

ESTUDIO TEÓRICO DE LA DISTANCIA Ag-Ag EN DÍMEROS CARBOXÍLICOS DE PLATA UTILIZADOS EN LA FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

Aldo Guzmán Duxtán¹; Juan Arroyo Cuyubamba²;
Fernando Grandez Arias³

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio teórico cuántico de la estructura y distribución de sitios activos de diversos dímeros carboxílicos de plata, realizado en el software Spartan08, con el programa de cálculo Q-Chem, con el fin de determinar el precursor más adecuado para la síntesis de nanoestructuras. Los cálculos se realizaron en un computador con un procesador Intel Core 2 Quad, usando los métodos de Hartree-Fock y el funcional de densidad híbrido (B3LYP) y utilizando los pseudopotenciales de Hay y Wadt (LANL1MB y LANL2DZ). Se utilizaron carboxilatos con grupos donadores y aceptores de electrones para evaluar su influencia en la distancia de los centros metálicos y la distribución y energía de los orbitales de frontera. El mapeo de los orbitales de frontera HOMO y LUMO, que se realizó sobre una isosuperficie de densidad bajo la aproximación de core congelado, permitió encontrar la distribución de sitios activos electrofílicos y nucleofílicos, respectivamente. Los resultados indican que los sitios electrofílicos de todos los dímeros con excepción del triodoacetato de plata se encuentran localizados en los extremos del eje que une a los átomos metálicos. La menor distancia Ag-Ag se determinó para el pivalato de plata, la mayor reactividad fue determinada para precursores derivados del benzoato de plata y, para el caso de ataques electrofílicos y nucleofílicos, los resultados indican que estos se favorecen más sobre el 4-hidroxibenzoato y el p-clorobenzoato respectivamente.

Palabras clave: Dímeros, Hartree-Fock, DFT, B3LYP, Q-Chem, nanoestructuras.

THEORETICAL STUDY OF Ag-Ag DISTANCE IN CARBOXYLIC DIMERS USED IN THE FORMATION OF NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

In this paper we present a quantum theoretical study of the structure and distribution of active sites of various carboxylic silver dimers. The study was done with the software Spartan08 and with the calculation program Q-Chem, in order to determine the most appropriate precursor for the synthesis of nanostructures. The calculations were performed on a computer with an Intel Core 2 Quad processor, using the methods of Hartree-Fock and density functional (B3LYP) and using the pseudopotentials of Hay and Wadt (LANL2DZ and LANL1MB). We used carboxylates with electron donors and acceptors to assess their influence on the distance of the metal centers and the distribution and energy of the frontier orbitals. Mapping of the frontier orbitals HOMO and LUMO, performed on a density isosurface under the frozen core approximation, allowed to find the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites, respectively. The results indicate that the electrophilic sites of all dimers except silver triodoacetato are located at the ends of the shaft linking the metal atoms. The shortest distance Ag-Ag was determined for the silver pivalate, while the higher reactivity was determined for silver benzoate derivatives precursors, being the 4-hydroxybenzoate and p-chlorobenzoate the most susceptible to an electrophilic or nucleophilic attack, respectively.

Keywords: Dimers, Hartree-Fock, B3LYP, Q-Chem, nanostructures.

1 Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales. D.A Físicoquímica. UNMSM. aldo.guzman@unmsm.edu.pe

2 Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales. D.A Físicoquímica. UNMSM. jarroyo16@gmail.com

3 Facultad de Química e Ing. Química. UNMSM. fernandox_123@hotmail.com

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha observado una tendencia cada vez mayor hacia la síntesis de clústeres de pocos átomos (nanoclusters y sub-nanoclusters) para su aplicación en diversas áreas de la ciencia. En ese sentido, se han realizado numerosos estudios teóricos y experimentales de los clústeres de plata debido a sus propiedades fotoluminiscentes, que los hacen ideales para su aplicación como sensores moleculares o iónicos, solo por dar un ejemplo. Dicha aplicación se basa en la medición de los cambios de las propiedades ópticas (tanto de absorción como de emisión) de los clusters, causados al interactuar con moléculas o iones. Al respecto, en 2012 T. Pradeep y su grupo^[1] investigaron las propiedades ópticas del clúster Ag_{25} al interactuar con Hg^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} y otros iones metálicos, y su posible aplicación como un sensor iónico capaz de detectar concentraciones por debajo de las partes por billón (ppb) en el caso del Hg^{2+} .

En tal contexto, la química computacional tiene un rol importante en el desarrollo de nuevos tipos de clusters y el entendimiento de las propiedades de aquellos que ya han sido sintetizados. Al respecto se puede encontrar numerosa información, relacionada principalmente con la simulación de clústeres aislados para la dilucidación de sus propiedades ópticas y electrónicas. Por ejemplo, se han analizado teóricamente las propiedades ópticas de clústeres neutros y catiónicos pequeños (de 2-8 y de 2-4 átomos respectivamente) por métodos *ab initio*, usando el método EOM-CC (equation-of-motion coupled cluster)^[2],^[3]. También se han llevado a cabo varios estudios usando el método TD-DFT (Teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo), para clústeres de plata de 2-11 átomos, usando la aproximación de densidad local^[4],^[5],^[6] y los funcionales PW91^[7] y BP86^[8]. Se han usado también la aproximación GW de Hedin combinada con la solución de Bethe–Salpeter^[9] y el método Montecarlo^[10], para modelar las propiedades de clusters de plata.

En este punto cabe destacar que si bien hasta hace algunos años (y también actualmente aunque en menor cantidad) la mayoría de trabajos computacionales se han enfocado. En el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de clusters aislados, actualmente el estudio de estructuras híbridas clusters estabilizados por compuestos orgánicos ha tomado bastante importancia. Estas estructuras son de gran interés por cuanto constituyen un modelo factible de un clúster metálico influenciado o funcionalizado por su medio.

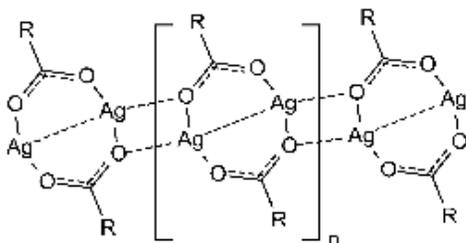
La interacción con el compuesto orgánico puede causar grandes modificaciones a las propiedades ópticas de los cluster. Por ejemplo, Mitríc *et al.*^[11] estudiaron el espectro de absorción de sistemas híbridos de cluster-triptofano con el método TD-DFT. Ellos observaron una fuerte dependencia del tamaño con la fotoabsorción y fotofragmentación en esos sistemas. Otros ejemplos de trabajos relativamente recientes de TD-DFT en estos sistemas, incluyen un estudio del mecanismo de la dispersión Raman mejorada superficialmente (SERS)^[12],^[13],^[14] y la determinación de las propiedades ópticas de híbridos de clusters de plata con biomoléculas^[15].

Un ejemplo de este tipo especies híbridas y que actualmente han tomado la atención de muchos grupos de investigación son los carboxilatos de plata, para los cuales se han usado métodos DFT con el fin de determinar la influencia del grupo orgánico en la formación y en la forma de las partículas resultantes a partir tales complejos^[16],^[17]. Los carboxilatos de plata forman dímeros en los que se da una situación de enlace entre los centros metálicos, que se conoce como argentofilia.

Al respecto, en 2006 Leif P. Olson y su equipo^[16] realizaron un estudio teórico-experimental en el que dilucidaron la estructura cristalina del acetato de plata y evaluaron el rol del enlace Ag-Ag del dímero carboxílico, en la formación de nanopartículas de plata durante la reducción térmicamente inducida de carboxilatos de plata. En dicho trabajo

se encontró mediante cálculos DFT y datos experimentales, que hay inequívocamente una situación de enlace entre los centros metálicos. Por otro lado, los cálculos teóricos mostraron además que el enlace Ag-Ag puede ser un precursor importante de nanopartículas de plata, mediante la reducción los dímeros carboxílicos por un solo electrón que daría como resultado la formación de la especie $(Ag_2)^{2+}$, que es bastante conocida como un precursor de clústeres de plata en la química fotográfica. Finalmente cabe mencionar que existe un evidente potencial de este tipo de precursores para la síntesis de clústeres.

El presente trabajo es un estudio teórico que pretende dilucidar la distribución de sitios activos de carboxilatos de plata de diversa naturaleza debido al alto potencial que tienen este tipo de compuestos como precursores de clústeres de muy pocos átomos en los cuales es posible tener un elevado control de su estructura debido a los tipos de coordinación que permite un ligando de naturaleza carboxílica (sin-sin, anti-ani, anti-sin, lowry y french) ^{[18], [19]}.



II. METODOLOGÍA

Se dividió el trabajo en dos secciones. En la primera se evaluaron descriptores globales (Dureza y potencial químico), energía de los orbitales de frontera (HOMO y LUMO) y la distancia entre los centros metálicos de diversos dímeros carboxílicos de plata con el fin de encontrar tendencias. En este caso todos los cálculos se realizaron con restricción geométrica al nivel *ab initio*, con el método Hartree-Fock y el set de bases LACVP*, que es una combinación del set de bases 6-31G* con el pseudopotencial de core efectivo LANL2DZ

de Hay y Wadt, que incluye algunos efectos relativísticos recomendados para el estudio de complejos metálicos. El set 6-31G* es un set de bases doble zeta polarizado que adhiere al set 6-31G, 6 funciones cartesianas-gaussianas tipo *d* de polarización a los átomos del Li al Ca y diez funciones de tipo *f* a los átomos del Sc al Zn (No se adhieren funciones de polarización para los átomos de H y He). Por otro lado el set LACVP* incluye un potencial de core efectivo (LANL2DZ) que reemplaza el potencial de los electrones del core con un potencial parametrizado y las funciones polarizadas (denotadas con el asterisco) del set 6-31G*. Dicho set se usa por defecto en el software utilizado (Spartan 08) cuando el cálculo implica átomos por encima del Kr.

En la segunda parte se evaluaron las propiedades de cuatro dímeros carboxílicos de plata representativos de todo el conjunto con el método Hartree-Fock (HF). En este caso todas los cálculos se realizaron con el método de funcional de densidad (TFD oDFT por sus siglas en inglés), usando el potencial híbrido B3LYP (Combinación del funcional de Beck-Chem. Phys. 98 (1993) 5648) con tres parámetros de intercambio, empleando el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr) y el set de bases LACVP*.

Todos los cálculos (HF y DFT) se realizaron con restricciones de geometría de manera que los grupos carboxilato y los centros metálicos fueran coplanares. Los ligandos tipo carboxilatos modelados fueron grupos alifáticos, halogenados y derivados fenílicos en posición α .

El hardware utilizado consistió de dos CPU con procesadores Intel Core 2 Quad de 3.0 GHz, 0.5 TB de disco duro, 4 GB de memoria RAM. El software utilizado fue Spartan 08, que tiene implementado el paquete Q-Chem, el cual es usado para las predicciones precisas de estructuras moleculares, reactividades, espectros de vibración, electrónicos, RMN y que incluye un poderoso conjunto de algoritmos para la optimización geométrica, conocidos colectivamente como OPTIMIZE^[20].

III. RESULTADOS

Evaluación mediante el método Hartree-Fock

Tabla 1. Potencial químico, la dureza y la energía de los HOMO y LUMO, en función de la distancia entre los centros metálicos

Nº	Molécula	Potencial Químico	Dureza	E HOMO (kJ/mol)	E LUMO (kJ/mol)
1	Acetato	0,187856025	0,223341910	-1079,60	93,17
2	Triyodoacetato	0,161145126	0,182286716	-901,68	55,51
3	Tribromoacetato	0,183756416	0,204325848	-1018,91	54,01
4	Tricloroacetato	0,208636425	0,226652920	-1142,85	47,30
5	Trifluoroacetato	0,217194897	0,235412739	-1188,32	47,83
6	Propanoato	0,185318238	0,220507460	-1065,50	92,39
7	Butanoato	0,184372377	0,219488326	-1060,34	92,20
8	Pentanoato	0,183780076	0,219079151	-1057,71	92,68
9	2-metilpropanoato	0,181614391	0,216746495	-1045,90	92,24
10	Pivalato	0,180942398	0,215643554	-1041,24	91,11
11	Benzoato	0,148129033	0,181268486	-864,83	87,01
12	4-bromobenzoato	0,152993160	0,179294227	-872,42	69,05
13	4-clorobenzoato	0,154982258	0,181460642	-883,33	69,52
14	4-fluorobenzoato	0,153341134	0,181933700	-880,26	75,07
15	4-hidroxibenzoato	0,138599279	0,172361576	-816,43	88,64

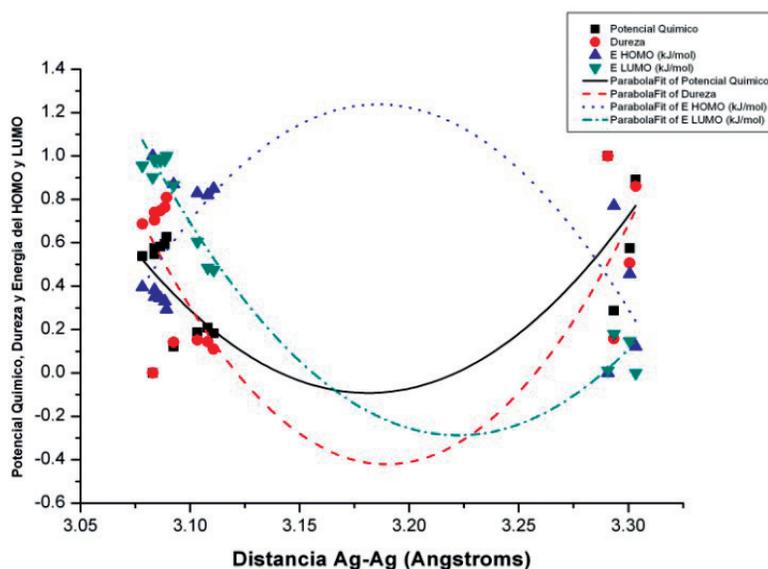


Figura 1. Diagrama del potencial químico, la dureza y la energía de los HOMO y LUMO, en función de la distancia entre los centros metálicos. Los parámetros del eje Y se encuentran normalizados

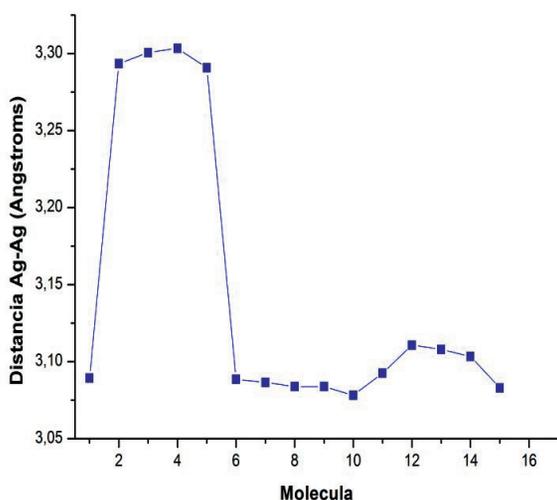


Figura 2. Diagrama de la Distancia Ag-Ag en función del Grupo carboxilato

Tabla 2. Distancia Ag-Ag en función del Grupo carboxilato

Nº	Molécula	dAg-Ag (Å)
10	Pivalato	3.07824858
15	4-hidroxibenzoato	3.08296234
8	Pentanoato	3.08376611
9	2-metilpropanoato	3.08378184
7	Butanoato	3.08645087
6	Propanoato	3.08849413
1	Acetato	3.08928351
11	Benzoato	3.09246257
14	4-fluorobenzoato	3.10335078
13	4-clorobenzoato	3.10803762
12	4-bromobenzoato	3.11072197
5	Trifluoroacetato	3.2906747
2	Triyodoacetato	3.29337785
3	Tribromoacetato	3.30063074
4	Tricloroacetato	3.30337141

En las Figuras N.º 3 y N.º 4 se observan las superficies de los orbitales de frontera, HOMO y LUMO, representativos para cada tipo de carboxilato usado. Se tiene como referencia al acetato de plata para compararlo con las demás especies de carboxilatos (alifáticos, trihalogenados y derivados del benzoato). Se muestra además como un caso especial al triyodoacetato, por la distribución particular de los orbitales de frontera

en comparación con los demás miembros de su grupo.

Evaluación mediante el método funcional de densidad (DFT- B3LYP), se evaluaron el acetato, el benzoato, el 4-hidroxibenzoato y el pivalato de plata, determinándose el porcentaje de participación de los orbitales de los átomos de plata en el HOMO y LUMO de cada molécula.

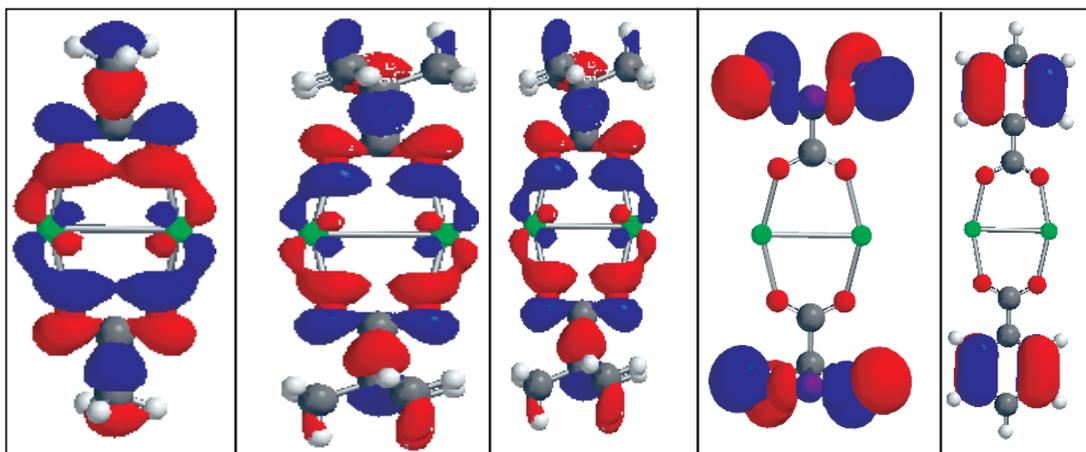


Figura N.º3. Superficies de los orbitales HOMO obtenidas con el método Hartree-Fock. De izquierda a derecha se tienen al acetato, pivalato, trifluoroacetato, triyodoacetato y benzoato de plata.

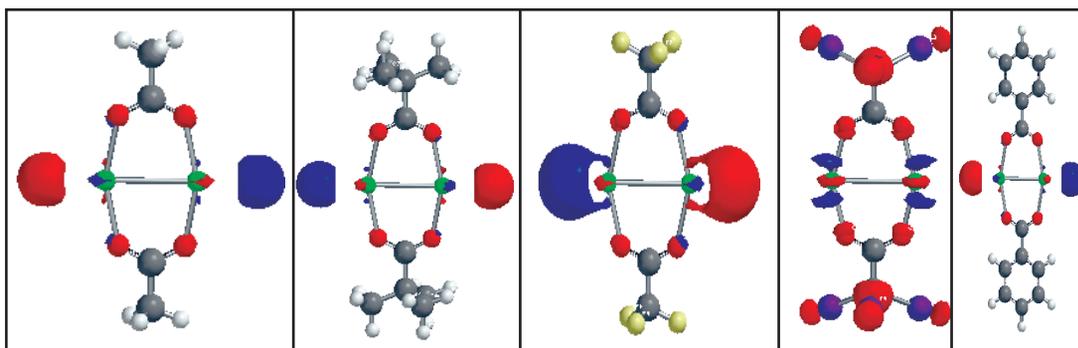


Figura N°4. Superficies de los orbitales LUMO obtenidas con el método Hartree-Fock. De izquierda a derecha se tienen al acetato, pivalato, trifluoroacetato, triyodoacetato y benzoato de plata.

Tabla N° 3. Comparación de las distancias y los descriptores globales en los métodos DFT y Hartree Fock

Molécula	Distancia Ag-Ag (Å)		u		Dureza	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
Acetato	3.08928	2.80125	0.187856	0.151465	0.223342	0.101716
Pivalato	3.07825	2.80240	0.180942	0.174437	0.215644	0.217652
Benzoato	3.09246	2.80094	0.148129	0.151547	0.181268	0.100797
4-hidroxibenzoato	3.08296	2.79616	0.138599	0.136771	0.172362	0.090043

Tabla N° 4. Comparación de los valores energéticos de los orbitales HOMO y LUMO, obtenidos mediante los métodos DFT y Hartree Fock

Molécula	E HOMO (kJ/mol)		E LUMO (kJ/mol)		Gap (ev)	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
Acetato	-1079.6	-664.73	93.17	-130.61	1172.77	534.12
Pivalato	-1041.24	-1029.43	91.11	113.46	1132.35	1142.89
Benzoato	-864.83	-662.53	87.01	-133.24	951.84	529.29
4-hidroxibenzoato	-816.43	-595.5	88.64	-122.68	905.07	472.82

Tabla N°5. Porcentaje de Participación de los 10 principales orbitales de los átomos de plata en el HOMO.

Acetato			Pivalato			Benzoato			4-hidroxibenzoato		
Átomo	Orbital	%	Átomo	Orbital	%	Átomo	Orbital	%	Átomo	Orbital	%
Ag1	PX	12.19	Ag1	DXX	17.27	Ag1	S	0.027	Ag2	PX	10.92
Ag2	PX	12.17	Ag2	DXX	17.27	Ag2	S	0.027	Ag1	PX	10.88
Ag2	PX	7.33	Ag1	DYY	10.13	Ag1	DXX	0.004	Ag1	PX	5.79
Ag1	PX	7.14	Ag2	DYY	10.13	Ag2	DXX	0.004	Ag2	PX	5.78
Ag1	PZ	4.89	Ag1	DZZ	2.71	Ag1	DZZ	0.004	Ag1	PZ	5.02
Ag2	PZ	4.87	Ag2	DZZ	2.71	Ag2	DZZ	0.004	Ag2	PZ	5.00
Ag1	PZ	2.95	Ag1	DXX	1.13	Ag2	PY	0.003	Ag2	PZ	2.14
Ag2	PZ	2.93	Ag2	DXX	1.13	Ag1	PY	0.003	Ag1	PZ	2.13
Ag2	PX	1.06	Ag1	DYY	1.09	Ag1	S	0.002	Ag1	PX	0.64
Ag1	PX	1.06	Ag2	DYY	1.09	Ag2	S	0.002	Ag2	PX	0.64

Tabla N.º 6. Participación porcentual de los 10 principales orbitales de los átomos de plata en el LUMO.

Porcentaje de participación en el LUMO

Acetato			Pivalato			Benzoato			4-hidroxibenzoato		
Átomo	Orbital	%	Átomo	Orbital	%	Átomo	Orbital	%	Átomo	Orbital	%
Ag2	PY	23.86	Ag1	S	26.80	Ag1	PY	22.82	Ag1	PY	23.32
Ag1	PY	23.79	Ag2	S	26.79	Ag2	PY	22.81	Ag2	PY	23.32
Ag2	PY	8.89	Ag2	PY	22.50	Ag1	PY	8.43	Ag1	PY	7.73
Ag1	PY	8.88	Ag1	PY	22.50	Ag2	PY	8.43	Ag2	PY	7.73
Ag2	S	4.98	Ag1	DXX	0.13	Ag2	S	4.57	Ag2	S	4.41
Ag1	S	4.96	Ag2	DXX	0.13	Ag1	S	4.57	Ag1	S	4.41
Ag2	S	2.99	Ag1	S	0.06	Ag2	S	3.09	Ag2	S	3.18
Ag1	S	2.99	Ag2	S	0.06	Ag1	S	3.09	Ag1	S	3.18
Ag2	PY	1.17	Ag1	DXX	0.06	Ag1	PY	1.11	Ag1	PY	1.05
Ag1	PY	1.16	Ag2	DXX	0.06	Ag2	PY	1.11	Ag2	PY	1.05

IV. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Según el Método HartreeFock, en el diagrama de distancia Ag-Ag vs dureza se puede ver que las especies con carboxilatos derivados del benzoato son las más blandas, lo cual se debe en parte a la voluminosidad de estos grupos y a su baja electronegatividad en comparación con los otros grupos. Por otro lado, se tiene que los dímeros más duros son el trifluoroacetato y el tricloroacetato respectivamente, siendo la razón de esto la alta electronegatividad de los halógenos y el poco volumen de este tipo de grupos. Entre el grupo con dureza media se tienen a las especies con grupos alifáticos, estando también en este grupo, el triyodoacetato y el tribromoacetato debido al mayor volumen y la menor electronegatividad del bromo (2.96 en escala de Pauling) y el yodo (1,22) con respecto al cloro y el flúor(3,16 y 3,98). El diagrama de dureza se complementa con el de potencial químico. Este diagrama tiene la misma forma que el de dureza y brinda información acerca de la capacidad de cada molécula de ceder o aceptar electrones en una reacción. Teniendo en cuenta ello se tiene que los dímeros más susceptibles de sufrir ataques electrofílicos son los de la serie de benzoatos, mientras que las especies menos susceptibles son los dímeros de trifluoro y tricloroacetato. Por otro lado, el 4-hidroxiben-

zoato al tener la mayor energía del HOMO es el más susceptible de un ataque electrofílico. El sitio de los ataques nucleofílicos depende de la posición de los orbitales LUMO de cada molécula, sin embargo, ya que el tricloroacetato tiene el menor LUMO, es el más susceptible de un ataque nucleofílico en el grupo estudiado. En cuanto a las superficies de los orbitales de frontera se puede observar que para los carboxilatos con grupos donadores de electrones, el HOMO está principalmente localizado alrededor de los átomos de plata. Análogamente se tiene que para los carboxilatos con grupos aceptores de electrones, excepto en el caso del trifluoroacetato, el HOMO está localizado en los extremos electronegativos del carboxilato (halógenos y anillos aromáticos), de lo cual se tiene que los sitios de ataque electrofílico más probables dependen en gran medida de la naturaleza del carboxilato. Por otro lado, en todos los casos, excepto para el triyodoacetato, el orbital LUMO se encuentra en los extremos del eje que une los átomos de plata, por lo cual cualquier ataque nucleofílico o formación de enlace de coordinación, debería realizarse en esa zona. En el caso del triyodoacetato un ataque electrofílico sería poco probable y, en el caso que así fuera, este se podría dar en los átomos de plata, los oxígenos del carboxilato o en los

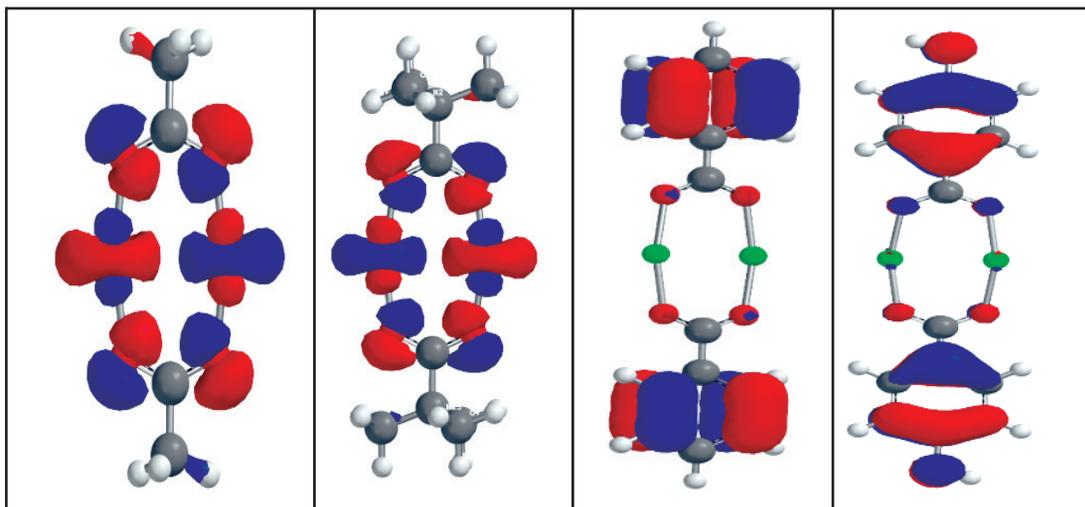


Figura N°5. Superficies de los orbitales HOMO obtenidas con el método DFT. De izquierda a derecha se tienen al acetato, pivalato, benzoato y el 4-hidroxibenzoato de plata.

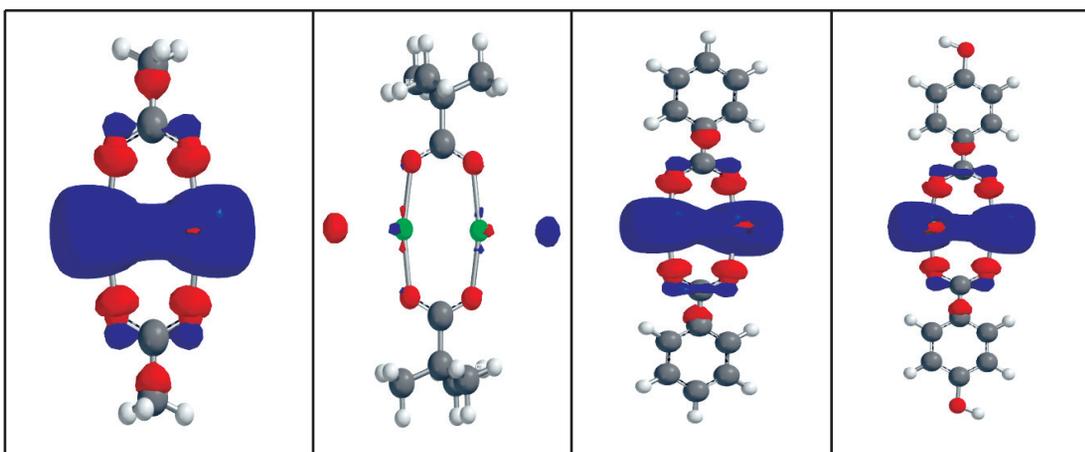


Figura N°6. Superficies de los orbitales LUMO obtenidas con el método DFT. De izquierda a derecha se tienen al acetato, pivalato, benzoato y el 4-hidroxibenzoato de plata.

átomos de yodo. Cabe notar que el hecho de que en la mayoría de casos el orbital LUMO se encuentre en los átomos de plata se debe a la naturaleza iónica de estos (deficiencia electrónica). Esto último contrasta con los orbitales HOMO, en los cuales su distribución depende fuertemente de la naturaleza de los carboxilatos.

Según el Método DFT, las distancias encontradas (Tabla N.º 3) no siguen la misma tendencia encontrada con el método Hartree-Fock. Aunque las diferencias son mínimas, los resultados sugieren una mayor influencia del grupo hidroxilo en posición para, en los anillos aromáticos, sobre la distancia entre los centros metálicos. Ello indica que cuando

el grupo hidroxilo se encuentra en posición para existe una mayor donación electrónica desde el grupo aromático hacia el centro de la molécula, en comparación con el pivalato, donde aparentemente el factor estérico predomina sobre la donación electrónica de los grupos metilo. Los resultados de la tabla N.º 4 (porcentajes de participación del HOMO) muestran que para el benzoato de plata, hay una migración electrónica hacia los anillos aromáticos, situación por la cual los valores de participación del HOMO entre los centros metálicos son muy bajos, en comparación con los de los del acetato, el pivalato y el 4-hidroxibenzoato de plata. También puede observarse que mientras que para el acetato y el 4-hidroxibenzoato

de plata el HOMO se encuentra en los orbitales PX de los centros metálicos, en el pivalato y en el benzoato de plata, el HOMO se encuentra principalmente en los orbitales DXX y S respectivamente (Figura N.º 5). De manera similar, para el acetato, el benzoato y el 4-hidroxibenzoato, el LUMO se encuentra principalmente en orbitales Py, mientras que para el pivalato, este se encuentra en los orbitales S de los centros metálicos. Por otro lado, el aumento de participación del HOMO en el pivalato, en comparación con el resto, sugiere que existe donación de densidad electrónica del grupo t-butil hacia los centros metálicos, tal y como se esperaba.

Los resultados de la tabla N.º 5 (porcentajes de participación del LUMO) muestran que en los tres casos, la mayor parte de este orbital se encuentra situado en los centros metálicos, tal y como fue determinado mediante el método Hartree Fock.

V. CONCLUSIONES

Los carboxilatos con grupos donadores de electrones reducen la distancia Ag-Ag, con valores entre 3.078-3.089Å, mientras que aquellos con grupos electronegativos la aumentan con valores entre 3.092-3.303Å. Los carboxilatos derivados del benzoato son más susceptibles a ataques electrofílicos, mientras que aquellos trihalogenados lo son mucho menos, con valores entre -1188.32 y -901.68 kJ/mol para la energía del HOMO.

El sitio de ataque nucleofílico más probable para los dímeros se encuentra en los extremos del eje que une los átomos de plata, mientras que el sitio más probable de ataque electrofílico depende fuertemente de la naturaleza del carboxilato.

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento por la financiación otorgada por el Consejo Superior de Investigaciones (CSI) de la UNMSM a través del Proyecto CON-CON 120701021.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Indranath Chakraborty, T. Udayabhaskararao, T. Pradeep. Luminescent sub-nanometer clusters for metal ion sensing: A new direction in nanosensors. *Journal of Hazardous Materials* 211– 212 (2012) 396-403.
- [2] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, M. Boiron, and P. Fantucci. An accurate relativistic effective core potential for excited states of Ag atom: An application for studying the absorption spectra of Ag_n and Ag_n⁺ clusters. *J. Chem. Phys.* 110,3876 (1999).
- [3] V. Bonačić-Koutecký, V. Veyret, and R. Mitrić. *Ab initio* study of the absorption spectra of Ag_n (n=5–8) clusters. *J. Chem. Phys.* 115,10450 (2001).
- [4] K. Yabana and G. F. Bertsch, Optical response of small silver clusters. *Phys. Rev. A* 60, 3809 (1999).
- [5] J. C. Idrobo, S. Ogut, and J. Jellinek, Size dependence of the static polarizabilities and absorption spectra of Ag_n (n=2–8) clusters. *Phys. Rev. B* 72, 085445 (2005).
- [6] J. C. Idrobo, S. Ogut, K. Nemeth, J. Jellinek, and R. Ferrando, First-principles isomer-specific absorption spectra of Ag₁₁. *Phys. Rev. B* 75, 233411 (2007).
- [7] G. F. Zhao, Y. Lei, and Z. Zeng, *Chem. Phys.* 327, 261(2006).
- [8] M. Harb, F. Rabilloud, and D. Simon. Time-dependent density functional study of absorption spectra of small bimetallic silver–nickel clusters. *Chem. Phys. Lett.* 449, 38 (2007).
- [9] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Rev. Mod. Phys.* 74, 601 (2002).
- [10] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal. Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Rev. Mod. Phys.* 73, 33 (2001).

- [11] R. Mitrić, J. Petersen, A. Kulesza, and V. Bonačić-Koutecký. Photoabsorption and photofragmentation of isolated cationic silver cluster–tryptophan hybrid systems. *J. Chem. Phys.* 127, 134301 (2007).
- [12] S. M. Morton and L. Jensen. Understanding the molecule-surface chemical coupling in SERS. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 4090 (2009).
- [13] J. Zhao, L. Jensen, J. Sung, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. Interaction of plasmon and molecular resonances for rhodamine 6G adsorbed on silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 7647 (2007).
- [14] L. Jensen, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. Size-Dependence of the Enhanced Raman Scattering of Pyridine Adsorbed on Ag_n ($n=2-8,20$) Clusters. *J. Phys. Chem. C* 111, 4756 (2007).
- [15] T. Tabarin, A. Kulesza, R. Antoine, R. Mitrić, M. Broyer, P. Dugourd, and V. Bonačić-Koutecký. Absorption Enhancement and Conformational Control of Peptides by Small Silver Clusters. *Phys. Rev. Lett.* 101, 213001 (2008).
- [16] L. P. Olson, D. R. Whitcomb, M. Rajeswaran, T. N. Blanton, and B. J. Stwertka. The Simple Yet Elusive Crystal Structure of Silver Acetate and the Role of the Ag–Ag Bond in the Formation of Silver Nanoparticles during the Thermally Induced Reduction of Silver Carboxylates. *Chem. Mater.* 18, 1667 (2006).
- [17] D. S. Kilin, O. V. Prezhdo, and Y. Xia. Chem. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: Ab initio study of preferential surface coordination with citric acid. *Phys. Lett.* 458, 113 (2008).
- [18] Martin y Hanneke Waterman. *Magnetic Studies with Copper (II) Salts Part IV.*
- [19] G. A. Barclay y C. H. L. Kennard. *The Crystal Structure of Anhydrous Copper (II) Formate.*
- [20] Wavefunction, Incorporated. *Spartan' 08: Tutorial and User's Guide.* Wavefunction, Incorporated, 1999, 443 p.