explicaría la mejor performance de estos films respecto a los no puenteados o a los oxidados de capa cerrada.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo técnico y humano de los SGIker (UPV/EHU/FEDER, EU) por el acceso a la supercomputadora Arina; y el financiamiento otorgado por CONICET PIP 11220130100029CO.

GEP agradece a la Prof. Elixabete Rezabal por las fructíferas discusiones acerca de DFT y a la Fundación Carolina por el financiamiento para la estadía en el *Donostia International Physics Center*.