



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA,
CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA**

TESIS DOCTORAL

**DETECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE QUINACRIDONAS DE
ALTAS PRESTACIONES MEDIANTE ESPECTROSCOPIAS
MOLECULARES (RAMAN Y FLUORESCENCIA)
INTENSIFICADAS POR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

**Presentada por Elena del Puerto Nevado para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Valladolid**

Directores

Prof. Concepción Domingo y Dr. Santiago Sánchez Cortés

**Instituto de Estructura de la Materia
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**



Madrid 2012

Agradecimientos

Enhorabuena Elena te han concedido la beca! esas fueron las primeras palabras que pude leer y que me abrieron las puertas al mundo científico, el cual me ha dado grandes satisfacciones, momentos de alegría, de emoción, de ilusión, de superación pero también de preocupación y de desánimo...pero todos ellos con un factor común, y es la gratitud hacia todas aquellas personas que se han involucrado para darme su cariño y su apoyo. Este es el momento para agradecer y recopilar todos mis mejores recuerdos de estos cuatro años que han pasado como un rayo, ahí van:

José Vicente, la primera persona que conocí, y a la que tengo ligada una de mis primeras experiencias, el primer congreso. Aun recuerdo la promesa que te hice fruto de mi paaaanico!:"José, en cuanto vuelva te juro que me pongo con el inglés", aún sigo con ello! Muchas gracias por brindarme la oportunidad de hacer la tesis en esta gran familia.

A mis directores, que se han convertido en grandes amigos: Concha y Santiago. Concha, magnífica relaciones públicas, conocedora de los más profundos secretos que este trabajo requiere, entusiasta, luchadora, no muy amiga de las líneas bases ni del smoothing, mi referee, mil gracias por tu paciencia y tu apoyo no solo científico sino también personal. Que decir, Santiago, pozo de sabiduría y paciencia. Gracias por tener tus puertas siempre abiertas, entrar en tu despacho cada día ha sido toda una experiencia, entras llena de dudas y sales creyendo tener la mas absoluta verdad!! Sin vosotros no habría podido hacerlo, mil millones de gracias.

También quiero agradecer a José Antonio de Saja Sáez tutor de esta tesis y M^a Luz Rodríguez Méndez por su ayuda no solo en los trámites de la tesis sino también por los consejos y aportaciones a este trabajo.

Dentro de mi día a día, he tenido la suerte de compartir momentos geniales con:

"Mis antecesores"; la dulce Zuzki "Renishova", maestra de las fibras, gracias por tus consejos y por tantos momentos compartidos. Luca, gran amigo, perfeccionista y consejero, gracias por tu apoyo en estos cuatro años. "El club del tupper", a mis latin lovers Adi, Erney y Yani y a Luis, gracias por esos momentos de sobremesa y de risas.

Un "gracias" muy especial a José Antonio, mi compañero del DEA, gran amigo, un becario más, gracias por todas esas tardes de cañas, de conversaciones y por un apoyo continuo. Ram y Edu, que deciros chicos, un cigarrito? muchas gracias a los dos,

empecé fumando sola y las 4 de la tarde se convirtieron en un buen rato gracias a vuestra compañía.

“El bizcochón”...mi ojito derecho, “despegao”, peculiar, gran apoyo científico y personal, gracias por dejarme pasar ese filtro tuyo “todos son gili... hasta que se demuestre lo contrario” porque ha sido un verdadero placer compartir tantas tardes de risas y penas contigo. Roger, mil millones de gracias por todo.

Mi M^a Lewis, reinamora, dos años y medio fueron suficientes para darme cuenta de la gran persona que eres, muchísimas gracias por acogerme, por enseñarme y por no olvidarme.

Irene, compañera de batallas, gracias por las risas y por dejarme aunque sea un poquito de ese positivismo que tanto te caracteriza. No puedo olvidarme de dar las gracias a Lorena, Jana, Paz, Sagrario, M Vega, Fernando, Marga, Alessandro, Juanita, Luis Díaz y aquellas personas que, en poco tiempo, han dejado huella: Álvaro, Pepe, Gejza, Lena, Stephan y Ricardo Aroca.

Ajenos a todo ello no puedo olvidar dar las gracias a mis amigos: a mis químicas Marian, Julio, Pati y especialmente a Vero y a Pili por darme ese 100% cada día, a mis “village people” Mario, Kike, Maribel, Yasser, Marcial, Cris, Carlos y por supuesto a mi morena por “darme la mano” en todo momento. A Ángel, por un apoyo diario en lo bueno y en lo malo, por aguantar mis momentos de bajón en el periodo más duro como es la escritura y por brindarme siempre la mejor de tus sonrisas! Como siempre hasta la luna y volver!

Y por supuesto un enorme GRACIAS a las personas más importantes de mi vida e incondicionales: a mis padres, que me han apoyado, escuchado, compartido, aconsejado y a los que me gustaría dedicar estos cuatro años íntegros. Por último, y con todo mi cariño no puedo olvidarme de mi Laura, mi alma gemela en lo bueno y en lo malo, mucho más que una amiga y mucho más que una hermana, GRACIAS de corazón! Os quiero.

Muchísimas gracias a todos por hacer de estos cuatro años

INOLVIDABLES!

Quiero agradecer al CSIC por la ayuda predoctoral concedida para llevar a cabo este trabajo y por la financiación para las estancias breves. Asimismo, quiero agradecer a la Comunidad de Madrid y al Ministerio de Ciencia e Innovación a través de los proyectos

MICROSERES, MONASES y POEMS por la financiación para la asistencia a congresos.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCION.....	1
1.1.Pigmentos de altas prestaciones.....	2
1.2.Quinacridonas.....	6
1.2.1. Quinacridona (QA).....	7
1.2.2. 2,9-dicloroquinacridona (2,9-DCIQA) y 2,9-dimetilquinacridona (2,9-DMQA).....	8
1.2.3. Quinacridona quinona (QAQ).....	8
1.2.4. N,N-dimetilquinacridona (N,N-DMQA) y N,N-diisoamilquinacridona (N,N-DIQA).....	11
1.3. Técnicas espectroscópicas.....	12
1.3.1. Absorción Infrarroja (IR) y dispersión Raman.....	12
1.3.1.1. Espectroscopía SERS.....	14
1.3.1.1.1. Mecanismos involucrados en el efecto SERS: Mecanismo Electromagnético (EM) y de Transferencia de Carga (CT).....	15
1.3.1.1.2. Soportes para espectroscopia SERS.....	19
1.3.1.2. Espectroscopía SERRS.....	21
1.3.2. Espectroscopía de Fluorescencia.....	21
1.3.3. Espectroscopía de SEF.....	22
1.4. Objetivo.....	24
Bibliografía.....	25
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	33
2.1. Materiales.....	34
2.2. Preparación de sustratos activos para espectroscopias SERS y SEF.....	36
2.2.1. Sustratos activos para espectroscopia SERS.....	36
2.2.1.1. NPs de Ag por reducción química.....	36
2.2.1.2. NPs de Ag y Ag/Au por evaporación en vacío.....	37
2.2.1.3. Electrodo de Cu nanoestructurado.....	37
2.2.2. NPs metálicas de Au y Ag para medidas SEF.....	37

2.3. Caracterización de sustratos.....	39
2.4. Preparación de películas de Langmuir-Blodgett (LB).....	44
2.5. Caracterización de películas LB.....	46
2.6. Preparación de las muestras.....	49
2.6.3. Preparación de muestras para SERS.....	49
2.6.3.1. Muestras en coloide.....	49
2.6.3.2. Muestras para SERS en electrodo.....	49
2.6.3.3. Muestras para superficies de Ag obtenidas por evaporación.....	50
2.6.4. Preparación de muestras para SEF.....	50
2.6.5. Muestras para espectroscopia FTIR.....	50
2.6.6. Muestras para TEM.....	50
2.7. Instrumentación.....	52
Bibliografía.....	55
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
3.1. Introducción.....	59
3.2. Quinacridona (QA).....	62
3.2.1. Espectros de absorción en el visible.....	62
3.2.2. Espectros Raman e IR.....	63
3.2.3. SERRS de QA a diferentes concentraciones.....	66
3.3. 2,9-Dimetilquinacridona (2,9-DMQA).....	71
3.3.1. Espectros de absorción.....	71
3.3.2. Espectros Raman e IR.....	72
3.3.3. SERRS de la 2,9-DMQA a diferentes concentraciones.....	74
3.3.4. Estudio de la cinética de adsorción.....	77
3.4. 2,9- Dicloroquinacridona (2,9-DCIQA).....	80
3.4.1. Espectros de absorción en el visible.....	80
3.4.2. Espectros Raman e IR.....	81
3.4.3. SERRS de la 2,9-DCIQA utilizando como sustrato nanopartículas metálicas recubiertas con 1,8-octanodiamina (AD8).....	83

3.5. N,N-dimetilquinacridona (N,N-DMQA) y N,N-diisoamilquinacridona (N,N-DIQA).....	87
3.5.1. Espectros de absorción en el visible.....	87
3.5.2. Espectros Raman e IR.....	87
3.5.3. SERRS/SERS de N,N-DMQA y N,N-DIQA.....	93
3.5.4. Espectros de Fluorescencia de N,N-DMQA y N,N-DIQA.....	99
3.5.5. Detección SEF de N,N-DMQA y N,N-DIQA.....	101
3.5.5.1. Soportes SEF ensayados.....	101
3.5.5.2. Espectros SEF de N,N-DMQA y N,N-DIQA.....	102
3.6. Quinacridona quinona (QAQ).....	105
3.6.1. Espectros de absorción en el visible.....	105
3.6.2. Espectros Raman e IR.....	106
3.6.3. SERS de QAQ en ácido sulfúrico concentrado.....	109
3.6.4. SERS de QAQ dispersada en calixarenos (CX).....	111
3.6.4.1. Variación de la concentración de CX en el sistema QAQ/CX.....	115
3.6.4.2. Variación de la concentración de QAQ en el sistema QAQ/CX.....	116
3.6.5. SERS de QAQ dispersado en líquidos iónicos (LI).....	118
3.6.5.1. Espectros Raman y SERS de LIs sobre electrodo de Cu.....	119
3.6.5.2. Estudio SERS de QAQ dispersada en BMICl sobre electrodo de Cu	
.....	123
3.6.5.3. SERS de QAQ dispersada en TBAN sobre electrodo de Cu.....	126
3.7. Estudio comparativo de quinacridonas.....	129
Bibliografía.....	135
4. CONCLUSIONES.....	139

GLOSARIO DE ACRÓNIMOS

AA	Acido araquídico
AD8	1,8-octanodiamina
AgBH₄	Coloide de plata fabricado por reducción química con borohidruro sódico
AgCT	Coloide de plata fabricado por reducción química con citrato trisódico
AgHX	Coloide de plata fabricado por reducción química con clorohidrato de hidoxilamina
APTS	(3-aminopropil)triétoxissilano
BAM	Microscopía de Angulo de Brewster <i>Del ingles: Brewster Angle microscopy</i>
BMICI	Cloruro de butilmetilimidazolío
CI	Índice de colores <i>Del ingles: Color Index</i>
CT	Transferencia de Carga
CX	Calixareno
DCEC4	25,27-dicarboetoxi-26,28-dihidroxi-p-tert-butilcalix[4]areno
2,9-DCIQA	2,9-dicloroquinacridona
DFT	Teoría de funcionales de la densidad <i>Del ingles: Density Functional Theory</i>
2,9-DMQA	2,9-dimetilquinacridona
DMSO	Dimetilsulfóxido
EM	(Mecanismo) Electromagnético <i>Del ingles: Electromagnetic (mechanism)</i>
FT-IR	Espectroscopía IR por transformada de Fourier <i>Del ingles: Fourier Transform</i>
FT- Raman	Espectroscopía Raman por transformada de Fourier <i>Del ingles: Fourier Transform</i>
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución <i>Del inglés: High Performance Liquid Chromatography</i>

HPOP	Pigmentos orgánicos de altas prestaciones <i>Del inglés: High Performance Organic Pigments</i>
HPP	Pigmentos de altas prestaciones <i>Del inglés: High Performance Pigments</i>
IR	Infrarroja (Espectroscopía)
LB	Langmuir –blodgett
LI	Líquido iónico
LOD	Límite de detección <i>Del inglés: Limit of Detection</i>
MEF	Fluorescencia intensificada por una superficie metálica <i>Del inglés: Metal Enhanced Fluorescence</i>
N,N-DIQA	N,N-diisoamilquinacridona
N,N-DMQA	N,N-dimetilquinacridona
NP	Nanopartícula
OLED	Dispositivos orgánicos emisores de luz <i>Del inglés: Organic Light Emitting Diodes</i>
QA	Quinacridona
QAQ	Quinacridona quinona
RET	Transferencia de energía resonante <i>Del inglés: Resonance Energy Transfer</i>
RR	Raman Resonante
SEF	Fluorescencia intensificada por superficie metálica <i>Del inglés: Surface-Enhanced Fluorescence</i>
SEM	Espectroscopía electrónica de barrido <i>Del inglés: Scanning Electronic Microscopy</i>
SERRS	Espectroscopía Raman Resonante Intensificada por superficie metálica nanoestructurada <i>Del inglés: Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering</i>
SERS	Espectroscopía Raman Intensificada por superficie metálica nanoestructurada <i>Del inglés: Surface-Enhanced Raman Scattering</i>
SHIN	Nanopartículas de oro aisladas recubiertas de óxido de silicio

Del inglés: Shell Isolate Nanoparticles

SM	Detección de una molécula <i>Del inglés:</i> <u>S</u> ingle <u>M</u> olecule détéction
TBAN	Nitrato de tetrabutilamonio
TCEC4	25,26,27,28-tetracarboetoxi-p-tert-butilcalix[4]areno
TCEC8	49,51,53,55-tetracarboetoxi-50,52,54,56-tetrahidroxi-p-tert-butilcalix[8]areno
TEM	Microscopia electrónica de transmisión <i>Del inglés:</i> <u>T</u> ransmission <u>E</u> lectronic <u>M</u> icroscopy
TOHC4	25,26,27,28-tetrahidroxi-p-tert-butilcalix[4]areno

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1.2.1. Estructura molecular de las quinacridonas estudiadas en este trabajo	6
Figura 1.2.2. Estructura molecular general de un calixareno	9
Figura 1.2.3. Estructura química de los fragmentos catiónicos que integran los LIs	10
Figura 1.3.1. Ilustración esquemática de emisión fluorescente, absorción IR y dispersión de luz: dispersión Rayleigh (sin efecto Raman), dispersión Stokes (la molécula absorbe energía) y Anti-Stokes (la molécula pierde energía)	13
Figura 1.3.2. Procesos de dispersión Raman b) en ausencia y a) en presencia de nanopartículas esféricas	16
Figura 1.3.3. Esquema de los dos posibles mecanismos de transferencia de carga entre metal-adsorbato	19
Figura 2.1. 1. Síntesis de la 2,9-DIQA a partir de la QA	34
Figura 2.3.1. Espectros UV-Vis. de los coloides de a) AgBH ₄ , b) AgHX y c) AgCT y sus máximos de absorción.	39
Figura 2.3.2. Microscopías de los coloides de A) AgHX, B) AgCT y C) AgBH ₄ antes (izquierda) y después (derecha) de ser agregados.	40
Figura 2.3.3. Espectro UV-Vis de una película de a) Ag y b) Ag/Au (1:1), en ambos casos depositadas sobre vidrio (Corning 7059).	41
Figura 2.3.4. (—) Espectro UV-visible de un coloide de Au. (- - -) Espectro UV-visible de NPs Au@SiO ₂	42

Figura 2.3.5. Imagen TEM a) NP de Au fabricada por reducción química y b) NP de Au recubiertas Au@SiO ₂	42
Figura 2.3.6. (—) Espectro UV-visible de un coloide de AgHX. (---) Espectro UV-visible de coloide de NPs Ag@SiO ₂ registrados a tiempo 0 y (-·-·-) después de un mes.	43
Figura 2.3.7. Imagen TEM de a) NP de Ag fabricada por reducción química. b) NP Ag@SiO ₂ recién preparada y c) después de 1 mes.	43
Figura 2.4.1. Esquema del proceso de formación y deposición de una película delgada por la técnica de Langmuir-Blodgett	44
Figura 2.5.1 Micrografías BAM de una monocapa de A) N,N-DMQA/AA (1:1) B) N,N-DMQA C) N,N-DMQA sin emplear ultrasonido para homogeneizar la disolución de partida.	47
Figura 2.5.2. (a) Isoterma de la fabricación de monocapa N,N-DMQA/AA 1:1 (b) N,N-DIQA/AA. La línea de puntos representa la presión a la que la monocapa fue depositada sobre el sustrato SERS.	48
Figura 2.7.1. Esquema representativo del espectrofotómetro Renishaw modelo RM2000. Abajo izquierda, dispositivo para las medidas SERRS en disposición macro. Abajo, derecha dispositivo para SERRS de películas LB en disposición micro	53
Figura 3.2.1. Espectro de absorción de QA a) sólido, b) disuelto en DMSO y c) disuelto en una mezcla al 1% de H ₂ O/DMSO. Concentración 10 ⁻⁴ M en b y c.	61
Figura 3.2.2. a) Espectro FT-Raman ($\lambda_{exc}=1064$ nm) de QA sólido. El círculo indica la región espectral donde se observan las mayores diferencias entre las distintas formas cristalinas de la QA. b) Espectro IR de QA en KBr	62

Figura 3.2.3. Espectros SERRS ($\lambda_{exc} = 532$ nm) sobre coloide de Ag de la QA (en DMSO) a diferentes concentraciones. Normalizados a la banda ν (Ag-Cl) del coloide. a) Espectro FT-Raman ($\lambda_{exc} = 1064$ nm) de la QA sólida. Abajo: Ilustración del mecanismo de adsorción propuesto	63
Figura 3.2.4. Espectros SERRS ($\lambda_{exc} = 532$ nm) de la QA (En DMSO) sobre coloide de Ag registrados en el intervalo $4000-100$ cm^{-1} a diferentes concentraciones. Todos los espectros fueron normalizados a la banda de ν AgCl del coloide. a) Espectro de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 532$ nm) de una disolución de QA en DMSO a 10^{-6} M. * DMSO	68
Figura 3.3.1. Espectro de absorción de la 2,9-DMQA a) en estado sólido, b) en DMSO y c) en una mezcla al 1% de H ₂ O/DMSO. Concentración 10^{-5} M de 2,9-DMQA en b y c.	70
Figura 3.3.2. a) Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 785$ nm) de la 2,9-DMQA sólida y b) espectro IR en KBr	71
Figura 3.3.3. Espectro Raman ($\lambda_{exc}=785$ nm) de la 2,9-DMQA (en DMSO) (a) y espectros SERRS ($\lambda_{exc}=532$ nm) representativos de la 2,9-DMQA sobre coloide de Ag para distintos intervalos de concentración. Los espectros SERRS están normalizados a la banda ν AgCl del coloide. ** Marcadores vibracionales de la orientación molecular. Ilustración de la orientación a A) $[2,9-DMQA] > 3 \times 10^{-6}$ M y B) $[2,9-DMQA] < 3 \times 10^{-6}$ M.	74
Figura 3.3.4. Espectros SERRS de la 2,9-DMQA (en DMSO) sobre coloide de Ag registrados en el intervalo entre $3500-150$ cm^{-1} a diferentes intervalos de concentraciones. a) Espectro de fluorescencia de una disolución de 2,9-DMQA empleando DMSO como disolvente y a una concentración de 10^{-8} M. $\lambda_{exc} = 532$ nm.	75
Figura 3.3.5. Variación del área del espectro SERRS entre 1800 cm^{-1} y 297 cm^{-1} en función de la concentración de 2,9-DMQA	78
Figura 3.4.1. Espectros de absorción de la 2,9-DCIQA a) en fase sólido b) en DMSO a 10^{-4} M y c) en una mezcla al 1% de H ₂ O/DMSO	

.....	79
Figura 3.4.2. a) Espectro FT-Raman ($\lambda_{exc} = 1064\text{nm}$) de 2,9-DCIQA sólida y b) Espectros IR de la 2,9-DCIQA en KBr	
.....	80
Figura 3.4.3. Espectros SERRS ($\lambda_{exc}=532\text{ nm}$) de 2,9-DCIQA en DMSO sobre coloide de Ag a diferentes concentraciones, empleando una concentración de AD8 constante de 10^{-3}M . a) Espectro FT-Raman de 2,9-DCIQA sólida. b) Espectro SERS control de AD8 10^{-3}M ($\lambda_{exc}=532\text{ nm}$). Los espectros SERS se normalizaron a la banda de $\nu(\text{Ag-Cl})$. bandas SERS correspondientes a la AD	
.....	83
Figura 3.4.4. A) Ilustración del sistema generado al emplear AD8 como agente funcionalizador de superficies metálicas. Ilustración de la disposición molecular sobre el sistema a concentraciones de 2,9-DCIQA B) $< 10^{-7}\text{ M}$ C) $> 10^{-7}\text{ M}$	
.....	85
Figura 3.5.1. Espectros de absorción de a) N,N-DMQA, b) N,N-DIQA a 10^{-3}M en CH_2Cl_2	
.....	86
Figura 3.5.2. Espectros Raman (a) e IR (b) de la N,N-DMQA (I) y N,N-DIQA (II) en fase sólido en la región espectral por debajo de 1800 cm^{-1} .	
.....	87
Figura 3.5.3. A) a) Espectro Raman ($\lambda_{exc}= 1064\text{ nm}$) de N,N-DMQA sólida . Espectros b) SERS c) y SERRS de N,N-DMQA en EtOH sobre coloide de Ag. d) Espectro SERRS de una monocapa de N,N-DMQA/AA (fabricada por LB) depositada sobre una capa de islotes de Ag. *Bandas correspondientes al ácido araquídico. B) Región espectral asignada a bandas de tensión C-H y sobretonos/ combinaciones de la N,N-DMQA en a) Raman ($\lambda_{exc}= 1064\text{ nm}$) del sólido b) SERRS de la película de LB y c) SERRS en coloide de Ag. SERS registrado a $\lambda_{exc}= 785\text{ nm}$ y SERRS a $\lambda_{exc}= 514,5\text{ nm}$	
C) Ilustración del mecanismo de interacción Ag/ N,N-DMQA propuesto	
.....	93

Figura 3.5.4. Espectros SERS de una monocapa N,N-DIQA/AA fabricada mediante LB (b-d) depositada sobre una película mixta de islotes de Ag/Au, registrados a la longitud de onda indicada, comparados con el espectro Raman ($\lambda_{exc}= 785$ nm) del sólido (a). *Bandas de ácido araquídico. Debajo: Ilustración del mecanismo de interacción Au/N,N-DIQA propuesto.

.....95

Figure 3.5.5. Espectros SERRS ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) de N,N-DMQA en EtOH sobre coloide de Ag a diferentes concentraciones. La banda ν_{Ag-Cl} localizada a 240 cm^{-1} fue empleada como patrón interno para normalizar lo espectros.

.....97

Figura 3.5.6. Espectros de emisión de fluorescencia ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) de N,N-DMQA a) en diclorometano, b) sólido y c) monocapa ordenada fabricada por la técnica de Langmuir-Blodgett.

.....98

Figura 3.5.7. Espectros de emisión de fluorescencia ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) de N,N-DIQA a) en diclorometano, b) sólido y c) monocapa ordenada fabricada por la técnica de Langmuir-Blodgett.

.....99

Figura 3.5.8. Esquema de muestras para el estudio SEF mediante deposición de monocapas de AA (empleadas como espaciador) sobre una película delgada de NP de Ag de 9nm. A la izquierda tres monocapas de AA y a la derecha una monocapa de espaciador

.....100

Figura 3.5.9. A) Espectros SERRS+SEF ($\lambda_{exc}=514,5$ nm) de una monocapa N,N-DMQA/AA con a) una monocapa de AA como espaciador y b) con tres monocapas, comparados con los espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc}=514,5$ nm) de c) una monocapa de N,N-DMQA/AA depositada sobre vidrio y N,N-DMQA sólido d). **B)** a) Espectro SEF ($\lambda_{exc}=514,5$ nm) de N,N-DMQA sobre NPs de Au@SiO₂ comparado con el espectro de fluorescencia de una monocapa de N,N-DMQA/AA depositada sobre vidrio b).

.....102

Figura 3.5.10. Espectros SEF ($\lambda_{exc}=514,5$ nm) de una monocapa N,N-DIQA/AA con a) una monocapa de AA como espaciador y b) con tres monocapas, comparados con los espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc}=514,5$ nm) de d) N,N-DIQA sólido y c) una monocapa de N,N-DIQA/AA depositada sobre vidrio	103
Figura 3.6.1. Espectro UV-visible de QAQ a) sólido, b) dispersada en TBAN, c) dispersada en CX, d) dispersada en BMICl y e) en H ₂ SO ₄ .	105
Figura 3.6.2. Espectros Raman de QAQ sólida a) $\lambda_{exc} = 514,5$ nm y b) $\lambda_{exc} = 1064$ nm. c) Espectro FT-IR experimental de QAQ en KBr.	106
Figura 3.6.3. (a) Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 514,5$ nm) de QAQ sólida. (b) Espectro SERS ($\lambda_{exc} = 514,5$ nm) sobre coloide de Ag de QAQ disuelta en ácido sulfúrico concentrado	108
Figura 3.6.4. Esquema del proceso de enolización y el modo de interacción más probable con NPs de plata	109
Figura 3.6.5. TOHC 25,26,27,28-tetrahidroxi-p-tert-butilcalix[4]areno, DCEC4 25,27-dicarboetoxi-26,28-dihidroxi-p-tert-butilcalix[4]areno, TCEC4 25,26,27,28-tetracarboetoxi-p-tert-butilcalix[4]areno. TCEC8 49,51,53,55-tetracarboetoxi-50,52,54,56-tetrahidroxi-p-tert-butilcalix [8]areno.	110
Figura 3.6.6. (a) Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 514,5$ nm) de QAQ sólida. (b-e) Espectro SERS ($\lambda_{exc} = 514,5$ nm) de QAQ (10^{-4} M) dispersa en el calixareno indicado (10^{-6} M) sobre coloide de Ag. (f) Espectro control SERS ($\lambda_{exc} = 514,5$ nm) del calixareno TCEC4 sobre coloide de Ag. Abajo: Esquema del mecanismo de interacción y dispersión propuesto	112
Figura 3.6.7. Parámetro Rs para cada CX como una medida de su eficiencia por la detección SERS de la QAQ.	113

Figura 3.6.8. Parámetro Rd para cada CX como una medida de su eficiencia por la dispersión de la QAQ	113
.....	
Figura 3.6.9. Espectro SERS ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) del complejo QAQ/TCEC4 sobre coloide de Ag para una concentración fija de QAQ (10^{-4} M) y concentraciones variables de TCEC4.	115
.....	
Figura 3.6.10. Espectro SERS ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) del complejo QAQ/TCEC8 sobre coloide de Ag para una concentración fija de QAQ (10^{-4} M) y concentraciones variables de TCEC8.	115
.....	
Figura 3.6.11. Espectros SERS ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) del complejo QAQ/TCEC4 sobre coloide de Ag para una concentración fija TCEC4 (10^{-5} M) y concentraciones variables de QAQ. a) Espectro Raman ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) de QAQ sólida. Los espectros SERS están normalizados a $\nu(\text{Ag-Cl})$	116
.....	
Figura 3.6.12. Espectros SERS ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) del complejo QAQ/TCEC8 sobre coloide de Ag para una concentración fija TCEC8 (10^{-7} M) y concentraciones variables de QAQ. a) Espectro Raman ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) de QAQ sólida. Los espectros SERS están normalizados a $\nu(\text{Ag-Cl})$	116
.....	
Figura 3.6.13. Izquierda arriba: Cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIC, del inglés: 1- <u>b</u> utyl-3- <u>m</u> ethylim <u>i</u> dazolium <u>c</u> hloride). Derecha arriba: Nitrate de tetrabutilamonio (TBAN, del inglés: <u>t</u> etra <u>b</u> utyl <u>a</u> mmonium <u>n</u> itrate). Abajo: Ilustración de un proceso de dispersión	117
.....	
Figura 3.6.14. Izquierda: a) Espectro Raman ($\lambda_{exc}= 785$ nm) del TBAN en fase sólido. * Bandas correspondientes al NO_3^- . b) Espectro SERS ($\lambda_{exc}= 633$ nm) del TBAN sobre un electrodo de Cu 0.2V. Derecha: Esquema de la disposición del TBAN sobre un electrodo de Cu nanoestructurado. Los cloruros proceden de la disolución empleada de KCl 0.1M como electrolito.	119
.....	

Figura 3.6.15. Espectros SERS ($\lambda_{exc}= 633 \text{ nm}$) del TBAN sobre electrodo de Cu a potenciales negativos	121
Figura 3.6.16. Espectros SERS ($\lambda_{exc}= 633 \text{ nm}$) del TBAN sobre electrodo de Cu a potenciales positivos	122
Figura 3.6.17. Espectros SERS ($\lambda_{exc}= 633\text{nm}$) de QAQ/BMIC a potenciales negativos. Concentración de QAQ y de BMIC (en agua Mili-Q) 10^{-4}M . Concentración del electrolito KCl 0.1M.	124
Figura 3.6.18. Voltagrama del sistema QAQ/BMIC en un rango de potenciales entre 0V y -1.5V	125
Figura 3.6.19. Espectros SERS ($\lambda_{exc}= 633\text{nm}$) de QAQ/TBAN a potenciales negativos indicados. Concentración de QAQ y de TBAN (en agua Mili-Q) 10^{-4}M . Concentración del electrolito KCl 0.1M.	126
Figura 3.6.20. Voltagrama del sistema QAQ/TBAN en un rango de potenciales entre 0V y -1.5V	127
Figura 3.7.1. Izquierda: Espectros Raman de los 6 derivados quinacridonicos en estado sólido y a la derecha los espectros IR. * Banda $\nu\text{C=O}$	130
Tabla 1. Números de onda de los modos fundamentales de vibración experimentales y calculados de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la QA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, sim: simétrico, asim: asimétrico, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: mf: muy fuerte, f: fuerte, m: medio, d: débil.	64
Tabla 2. Números de onda de los modos fundamentales de vibración experimentales y calculados de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la 2,9-DMQA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, ρ : balanceo, sim: simétrico, asim: asimétrico, ar:	

aromático, alif: alifático, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil.

.....72

Tabla 3. Número de ondas de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la 2,9-DCIQA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, s: simétrico, a: asimétrico, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: mf: muy fuerte, f: fuerte, m: medio, d: débil.

.....81

Tabla 4. Números de onda de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la N,N-DMQA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, ρ : balanceo, sim: simétrico, asim: asimétrico, ar: aromático, alif: alifático, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil, md: muy débil, h: hombro.

.....89

Tabla 5. Números de onda de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la N,N-DIQA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, ρ : balanceo, τ : torsión, ω : aleteo, s: simétrico, a: asimétrico, ar: aromático, alif: alifático, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil, md: muy débil, h: hombro.

.....91

Tabla 6. Números de onda de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la QAQ y su asignación más probable. ν : tensión, δ_{fp} : deformación del esqueleto fuera del plano, δ_{ep} : deformación del esqueleto en el plano, a: ancho. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil.

.....107

Tabla 7. Números de onda de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, del espectro Raman (cm^{-1}) para el TBAN y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, ω : aleteo, ρ : balanceo, τ : torsión, s: simétrico, as: asimétrico. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil. El método empleado para realizar el cálculo teórico fue DFT y el conjunto de bases 6-311+G

.....120

Tabla 8. Esquema de las condiciones y resultados SERS obtenidos para cada molécula estudiada en esta tesis.

.....131

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Pigmentos de altas prestaciones	2
1.2. Quinacridonas.....	6
1.2.1. Quinacridona (QA).....	7
1.2.2. 2,9-dicloroquinacridona (2,9-DCIQA) y 2,9-dimetilquinacridona (2,9-DMQA)	8
1.2.3. Quinacridona quinona (QAQ).....	8
1.2.4. N,N-dimetilquinacridona (N,N-DMQA) y N,N-diisoamilquinacridona (N,N-DIQA).....	11
1.3. Técnicas espectroscópicas	12
1.3.1. Absorción Infrarroja (IR) y dispersión Raman.....	12
1.3.1.1. Espectroscopía SERS	14
1.3.1.1.1. Mecanismos involucrados en el efecto SERS: Mecanismo Electromagnético (EM) y de Transferencia de Carga (CT).	15
1.3.1.1.2. Soportes para espectroscopia SERS	19
1.3.1.2. Espectroscopia SERRS	21
1.3.2. Espectroscopía de Fluorescencia.....	21
1.3.3. Espectroscopía SEF	22
1.4. Objetivo	24
Bibliografía.....	25

1.1. Pigmentos de altas prestaciones

Los pigmentos de altas prestaciones (HPP, del inglés: **H**igh **P**erformance **P**igments), tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, constituyen una fracción importante de compuestos dentro del campo de la tecnología visual y del color.

Lamentablemente, a día de hoy, no hay una definición única del concepto HPP, ya que la importancia del uso del pigmento puede cambiar dependiendo del punto de vista analizado, técnico o comercial. Una primera definición y probablemente la más acertada a nivel técnico fue dada por Hugh Smith[1]: “Se consideran HPP, a aquellos pigmentos orgánicos e inorgánicos, ya sean coloreados, blancos, negros, nacarados o fluorescentes, que muestran propiedades de altas prestaciones al ser aplicados sobre cualquier superficie”. Sin embargo, hay pigmentos orgánicos que tienen unas excelentes propiedades de resistencia pero aún están posicionados en el mercado como productos “clásicos” o “de comodidad” de bajo coste debido a la pequeña o nula confidencialidad acerca de los conocimientos requeridos para su producción. Como consecuencia, hay muchos proveedores de tales pigmentos abaratando el coste de los mismos y haciéndolos clasificarse desde el punto de vista comercial y no técnico como los HPP. Un ejemplo de ellos son las ftalocianinas. Por ello, Fritz Brenzikofer[2] propone otro nuevo concepto de HPP donde se tiene en cuenta el coste de fabricación: ”HPP son aquellos pigmentos con un criterio de calidad bien definido para usos específicos a un precio óptimo”.

Los pigmentos orgánicos de altas prestaciones (HPOP, del inglés **H**igh **P**erformance **O**rganic **P**igments) más importantes por su valor y volumen en el mercado son:

- Azo especiales (bencimidazoles, disazo-condensados)
- Quinacridonas
- Diketopirrolpirroles (DPP)
- Violetas carbazoles
- Perilenos
- Otros pigmentos policíclicos (isoindolinones, quinoftalonas y antraquinonas)
- Naftoles
- Ftalocianinas

Los numerosos campos de aplicación de estos compuestos en la actualidad han hecho que la industria de producción de HPP haya crecido sustancialmente, especialmente los de naturaleza orgánica con el fin de reemplazar los inorgánicos por razones medioambientales. La aplicación de estos compuestos se centra en el mercado de las pinturas industriales y decorativas y en la industria de los plásticos. Asimismo, en los últimos años han surgido nuevas aplicaciones como en dispositivos de almacenamiento óptico, tintas para impresión, industria automovilística, industria textil, dispositivos emisores de luz (OLEDs, del inglés: **O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iodes), células solares, etc.[3-7].

El amplio mercado que abarca estos compuestos, suscita un importante interés en el desarrollo de nuevas síntesis para minimizar los costes, la obtención de nuevos productos, su detección y caracterización molecular.

La caracterización molecular y la detección de pigmentos pueden dar una amplia información acerca de la datación y autenticación de obras que forman parte del Patrimonio Artístico Cultural [8]. En el campo de ciencias forenses para verificar evidencias de la escena de un crimen [9-11]. También se usan para el estudio del funcionamiento de dispositivos OLEDs y para mejorar la calidad de los mismos[12].

En el caso particular de HPOP, la caracterización y detección de estos compuestos han constituido un importante reto debido al carácter altamente refractario de estos materiales, lo que dificulta la manipulación de los mismos con el fin de obtener información molecular mediante técnicas espectroscópica. Además, estos compuestos presentan un alto poder de tinción siendo la cantidad de material requerida muy baja lo que implica el empleo de **técnicas altamente sensibles** para su detección. Otro aspecto importante a tener en cuenta para la detección de estos compuestos en muestras de Patrimonio o ciencias forenses es la conveniencia de emplear técnicas **no destructivas, o micro destructivas** y que puedan **aplicarse *in situ*** para causar el menor daño posible a la muestra.

Entre las técnicas analíticas empleadas hasta la fecha para la detección y caracterización de pigmentos destacan la difracción de rayos X, la espectroscopia de absorción UV-Visible, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la espectroscopía vibracional (IR y Raman).

De entre todas ellas, las espectroscopias IR y Raman son técnicas vibracionales que no requieren en principio preparación de muestra, se consideran no destructivas y con la posibilidad de realizar análisis *in situ*. En ambos casos, nos dan información molecular característica de cada compuesto y son técnicas complementarias ya que la espectroscopia IR es más sensible a los modos vibracionales polares, mientras que el Raman lo es a los apolares.

A pesar de que estas técnicas se vienen empleando para la identificación de pigmentos minerales desde los años 90[13, 14], su aplicación en el caso de los pigmentos orgánicos es más resiente, debido a la enorme fluorescencia que presentan estos compuestos al ser iluminados con la radiación incidente empleada para obtener el espectro Raman, ocultando así las correspondientes bandas Raman. Otra desventaja de la espectroscopía Raman para la identificación de pigmentos orgánicos es la baja sección eficaz de las moléculas orgánicas, por lo que dificulta su aplicación a las concentraciones a las que se emplean estos colorantes. Para resolver ambos problemas, en esta Tesis se ha procedido a la aplicación de la conocida como Espectroscopía Raman Intensificada por Superficie, SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*). Esta técnica permite una considerable intensificación (hasta de 10 órdenes de magnitud) de la señal Raman gracias a la localización de plasmones de superficie sobre sustratos metálicos nanoestructurados, aumentando así la sensibilidad del Raman convencional. Además, sobre dichas superficies metálicas se intensifica mucho más la señal Raman que la fluorescencia, permitiendo así la observación de las bandas Raman con menor interferencia de la emisión fluorescente. Esta técnica ha sido empleada con anterioridad por otros miembros de nuestro grupo de investigación en el análisis espectroscópico de otros pigmentos de difícil estudio[15-21]. El empleo del SERS en muestras reales, requiere un estudio previo de los compuestos puros, usando condiciones experimentales diversas, con el fin de obtener las condiciones óptimas y así poder aplicarlo a muestras reales.

Algunos pigmentos HPOP, han sido anteriormente caracterizados e identificados por medio de la técnica SERS [15, 22-25]. Estos estudios se han llevado a cabo debido a la importancia de estas sustancias como pigmentos empleados en el Patrimonio Artístico Cultural, y aplicaciones enumeradas más arriba.

Las quinacridonas son un grupo de compuestos pertenecientes a los HPOP con un alto interés industrial, de hecho empresas multinacionales como Bayer, Clariant, Ciba, DIC/SUN son proveedores de dichos compuestos. Las quinacridonas abarcan un amplio espectro de colores, desde dorados (Código en el Índice de Colores: PO49) hasta violetas oscuros (PV19) pasando por naranjas (PO48), rojos (PV19, PV42), corales (PR207), magentas (PR122, PR202) y marrones (PR206). En muchos casos se pueden emplear mezclas de estos compuestos para generar tonalidades distintas. Estos pigmentos fueron rápidamente aceptados por los pintores impresionistas abstractos, además de ser empleados en la industria automovilística, textil, de plásticos, tintas de impresión y debido a sus propiedades luminiscentes, en dispositivos emisores de luz. A pesar de de ello existen pocos estudios en la bibliografía en los que se haya realizado una identificación y caracterización molecular o identificación en muestras reales. La escasez de estudios cromatográficos y espectroscópicos [26-30] se debe a su baja o incluso nula solubilidad tanto en agua como en disolventes orgánicos y su intensa señal fluorescente que dificulta su manipulación.

La aplicación de la técnica SERS al estudio de algunas quinacridonas constituye un reto mucho mayor que en otros pigmentos debido a sus propiedades específicas de alta tendencia a la interacción intermolecular, lo que explica su baja solubilidad. Como el efecto SERS requiere un acercamiento del adsorbato a la superficie metálica empleada como sustrato es necesario poner en práctica métodos de disgregación y de encapsulación o ensamblaje que permitan la difusión efectiva del adsorbato desde la disolución hasta la interfase cercana a la superficie.

Por todo ello, esta Tesis Doctoral se ha centrado tanto en el diseño de diferentes estrategias como en su realización para la aplicación de la técnica SERS a derivados de la quinacridona con diferentes estructuras. Asimismo, se llevó a cabo el estudio y análisis vibracional de los espectros SERS obtenidos junto a la asignación de los modos vibracionales con el fin de poder aplicar dicha técnica en muestras reales para su detección.

1.2. Quinacridonas

El nombre, quinacridona, fue acuñado por Niementowski en 1896, si bien no se atribuyó a la molécula conocida hoy en día con tal nombre. Pese a los continuos intentos por sintetizar la quinacridona (QA), fue la quinacridona quinona (QAQ) (Figura 1.2.1.) la primera molécula de éste grupo de compuestos que fue sintetizada y caracterizada correctamente por V.V. Sharvin en 1915[31]. Posteriormente, en 1935, Lieberman et. al. sintetizaron y caracterizaron la quinacridona propiamente dicha (Figura 1.2.1.), y finalmente, en 1958 comenzaron su manufacturación a escala industrial por la compañía DuPont.

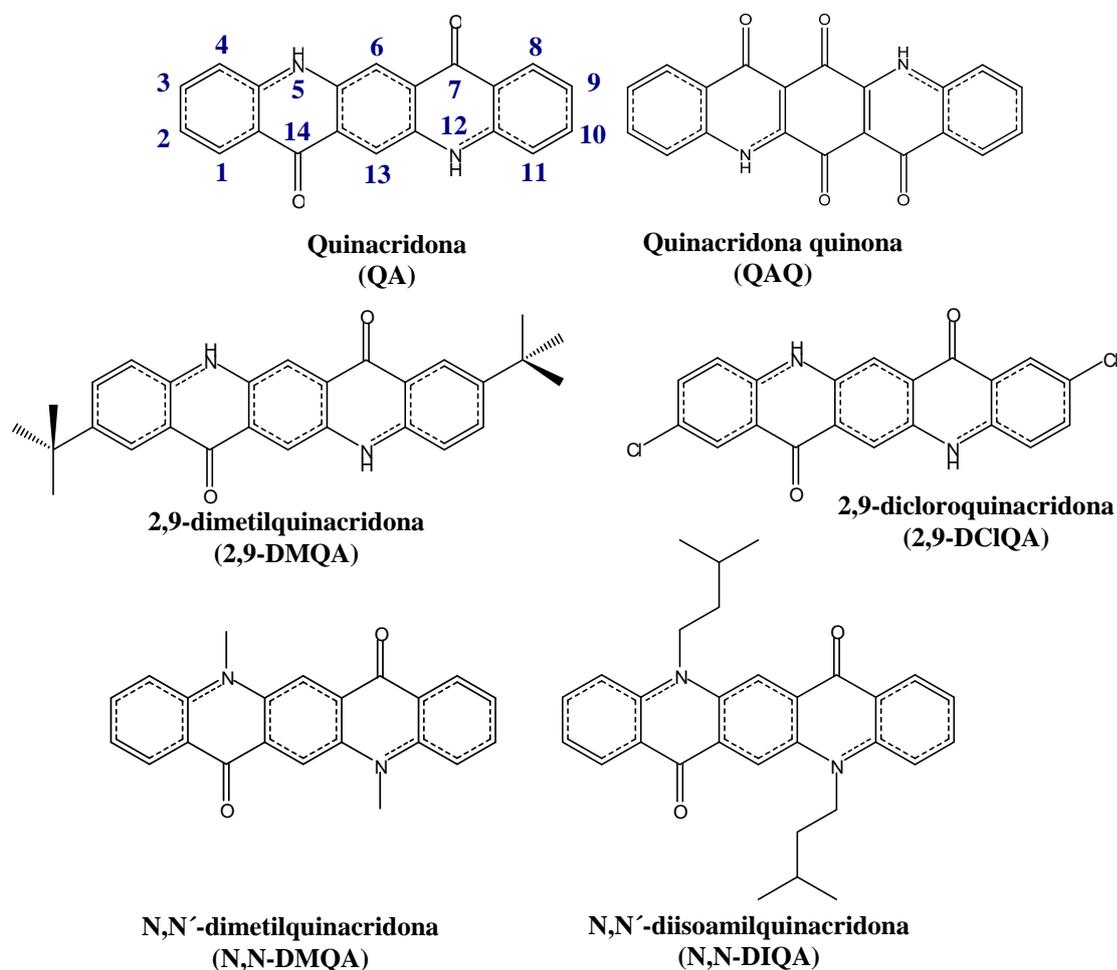


Figura 1.2.1. Estructura molecular de las quinacridonas estudiadas en este trabajo.

Desde ese momento, se han sintetizado una gran variedad de derivados de QA debido a sus aplicaciones industriales. Este interés se debe a las propiedades luminiscentes, la estabilidad térmica, química y fotoquímica, la extremadamente baja solubilidad y sus atractivos colores. Estas propiedades están directamente relacionadas con su estructura policíclica conjugada y la presencia de grupos carbonilo y amino, que dan lugar a dos tipos de interacciones intermoleculares: interacción π - π entre los núcleos aromáticos e interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos carbonilo y amino.

1.2.1. Quinacridona (QA)

La *quinacridona*, 5,12-dihidroquino[2,3-b]acridin-7,-14-diona, es el núcleo de esta familia. Pese a su bajo peso molecular, esta molécula no se descompone ni funde hasta alcanzar temperaturas superiores a 400°C. Es completamente insoluble en agua y poco soluble en disolventes orgánicos. Estas propiedades físico-químicas están relacionadas con la tendencia a la formación de interacciones intermoleculares mencionada anteriormente.

La QA es un pigmento orgánico de altas prestaciones que se emplea principalmente para proporcionar un color violeta. Su empleo está ampliamente difundido tanto en pinturas para trabajos artísticos como para ser aplicados en cualquier otra superficie como plásticos, textiles etc. Presenta numerosas estructuras cristalinas [32, 33], que muestra diferentes tonalidades, permitiendo así obtener una amplia gama de colores[34]. La QA ha sido registrada internacionalmente en el Índice de Colores (Color Index) como “C.I. Pigment Violet 19 o PV19” independientemente de la fase y del procedimiento de síntesis.

Asimismo, debido a la capacidad donadora de electrones y su elevada eficiencia fotoluminiscente, esta molécula también ha sido empleada como co-dopante en OLEDs [35-37] y en células solares orgánicas, ya que presenta una eficacia relativamente alta para transformar la energía solar en energía eléctrica, conocida como “poder de conversión” [6].

1.2.2. 2,9-dicloroquinacridona (2,9-DCIQA) y 2,9-dimetilquinacridona (2,9-DMQA)

La *2,9-dicloroquinacridona* o 2,9-dicloro-5,12-dihidroquino[2,3-b]acridin-7,14-diona (2,9-DCIQA) y la *2,9-dimetilquinacridona* o 2,9-dimetil-5,12-dihidroquino[2,3-b]acridin-7,14-diona (2,9-DMQA) se emplean principalmente como pigmentos, exhibiendo en ambos casos una tonalidad rojiza (C.I. Pigment Red 202 y C.I. Pigment Red 122, respectivamente). De ambos derivados (Figura 1.2.1.) se han descrito en la bibliografía varias estructuras cristalinas[38-40], como en el caso de la QA. Si bien ambos materiales muestran una estabilidad térmica y lumínica similar, el primero de ellos presenta un matiz más azulado y apagado que el segundo. Esto está directamente relacionado con la distancia de los puentes de hidrógeno formados entre una molécula y su vecina, en cada caso, y consecuentemente en la fortaleza de dicha interacción[41].

Del mismo modo que la QA, la 2,9-DMQA se emplea también en células solares por sus propiedades fotovoltaicas mientras que la 2,9-DCIQA puede funcionar también como fotorreceptor en electrofotografía[42].

1.2.3. Quinacridona quinona (QAQ)

Se llama Quinacridona quinona (QAQ), al derivado dicetónico 6,13 de la QA. La presencia de dos nuevos grupos carbonilos, habilita a la molécula para la formación de un mayor número de interacciones moleculares por puentes de hidrógeno. Esto conduce a un cambio en las propiedades físico-químicas respecto a la QA, como lo es su insolubilidad en agua y en disolventes orgánicos. Por ello en la industria se emplean dispersos para la manipulación y aplicación de este compuesto en cualquier superficie. Es muy estable y se usa principalmente como pigmento (C.I. Pigment Orange 49).

En esta Tesis Doctoral, se han ensayado varios métodos de dispersión como estrategia para la manipulación de este pigmento, con el fin de poder obtener espectros SERS de la QAQ. Para la dispersión de QAQ se han empleado diversos receptores moleculares que actúan encapsulando la molécula para favorecer por una parte su dispersión y por otra su acercamiento a la superficie. Las moléculas dispersantes y/o encapsuladoras empleadas en este trabajo han sido los calixarenos y los líquidos iónicos.

a) *Calixarenos*

Los calixarenos fueron seleccionados como agentes dispersantes de la QAQ por diversos motivos:

- La conocida tendencia a la interacción entre compuestos estructuralmente similares[43]. Los calixarenos son compuestos aromáticos cíclicos al igual que QAQ.
- Estos compuestos se emplean principalmente como receptores moleculares.
- Han sido empleados recientemente como agentes disgregantes de porfirinas insolubles[44].

Los Calix[n]arenos (CXs) (donde “n” es el número de unidades bencílicas que presentan) son estructuras macromoleculares cíclicas, resultantes de la condensación entre fenoles *p*-sustituídos y formaldehído en medio alcalino[45].

El uso de estos compuestos como receptores moleculares se debe a sus propiedades estructurales, principalmente a su alta flexibilidad molecular y a su capacidad para formar enlaces de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas, lo que los convierte en agentes acomplejantes por inclusión muy eficaces.

La estructura molecular básica de los CXs se muestra en la [Figura 1.2.2](#).

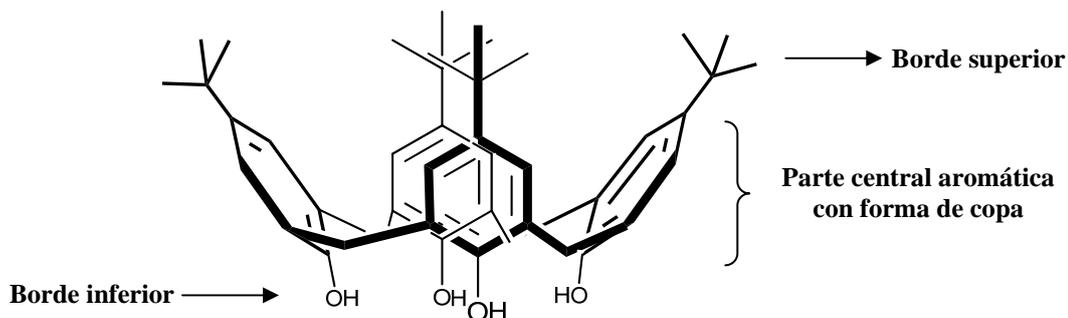


Figura 1.2.2. Estructura molecular general de un calixareno

Como se puede observar, los CXs se componen de tres partes; el borde superior, la parte central aromática y el borde inferior. La modificación apropiada de los grupos funcionales en los bordes inferior y/o superior permite controlar tanto la naturaleza electrónica de la cavidad, como su forma, que son factores críticos en la selectividad

hacia ciertos ligandos [46]. Asimismo el número de unidades bencénicas que integran la parte central, entre 4 y 8, determina el tamaño de la cavidad induciendo una clara selectividad hacia el tamaño del ligando que a encapsular, lo que hace que estas estructuras se utilicen como agentes dispersantes.

a) *Líquidos iónicos (LI):*

Los líquidos iónicos (LI) son compuestos conocidos por su uso como disolventes o dispersantes de pigmentos[47].

Un líquido iónico es un fluido constituido enteramente por iones a una temperatura menor de 100°C. Están compuestos por un fragmento catiónico de naturaleza orgánica asociado a aniones minerales u orgánicos, ambos voluminosos, lo que hace que estos compuestos tengan un bajo punto de fusión.

Entre sus propiedades destacan un bajo punto de fusión, baja presión de vapor, alta estabilidad térmica y química, alto calor específico, alta conductividad iónica, alta viscosidad, alta densidad. Son sustancias incoloras en su estado puro.

Los principales fragmentos catiónicos que forman parte normalmente de los LIs son: los iones imidazolio, pirrolidonio, piridinio, alquifosfonio y alquilamonio (Figura 1.2.3.).

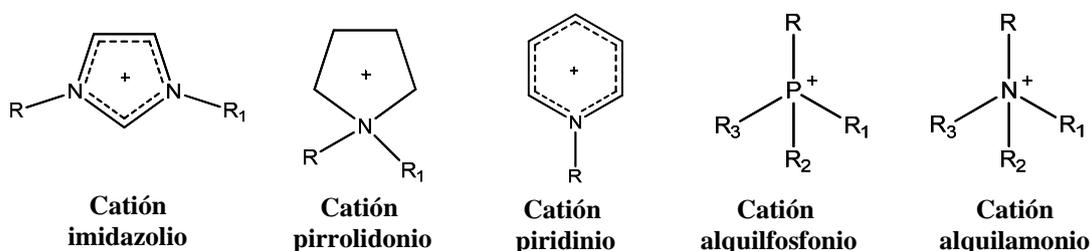


Figura 1.2.3. Estructura química de los fragmentos catiónicos que integran los LIs

Las propiedades de los LIs pueden ser modificadas variando los sustituyentes R_1 , R_2 y R_3 , y/o variando el contraión.

Las primeras investigaciones sobre estos compuestos se centraron en estudiar los beneficios de la sustitución de los disolventes industriales convencionales, en su mayor parte compuestos orgánicos volátiles (altamente tóxicos), por LIs que son no volátiles[48], por lo que se les conoce como “disolventes verdes”[49].

Además de su primera aplicación como disolventes, son numerosos los campos de aplicación o procesos en los que estos compuestos se emplean en la actualidad: en

catálisis[50], sensores electroquímicos[51], electropolimerizaciones, electrolito en dispositivos electroquímicos[52, 53], preparación y estabilización de nanopartículas coloidales[54-56]. También se usan como agentes dispersantes[47], etc que es la aplicación utilizada en esta Tesis trabajo, relacionada con la capacidad de estos compuestos para formar micelas en agua debido a su carácter anfifílico[57-60].

1.2.4. N,N-dimetilquinacridona (N,N-DMQA) y N,N-diisoamilquinacridona (N,N-DIQA)

Las propiedades luminiscentes de la N,N-dimetilquinacridona (N,N-DMQA) y de la N,N-diisoamilquinacridona (N,N-DIQA), así como su alta tendencia donadora de electrones, las convierten en unos buenos candidatos para ser empleados en OLEDs con el fin de mejorar el rendimiento y la estabilidad de estos dispositivos.

Desde la fabricación del primer OLED en 1987[61], ha habido un desarrollo continuo y amplio de nuevas estrategias para el incremento de la eficiencia de estos dispositivos. Una de estas estrategias novedosa para incrementar las características emisoras de los OLEDs está basada en el dopaje de la capa emisora con moléculas fluorescentes[62] o fosforescentes[63]. En este contexto, La N,N- DMQA[7, 64] y N,N-DIQA[35, 65] han demostrado ser los co-dopantes más eficaces para aumentar la eficiencia de aquellos OLEDs cuya capa transportadora de electrones está compuesta por triquinolato de aluminio (Alq3), compuesto que emite en la región del verde y cuya alta eficiencia fotoluminiscente le hace ser el componente principal de la capa emisora de los citados OLEDs. Tanto la N,N-DMQA como la N,N-DIQA presentan ciertas ventajas frente a la QA, en particular, la ausencia de interacciones por puentes de hidrógeno, ya que la sustitución del H del grupo NH, reduce el grado de agregación y permite, así mejorar su manipulación sin alterar sus propiedades luminiscentes.

1.3. Técnicas espectroscópicas

1.3.1. Absorción Infrarroja (IR) y dispersión Raman

Las transiciones vibracionales pueden ser observadas tanto por espectroscopia IR como Raman. Sin embargo los orígenes físicos de ambas técnicas son básicamente diferentes, al depender la absorción IR del momento bipolar, mientras que en el caso de la espectroscopia Raman depende de la polarizabilidad molecular. Ambas técnicas se emplean rutinariamente en la actualidad como técnicas de caracterización de materiales de diferente naturaleza, siendo complementarias entre sí.

El principio básico de la espectroscopia IR radica en la absorción de la energía infrarroja por una molécula lo que provoca transiciones entre los niveles vibracionales dentro del nivel electrónico fundamental. Evidentemente estas transiciones llevan asociadas transiciones entre los estados rotacionales. Las transiciones de rotación-vibración son características de cada molécula y permiten así su caracterización estructural. La espectroscopia Raman está fundamentada en un fenómeno de dispersión inelástica de los fotones incidentes sobre una muestra y también está asociada a transiciones roto-vibracionales de la molécula.

Cuando un haz de radiación IR con diferentes longitudes de onda, incide sobre una muestra, las moléculas presentes consideradas como dipolos oscilantes interactúan con dicha radiación absorbiendo energía a una frecuencia determinada que corresponde con a la transición entre dos estados vibracionales (Figura 1.3.1).[66]. Para que una transición electrónica sea posible y se produzca una absorción de energía en la región IR es necesario que el modo vibracional implicado asociado a un movimiento vibracional o rotacional modifique el momento dipolar de la molécula. El cálculo de estos modos vibracionales “permitidos” está relacionado con la simetría de la molécula y se conoce como “reglas de selección”.

El efecto Raman descubierto en 1928 por el físico C.V. Raman[67], tiene lugar cuando una fuente de luz ilumina una molécula interacciona con la nube electrónica de sus enlaces, el fotón incidente excita uno de los electrones hasta un estado excitado virtual. La transición posterior del electrón hasta un nivel electrónico fundamental da lugar a la emisión de un fotón (dispersión). Dicha dispersión puede ser elástico o

inelástica según el nivel vibracional de partida y de llegada en el nivel fundamental (Figura 1.3.1.):

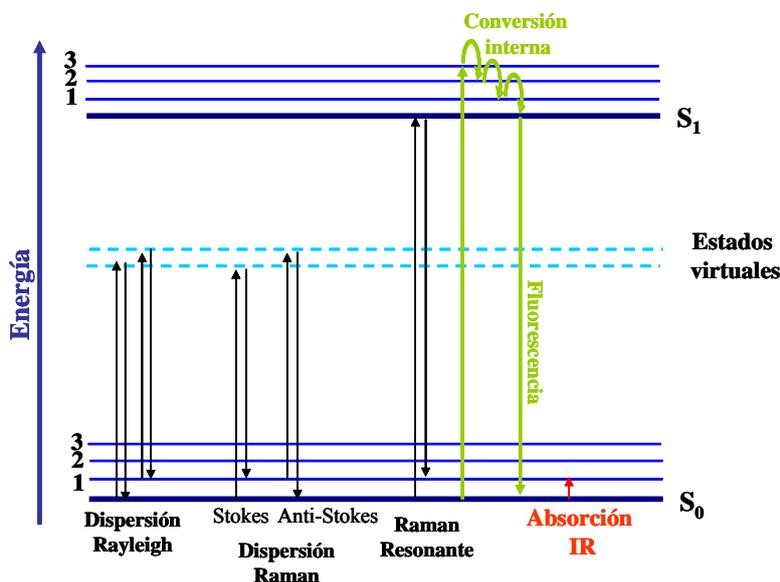


Figura 1.3.1. Ilustración esquemática de emisión fluorescente, absorción IR y dispersión de luz: dispersión Rayleigh (sin efecto Raman), dispersión Stokes (la molécula absorbe energía) y Anti-Stokes (la molécula pierde energía).

a) *Dispersión elástica* (Rayleigh). Tiene lugar cuando los fotones incidentes y emitidos tienen la misma energía. La dispersión elástica implica que el nivel vibracional de partida y de llegada es el mismo

b) *Dispersión inelástica* (Raman). Tiene lugar cuando los fotones emitidos tienen diferente energía que los fotones incidentes, por ser diferentes los niveles vibracionales inicial y final. La diferencia de energía corresponde a una transición entre dos estados vibracionales de la molécula. La dispersión Raman puede ser de dos tipos: a) Raman Stokes, cuando la energía del fotón dispersado es inferior al incidente y b) Raman Anti-Stokes cuando es superior. La primera se produce cuando el nivel vibracional de partida es el fundamental, mientras que la segunda se produce en moléculas que se encuentran en estados vibracionales excitados, que vuelven al estado vibracional fundamental una vez emitido el fotón Raman. La fracción de los fotones Raman dispersados con estas características es del orden de 1 por cada 10^{11} fotones incidentes. Por lo tanto la sección eficaz de la emisión Raman es muy baja. Asimismo, la emisión Raman Anti-Stokes es mucho más débil que la Stokes a temperatura ambiente, ya que la proporción de

moléculas en estados vibracionales excitados, que sigue la distribución de Boltzman, es mucho menor que las moléculas en el estado vibracional fundamental. Sin embargo la relación de intensidades Stokes/Anti-Stokes disminuye al aumentar la temperatura.

La intensidad de la radiación Raman, está directamente ligada con la magnitud del momento dipolar inducido sobre una molécula cuando ésta se encuentra bajo la influencia de un campo electromagnético externo. El momento dipolar inducido, a su vez, depende directamente de la polarizabilidad, parámetro que mide la deformación de la nube electrónica, con respecto a las coordenadas vibracionales de la molécula.

La espectroscopía Raman es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de materiales debido fundamentalmente a su gran especificidad y a la sencillez en su aplicación. Sin embargo presenta dos grandes desventajas; la baja sección eficaz y la competencia de dicho efecto con la emisión luminiscente, mucho más intensa que la señal Raman.

La intensidad de la dispersión Raman aumenta significativamente cuando la energía del campo electromagnético externo aplicado se hace coincidir o es cercana a la de una transición electrónica permitida de una molécula (Figura 1.3.1.). En estas condiciones se produce un aumento de la polarizabilidad molecular en un proceso conocido como Raman Resonante [68]. Dicho proceso puede aumentar la sección eficaz del efecto Raman.

1.3.1.1. Espectroscopía SERS

El efecto SERS (del inglés: **S**urface **E**nhanced **R**aman **S**cattering) fue descubierto en 1974 por Fleischmann et al.[69] al intentar registrar el espectro Raman de la Piridina sobre un electrodo de Ag sometido a varios ciclos de oxidación-reducción. En un primer momento, la intensificación del espectro Raman se atribuyó a un incremento del área superficial al aplicar los ciclos de oxidación-reducción. Tan solo tres años después, fue Albrecht et al. y Jeanmaire et al. [70, 71] quienes proporcionaron una explicación científica del fenómeno y demostraron que la intensificación de la señal Raman observada no era debida a un incremento del área superficial, como se indica en este capítulo.

El efecto SERS consiste en la enorme intensificación de la emisión Raman procedente de una molécula, cuando ésta se encuentra en contacto o cerca de una superficie metálica nanoestructurada [72]. La amplificación de la señal en SERS proviene de la interacción de la luz con los electrones de conducción situados en la superficie del metal. Esta interacción, originada en el rango óptico, genera una importante amplificación del campo a través de la excitación resonante de plasmones superficiales localizados, cuya desexcitación da lugar a una intensificación del campo electromagnético cercano a la superficie del metal. Los metales que presentan las propiedades ópticas adecuadas para generar tal intensificación, son principalmente la plata, el oro y el cobre, siendo los dos primeros los que alcanzan una mayor intensificación y los más aplicados en experimentos SERS. Las dimensiones de las nanopartículas (NPs) metálicas implicadas en este fenómeno juegan un papel importante. Así, éstas han de ser de tamaño inferior a la longitud de onda de la radiación incidente para impedir la excitación de los modos cuadrupolares en el metal. En general, las nanoestructuras con un tamaño entre 1 y 100 nm suelen ser efectivas en SERS.

1.3.1.1.1. Mecanismos involucrados en el efecto SERS: Mecanismo Electromagnético (EM) y de Transferencia de Carga (CT).

Actualmente se acepta que la intensificación SERS se debe a dos mecanismos fundamentales: el mecanismo de intensificación electromagnético (EM) y el mecanismo químico o de transferencia de carga (CT). El mecanismo EM es considerado excluyente; en ausencia de él, el efecto SERS no tiene lugar. Sin embargo el mecanismo de transferencia de carga puede participar o no, dependiendo de la naturaleza de la molécula, de las condiciones experimentales y requiere un enlace químico entre la molécula y el sustrato.

a) Mecanismo electromagnético (EM)

En el caso de emplear nanopartículas como soportes SERS, cuando se hace incidir sobre los mismos una onda monocromática plana cuya frecuencia sea cercana a la resonancia del plasmón localizado del metal, se produce una notable intensificación del

campo cercano a la superficie metálica. Dicha intensificación, que es el origen del efecto SERS, depende de la naturaleza del metal, así como de la morfología de la nanopartícula.

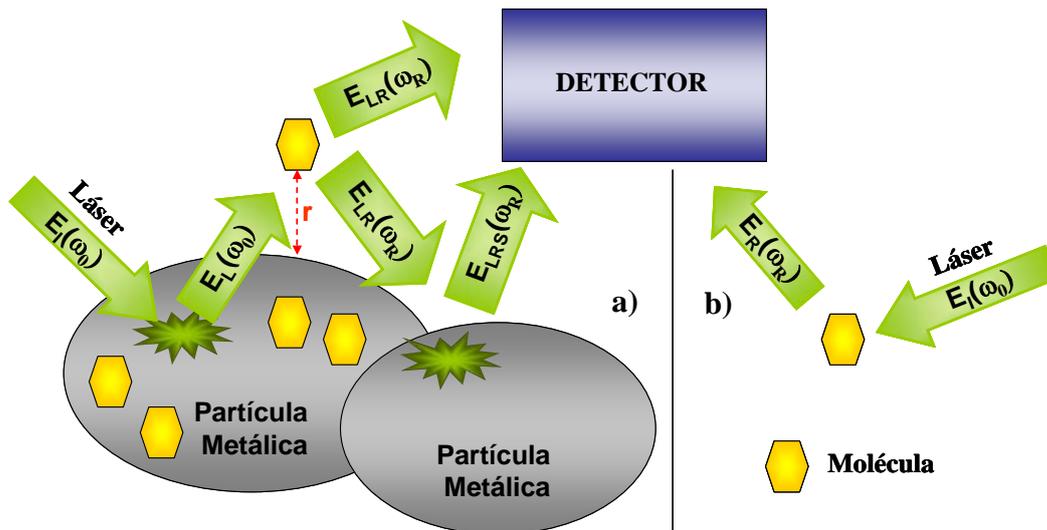


Figura 1.3.2. Procesos de dispersión Raman b) en ausencia y a) en presencia de nanopartículas esféricas

La [Figura 1.3.2.](#) muestra de manera esquemática el fenómeno que tiene lugar en presencia y ausencia de metal.

La enorme intensificación que experimenta la radiación Raman se debe al efecto multiplicativo producido por dos procesos; la intensificación del campo EM incidente sobre la molécula y propia radiación Raman emitida por la molécula en presencia de la nanopartícula (NP).

En dicho caso, el campo EM que incide sobre la molécula, situada en una posición r es la suma del campo incidente (\mathbf{E}_I) a una frecuencia (ω_0) más el campo emitido por el propio metal (\mathbf{E}_L), siendo este último predominante sobre el inicial cuando la frecuencia ω_0 se hace coincidir con la frecuencia de los plasmones superficiales localizados del metal. En un segundo proceso, la radiación Raman emitida por la molécula (E_{LR}), cuya frecuencia es ω_R , sufre a su vez una intensificación sobre las nanopartículas metálicas, ya que excita los plasmones superficiales de la misma. En definitiva, se produce una

emisión Raman global (E_{LRS}) enormemente intensificada en relación a la emisión Raman que se tiene en ausencia de NP (E_R).

El factor de intensificación SERS (G) se ajusta a la siguiente expresión:

$$G = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = \left| \frac{\alpha_R}{\alpha_{R0}} \right|^2 |gg'|^2 \quad [1]$$

Siendo α_R y α_{R0} la polarizabilidad Raman con y en ausencia de metal respectivamente, g el factor de amplificación del campo EM por la NP metálica y g' el factor de intensificación del campo EM a la frecuencia Raman (ω_R).

Según el mecanismo EM, existen varios parámetros que influyen en la intensificación SERS, como son la morfología de las NPs metálicas, la distancia de la molécula a la superficie metálica y la orientación del adsorbato (molécula objeto de estudio adsorbida sobre el metal) sobre la superficie.

En los últimos años se han desarrollado muchos estudios teóricos, acerca de la intensificación generada por NPs con morfologías diferentes (esfera, varillas, prismas, cubos etc.). En muchos casos se han llevado a cabo también estudios experimentales con dichos sistemas [73-78]. Así, se ha probado que las NPs irregulares como nanoestrellas, nanotriángulos, nanoflores, nanocubos, nanobipirámides etc. muestran una mayor intensificación en los vértices y en los valles de su superficie comparado con las esferas. [79-83]

Además, se ha demostrado que las NPs agregadas generan una mayor intensificación SERS. Asimismo, en los intersticios entre dos NPs (a una distancia menor de 2-3 nm) el campo EM aumenta notablemente hasta alcanzar valores de intensificación SERS del orden de $\sim 10^{11}$. A estos intersticios se les denominan “hot spots”[84-86]. Actualmente se considera que la mayor parte de la intensificación SERS de debe a ellos

La distancia del adsorbato respecto de la superficie metálica es otro de los factores claves implicados en la intensificación SERS [87, 88].

El campo EM exterior sobre una superficie metálica está fuertemente polarizado en la dirección perpendicular a la misma. Por ello, los modos vibracionales del adsorbato, que son perpendiculares a la superficie, presentan una mayor intensificación respecto a

los que son paralelos. Por lo tanto los espectros SERS también proporcionan una información importante que permite deducir la posible orientación del adsorbato con respecto a la superficie[89].

b) *Mecanismo de transferencia de carga (CT)*

EL mecanismo de transferencia de carga (CT) surge ante la necesidad de explicar determinados fenómenos referentes a la intensificación SERS que el mecanismo EM no permite explicar. Suponiendo la existencia única del mecanismo EM, todos los adsorbatos deberían sufrir la misma intensificación SERS y ésta debería ser, a su vez, independiente del potencial eléctrico aplicado en el caso de SERS en electrodo. Sin embargo los resultados experimentales demuestran que esto no ocurre en realidad [90-92].

Las moléculas pueden ser adsorbidas sobre el metal mediante un mecanismo de quimisorción o fisorción. Cuando la energía de interacción es débil (fisorción), la modificación de la polarizabilidad de la molécula es pequeña y el perfil del espectro SERS es similar al espectro Raman convencional, aunque no así las intensidades relativas de las bandas ya que la orientación de la molécula sobre el metal es un factor determinante en la intensificación, como se ha visto en la sección anterior. Por el contrario, cuando la entalpía de absorción es muy negativa y comparable a las energías de un enlace químico (quimisorción), la alteración de la nube electrónica del adsorbato es significativa y lo que se forma es un complejo superficial, con diferente simetría y nuevos estados electrónicos.

La quimisorción afecta a la primera capa de adsorción. Para moléculas que interaccionan con el metal pueden tener transiciones electrónicas por transferencia de carga (CT), susceptibles de ser excitadas por una radiación externa. Este proceso de CT es un fenómeno similar al mecanismo de resonancia Raman, ya que la molécula es excitada hasta el nuevo estado estacionario, y la intensidad del espectro registrado en estas condiciones se intensifica notablemente. Esta es una de las razones por las que el espectro SERS y el Raman de una especie molecular no sean, por lo general, idénticos.

La CT puede ocurrir desde el orbital HOMO del adsorbato hasta el nivel de Fermi del metal, o desde éste al LUMO de la molécula adsorbida, por lo que existen dos posibles procesos de CT dependiendo del sistema: desde la molécula adsorbida al metal

b) Películas de partículas metálicas aisladas depositadas sobre un soporte plano

c) Nanopartículas (NPs) metálicas en suspensión (coloides metálicos)

Los electrodos metálicos rugosos se obtienen sometiendo un electrodo a ciclos de oxidación-reducción en una celda electrolítica, empleando cloruro potásico como electrolito. Las dimensiones de las nanoestructuras generadas sobre la superficie se encuentran entre 25-500 nm. El empleo de electrodos tiene como ventaja la posibilidad de controlar y manipular la carga superficial, permitiendo un control sobre la adsorción relacionada con los fenómenos de transferencia de carga y la orientación de la molécula sobre la superficie[97-102].

Las películas de partículas se preparan por sublimación y deposición del metal a alto vacío. La temperatura y la velocidad de deposición son parámetros experimentales que permiten controlar la estructura y el espesor de la película. La posibilidad de modificación de las propiedades del sustrato según las necesidades experimentales y la alta reproducibilidad del proceso de preparación, han convertido este soporte en uno de los más exitosos. Sin embargo, desafortunadamente el control de la arquitectura a escala nanométrica es limitado y los factores de intensificación son menores de los proporcionados por agregados de NPs metálicas[103].

Los coloides metálicos son hasta la fecha el sustrato SERS más empleado, más versátil y el que proporciona mayores factores de intensificación. La preparación de estos sistemas es relativamente sencilla: se fabrican mediante la reducción de la sal del metal correspondiente y resultan ser relativamente estables además de presentar una amplia resonancia plasmónica en el intervalo visible-IR cercano, que puede ser sintonizada variando las condiciones de preparación. Las nanopartículas de Ag y de Au son las más usadas. Estos metales presentan las propiedades dieléctricas más apropiadas para dar lugar a la excitación de los plasmones superficiales localizados en la región del visible con valores mínimos de resistividad.

La morfología, el tamaño medio de las partículas y la interfase del metal, pueden ser controladas modificando diversos parámetros experimentales como son la temperatura, el agente reductor empleado, la concentración, etc. Asimismo, la interfase del metal juega un papel fundamental en la adsorción del adsorbato sobre el metal.

Las propiedades superficiales de las nanopartículas metálicas gobiernan los mecanismos de interacción. Éstas pueden ser modificadas mediante el control de parámetros como el pH, la concentración, el agente agregante, el reductor que interviene en la obtención del coloide y el empleo de agentes funcionalizadores de superficies metálicas, entre otros.

En el campo de la funcionalización, el grupo de espectroscopía SERS del IEM tiene una amplia experiencia. En trabajos anteriores llevados a cabo en nuestro grupo se han empleado diversas moléculas que actúan como receptores o encapsuladores capaces de interaccionar con la superficie metálica tales como calixarenos [104-106], viológenos [107-109], ciclodextrinas, cucurbituriles, α,ω -diaminas alifáticas [110, 111] y ditioles. Estas especies son altamente afines por la superficie metálica y al mismo tiempo tienen la capacidad de actuar como receptores moleculares, de tal modo que pueden emplearse como nexo de unión entre analitos sin afinidad por el metal y el propio metal.

1.3.1.2. Espectroscopia SERRS

La espectroscopia SERRS (del inglés: Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy) está basada en el mismo principio físico que el SERS. Sin embargo, la intensificación alcanzada con SERRS es notablemente superior a la obtenida en SERS ya que combina la resonancia molecular del compuesto estudiado con la amplificación debida a los plasmones superficiales localizados, convirtiéndose así en una técnica altamente sensible hasta alcanzar niveles de detección de una única molécula (SM, del inglés: Single Molecule)[112-114].

1.3.2. Espectroscopía de Fluorescencia

La Fluorescencia es un proceso basado en la emisión espontánea de un fotón producido por la relajación de un electrón, previamente absorbido por la interacción de un haz de luz, desde el estado electrónico excitado singlete (S_1) hasta el estado electrónico fundamental (S_0) (Figura 1.2.1.). El electrón que se encuentra en el estado excitado está apareado con el electrón localizado en el estado fundamental, siendo por tanto una transición permitida y ocurriendo rápidamente ($\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$) con la emisión de un

fotón. Las moléculas que presentan mejores espectros de emisión fluorescente son aquellas que contienen anillos aromáticos o dobles (o triples) enlaces conjugados en su estructura.

Las propiedades de emisión de un compuesto pueden ser fuertemente modificadas cuando éste se encuentra rodeado de un material de composición diferente, dando lugar a procesos de desactivación (“quenching”) o de amplificación de la emisión.

Algunos procesos de desactivación son; la desactivación colisional o dinámica, desactivación estática, transferencia resonante de energía o RET (**R**esonance **E**nergy **T**ransfer), mecanismos de desactivación no moleculares. La presencia de superficies metálicas de naturaleza plasmónica[115] puede dar lugar en determinadas condiciones tanto al quenching como a la amplificación de la señal fluorescente, fenómeno se denomina Fluorescencia intensificada por superficie (SEF del inglés: **S**urface **E**nhanced **F**luorescence).

1.3.3. Espectroscopía SEF

En presencia de una superficie metálica de naturaleza plasmónica (sección 1.2.1.2.), un fluoróforo puede sufrir varios efectos en la emisión de fluorescencia. El primero de ellos es la atenuación o desactivación, que conduce a una disminución del rendimiento cuántico asociado a un cambio en la constante de decaimiento no- radiativa. Asimismo, la presencia de NPs metálicas puede inducir también cambios en la constante de decaimiento radiativa y en la distribución espacial de la energía radiada por el fluoróforo cuando éste se encuentra en sus proximidades.

El campo eléctrico que llega a un fluoróforo localizado en las proximidades de la NP se ve afectado por la interacción de la luz con la superficie metálica y al mismo tiempo por la interacción del fluoróforo con la superficie del metal. Estas interacciones pueden aumentar o disminuir la intensidad del campo incidente en el fluoróforo y así aumentar o disminuir la constante de decaimiento radiativa, lo que conlleva cambios en el rendimiento cuántico, en la fotoestabilidad, en la distancia de transferencia de energía y en el tiempo de vida.

En presencia de metal el rendimiento cuántico (Q_m) se describe mediante la siguiente ecuación:

$$Q_m = \frac{\Gamma + \Gamma_m}{\Gamma + \Gamma_m + K_{nr} + K_m} \quad [4]$$

El tiempo de vida (τ_m) viene descrito por:

$$\tau_m = \frac{1}{\Gamma + \Gamma_m + K_{nr} + K_m} \quad [5]$$

donde Γ_m y Γ son las constantes de decaimiento radiativo y K_m y K_{nr} las constantes de decaimiento no-radiativas en presencia y ausencia de metal, respectivamente.

La amplificación o atenuación de la fluorescencia en presencia de NPs metálicas está directamente ligada a la distancia (d) entre el fluoróforo y la superficie metálica:

a) $d \leq 5 \text{ nm}$. El efecto desactivante debido a K_m predomina sobre la amplificación debido a Γ_m dando lugar a efectos de atenuación de la señal fluorescente.

b) $d \geq 5 \text{ nm}$. El aumento de la Γ_m predomina sobre la desactivación K_m y da lugar al denominado efecto SEF, donde se observa un incremento del rendimiento cuántico y un aumento de la intensidad de fluorescencia. Este fenómeno viene acompañado por una disminución del tiempo de vida, fenómeno característico de la presencia de metal ya que en ausencia del mismo, un aumento en el rendimiento cuántico conlleva siempre un aumento del tiempo de vida media[115].

1.4. Objetivo

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral consiste en la **puesta a punto y aplicación de la Espectroscopia Raman Intensificada por superficie (SERS)** para la detección y caracterización de pigmentos orgánicos de altas prestaciones (HPOP) y co-dopantes en dispositivos OLEDs. Concretamente moléculas pertenecientes a la familia de las quinacridonas: quinacridona (QA), 2,9-dimetilquinacridona (2,9-DMQA), 2,9-dicloroquinacridona (2,9-DCIQA), quinacridona quinona (QAQ), N,N-dimetilquinacridona (N,N-DMQA) y N,N-diisoamilquinacridona (N,N-DIQA). Además para estas dos últimas moléculas, también se marcó como objetivo su **caracterización por Espectroscopia intensificada de Fluorescencia (SEF)** debido a la importancia de sus propiedades luminiscentes en los dispositivos emisores de luz donde son principalmente aplicados.

Bibliografía

1. Smith, H. *High Performance Pigments conference*. 1997. Chicago.
2. Brenzikofer, B. *High Performance Pigments conference*. 1998. Barcelona.
3. Jaffe, E.E., *High Performance Pigments*. Second ed, ed. E.B. Faulkner and R.J. Schwartz. 2009. 298-329.
4. Herbst, W. and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments. Production, Properties, Applications*. Third ed. 2004, New York: VCH. 462-472.
5. Wöhrle, D. and D. Meissner, *Organic Solar cells*. *Advanced Materials*, 1991. **3**: p. 129.
6. Chen, T.L., et al., *Fully solution processed p-i-n organic solar cells with an industrial pigment – Quinacridone*. *Organic Electronics*, 2011. **12**: p. 1126-1131.
7. Liu, H., et al., *Remarkable increase in the efficiency of N,N'-dimethylquinacridone dye heavily doped organic light emitting diodes under high current density*. *Applied Physics Letters*, 2010. **96**: p. 083301.
8. Leona, M., et al., *Nondestructive Identification of Natural and Synthetic Organic Colorants in Works of Art by Surface Enhanced Raman Scattering*. *Analytical Chemistry Letter*, 2011. **83**: p. 3990–3993.
9. Muehlethaler, C., G. Massonnet, and P. Esseiva, *The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints*. *Forensic Science International*, 2011. **209**: p. 173-182.
10. Nakano, K., et al., *Depth Elemental Imaging of Forensic Samples by Confocal micro-XRF Method*. *analytical Chemistry* 2011. **83**: p. 3477–3483.
11. Gallidabino, M., C. Weyermann, and R. Marquis, *Differentiation of blue ballpoint pen inks by positive and negative mode LDI-MS*. *Forensic Science International*, 2011. **204** p. 169–178.
12. Flora, W.K., H.K. Hall, and N.R. Armstrong, *Guest Emission Processes in Doped Organic Light-Emitting Diodes: Use of Phthalocyanine and Naphthalocyanine Near-IR Dopants*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**: p. 1142-1150
13. Clark, R.J.H., *Raman Microscopy- Application to the Identification of Pigments in Medieval Manuscripts*. *Chemical Society Reviews*, 1995. **24**: p. 187-196.
14. Best, S.P., R.J.H. Clark, and R. Withnall, *Nondestructive Pigment Analysis of Artifacts by Raman Microscopy Endeavour*, 1992. **16**: p. 66-73.
15. Cañamares, M.V., et al., *Surface-enhanced Raman scattering study of the adsorption of anthraquinone pigment alizarin on Ag nanoparticles*. *Journal of Molecular Structure*, 2004. **35**(11): p. 921.
16. Cañamares, M.V., et al., *Surface-enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid*. *Vibrational Spectroscopy*, 2006. **40**: p. 161-167.
17. Cañamares, M.V., et al., *Ag Nanoparticles prepared by Laser Photoreduction as Substrates for in situ Surface-Enhanced Raman Scattering Analysis of Dyes*. *Langmuir*, 2007. **23**: p. 5210.
18. Jurasekova, Z., et al., *Surface-enhanced Raman scattering of flavonoids*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006. **37**(11): p. 1239-1241.

19. Jurasekova, Z., et al., *In situ detection of flavonoids in weld-dyed wool and silk textiles by surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Raman Spectroscopy, 2008. **39**(10): p. 1309-1312.
20. Jurasekova, Z., et al., *Raman and surface-enhanced Raman scattering (SERS) investigation of the quercetin interaction with metals: Evidence of structural changing processes in aqueous solution and on metal nanoparticles* Journal of Molecular Structure, 2009. **918**(1-3): p. 129-137.
21. Jurasekova, Z., et al., *Extractionless non-hydrolysis surface-enhanced Raman spectroscopic detection of historical mordant dyes on textile fibers* Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**: p. 1455-1461
22. Casadio, F., et al., *Identification of Organic Colorants in Fibers, Paints, and Glazes by Surface Enhanced Raman Spectroscopy*. Accounts of Chemical Research, 2010. **43**: p. 782-791.
23. Brosseau, C.L., et al., *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A Direct Method to Identify Colorants in Various Artist Media*. Analytical Chemistry, 2009. **81**: p. 7443-7447.
24. Munro, C.H., W.E. Smith, and P.C. White, *Qualitative and semi-quantitative trace analysis of acidic monoazo dyes by surface enhanced resonance Raman scattering* Analyst, 1995. **120**: p. 993-1003.
25. Aroca, R. and R.E. Clavijo, *Surface enhanced resonance Raman scattering of the perylene chromophore*. Spectrochimica Acta, 1991. **47A**: p. 271-277.
26. Binant, C., B. Guineau, and A. Lautie, *The Application of Electronic and Vibrational Spectroscopic Techniques to the Identification of quinacridone Pigments In Vehicle Paint Systems* Journal of the Society of Dyers and Colourists 1990. **106**: p. 187-191
27. Brostoff, L.B., et al., *Combined X-ray Diffraction and Raman Identification of Synthetic Organic Pigments in Works of Art: From Powder Samples to Artists' Paints*. Analytical Chemistry, 2009. **81** p. 6096-6106
28. Binant, C. and A. Lautie, *Identification of Quinacridone Pigment Mixtures Using Resonance Raman Microspectrometry*. Applied Spectroscopy, 1989. **43**(5): p. 851-855.
29. Binant, C., B. Guineau, and A. Lautie, *Vibrational-Spectra of Red Dyes of Quinacridone Family* Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy 1989. **45**: p. 1279-1287
30. Schulte, F., et al., *Raman spectroscopy of synthetic organic pigments used in 20th century works of art*. Journal of Raman Spectroscopy, 2008.
31. Sharvin, V.V., Journal of Russian Physical Chemistry Society, 1915. **47**: p. 1260-1263.
32. Paulus, E.F., F.J.J. Leusenb, and M.U. Schmidt, *Crystal structures of quinacridones*. CrystEngComm, 2007. **9**: p. 131-143.
33. Lincke, G., *A review of thirty years of research on quinacridones. X-ray crystallography and crystal engineering*. Dyes and Pigments, 2000. **44**: p. 101-122
34. Hunger, K., *The effect of crystal structure on colour application properties of organic pigments**. Coloration Technology, 1999. **29**: p. 71-84.
35. Jabbour, G.E., et al., *Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode*. Applied Physics Letters, 1997. **71** p. 1763.

36. Blochwitz, J., et al., *Non-polymeric OLEDs with a doped amorphous hole transport layer and operating voltages down to 3.2 V to achieve 100 cd/m²*. Synthetic Metals, 2002. **127**: p. 169-173.
37. Li, C., et al., *Quinacridone sub-monolayer as efficient emitter in OLEDs*. Journal of Luminiscence, 2007. **122-123**: p. 623-625.
38. Senju, T., T. Hoki, and J. Mizuguchi, *2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-b]acridine-7,14-dione*. Acta Crystallographica. Section E, 2005. **61**: p. o1061-o01063.
39. Senju, T., et al., *2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-b]acridine-7,14-dione (red phase)*. Acta Crystallographica. Section E, 2005. **61**: p. o2596-o2598.
40. Mizuguchi, J., T. Senju, and M. Sakai, *Crystal structure of 5,12-dihydro-2,9-dimethylquino[2,3-b]acridine-7,14-dione, C₂₂H₁₆N₂O₂, at 123 K* Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal structures, 2002. **217**: p. 525-526.
41. Senju, T., N. Nishimura, and J. Mizuguchi, *Polymorph of 2,9-Dichloroquinacridone and Its Electronic Properties*. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**: p. 2966-2970.
42. Chamberlain, T.R., *Quinacridone Pigments*, in *High Performance Pigments*, E.B. Faulkner and J.R. Schwartz, Editors. 2009, Wiley VCH Verlag: Weinheim. p. 293- 329.
43. McKay, R.B., *Technological applications of dispersions*. Ilustrada ed, ed. M. Dekker. 1994. 557.
44. de Miguel, G., et al., *Dis-aggregation of an insoluble porphyrin in a calixarene matrix: characterization of aggregate modes by extended dipole model*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**: p. 1569-1576.
45. Asfari, Z., et al., *Calixarene 2001*. 2001, Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
46. Houk, K.N., et al., *Binding affinities of host-guest, protein-ligand, and protein-transition-state complexes*. Angewandte Chemie-International Edition, 2003. **42**(40): p. 4872-4897.
47. Weyershausen, B. and K. Lehmann, *Industrial application of ionic liquids as performance additives*. Green Chemistry, 2005. **7**: p. 15-19.
48. Rogers, R.D. and K.R. Seddon, *Ionic liquids-Solvents of the future?* Science, 2003. **302**: p. 792-793.
49. Earle, M.J. and K.R. Seddon, *Ionic liquids. Green solvents for the future*. Pure and Applied Chemistry, 2000. **72**: p. 1391-1398.
50. Parvulescu, V.I. and C. Hardacre, *Catalysis in Ionic Liquids*. Chemical Review 2007. **107**: p. 2615-2665.
51. Silvester, D.S., *Recent advances in the use of ionic liquids for electrochemical sensing*. Analyst, 2011. **136**: p. 4871.
52. Galinski, M., a. Lewandowski, and I. Stepniak, *Ionic liquids as electrolytes*. Electrochimica Acta 2006. **51**: p. 5567-5580.
53. Lewandowski, A. and A. Swiderska-Mocek, *Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies*. Journal of Power Sources 2009. **194**: p. 601-609.
54. Raveendran, P., J. Fu, and S.L. Wallen, *Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles*. Journal of Americal Chemical Society Communications, 2003. **125**: p. 13940-13941.

-
55. Dorjnamjin, D., M. Ariunaa, and Y.K. Shim, *Synthesis of Silver Nanoparticles Using Hydroxyl Functionalized Ionic Liquids and Their Antimicrobial Activity*. International Journal of Molecular Sciences, 2008. **9**: p. 807-820.
 56. Ryu, H.J., et al., *Imidazolium-Based Ionic Liquids as Efficient Shape-Regulating Solvents for Synthesis of Gold Nanorods*. Angewandte Chemie-International Edition, 2008. **47**: p. 7639-7643.
 57. Blesic, M., et al., *Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution*. Green Chemistry, 2007. **9**: p. 481-490.
 58. Bowers, J., et al., *Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids*. Langmuir, 2004. **20**: p. 2191-2198.
 59. Łuczaka, J., et al., *Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **336**: p. 111-116.
 60. Heintza, A., et al., *Micelle formation of alkylimidazolium ionic liquids in water and in ethylammonium nitrate ionic liquid: A calorimetric study*. Fluid Phase Equilibria, 2010. **294**: p. 187-196.
 61. Tang, C.W. and S.A. Van Slike, *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 1987. **51**: p. 913.
 62. Tang, C.W., S.A. Van Slike, and C.H. Chen, *Electroluminescence of Doped Organic Thin-Films*. Journal of Applied Physics 1989. **65**: p. 3610.
 63. Baldo, M.A., et al., *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices*. Nature, 1998. **395**: p. 151.
 64. Shi, J. and C.W. Tang, *Doped organic electroluminescent devices with improved stability*. Journal of Applied Physics, 1997. **70**: p. 1665-1667.
 65. Su, W.M., et al., *Improved electroluminescent efficiency of organic light emitting devices by co-doping N,N'-Dimethyl-quinacridone and Coumarin6 in tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum*. Journal of Applied Physics, 2005. **87**: p. 213501.
 66. Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, ed. D. Editions. 2004: John Wiley and Sons, Ltd.
 67. Raman, C.V. and K.S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*. Nature, 1928. **121**: p. 501-502.
 68. Long, D.A., *The Raman effect: A unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. 2002: John Wiley & Sons.
 69. Fleischmann, M., P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, *Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode*. Chemical Physics Letters, 1974. **26**(2): p. 163-166.
 70. Jeanmaire, D.L. and R.P. Vanduyne, *Surface Raman Spectroelectrochemistry .I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic-Amines Adsorbed on Anodized Silver Electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1977. **84**(1): p. 1-20.
 71. Albrecht, M.G. and J.A. Creighton, *Anomalously Intense Raman-Spectra of Pyridine at a Silver Electrode*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(15): p. 5215-5217.
 72. Etchegoin, P.G. and E.C. Le Ru, *Principles of Surface -Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. 2009, Wellington, New Zealand: Elsevier.
 73. Cañamares, M.V., et al., *Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: a study of the enhancement factor and the interfacial properties*. J Colloid Interface Sci, 2008. **326**(1): p. 103-9.
-

-
74. Sisco, P.N. and C.J. Murphy, *Surface-Coverage Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering from Gold Nanocubes of Self-Assembled Monolayers of Analyte*. Journal of physical Chemistry A, 2009. **113**: p. 3973-3978.
 75. McLellan, J.M., et al., *Comparison of the surface-enhanced Raman scattering on sharp and truncated silver nanocubes*. Chemical Physics Letters, 2006. **427**: p. 122–126.
 76. Chen, Y., et al., *Controllable colours and shapes of silver nanostructures based on pH: application to surface-enhanced Raman scattering*. Nanotechnology, 2007. **18**: p. 325602-325606.
 77. Costa, J.C.S., et al., *High performance gold nanorods and silver nanocubes in surface-enhanced Raman spectroscopy of pesticides* Physical Chemistry Chemical Physics, 2009 **11**: p. 7491-7498.
 78. Kim, J.H., et al., *A well-ordered flower-like gold nanostructure for integrated sensors via surface-enhanced Raman scattering*. Nanotechnology, 2009. **20**: p. 235302-235307.
 79. Giannini, V., R. Rodriguez-Olivares, and J.A. Sanchez-Gil, *Surface Plasmon Resonances of Metallic Nanostars/Nanoflowers for Surface-Enhanced Raman Scattering*. Plasmonics, 2010. **5**: p. 99–104.
 80. Kumar, P., et al., *High-yield synthesis and optical response of gold nanostars*. Nanotechnology, 2008. **19**: p. 015606.
 81. Hao, F., et al., *Plasmon Resonances of a Gold Nanostar*. Nano Letters, 2007. **7**: p. 729-732.
 82. McLellan, J.M., et al., *The SERS Activity of a Supported Ag Nanocube Strongly Depends on Its Orientation Relative to Laser Polarization*. Nano Letters, 2007. **7**: p. 1013-1017.
 83. Perassi, E.M., et al., *Using Highly Accurate 3D Nanometrology to Model the Optical Properties of Highly Irregular Nanoparticles: A Powerful Tool for Rational Design of Plasmonic Devices*. Nano Letters, 2010: p. 2097-2104.
 84. Xu, H.X., et al., *Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering*. Physical Review Letters, 1999. **83**(21): p. 4357-4360.
 85. Le Ru, E.C., P.G. Etchegoin, and M. Meyer, *Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection*. Journal of Chemical Physics, 2006. **125**(20): p. 204701-204713.
 86. Steinigeweg, D., et al., *Fast and Cost-Effective Purification of Gold Nanoparticles in the 20–250 nm Size Range by Continuous Density Gradient Centrifugation*. Small, 2011. **7**: p. 2443–2448.
 87. Moskovits, M., D.P. Dilella, and K.J. Maynard, *Surface Raman-Spectroscopy of a Number of Cyclic Aromatic-Molecules Adsorbed on Silver - Selection-Rules and Molecular-Reorientation*. Langmuir, 1988. **4**(1): p. 67-76.
 88. Kreisig, S., A. Tarazona, and E. Koglin, *The adsorption of paraquat on silver electrode surfaces: a SERS microprobe study*. Electrochimica Acta, 1997. **42**(20-22): p. 3335-3344.
 89. Moskovits, M. and J.S. Suh, *Surface Selection-Rules for Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy - Calculations and Application to the Surface-Enhanced Raman-Spectrum of Phthalazine on Silver*. Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(23): p. 5526-5530.
-

-
90. Lombardi, J.R., et al., *Charge-Transfer Theory of Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Herzberg-Teller contributions*. Journal of Chemical Physics, 1986. **84**: p. 4174.
 91. Arenas, J.F., et al., *Role of the electrode potential in the charge-transfer mechanism of surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(47): p. 13143-13149.
 92. Rubim, J.C., et al., *Contribution of Resonance Raman Scattering to the Surface-Enhanced Raman Effect on Electrode Surfaces. A Description Using the Time Dependent Formalism*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**: p. 15765.
 93. Lombardi, J.R., et al., *Charge-Transfer Theory of Surface Enhanced Raman Spectroscopy - Herzberg-Teller Contributions*. Journal of Chemical Physics, 1986. **84**(8): p. 4174-4180.
 94. Otto, A., et al., *Surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1991. **4**: p. 1143.
 95. Creighton, J.A., *The resonance Raman contribution to sers: Pyridine on copper or silver in aqueous media*. Surface Science, 1986. **173**: p. 665-672
 96. Otto, A., et al., *The Adatom Model of Sers (Surface Enhanced Raman-Scattering) - the Present Status*. Surface Science, 1984. **138**(2-3): p. 319-338.
 97. Oklejas, V. and J.M. Harris, *Potential-dependent surface-enhanced Raman scattering from adsorbed thiocyanate for characterizing silver surfaces with improved reproducibility*. Applied Spectroscopy, 2004. **58**(8): p. 945-951.
 98. Brolo, A.G., P. Germain, and G. Hager, *Investigation of the adsorption of L-cysteine on a polycrystalline silver electrode by surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced second harmonic generation (SESHG)*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(23): p. 5982-5987.
 99. Corio, P., et al., *Contribution of the charge transfer mechanism to the surface-enhanced Raman scattering of the binuclear ion complex [Fe-2((Bpe)(CN))(10)](6-) adsorbed on a silver electrode in different solvents*. Langmuir, 1999. **15**(7): p. 2500-2507.
 100. Sant'Ana, A.C., P.S. Santos, and M.L.A. Temperini, *The adsorption of squaric acid and its derived species on silver and gold surfaces studied by SERS*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **571**(2): p. 247-254.
 101. de Sousa, J.R., et al., *A correlation study between the conformation of the 1,4-dithiane SAM on gold and its performance to assess the heterogeneous electron-transfer reactions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **566**(2): p. 443-449.
 102. Podstawka, E., G. Niaura, and L.M. Proniewicz, *Potential-Dependent Studies on the Interaction between Phenylalanine-Substituted Bombesin Fragments and Roughened Ag, Au, and Cu Electrode Surfaces*. Journal of Physical Chemistry B 2010. **114**: p. 1010-1029.
 103. Aroca, R., *Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*. 2006: John Wiley & Sons, Chichester.
 104. Guerrini, L., et al., *Functionalization of Ag nanoparticles with dithiocarbamate calix[4]arene as an effective supramolecular host for the surface-enhanced Raman scattering detection of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Langmuir, 2006. **22**(26): p. 10924-10926.
 105. Guerrini, L., et al., *Self-assembly of a dithiocarbamate calix[4] arene on Ag nanoparticles and its application in the fabrication of surface-enhanced Raman*
-

-
- scattering based nanosensors*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(11): p. 1787-1793.
106. Leyton, P., et al., *Selective molecular recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on calix[4]arene-functionalized Ag nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(45): p. 17484-17490.
107. Guerrini, L., et al., *Nanosensors Based on Viologen Functionalized Silver Nanoparticles: Few Molecules Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Interparticle Hot Spots*. Analytical Chemistry, 2009. **81**: p. 1418–1425.
108. Guerrini, L., et al., *Functionalization of Ag nanoparticles with the bis-acridinium lucigenin as a chemical assembler in the detection of persistent organic pollutants by surface-enhanced Raman scattering*. Analytica Chimica Acta, 2008. **624**(2): p. 286-93.
109. Guerrini, L., et al., *Building highly selective hot spots in Ag nanoparticles using bifunctional viologens: Application to the SERS detection of PAHs*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(20): p. 7527-7530.
110. Guerrini, L., et al., *α,ω -Aliphatic Diamines as Molecular Linkers for Engineering Ag Nanoparticle Clusters: Tuning of the Interparticle Distance and Sensing Application*. Plasmonics, 2010. **5**: p. 273–286.
111. Guerrini, L., et al., *Self-assembly of α,x -aliphatic diamines on Ag nanoparticles as an effective localized surface plasmon nanosensor based in interparticle hot spots*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**: p. 7363–7371.
112. Kneipp, K., et al., *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Physical Review Letters, 1997. **78**(9).
113. Nie, S.M. and S.R. Emery, *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering*. Science, 1997. **275**(5303): p. 1102-1106.
114. Pieczonka, N.P.W. and R.F. Aroca, *Single molecule analysis by surfaced-enhanced Raman scattering*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(5): p. 946-954.
115. Lakowicz, J.R., *Principle of Fluorescence Spectroscopy*. Third ed, ed. Springer. 2006, Baltimor.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales	34
2.2. Preparación de sustratos activos para espectroscopias SERS y SEF	36
2.2.1. Sustratos activos para espectroscopia SERS	36
2.2.1.1. NPs de Ag por reducción química.....	36
2.2.1.2. NPs de Ag y Ag/Au por evaporación en vacío	37
2.2.1.3. Electrodo de Cu nanoestructurado.....	37
2.2.2. NPs metálicas de Au y Ag para medidas SEF.....	37
2.3. Caracterización de sustratos	39
2.4. Preparación de películas de Langmuir-Blodgett (LB)	44
2.5. Caracterización de películas LB.....	46
2.6. Preparación de las muestras.....	49
2.6.3. Preparación de muestras para SERS	49
2.6.3.1. Muestras en coloide	49
2.6.3.2. Muestras para SERS en electrodo	49
2.6.3.3. Muestras para superficies de Ag obtenidas por evaporación.....	50
2.6.4. Preparación de muestras para SEF	50
2.6.5. Muestras para espectroscopia FTIR.....	50
2.6.6. Muestras para TEM	51
2.7. Instrumentación.....	52
Bibliografía.....	55

2.1. Materiales

- *Quinacridonas:*

La quinacridona quinona (QAQ) y la N,N-dimetilquinacridona (N,N-DMQA) fueron suministradas por Aldrich con el mayor grado de pureza. La quinacridona (QA) fue adquirida por TIC Europe con una pureza >99%. Tanto la 2,9-dimetilquinacridona (2,9-DMQA) como la 2,9-dicloroquinacridona (2,9-DCIQA), fueron obsequio de las casas comerciales SunChemical y BASF, respectivamente.

La N,N- diisoamilquinacridona fue sintetizada en el laboratorio de acuerdo con el procedimiento publicado[1], empleando como reactivos QA, hidruro sódico (Aldrich), N,N-dimetilacetamida (Aldrich) y 1-bromo-3-metilbutano (Aldrich) tal y como se muestra en el esquema de la [Figura 2.1](#).

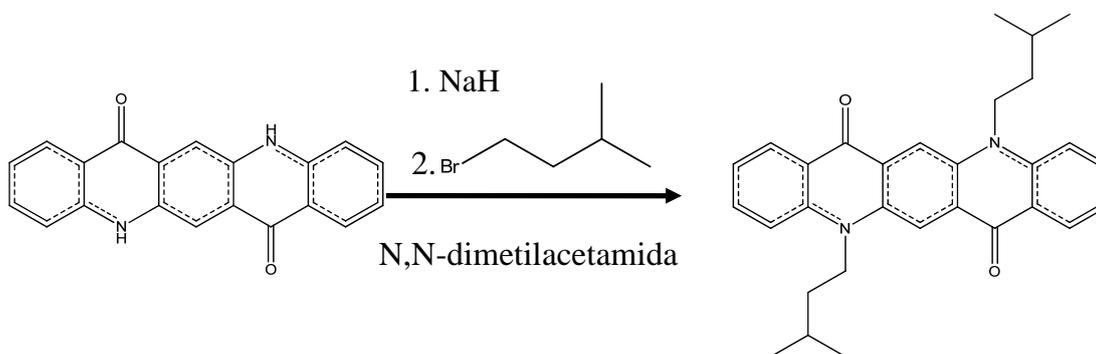


Figura 2.1. 1. Síntesis de la 2,9-DIQA a partir de la QA.

- *Agentes dispersantes y funcionalizadores de NPs:*

- Calixarenos (CX):

TOHC4: 25,26,27,28-tetrahidroxi-p-tert-butilcalix[4]areno

DCEC4: 25,27-dicarboetoxi-26,28-dihidroxi-p-tert-butilcalix[4]areno

TCEC4: 25,26,27,28-tetracarboetoxi-p-tert-butilcalix[4]areno

TCEC8:49,51,53,55-tetracarboetoxi-50,52,54,56-tetrahidroxi-p-tert-butilcalix[8]areno

Fueron sintetizados y suministrados por el Dr. C. Sainz de la Facultad de Ciencias de Chile (Santiago de Chile).

○ Líquidos iónicos (LI):

El nitrato de tetrabutilamonio (TBAN) fue suministrado por Aldrich con pureza analítica y el cloruro de butilmetilimidazolio (BMICl) por Fluka con una pureza superior al 98%

○ 1,8-octanodiamina (AD8) fue suministrada por Sigma-Aldrich

• *Reactivos para sustratos SERS:*

Nitrato de plata, clorhidrato de hidroxilamina, hidróxido sódico, citrato trisódico dihidratado y borohidruro sódico fueron suministrados por las casas comerciales Sigma-Aldrich y Merck con pureza analítica. Los agentes agregantes, cloruro sódico y nitrato potásico, fueron adquiridos en las mismas casa comerciales y con máxima pureza.

Para la fabricación de islotes de Ag y Ag/Au se emplearon perlas de Au y Au de la casa comercial Sigma con una pureza >99.999%.

• *Reactivos para la fabricación de sustratos SEF:*

Acido áurico, (3-aminopropil)triétoxosilano (APTS) y silicato sódico fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

• *Disolventes:*

El dimetilsulfóxido (DMSO) fue suministrado por Sigma-Aldrich con pureza >99.9% y el etanol absoluto y el diclorometano fueron adquiridos por Merck con pureza analítica.

• *Otros:*

Acido araquídico (AA) fue suministrado por Fluka con una pureza superior al >98%

2.2. Preparación de sustratos activos para espectroscopias SERS y SEF

2.2.1. Sustratos activos para espectroscopia SERS

En términos generales, los soportes usados en espectroscopia SERS pueden clasificarse en tres grandes grupos: a) coloides metálicos, b) películas de partículas metálicas aisladas y c) electrodos metálicos rugosos. Todos ellos han sido empleados en esta tesis de acuerdo con las exigencias de cada molécula para su detección SERS. Su procedimiento de fabricación se detalla a continuación.

2.2.1.1. NPs de Ag por reducción química

Los coloides de plata son sustratos activos SERS muy versátiles, de sencilla fabricación y altamente reproducibles. Se preparan mediante la reducción química de una disolución acuosa de nitrato de plata, utilizando como reductor químico citrato trisódico, clorhidrato de hidroxilamina o borohidruro sódico.

El tamaño, la morfología y la interfase de las NPs son factores claves para la obtención de una buena señal SERS de acuerdo con la naturaleza del analito. El empleo de diferentes reductores permite modificar estos tres parámetros.

El coloide de Ag con citrato (AgCT) se preparó siguiendo el método de Lee-Meisel[2] modificado. Se calentaron 50 ml de una disolución de nitrato de plata 10^{-3} M hasta ebullición. A continuación se añadió 1mL de una disolución de citrato trisódico al 1% y se dejó a reflujo durante 1h. El coloide obtenido presentaba un máximo de absorción a 424nm (Figura 2.3.1. c).

El coloide de plata obtenido a partir de de clorhidrato de hidroxilamina (AgHX) como agente reductor, se fabricó de acuerdo con el método publicado por Leopold y Lendl [3]. Sobre 90 ml de una disolución de clorhidrato de hidroxilamina $1,66 \times 10^{-3}$ M agitada vigorosamente se añadieron 300 μ L de una disolución de hidróxido sódico 1M. A continuación se añadió gota a gota 1mL de una disolución de nitrato de plata 10^{-2} M. El coloide obtenido presentaba un máximo de absorción a 403nm (Figura 2.3.1. b). Como subproducto de la reacción de reducción se obtienen iones cloruro, los cuales interaccionan con la superficie metálica, dando lugar en el espectro SERS a una banda a 240 cm^{-1} correspondiente a la tensión $v\text{AgCl}$. Esta banda se ha empleado como patrón interno en las medidas SERS realizadas en AgHX.

El coloide de plata con borohidruro (AgBH_4) se preparó de acuerdo con el método de Creighton [4] tal como sigue: Sobre 30 ml de una disolución de brohidruro sódico $2 \times 10^{-3} \text{M}$, previamente enfriada en un baño de hielo, se añadieron gota a gota y bajo vigorosa agitación 10mL de una disolución de nitrato de plata 10^{-3}M . A continuación se dejó reposar la mezcla durante 1h. El máximo de absorción del plasmón de este coloide apareció en este caso a 398nm (Figura 2.3.1. a).

Los mejores resultados se obtuvieron utilizando el coloide de AgHX como sustrato SERS.

2.2.1.2. NPs de Ag y Ag/Au por evaporación en vacío

Los islotes de Ag fueron preparados por evaporación térmica (200°C) a alto vacío (10^{-4}Pa) sobre un soporte de vidrio (Corning 7059). El espesor de la película fue monitorizado mediante una balanza de cristal de cuarzo (Inficon), siendo aproximadamente de 9nm.

Para el caso de los islotes mixtos Ag/Au, sobre la película de plata de 9nm se evaporó oro en las mismas condiciones, creándose una película del mismo espesor que la película de Ag para asegurarnos de un recubrimiento total de la Ag.

2.2.1.3. Electrodo de Cu nanoestructurado

Los espectros SERS sobre electrodo de Cu se realizaron empleando superficies nanoestructuradas de este metal que se prepararon mediante el siguiente procedimiento. Se cortó un disco de Cu de 0.5 cm de diámetro y un 1 mm de espesor. A continuación se procedió a un pulido del disco con polvo de alúmina (Buehler) en dos pasos: primero con polvo de tamaño 0.3 mm y con polvo de 0.05 mm. Finalmente el disco se sometió a diez ciclos de oxidación-reducción en una horquilla de potenciales entre 0.4V y -0.4V (respecto al potencial normal de hidrógeno), sumergido en una disolución de KCl 0.1M.

2.2.2. NPs metálicas de Au y Ag para medidas SEF

Las nanopartículas *core/shell* están integradas por un núcleo metálico de Au (Au@SiO_2) o Ag (Ag@SiO_2) recubierto por una capa homogénea y continua de sílice con un espesor controlado de aproximadamente 4-6 nm. Esta capa de sílice actúa como espaciador que permite un desacoplamiento de los estados excitados de la molécula y

los plasmones del metal, responsables de la atenuación de la fluorescencia que sufren las moléculas en presencia de las NPs de estos metales.

Este tipo de NPs fueron fabricadas por primera vez por el grupo de Liz-Marzan, L.M.[5]. Este método fue modificado alcanzando espesores de SiO₂ (no poroso) controlados de hasta 2nm [6] para emplearse como sustratos SERS, denominando al efecto *SHINERS*, del inglés: ***Shell Isolate Nanoparticles-Enhanced Raman Spectroscopy***. Recientemente, se ha demostrado su alto potencial como sustratos SEF[7]. El núcleo metálico de estas nanopartículas se preparó empleando los métodos descritos en la sección 3.2.1.1. Es decir, las NPs de Ag se prepararon empleando clorhidrato de hidroxilamina como agente reductor. Las de Au fueron obtenidas usando el método de Sutherland-Winefordner[8], empleando citrato trisódico como agente reductor. Para ello se procedió de la siguiente manera: sobre 50 ml de agua Mili-Q y bajo vigorosa agitación se adicionó 0.1 ml de una disolución de cloruro áurico 1.118x10⁻¹M. A continuación se añadió gota a gota 0.4 ml de una disolución de citrato trisódico al 1%. Esta mezcla se calentó hasta ebullición y se mantuvo a esa temperatura durante 5 minutos.

Una vez fabricado el núcleo metálico, en ambos casos, para Ag y Au, se procedió al recubrimiento de las NPs obtenidas siguiendo el procedimiento descrito por Li, J.F. *et al.*[6]. Primeramente, 400 µl de una disolución de (3-aminopropil)triétoxissilano (8.5x10⁻⁴M) se añaden sobre 30 ml de una suspensión del coloide correspondiente (Au o Ag) a temperatura ambiente. A continuación la mezcla se mantuvo 15 minutos bajo agitación, y seguidamente se llevo hasta una temperatura de 100 °C.

En otro recipiente se disolvieron 100 ml una disolución de silicato sódico 0.1M y se le añadieron 8.5 ml de ácido sulfúrico 0.5M, el cual actúa como activador de la reacción de polimerización. Finalmente, 3.24 ml de esta disolución se adicionaron sobre la mezcla del párrafo anterior una vez que ésta alcanzó los 100 °C y se mantuvo la mezcla final a dicha temperatura y bajo agitación durante 1 hora y 30 minutos.

2.3. Caracterización de sustratos

Las técnicas empleadas en esta tesis para la caracterización de NPs metálicas han sido la *espectroscopia de absorción UV-Vis*, la *Microscopía Electrónica de Barrido* (SEM, del inglés: **S**canning **E**lectronic **M**icroscopy), y la *Microscopía Electrónica de Transmisión* (TEM, del inglés: **T**ransmission **E**lectronic **M**icroscopy).

La espectroscopia UV-Vis proporciona información acerca de la absorción del plasmón, que a la vez está relacionado con el tamaño y la agregación de las NPs. La microscopía SEM se empleó para estudiar la morfología y homogeneidad de tamaños del coloide, mientras que la microscopía TEM se empleó fundamentalmente, para el análisis del recubrimiento de las NPs mediante sílice.

a) Nanopartículas de Ag obtenidas por reducción química

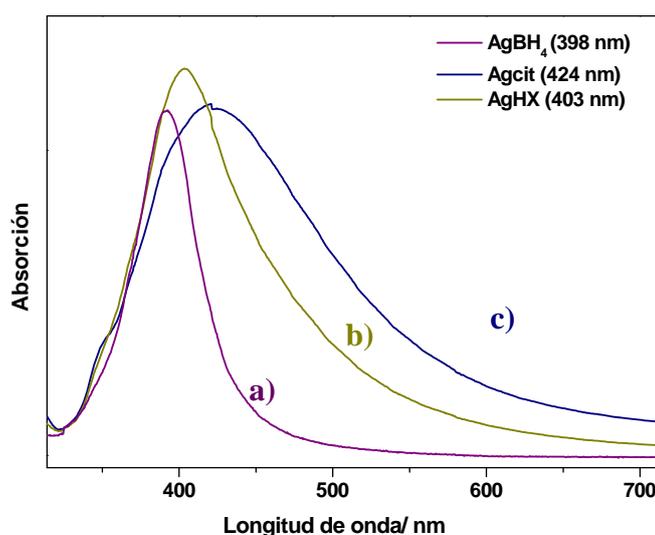


Figura 2.3.1: Espectros UV-Vis. de los coloides de a) AgBH₄, b) AgHX y c) AgCT y sus máximos de absorción.

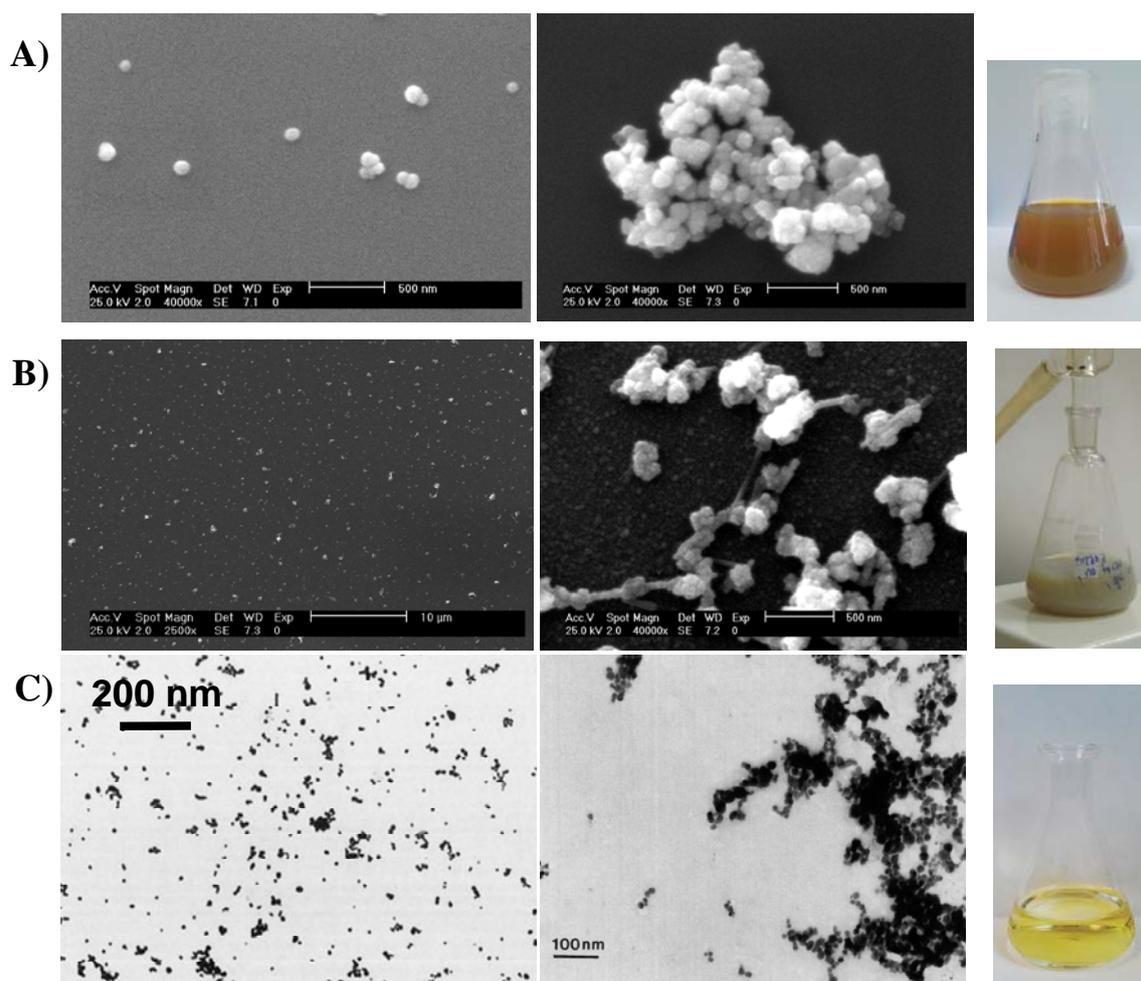


Figura 2.3.2. Microscopías de los coloides de A) AgHX, B) AgCT y C) AgBH₄ antes (izquierda) y después (derecha) de ser agregados.

La [Figura 2.3.1.](#) y [Figura 2.3.2](#) muestran los espectros de absorción UV-Vis, de las NPs de Ag fabricadas por reducción química y las correspondientes micrografías.

Los espectros UV-Vis muestran un progresivo desplazamiento del máximo de absorción del plasmón en el sentido AgBH₄>AgHX>AgCT, que indica un aumento del diámetro de las NPs integrantes. Asimismo, se observa un aumento de la anchura de la banda de absorción en el mismo sentido, que se atribuye a un aumento de la distribución de los tamaños de las NPs. Estos resultados se confirman con la microscopia SEM que se muestra en la [Figura 2.3.2.](#)

b) *Superficies de Ag y Ag/Au obtenidas por evaporación a vacío*

La [Figura 2.3.3.](#) muestra el espectro de absorción de una película de Ag de 9nm de espesor ([Figura 2.3.3.a](#)) y el de una película mixta de Ag/Au ([Figura 2.3.3.b](#)). En el caso de la película mixta, se aprecia claramente la presencia de dos máximos, localizados a 473 nm y 660 nm, correspondientes al máximo de absorción del plasmón de la Ag y del Au, respectivamente.

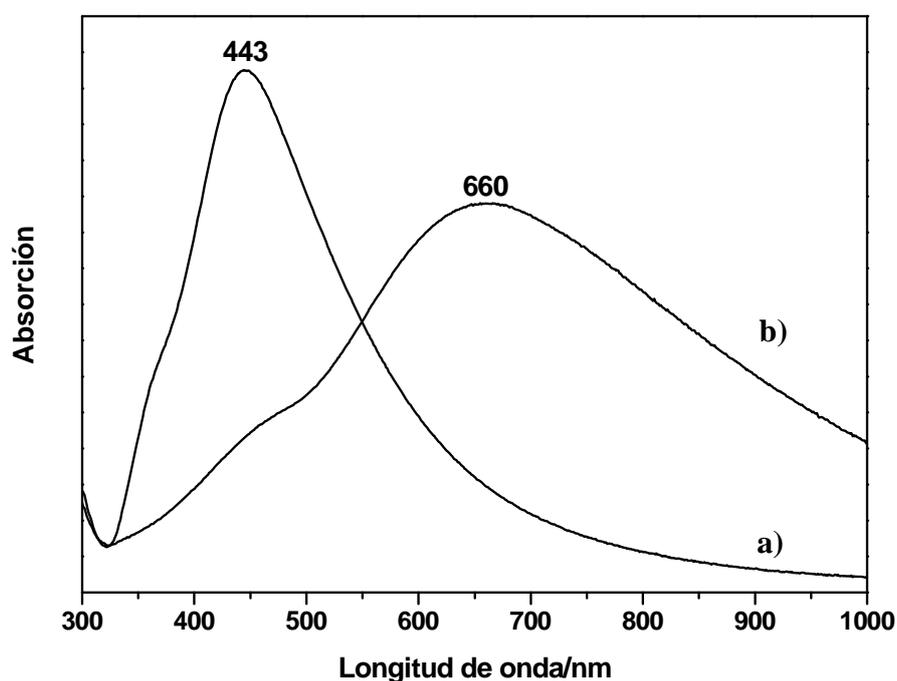


Figura 2.3.3. Espectro UV-Vis de una película de a) Ag y b) Ag/Au (1:1), en ambos casos depositadas sobre vidrio (Corning 7059).

c) *NPs metálicas de Au y Ag para SEF*

La [Figura 2.3.4.](#) muestra los espectros UV-Vis. de NPs de Au sin recubrir, que presentan un máximo de absorción a 530 nm, y NPs de Au recubiertas (Au@SiO₂) que presentan un máximo a 531 nm, es decir, sin cambios significativos. Sin embargo, las micrografías TEM de las partículas Au@SiO₂ ([Figura 2.3.5.](#)) muestran claramente la existencia de una película homogénea de sílice sobre el metal con un espesor de 4-6 nm, el cual se mantuvo estable con el tiempo.

Por otra parte, los espectros UV-vis de las NPs de Ag (Figura 2.3.6.) muestran un máximo de absorción centrado en 401 nm correspondiente a las NPs de un tamaño medio de 35 nm (Figura 2.3.7.a) que se desplaza hasta 406 nm para NPs recubiertas Ag@SiO₂. La Figura 2.3.7.b revela la formación de una capa de sílice con un espesor medio de 5nm. Sin embargo la capa de sílice presente en las NPs Ag@SiO₂ muestra una menor estabilidad respecto a las Au@SiO₂, ya que al cabo de un mes el recubrimiento se desprende formándose pequeñas NPs de sílice que quedan adheridas sobre la superficie de Ag, tal como muestra la micrografía Figura 2.3.7.c. En estas condiciones estas NPs dejan de ser útiles para obtener espectros SEF.

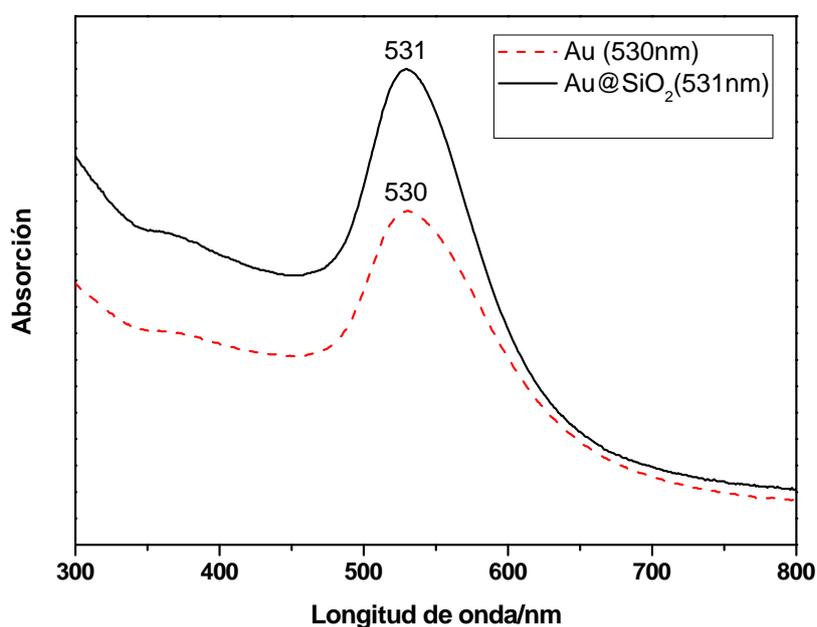


Figura 2.3.4. (—) Espectro UV-visible de un coloide de Au. (- - -) Espectro UV-visible de NPs Au@SiO₂.

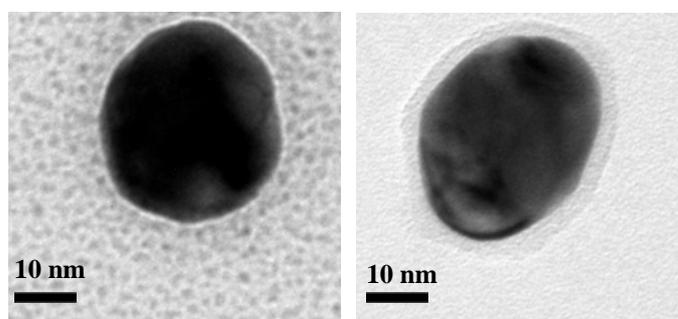


Figura 2.3.5. Imagen TEM a) NP de Au fabricada por reducción química y b) NP de Au recubiertas Au@SiO₂

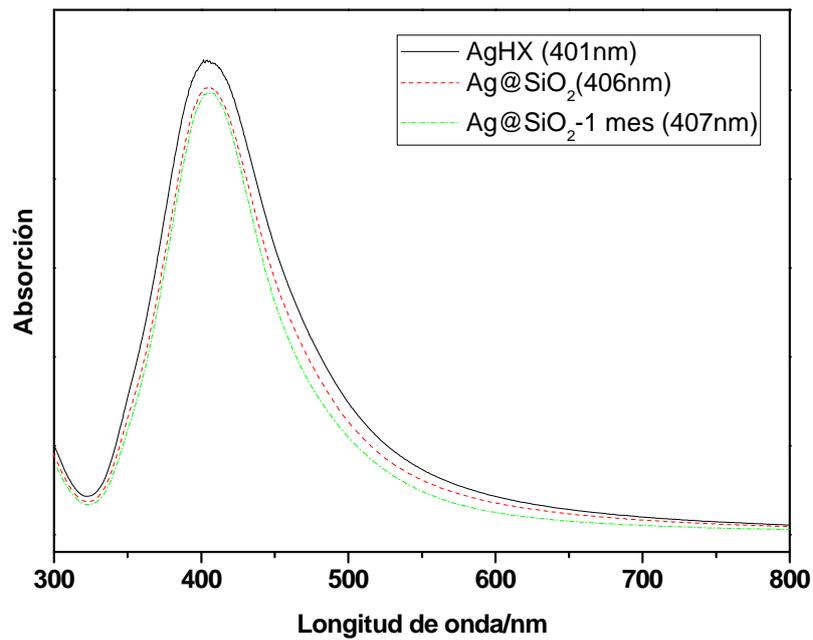


Figura 2.3.6. (—) Espectro UV-visible de un coloide de AgHX. (- - -) Espectro UV-visible de coloide de NPs Ag@SiO₂ registrados a tiempo 0 y (- · - ·) después de un mes.

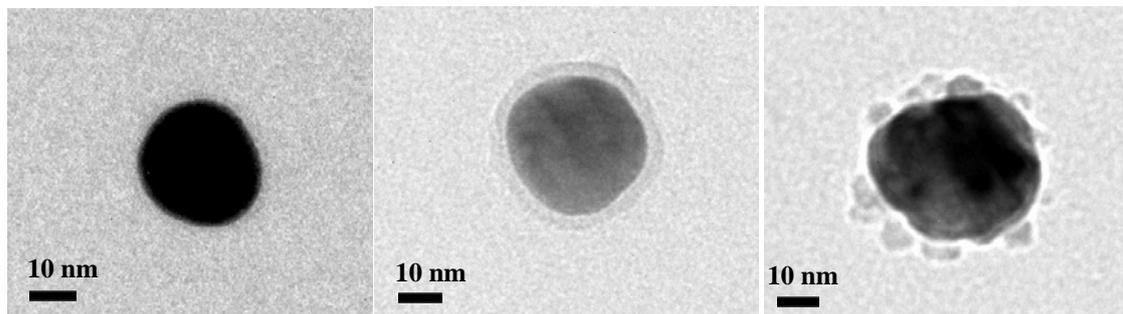


Figura 2.3.7. Imagen TEM de a) NP de Ag fabricada por reducción química. b) NP Ag@SiO₂ recién preparada y c) después de 1 mes.

2.4. Preparación de películas de Langmuir-Blodgett (LB)

Las películas de Langmuir-Blodgett (LB) fueron preparadas depositando una alícuota de una solución de analito/ácido araquídico en proporciones 1:1 en diclorometano, sobre una subfase de agua con cloruro de cadmio ($3 \times 10^{-4} \text{M}$). Pevio a la dispersión de la disolución, se introdujo en la subfase el soporte donde la monocapa fue depositada, tal y como se muestra en la *etapa 1* de la *Figura 2.4.1.* El ácido araquídico (AA) es un ácido graso de cadena larga, que confiere mayor flexibilidad a la monocapa, facilitando su transferencia desde la subfase aire/agua al substrato, o lo que es lo mismo aumentando el radio de transferencia (θ). El radio de transferencia es un parámetro que define la calidad de la deposición y que se expresa de la siguiente manera:

$$\theta = A_s / A_m$$

Siendo A_s el decrecimiento del área de la película durante la deposición y A_m el área del sustrato. Cuando dicha relación es próxima a 1, se considera una deposición ideal.

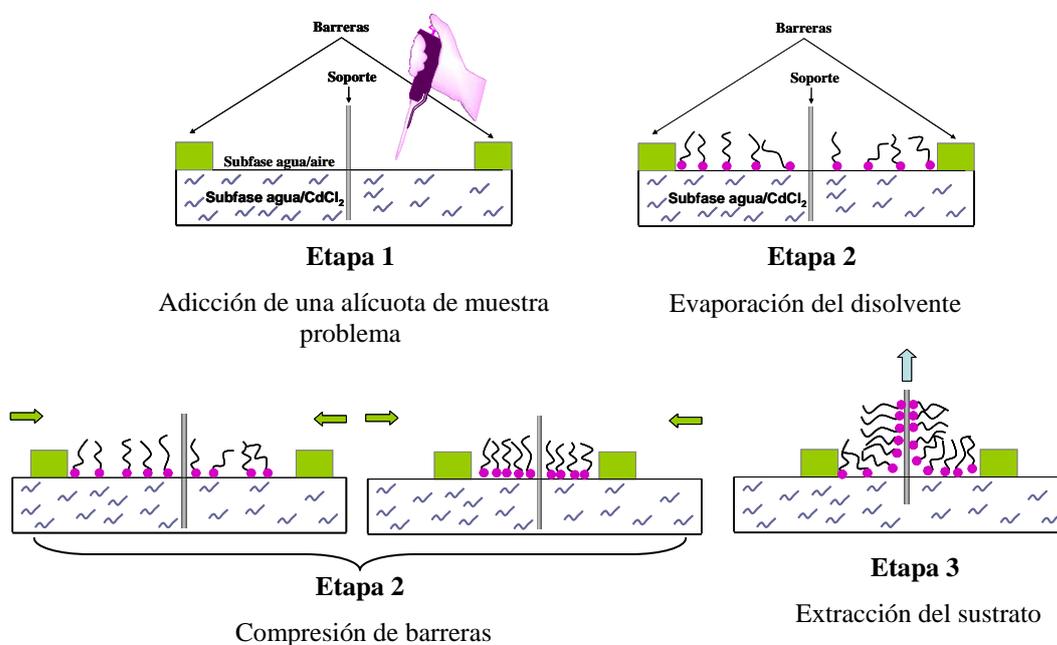


Figura 2.4.1. Esquema del proceso de formación y deposición de una película delgada por la técnica de Langmuir-Blodgett

Este es el caso de las películas N,N-DMQA/AA y N,N-DIQA/AA estudiadas en esta Tesis doctoral. Por otro lado el empleo de una subfase de cloruro cádmico se debe a que esta sal aumenta la organización y estabilidad la monocapa formada.

A continuación se dejó evaporar el disolvente y se procedió a la compresión de las barreras a una velocidad de 2 cm²/min. hasta alcanzar una presión constante de 20 mN/m, momento en el cual se llevo a cabo la Z-deposición. La Z-deposición es un modo de transferencia que implica la deposición de una única monocapa y donde el soporte en el proceso de deposición sigue una dirección ascendente, es decir, de abajo a arriba.

El proceso de fabricación de la película se llevo a cabo en una balanza Nima 302 M.

2.5. Caracterización de películas LB

Dos fueron las técnicas empleadas para la caracterización de las películas de LB, la Microscopía de Angulo de Brewster (BAM), que permite visualizar la formación de la película sobre la subfase en tiempo real y la isoterma Π -A, que es la representación de la variación de la presión superficial de la subfase agua/aire, a medida que la monocapa se va formando debido a la compresión de las barreras.

La [Figura 2.5.1.](#) muestra las micrografías realizadas mediante la técnica BAM del proceso de formación de una monocapa de N,N-DMQA en diversas condiciones. A partir de ellas se pueden evaluar varias características, como la agregación y la flexibilidad de la monocapa. El efecto de los ultrasonidos en la fabricación de las monocapas de N,N-DMQA puede observarse comparando las [Figuras 2.5.1. B y C.](#) Los ultrasonidos se emplean para homogeneizar la muestra de partida. En el caso de no emplear ultrasonidos se observa la presencia de agregados (zonas mas brillantes de la micrografía) aunque en ambos casos es posible percibir la rigidez de la película, la cual es mas evidente en un valor de $\Pi = 0.1$ mN/m. El problema de la rigidez se solventó, como ya se comentó anteriormente, haciendo una película mixta del derivado quinacridónico con ácido araquídico (AA) al 50%, de tal modo que el AA confiere una mayor flexibilidad a la película y permitiendo además mejorar su proceso de transferencia al soporte metálico. Debido a la semejanza estructural entre N,N-DMQA y N,N-DIQA, los mismos criterios experimentales se emplearon para la fabricación de monocapas LB de ésta última.

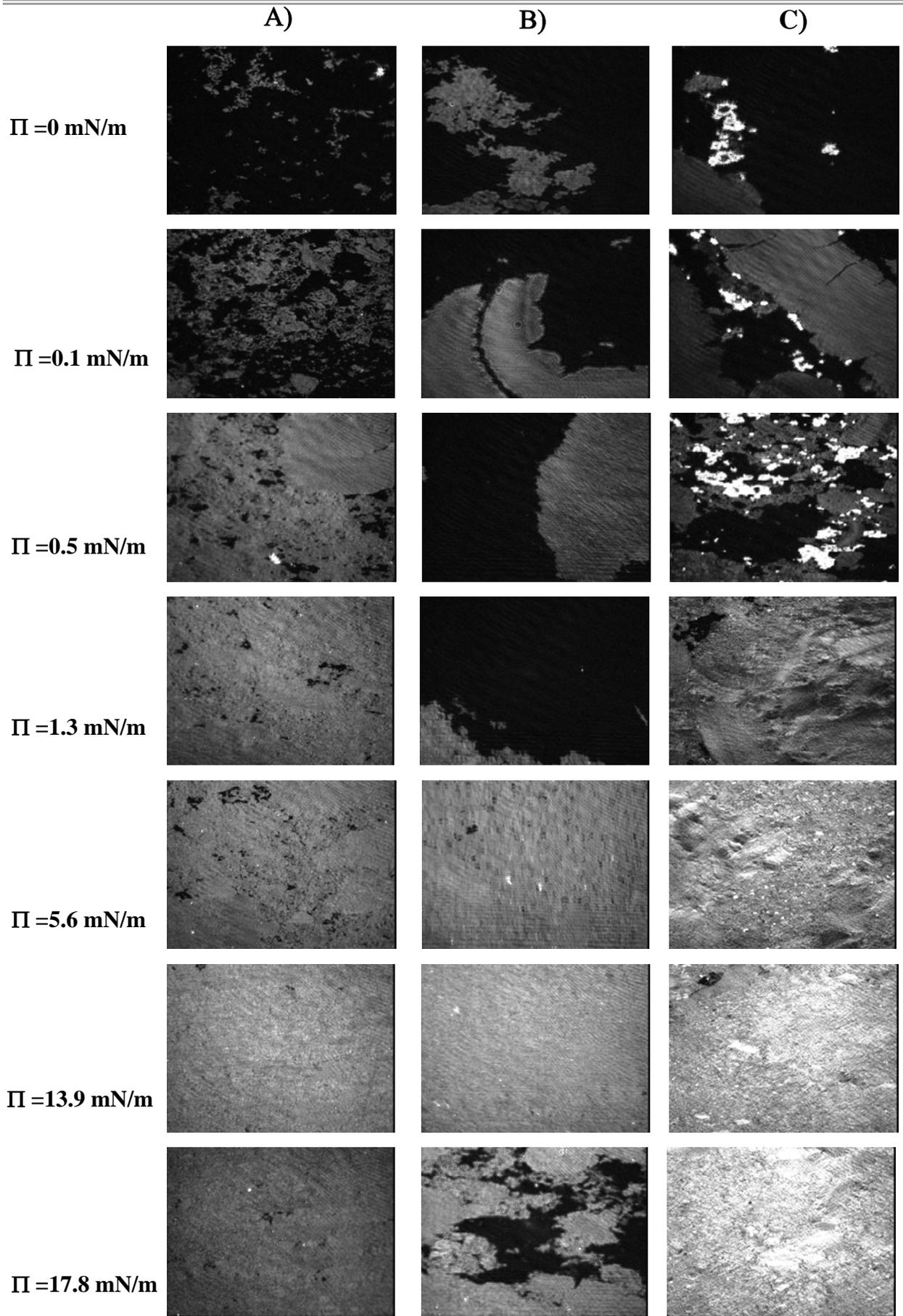


Figura 2.5.1 Micrográficas BAM de una monocapa de A) N,N-DMQA/AA (1:1) B) N,N-DMQA C) N,N-DMQA sin emplear ultrasonido para homogeneizar la disolución de partida.

La **Figura 2.5.2.** muestra las isothermas Π -A registradas durante el proceso de compresión y formación de la película en la interfase agua/aire. En ella se puede observar distintas regiones que corresponden a diferentes estados de organización o fases por las que pasa la monocapa hasta su formación completa. Así, hasta un área por molécula de 70 \AA^2 ambas película se encuentra en fase gas, donde las moléculas no presentan orden alguno entre ellas. A partir de 70 \AA^2 la presión comienza a ascender a medida que se comprimen las barreras hasta llegar a 57 \AA^2 en el caso de la película N,N-DMQA/AA y 53 \AA^2 en la de N,N-DIQA/AA, donde se observa un cambio en la pendiente de la gráfica. Esta zona podría corresponder a la fase líquida, en la cual comienza a existir cierto orden en la monocapa. A partir de ese punto, en ambos casos, comienza la fase sólida, fase donde se alcanza un mayor grado de organización. Concretamente cuando la presión llega a 20 mN/m , que corresponde con un área por molécula de 37 \AA^2 para la monocapa N,N-DMQA/AA y 51 \AA^2 para N,N-DIQA/AA, la película se transfiere.

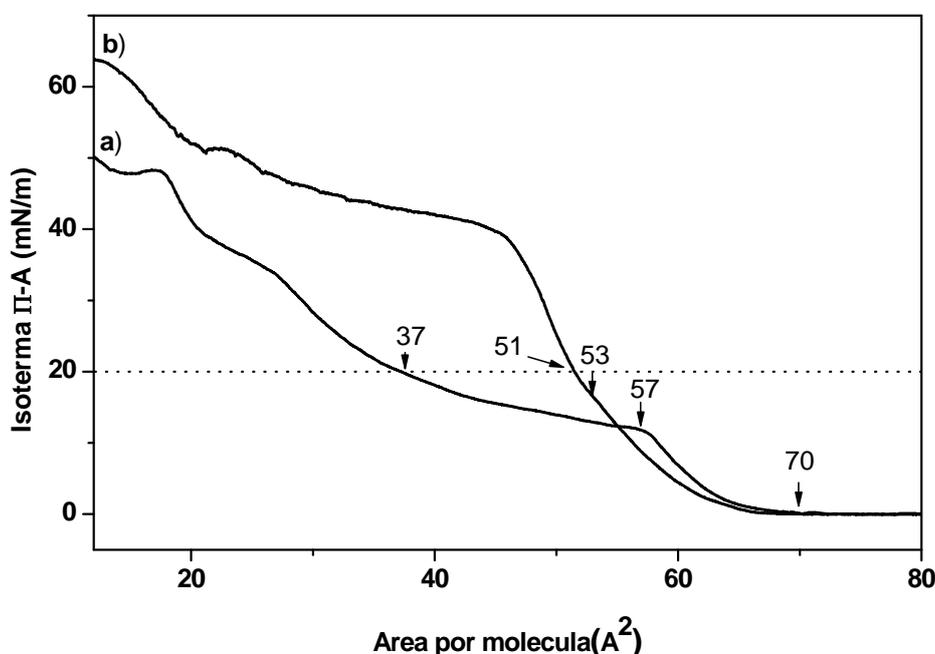


Figura 2.5.2. (a) Isotherma de la fabricación de monocapa N,N-DMQA/AA 1:1 (b) N,N-DIQA/AA. La línea de puntos representa la presión a la que la monocapa fue depositada sobre el sustrato SERS.

2.6. Preparación de las muestras

2.6.3. Preparación de muestras para SERS

2.6.3.1. Muestras en coloide

Para todas las muestras realizadas en coloide fue necesaria la agregación previa de los mismos como requisito indispensable para maximizar la señal SERS [9-11]. En este trabajo se emplearon alícuotas de KNO_3 o NaCl 0.5M como agentes agregantes, en función de los requisitos de la interfase metálica necesarios para cada caso. Ambos compuestos promueven la agregación de las NPs, pero además el Cl^- permite la adsorción de algunos compuestos catiónicos a través de una fuerte interacción iónica. Así por ejemplo, el cloruro potásico se empleó para la obtención del espectro SERS de la 2,9-DCIQA, ya que fue necesario el empleo de diaminas (AD8).

La activación de 1 ml de coloide de AgHX necesitó la adición de 40 μl de disolución salina de KNO_3 o NaCl mientras que en el caso de los coloides de AgCT y AgBH₄ fueron necesarios 60 μl para activar el mismo volumen, ya que estos últimos tienen una mayor estabilidad inducida por el mayor potencial eléctrico de sus partículas.

La preparación de muestras para las medidas de SERS se realizó de manera distinta según las necesidades de cada analito. En el caso de QA, 2,9-DMQA y N,N-DMQA, se realizó adicionando alícuotas de 10 μl de la concentración deseada del analito sobre el coloide agregado. Para el caso de la 2,9-DCIQA, primeramente se adicionaron 10 μl de una disolución del ensamblador, es decir, la diamina (10^{-2}M) y a continuación 10 μl de la disolución deseada del analito. Para el caso de la QAQ se añadieron 10 μl de una disolución del calixareno en acetona a la concentración deseada y seguidamente la QAQ en fase sólida.

Las medidas SERS de estas muestras se llevaron a cabo en disposición macro y empleando una cubeta de vidrio de 1cm^3 .

2.6.3.2. Muestras para SERS en electrodo

Una vez preparada la superficie nanoestructurada del metal, se extrajo cuidadosamente el electrodo de la disolución de KCl y se lavó la célula repetidas veces

con agua Mili-Q. A continuación se añadieron 5 ml de la disolución problema. Esta disolución contenía KCl 0.1M, líquido iónico a una concentración 10^{-4} M y QAQ en fase sólida hasta alcanzar una concentración final de 10^{-4} M.

2.6.3.3. Muestras para superficies de Ag obtenidas por evaporación.

Una vez preparado el soporte SERS, la película de N,N-DMQA o N,N-DIQA se transferirá mediante una Z-deposición tal y como se ha detallado en la sección 3.4.

2.6.4. Preparación de muestras para SEF

En función del sustrato empleado, el proceso de fabricación de la muestra llevado a cabo fue el siguiente:

a) NPs cubiertas de sílice

Sobre un soporte de vidrio (Corning 7059) se depositó una monocapa de N,N-DMQA/AA. Sobre ella, se adicionó una alícuota del coloide Au@SiO₂. Finalmente, esta última se dejó secar al aire a temperatura ambiente durante 10 minutos, tiempo requerido para evaporar el disolvente.

b) Superficies de Ag obtenidas por evaporación

En el caso de sustratos de Ag obtenidos por evaporación, se depositó previamente ácido araquídico (AA) como agente espaciador entre la monocapa de la muestra a analizar y el metal. Esta deposición se realizó mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) que permite la formación de diferentes monocapas a voluntad. De esta forma, se depositaron de manera sucesiva monocapas de AA (de una a tres) y sobre ellas la monocapa de N,N-DMQA o N,N-DIQA.

2.6.5. Muestras para espectroscopia FTIR

Las muestras para FTIR se llevaron a cabo dispersando el compuesto en bromuro potásico. Esta sal se empleó debido a su mayor transparencia a la radiación IR hasta una frecuencia de unos 400 cm^{-1} .

2.6.6. Muestras para TEM

Las muestras para TEM fueron preparadas de acuerdo con el método descrito en la bibliografía[10], que consiste en la inmovilización de una alícuota del coloide sobre una rejilla de cobre de 3.05mm de diámetro, constituida por 200 cuadrados de 100 μ m de longitud. Esta rejilla fue previamente recubierta con Formvas (0.2% en cloroformo) hasta formar una fina película sobre ella. A continuación se depositó una gota de la suspensión coloidal y se dejó secar a temperatura ambiente.

2.7. Instrumentación

- **Espectroscopia de absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis.)**

Espectrómetro UV-Vis-NIR Shimadzu modelo 3600 equipado con un fotomultiplicador para la detección de luz en el rango UV-Vis y un detector de InGaAs para el NIR. Como soportes se emplearon cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

- **Espectroscopia Raman**

- **Espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)**

Espectrómetro FT-Raman Bruker, modelo RFS 100/S, dotado de un detector de germanio, enfriado con nitrógeno líquido.

La resolución espectral fue de 4 cm^{-1} y se empleó una geometría de colección 180° . La fuente de excitación empleada fue 1064 nm de un láser de Nd^{3+} :YAG, utilizándose 50mW de potencia y registrándose espectros de 500 barridos.

- **Espectroscopia Raman dispersiva**

Los espectros Raman y SERS se registraron en un microscopio Raman confocal Renishaw, modelo RM2000 (Figura 2.7.1.) dotado de un microscopio Leica DM LM, acoplado a una cámara de video. El equipo está dotado de un filtro holográfico Notch correspondiente para cada línea de excitación con el fin de eliminar la dispersión elástica (Rayleigh), dos redes de difracción de 1200 y 1800 surcos/mm como elemento dispersante de la radiación y un detector consistente en una cámara CCD de 400x575 pixeles. El equipo cuenta además con un expansor de haz para acoplar el haz láser al microscopio. La rendija de entrada al espectrómetro se fijó en 200cm^{-1} ($50\text{ }\mu\text{m}$).

Este equipo dispone de tres láseres con emisiones a 514,5 nm (Ar^+), 633 nm (He-Ne) y 785 nm (diodo).

Las medidas realizadas a $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$, se llevaron a cabo en un microscopio confocal Renishaw modelo InVia, provisto de un microscopio Leica, una cámara CCD como en el caso anterior y una fuente láser de Nd:YAG que emite en el segundo armónico.

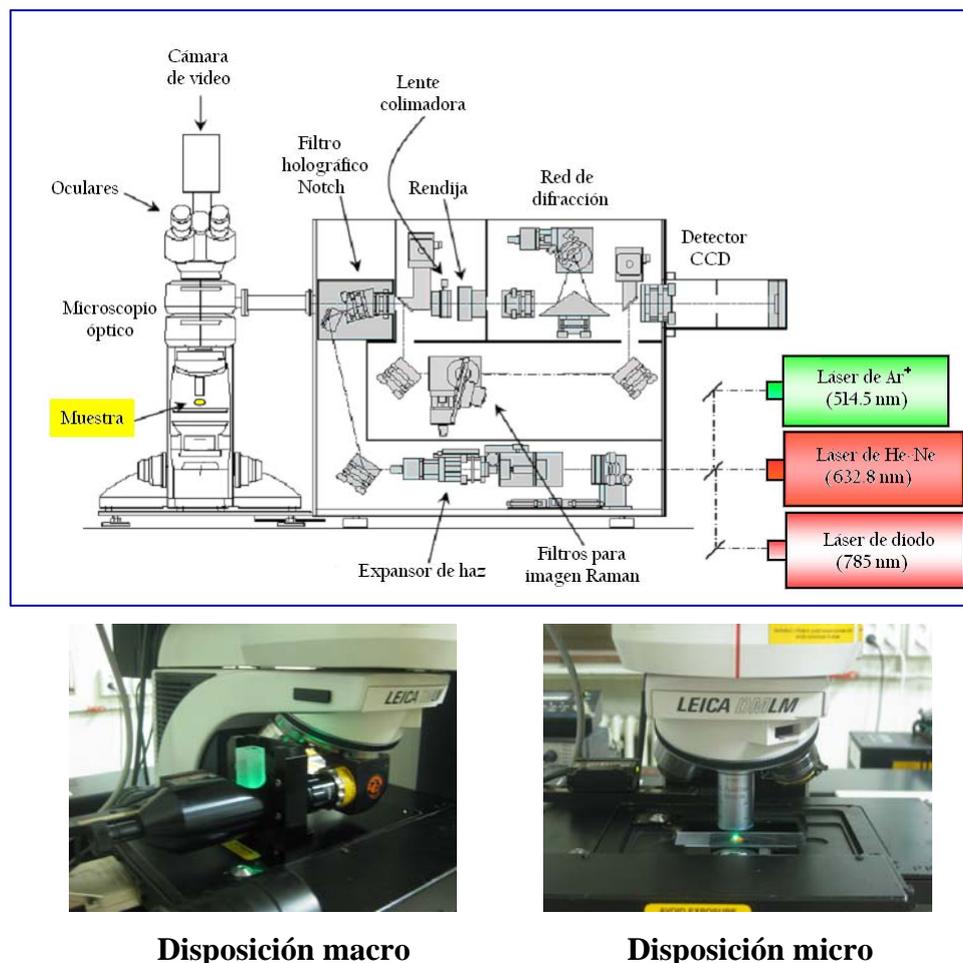


Figura 2.7.1. Esquema representativo del espectrofotómetro Renishaw modelo RM2000. Abajo izquierda, dispositivo para las medidas SERRS en disposición macro. Abajo, derecha dispositivo para SERRS de películas LB en disposición micro.

Las medidas se realizaron en dos configuraciones distintas, macro y micro, en función de los requerimientos de la muestra. Para el modo micro se emplearon objetivos de 50 y 100 aumentos. En modo macro las muestras se midieron en una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico, situado en un soporte fijado sobre la plataforma motorizada. El dispositivo incluye una lente (de distancia focal de 30 mm) que se encuentra acoplada a un espejo. El espejo cambia la dirección vertical del haz a horizontal, mientras que la lente permite enfocar el haz láser a la muestra, tal y como se muestra en la [Figura 2.7.1. abajo izquierda](#).

- **Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)**

Los espectros FTIR se registraron mediante un instrumento Bruker modelo IFS 66, que consta de un detector DTGS, operando a temperatura ambiente. Las medidas se llevaron a cabo en modo de transmisión empleando una resolución espectral de 8 cm^{-1} y realizando 500 barridos de cada muestra.

- **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

Las micrografías SEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido ambiental (en inglés Enviromental Scanning Electron Microscope, ESEM) PHILIPS XL30, equipado con un filamento de tungsteno operando en modo alto vacío. El voltaje de aceleración de los electrones fue 25KV. Para detectar los electrones secundarios se utilizó un detector estándar Everhard-Thornley. Las muestras se recubrieron empleando un metalizador Polaron SC 7640.

- **Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM)**

Las micrografías TEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL-2100 operando a 200 kV.

- **Microscopia de ángulo de Brewster (BAM)**

Las micrografías BAM fueron obtenidas empleando sistema NFT BAM2plus con una resolución espacial de $2\text{ }\mu\text{m}$.

Bibliografía

1. Shaheen, S.E., et al., *Energy and charge transfer in organic light-emitting diodes: A soluble quinacridone study*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**: p. 7939-7945.
2. Lee, P.C. and D. Meisel, *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*. Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**: p. 3391.
3. Leopold, N. and B. Lendl, *A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(24): p. 5723-5727.
4. Van Hyning, D.L. and C.F. Zukoski, *Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver Particles*. Langmuir 1998. **14**: p. 7034-7046.
5. Liz-Marzan, L.M., M. Giersig, and P. Mulvaney, *Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles*. Langmuir 1996. **12**: p. 4329-4335.
6. Li, J.F., et al., *Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*. Nature, 2010. **464**: p. 392-395.
7. Guerrero, A.R. and R.F. Aroca, *Surface-Enhanced Fluorescence with Shell-Isolated Nanoparticles (SHINEF)*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**: p. 665 –668.
8. Sutherland, W.S. and J.D. Winefordner, *Colloid filtration: A novel substrate preparation method for surface-enhanced Raman spectroscopy* Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **148**: p. 129.
9. Sanchez-Cortes, S., et al., *Morphological study of silver colloids employed in SERS: Activation when exciting in visible and infrared regions*, in *Spectroscopy of Biological Molecules*, J.C. Merlin, S. Turrell, and J.P. Huvenne, Editors. 1995. p. 29-30.
10. Sánchez-Cortés, S., J.V. Garcia Ramos, and G. Morcillo, *Morphological Study of Metal Colloids Employed as Substrate in the SERS Spectroscopy*. Journal of Colloid and Interface Science, 1994. **167**: p. 428-436.
11. Aroca, R., *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. 2006, Chichester: John Wiley & Sons Ltd.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Introducción.....	59
3.2. Quinacridona (QA).....	62
3.2.1. Espectros de absorción en el visible.....	62
3.2.1. Espectros Raman e IR.....	63
3.2.3. SERRS de QA a diferentes concentraciones.....	66
3.3. 2,9-Dimetilquinacridona (2,9-DMQA).....	71
3.3.1. Espectros de absorción.....	71
3.3.2. Espectros Raman e IR.....	72
3.3.3. SERRS de la 2,9-DMQA a diferentes concentraciones.....	74
3.3.4. Estudio de la cinética de adsorción.....	77
3.4. 2,9- Dicloroquinacridona (2,9-DCIQA).....	80
3.4.1. Espectros de absorción en el visible.....	80
3.4.1. Espectros Raman e IR.....	81
3.4.3. SERRS de la 2,9-DCIQA utilizando como sustrato nanopartículas metálicas recubiertas con 1,8-octanodiamina (AD8).....	83
3.5. N,N-dimetilquinacridona (N,N-DMQA) y N,N-diisoamilquinacridona (N,N- DIQA).....	87
3.5.1. Espectros de absorción en el visible.....	87
3.5.2. Espectros Raman e IR.....	87
3.5.3. SERRS/SERS de N,N-DMQA y N,N-DIQA.....	93
3.5.4. Espectros de Fluorescencia de N,N-DMQA y N,N-DIQA.....	99
3.5.5. Detección SEF de N,N-DMQA y N,N-DIQA.....	101
3.5.5.1. Soportes SEF ensayados.....	101
3.5.5.2. Espectros SEF de N,N-DMQA y N,N-DIQA.....	102
3.6. Quinacridona quinona (QAQ).....	105
3.6.1. Espectros de absorción en el visible.....	105
3.6.2. Espectros Raman e IR.....	106
3.6.3. SERS de QAQ en ácido sulfúrico concentrado.....	109
3.6.4. SERS de QAQ dispersada en calixarenos (CX).....	111

3.6.4.1. Variación de la concentración de CX en el sistema QAQ/CX.....	115
3.6.4.2. Variación de la concentración de QAQ en el sistema QAQ/CX	116
3.6.5. SERS de QAQ dispersado en líquidos iónicos (LI)	118
3.6.5.1. Espectros Raman y SERS de LIs sobre electrodo de Cu	119
3.6.5.2. Estudio SERS de QAQ dispersada en BMICl sobre electrodo de Cu	123
3.6.5.3. SERS de QAQ dispersada en TBAN sobre electrodo de Cu	127
3.7. Estudio comparativo de quinacridonas	130
Bibliografía.....	135

3.1. Introducción

Como se expuso en la sección 1.4 del capítulo 1, el objetivo de esta tesis doctoral radica en la búsqueda de estrategias para la detección y caracterización por SERS de cantidades traza de los compuestos más relevantes de la familia de las quinacridonas con importantes aplicaciones industriales, no solo como pigmentos de altas prestaciones, sino también como co-dopantes en dispositivos fotoelectrónicos. El sistema policíclico (cinco anillos bencénicos conjugados) que define este tipo de estructuras dota a esta familia de compuestos de características únicas, pero que dificultan tremendamente su caracterización. En este trabajo se propone el SERS como una herramienta idónea y eficaz para la detección de QAs ya que es sensible, selectiva y nos da información molecular unívoca, permitiéndonos detectar y diferenciar compuestos con un alto grado de semejanza estructural en una misma muestra.

Para demostrar la capacidad de la técnica SERS para la detección de QAs en muestras reales, se ha realizado un estudio SERS previo de las moléculas aisladas y con un grado de pureza alto, precisamente debido a la alta sensibilidad de la técnica mencionada en el párrafo anterior. Asimismo, con el fin de extraer la máxima información de los espectros SERS, nos hemos valido de otro tipo de técnicas que nos facilitarán este estudio, como son la espectroscopia UV-Vis, la espectroscopia Raman e IR y cálculos mecánico-cuánticos.

La metodología general adoptada para la presentación de resultados de cada una de las moléculas estudiadas es la siguiente:

1. *Análisis del espectro de absorción en el visible (entre 400-800 nm).*

La caracterización de QAs mediante espectroscopia de absorción UV-Visible es crucial debido a sus importantes aplicaciones como pigmentos ya que permite monitorizar cambios cromáticos que pueden ejercer fenómenos tales como la agregación o disgregación, reducción, degradación, etc., que pueden sufrir causados por diversos factores ambientales. Asimismo será útil para las QAs empleadas como co-dopantes en dispositivos emisores de luz.

Al mismo tiempo, de los espectros de absorción se extraerá información para la obtención y el análisis de los espectros SERS. Ejemplo de ello es el conocimiento de la

fuelle de excitación adecuada para la obtención de los espectros SERRS o los posibles efectos de agregación que puedan tener lugar en la superficie metálica.

2. Análisis de los espectros Raman e Infrarrojo junto con cálculos mecánico-cuánticos para la asignación de los modos vibracionales fundamentales.

Dado que las espectroscopias Raman e IR son técnicas complementarias, el análisis conjunto de los espectros Raman e IR permitirán obtener una información estructural mas completa, así como detectar, en algunos casos el tipo de polimorfismo que presentan cuya repercusión en la coloración del pigmento puede ser importante.

Los espectros SERS difieren de los Raman debido principalmente a que la primera de ellas es una espectroscopia de superficie, que conlleva una interacción analito/metal. Las variaciones entre uno y otro espectro nos darán información precisamente de dicho mecanismo de interacción. Por ello se requiere primero un estudio de las bandas fundamentales Raman.

Aunque el protocolo idóneo para la asignación vibracional es a través del espectro Raman en disolución y cálculos mecánico-cuánticos ya que en ambos casos la señal procede de moléculas aisladas, en este caso no ha sido posible. Esto es debido a la baja solubilidad de estos compuestos, no siendo posible la preparación de una disolución de concentración suficientemente elevada necesaria para la obtención de la señal Raman además de la intensa señal fluorescente que presentan estas moléculas y que solapa la señal Raman. Por tanto, la asignación se llevará a cabo a partir del espectro Raman registrado en fase sólida y cálculos teóricos realizados con el programan Gaussian 09.

La espectroscopia IR ha sido empleada como técnica complementaria, ya que en este caso los modos vibracionales correspondientes a enlaces altamente polares serán más intensos en IR mientras que los menos polares destacarán en el Raman.

3. Interpretación de los espectros SERRS/SERS

Para que tenga lugar el efecto SERS, es necesaria la aproximación del analito a una superficie metálica de propiedades plasmónicas. Primeramente se realizó la búsqueda de las condiciones experimentales óptimas donde dicha interacción tenga lugar y obtener así el espectro SERS. Esto conlleva el estudio de varios parámetros como son la fuente de excitación empleada, los sustratos mas adecuados, el agente agregante idóneo en

caso de trabajar con coloides metálicos, o los agentes dispersantes y funcionalizadores de superficies etc.

Una vez obtenido el espectro SERRS/SERS se procede a su análisis. Éste se ha llevado a cabo teniendo en cuenta los resultados SERS obtenidos para el resto de quinacridonas estudiadas en este trabajo.

4. SERS a diferentes concentraciones

Por último se presenta un análisis de los espectros SERS a diferentes concentraciones con el fin de extraer información mas detallada sobre el modo de interacción analito/metal en función de la concentración. Al mismo tiempo, se observaran los efectos de agregación que tienen lugar (parámetro muy interesante para aquellas QAs empleadas como pigmentos, puesto que la coloración está directamente ligada con el estado de agregación) y, si procede, la obtención del límite de detección de la técnica para cada una de las moléculas bajo estudio con vistas a llevar la técnica a muestras reales.

Para el caso de las N,N-QAs estudiadas, además de presentar los resultados mencionados hasta ahora, se llevaron a cabo estudios de fluorescencia y SEF debido a su importancia por sus propiedades luminiscentes que permiten mejorar la eficiencia de los dispositivos emisores de luz.

Primero comenzaremos con el estudio de la fluorescencia en disolución, del sólido y de una monocapa ordenada fabricada por la técnica de Langmuir-Blodgett (ya que multitud de dispositivos OLEDs se fabrican por dicha técnica, donde se puede tener un mayor control de la agregación, parámetro muy importante para la emisión de luz).

Y en segundo lugar, se presentarán y analizarán los resultados de los espectros SEF, que incluirá los espectros SEF obtenidos con diferentes sustratos con el fin de evaluar la intensificación de fluorescencia alcanzada para cada caso. De la misma manera que en el análisis de los espectros SERS, el estudio de los espectros SEF se llevó a cabo de manera conjunta.

3.2. Quinacridona (QA)

3.2.1. Espectros de absorción en el visible

En la **Figura 3.2.1.** se muestran los espectros de absorción en el visible de la QA en fase sólida (**Figura 3.2.1.a**), disuelto en DMSO (**Figura 3.2.1.b**) y disuelto en una mezcla al 1% de H₂O/DMSO (**Figura 3.2.1.c**). Estas últimas condiciones experimentales serán interesantes ya que simulan el entorno químico de los experimentos SERS a excepción de la presencia de nanopartículas (NPs) metálicas.

Las tres bandas que aparecen en el espectro de QA disuelta en DMSO (situación de agregación mínima) son características de compuestos aromáticos condensados [1] como las QAs. En concreto para esta molécula se localizan a 523, 489 y 460 nm. A medida que el grado de agregación aumenta, en H₂O/DMSO y en fase sólida, respectivamente, se observa un desplazamiento de las bandas de absorción hacia el rojo, al mismo tiempo que las intensidades relativas varían con respecto a la situación de mínima agregación.

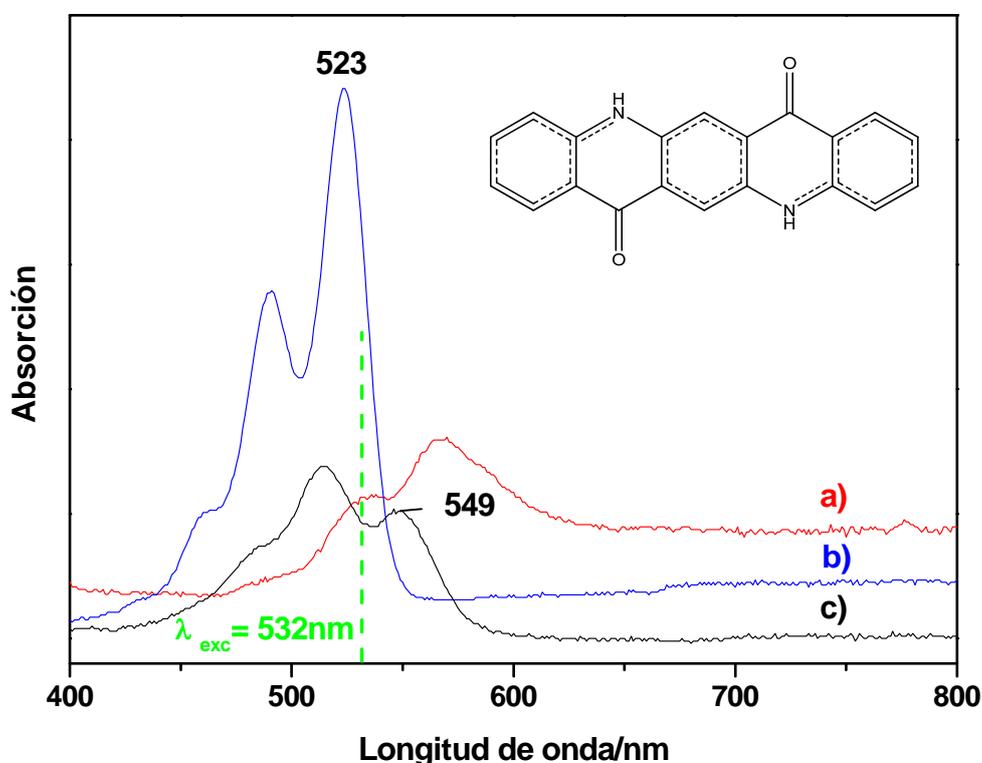


Figura 3.2.1. Espectro de absorción de QA a) sólido, b) disuelto en DMSO y c) disuelto en una mezcla al 1% de H₂O/DMSO. Concentración 10^{-4} M en b y c.

Este comportamiento también ha sido observado recientemente [2]. En el trabajo se discute la capacidad de esta molécula a autoorganizarse por medio de puentes de hidrógeno y por interacciones π - π en diferentes entornos químicos, a través de estudios llevados a cabo por espectroscopia UV-visible.

A la vista de estas medidas, se puede esperar que si utilizamos un láser a 532 nm para obtener los espectros SERS en presencia de NPs metálicas (ver sección 3.2.1.1. del capítulo 2), obtendremos una señal SERRS ya que nos encontraremos en condiciones de Raman Resonante (ver sección 1.3.1.2. del capítulo 1).

3.2.1. Espectros Raman e IR

La QA cristaliza en diferentes fases[3] que presentan espectros vibracionales distintos[4]. Los polimorfismos mas empleados en la industria son la forma β y γ . De acuerdo con lo publicado[4], la QA empleada en este trabajo corresponde a la fase γ .

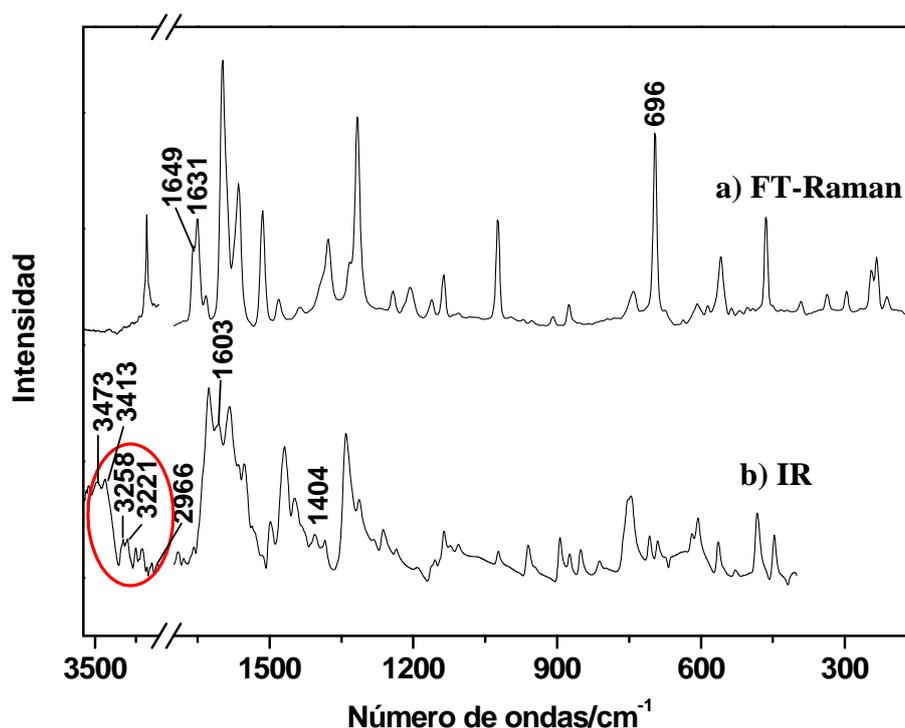


Figura 3.2.2. a) Espectro FT-Raman ($\lambda_{exc}=1064$ nm) de QA sólido. El círculo indica la región espectral donde se observan las mayores diferencias entre las distintas formas cristalinas de la QA. b) Espectro IR de QA en KBr

El análisis de los espectros Raman e IR junto con los cálculos mecánico-cuánticos de las frecuencias de los modos normales de vibración ha permitido llevar a cabo una asignación de las bandas experimentales para los seis derivados quinacridónicos. Los cálculos teóricos se realizaron con el programa Gaussian09[5] y empleando los métodos de la teoría de funcionales de la densidad (DFT, del inglés: **D**ensity **F**unctional **T**heory) para todos los casos. Las frecuencias predichas por estos cálculos contienen una serie de errores sistemáticos, por lo que los valores obtenidos deben de escalarse por un factor empírico. Dependiendo de la necesidad, para cada espectro calculado se empleó un cierto factor escalar según los métodos encontrados en la bibliografía para el conjunto de bases semejantes al empleado aquí [6]. Para el caso de la QA fue 6-311++G(d,p) y los resultados de la asignación se recogen en la [Tabla 1](#). Las frecuencias de los modos vibracionales teóricos han sido corregidas por un factor escalar de 0.9688 para las frecuencias mayores de 1000 cm^{-1} y 1.0189 para las frecuencias menores de 1000 cm^{-1} .

En el espectro IR aparecen ([Figura 3.2.2. a](#)), por encima de 3200 cm^{-1} , cuatro modos vibracionales que asignamos a dos tipos diferentes de νNH , a) dos bandas correspondientes a tensiones NH libres (3473 cm^{-1} y 3413 cm^{-1}) y b) otra dos a menor frecuencia (3258 cm^{-1} y 3221 cm^{-1}) que corresponden a tensiones NH formando puentes de hidrógeno con el grupo carbonilo de una molécula contigua ($\nu\text{NH}\cdots\text{O}$). En ambos casos, la banda de mayor frecuencia corresponde al movimiento en fase de los dos NH que forman parte de la molécula, que hemos definido como νNH y $\nu\text{NH}\cdots\text{O}$ simétrica y las de menor frecuencia corresponderá por tanto a un movimiento en desfase de dichos grupos y denominados νNH y $\nu\text{NH}\cdots\text{O}$ asimétrica. Relacionado también con las interacciones intermoleculares, en el espectro FT-Raman aparecen dos bandas asociadas al grupo carbonilo a 1649 cm^{-1} y 1631 cm^{-1} . La primera de ellas corresponde a la $\nu\text{C}=\text{O}$ simétrica y el segundo modo vibracional se ha asignado a una tensión simétrica del grupo carbonilo cuando éste interacciona con un H del grupo NH de una molécula contigua ($\nu\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$ simétrica). En el intervalo 3193 cm^{-1} - 3010 cm^{-1} se localizan las bandas asociadas a vibraciones νCH de los anillos y en el IR puede observarse una intensa banda correspondiente a una combinación a 2966 cm^{-1} correspondiente a la combinación de las bandas 1340 cm^{-1} y 1626 cm^{-1} . Las tensiones $\text{C}=\text{C}$ aparecen en el intervalo 1603 cm^{-1} - 1390 cm^{-1} combinadas con deformaciones del grupo NH. Tanto en IR como en Raman las bandas que aparecen en este intervalo se caracterizan por tener una fuerte intensidad. Entre

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EXPERIMENTAL		CALCULADO		ASIGNACION
IR	FT-Raman	IR	RAMAN	
3473(m)		3510		} v_s NH v_a NH v_s NH---O v_a NH---O v CH _{ar}
3413(m)		3510		
3258(d)				
3221(d)				
3150(d)		3088		
3095(d)		3076		
3055(d)	3057(m)	3076		
3025(d)		3059		
3010(d)		3059		
	1649(m)		1649	} v_s C=O v_s C=O---H v_a C=O v C=C, δ_{ep} NH v C=C, v C=O v C=C, δ_{ep} NH v C=C δ_{ep} NH v C=C, δ_{ep} NH, δ_{ep} CH v C=C, δ_{ep} CH δ_{ep} CH v C=C, δ_{ep} CH δ_{ep} CH δ_{ep} NH, δ_{ep} CH v C-C, δ_{ep} NH
	1631(d)			
1626(mf)		1635		
1603(f)		1598		
	1597(f)		1594	
1582(mf)		1570		
1563(f)	1564(m)	1563	1663	
1552(f)		1523		
	1514(m)		1481	
1498(d)		1474		
	1481(d)		1461	
1468(f)		1445		
1445(d)		1432		
	1435(d)		1403	
1404(d)		1367		
1383(d)		1333		
	1377(m)		1333	
1340(f)		1320		
	1332(d)		1290	
	1317(f)		1273	
1311(m)		1275		
1262(d)		1240		
	1243(d)		1215	
1234(d)		1220		
	1206(d)		1191	
1187(d)		1178		
1161(d)	1161(d)	1146	1145	
1153(d)		1144		
1136(d)	1136(d)	1112	1112	
1125(d)		1093		
1104(d)		1086		
1023(d)	1024(m)	1019	1018	
960(d)		990		
	909		937	
893(d)		921		
873(d)	875(d)	899	899	
850(d)		880		
811(d)		839		
745(m)		779		
	740(d)		766	
707(d)		731		
	696(f)		717	
688(d)		707		
608(d)		640		
	608(d)		622	
606(d)		622		
563(d)		567		
	559(d)		555	
527(d)		548		
482(m)		478		
	465(m)		470	
446(m)		462		
	391(d)		390	
	337(d)		343	
	295(d)		283	
	246(d)		243	
	233(d)		235	
	211(d)		195	

Tabla 1. Números de onda de los modos fundamentales de vibración experimentales y calculados de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la QA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, sim: simétrico, asim: asimétrico, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: mf: muy fuerte, f: fuerte, m: medio, d: débil.

1383 y 1125 cm^{-1} aparecen los modos vibracionales asociados a deformaciones del CH en el plano molecular combinadas con tensiones C-C y deformaciones del NH. Por último, las bandas a números de onda menores de 1000 cm^{-1} corresponden a modos vibracionales del esqueleto, tanto en el plano de la molécula como fuera de él, siendo 696 cm^{-1} la banda Raman mas intensa, que podría ser un posible marcador para la identificación Raman de esta molécula en muestras reales.

Esta descripción vibracional es común al resto de QAs, de tal manera que para el resto de derivados se mencionará únicamente lo más relevante.

3.2.3. SERRS de QA a diferentes concentraciones

Los espectros SERRS de mayor calidad se obtuvieron empleando: coloide de Ag preparado mediante cloruro de hidroxilamina como agente reductor (como sustrato SERS), excitando con un láser de 532 nm (cuya energía corresponde con una transición electrónica de la molécula, como se muestra en la [Figura 3.2.1.](#)) y usando el KNO_3 como agente agregante del coloide. En estas condiciones se hizo un estudio de la variación de la señal SERRS a diferentes concentraciones cuyos resultados se muestran en la [Figura 3.2.3.](#)

Con el fin de poder comparar los espectros a distintas concentraciones, se normalizaron usando como referencia la banda de 242 cm^{-1} correspondiente a $\nu(\text{Ag-Cl})$.

Se observa que las intensidades relativas y las posiciones de las bandas SERRS no varían significativamente al aumentar la concentración de QA. Esto implica que no existen cambios en el mecanismo de adsorción del analito y que la orientación que adopta éste sobre la superficie metálica en función de la concentración empleada no varía.

La comparación de los espectros SERRS en la [Figura 3.2.3.](#) con el espectro FT-Raman ([Figura 3.2.3.a](#)), nos proporciona información acerca del mecanismo de

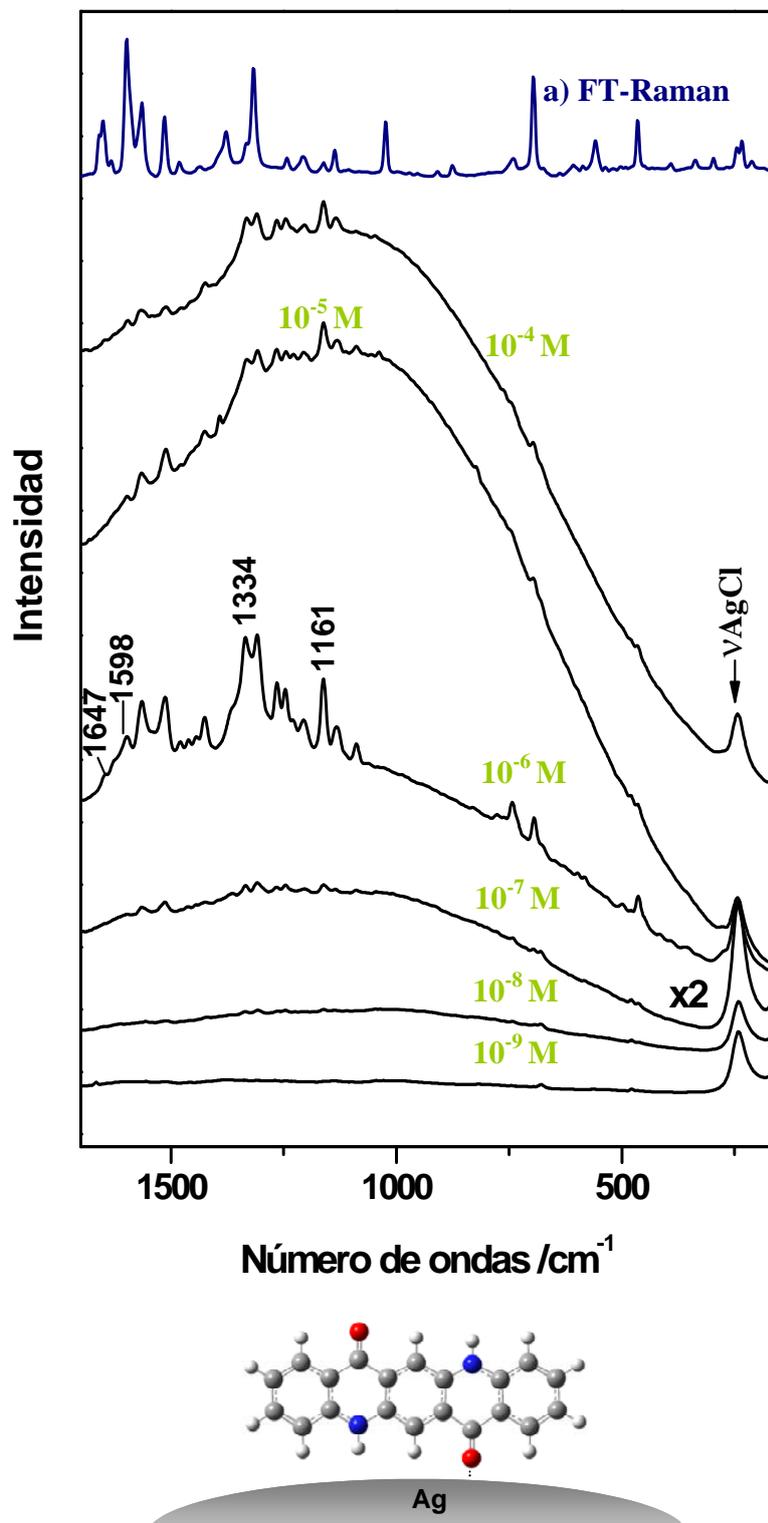


Figura 3.2.3. Espectros SERRS ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm) sobre coloide de Ag de la QA (en DMSO) a diferentes concentraciones. Normalizados a la banda ν (Ag-Cl) del coloide. a) Espectro FT-Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 1064$ nm) de la QA sólida. Abajo: Ilustración del mecanismo de adsorción propuesto.

adsorción de la QA sobre la superficie metálica. En general el espectro SERRS no sufre cambios importantes en cuanto a la posición de las bandas, lo que sugiere que la molécula se adsorbe mediante un mecanismo de fisisorción. El espectro SERRS puede analizarse atendiendo a una división en tres zonas que se discuten en los párrafos siguientes.

Las bandas directamente relacionadas con el sistema π , entre 1647 y 1500 cm^{-1} , disminuyen su intensidad con respecto al espectro Raman pero manteniendo constante su posición. Esto sugiere que la interacción con las NPs de Ag no implica una reorganización de la carga molecular, como más adelante se verá que ocurre en otros derivados quinacridónicos.

La disminución, incluso casi desaparición de la banda a 1647 cm^{-1} que corresponde a $\nu(\text{C}=\text{O})$, indica que la molécula se adsorbe sobre el metal a través de dicho grupo.

El decrecimiento de la banda a 1598 cm^{-1} , está también relacionado con la interacción de la molécula con el metal a través del grupo carbonilo, ya que este grupo se encuentra involucrado en esta vibración.

Las bandas más intensas del espectro SERS se encuentran en el intervalo 1425 - 1080 cm^{-1} . Concretamente, el aumento de la intensidad de las bandas a 1334 cm^{-1} y 1161 cm^{-1} puede estar relacionado con la resonancia electrónica que se tiene al excitar a 532 nm tal y como se indicó anteriormente. Según éste efecto, la irradiación con un láser cuya energía corresponda a una transición electrónica de la molécula, dará lugar a un efecto Raman Resonante. Este efecto provoca que la intensidad de algunas bandas pueda estar selectivamente intensificada varios órdenes de magnitud. Concretamente, las bandas correspondientes a los modos totalmente simétricos se benefician en mayor medida de éste efecto, lo que indica que las bandas anteriores son debidas a vibraciones $\nu\text{C-C}$ y δCH de los anillos con una alta simetría. Este efecto también se observa en el caso de la N,N-DMQA (Figura 3.5.3. A en la sección 3.5.), donde precisamente la banda de 1337 cm^{-1} se ve intensificada en condiciones de resonancia Raman.

Por último en la región por debajo de 1000 cm^{-1} , se observan tres bandas intensas a 743 cm^{-1} , 694 cm^{-1} y 468 cm^{-1} . Todas ellas corresponden a deformaciones del esqueleto en el plano molecular. La aparición de estas bandas marca la orientación de la molécula respecto a la superficie metálica. De acuerdo a las reglas de selección SERS, aquellas vibraciones con una componente de polarizabilidad perpendicular a la superficie

metálica alta, serán las que se verán más intensificadas por el efecto SERS. Por tanto, la intensificación de las bandas anteriores indica una adsorción del analito predominantemente perpendicular al metal, tal y como se ilustra en la parte inferior de la Figura 3.2.3.

Por otro lado, cabe destacar la fuerte emisión de fluorescencia observada en el fondo de los espectros SERRS. Esta emisión aumenta a altas concentraciones en consonancia con un aumento creciente de la agregación.

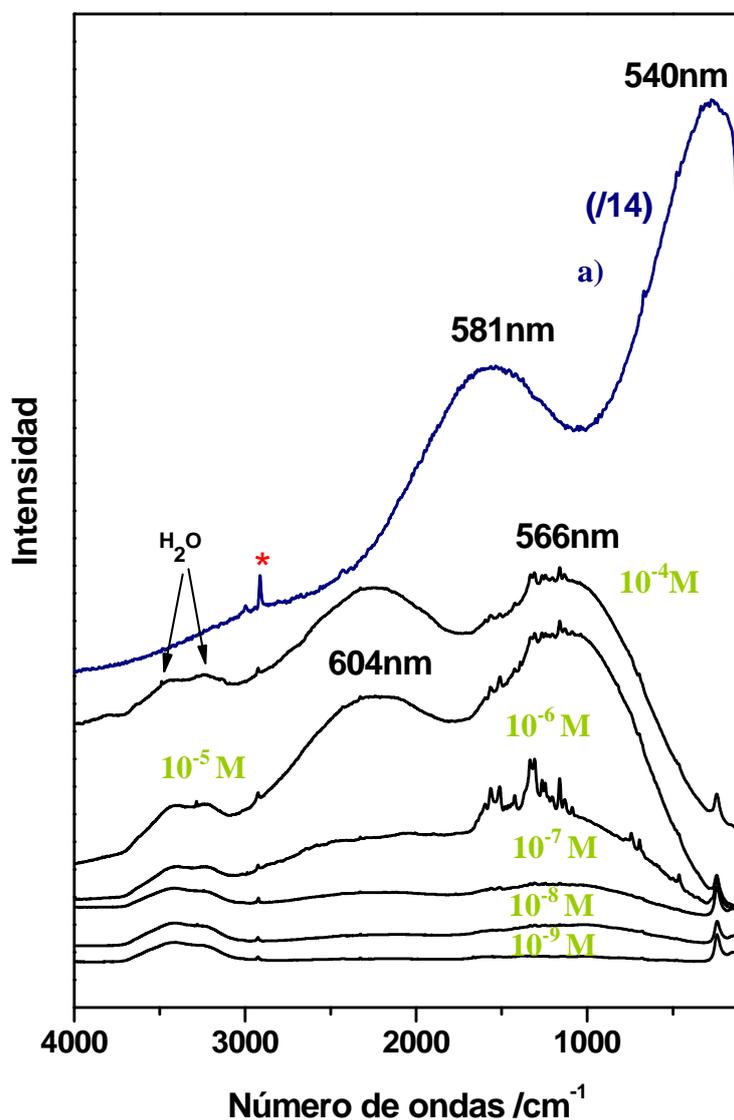


Figura 3.2.4. Espectros SERRS ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$) de la QA (En DMSO) sobre coloide de Ag registrados en el intervalo $4000\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ a diferentes concentraciones. Todos los espectros fueron normalizados a la banda de $\nu \text{ AgCl}$ del coloide. a) Espectro de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$) de una disolución de QA en DMSO a 10^{-6} M . * DMSO

Al mismo tiempo, estas bandas de fluorescencia se encuentran desplazadas hacia el rojo respecto al espectro de fluorescencia observado en ausencia de AgNP, (Figura 3.2.4. a). Por otra parte, se observa un cambio en las intensidades relativas de las bandas, inducido tanto por la interacción de las moléculas con la superficie como por su agregación.

El mejor compromiso entre la señal fluorescente y la señal SERRS se alcanza a una concentración de QA de 10^{-6} M.

3.3. 2,9-Dimetilquinacridona (2,9-DMQA)

3.3.1. Espectros de absorción

La ya conocida tendencia a la agregación de esta familia, se ve reflejado una vez más en los espectro de absorción en el visible de 2,9-DMQA registrados en diferentes medios; sólido (Figura 3.3.1.a), disuelto en DMSO (Figura 3.3.1.b) (único disolvente capaz de solubilizar el compuesto) y en una mezcla H₂O/DMSO (Figura 3.3.1.c) (al 1%).

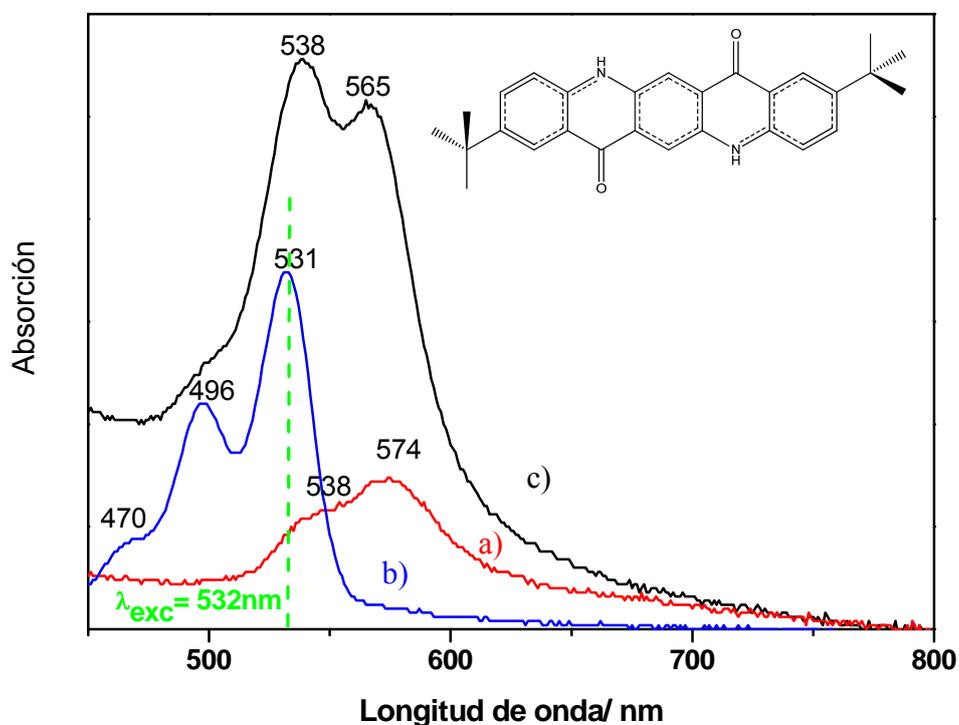


Figura 3.3.1. Espectro de absorción de la 2,9-DMQA a) en estado sólido, b) en DMSO y c) en una mezcla al 1% de H₂O/DMSO. Concentración 10⁻⁵M de 2,9-DMQA en b y c.

Como se comentó anteriormente, la estructura aromática conjugada de 2,9-DMQA (en DMSO) presentan tres bandas de absorción, en este caso a 470 nm, 496 nm y 531 nm. En fase sólida, el espectro se desplaza hacia el rojo y las bandas sufren una modificación de las intensidades relativas respecto al espectro en DMSO por motivos de agregación. El empleo de H₂O/DMSO como disolvente constituye una situación intermedia entre las dos anteriores.

3.3.2. Espectros Raman e IR

Los espectros de IR y Raman se presentan en la [Figura 3.3.2.](#) y su asignación se encuentra resumida en la [Tabla 2.](#) El conjunto de bases empleada para los cálculos teóricos fueron 6-311++G(d,p), las más adecuadas para este derivado de acuerdo con lo recientemente publicado[7]. El factor escalar aplicado fue el mismo que para la QA, 0.9688 y 1.0189.

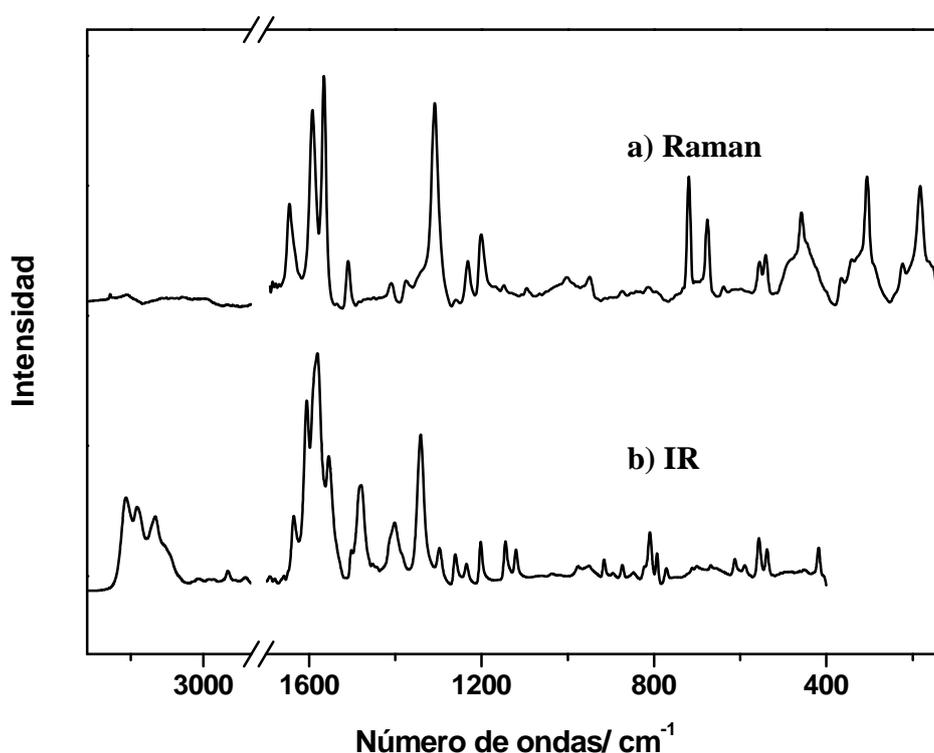


Figura 3.3.2. a) Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 785$ nm) de la 2,9-DMQA sólida y b) espectro IR en KBr.

El espectro IR de 2,9-DMQA presenta bandas de tensión NH interaccionando con el oxígeno del un grupo carbonilo $\nu(N-H\cdots O)$ a 3266 cm^{-1} y 3227 cm^{-1} , no así de tensiones NH libres. Este hecho demuestra la mayor tendencia de este derivado a formar puentes de hidrógeno respecto a la QA.

Las tensiones CH asociadas a los grupos metilo características de esta molécula, aparecen en el IR a 2914 y 2855 cm^{-1} , mientras que las deformaciones y balanceo a 1479 cm^{-1} y en torno a 1000 cm^{-1} , respectivamente tanto en IR como en Raman.

EXPERIMENTAL		CALCULADO		ASIGNACIÓN
IR	Raman ($\lambda=785\text{nm}$)	IR	Raman	
3266(m)		3575		ν_s NH
3227(m)		3575		ν_a NH
3165(d)		3070		ν CH _{ar}
2914(d)		2926		} ν CH _{alif}
2855(d)				
	1644(m)		1647	ν_s C=O
1635(m)		1633		ν_a C=O
1604(f)		1606		ν C=C, δ NH
	1590(f)		1600	ν C=C, ν_s C=O
1579(f)		1572		δ NH
	1566(f)		1555	ν C=C, δ NH
1554(m)		1518		δ NH
	1510(m)		1483	} ν C=C
1501(d)		1481		
1479(m)		1447		} δ CH ₃
	1408(d)		1371	
1401(m)		1366		ν C=C, δ_{ep} NH
	1372(d)		1337	ν C-C
1340(f)		1320		ν C-C, δ CH _{ar} ,
	1309(f)		1282	δ CH _{ar} , δ_{ep} C-C-C
1297(d)		1268		} δ CH _{ar}
1260(d)		1241		
1234(d)		1223		δ CH _{ar} , δ_{ep} C-C-C
	1231(m)		1215	} δ CH _{ar}
1201(d)	1201(m)	1186	1187	
1144(d)		1122		
1119(d)		1103		
1036(d)		1032		} ρ CH ₃
1017(d)		1003		
	998(d)		988	} δ CH _{ar} , ρ CH ₃
975(d)		961		
949(d)		940		δ fp CH _{ar}
	947(d)		935	ρ CH ₃ , δ_{ep} C-C-C
915(d)		947		δ fp CH _{ar} , ρ CH ₃
896(d)		935		δ fp CH _{ar}
873(d)		902		δ_{ep} C-C-C
808(d)		831		δ_{fp} CH _{ar}
792(d)		813		δ_{fp} C-C-C
771(d)		794		δ_{ep} C-C-C, ν C-CH ₃
	719(d)		740	δ_{ep} C-C-C
709(d)		730		δ fp C-C-C
699(d)		718		} δ_{ep} C-C-C
	676(m)		696	
667(d)		695		
	637(d)		663	} δ fp C-C-C
612(d)		626		
589(d)		606		} δ_{ep} C-C-C
	557(d)		565	
556(d)		561		δ_{fp} C-C-C
	540(d)		551	} δ_{ep} C-C-C
537(d)		551		
	458(d)		471	} δ_{fp} NH
417(d)		458		
404(d)		426		δ_{ep} C-C-C
	367(d)		375	δ_{ep} C-C-C, δ_{ep} C-C-CH ₃
	342(d)		348	δ fp C-C-C, δ fp C-C-CH ₃
	305(m)		313	δ_{ep} C-C-C, δ_{ep} C-C-CH ₃
	223(d)		227	} δ_{ep} C-C-C
	183(m)		184	

Tabla 2. Números de onda de los modos fundamentales de vibración experimentales y calculados de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la 2,9-DMQA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, ρ : balanceo, sim: simétrico, asim: asimétrico, ar: aromático, alif: alifático, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil.

3.3.3. SERRS de la 2,9-DMQA a diferentes concentraciones

Los espectros SERRS de mayor calidad se obtuvieron empleando las mismas condiciones que para la QA, coloide de Ag fabricado con clorhidrato de hidroxilamina, KNO_3 como agente agregante y excitando a 532 nm (SERRS).

La Figura 3.3.3. muestra los resultados SERRS de la 2,9-DMQA a diferentes concentraciones y normalizados a la banda $\nu(\text{Ag-Cl})$. Como se puede observar, la concentración de 2,9-DMQA influye mucho en el perfil de los espectros SERRS. En el intervalo de concentraciones de 10^{-9}M a 10^{-8}M , únicamente aparecen las bandas correspondientes a deformaciones de la estructura aromática en el plano molecular a 1313, 1243 y 1207 cm^{-1} , las cuales se encuentran localizadas sobre un fondo de fluorescencia. A partir de 10^{-7} M la señal Raman se intensifica notablemente sobre la fluorescencia.

En el rango de concentraciones entre 10^{-7} M hasta $3 \times 10^{-6}\text{ M}$ se observa la desaparición de la banda $\nu\text{C=O}$ (1645 cm^{-1} en el espectro Raman) lo que sugiere que dicho grupo esta implicado en la interacción analito-metal. Sin embargo, al ir aumentando la concentración, entre 7×10^{-6} y 10^{-4} M , comienza a aparecer de nuevo. Este comportamiento, que también hemos observado en otras quinacridonas [8], se atribuye a un aumento de la agregación molecular sobre la superficie metálica, lo que tiene como consecuencia que el perfil del espectro SERS vaya asemejándose al espectro Raman del compuesto en estado sólido.

Las bandas a 1484 cm^{-1} y 1239 cm^{-1} , asignadas a δCH_3 asimétrica y $\delta\text{CH}_{\text{ar}}$ en el plano molecular, respectivamente, pueden ser consideradas bandas marcadoras de la orientación molecular respecto a la superficie. A medida que aumenta la concentración, la intensidad de la banda δCH_3 disminuye mientras que la de la banda $\delta\text{CH}_{\text{ar}}$ aumenta. Esta última presenta una elevada componente de polarizabilidad en el plano molecular. Por lo tanto, teniendo en cuenta las reglas de selección SERS[9], los cambios bservados en la relación 1484/1239 se atribuyen a un cambio de orientación de la molécula respecto a la superficie metálica.

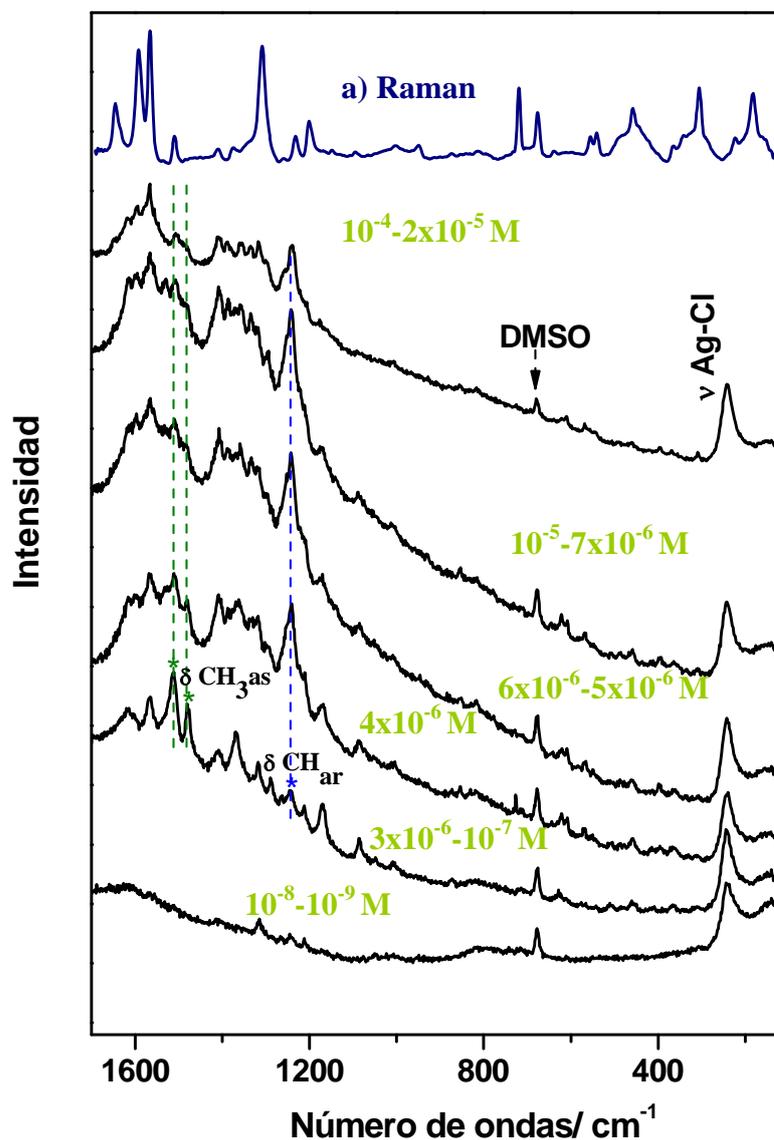
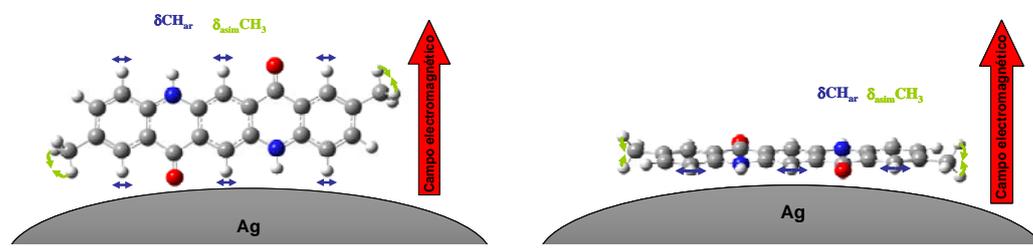
A) Orientación a $[2,9\text{-DMQA}] > 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ B) Orientación de $[2,9\text{-DMQA}] < 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 

Figura 3.3.3. Espectro Raman ($\lambda_{\text{exc}}=785\text{nm}$) de la 2,9-DMQA (en DMSO) (a) y espectros SERRS ($\lambda_{\text{exc}}=532\text{nm}$) representativos de la 2,9-DMQA sobre coloide de Ag para distintos intervalos de

concentración. Los espectros SERRS están normalizados a la banda νAgCl del coloide. ** Marcadores vibracionales de la orientación molecular. Ilustración de la orientación a A) $[2,9\text{-DMQA}] > 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ y B) $[2,9\text{-DMQA}] < 3 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Tal y como se ilustra en el esquema, a concentraciones bajas (Figura 3.3.3.B), el analito se adsorbe a través de una orientación predominantemente paralela. A medida que aumenta la concentración (a partir de 4×10^{-6} M), existe una reorganización, presentando una orientación predominantemente perpendicular a la superficie (Figura 3.3.3.A).

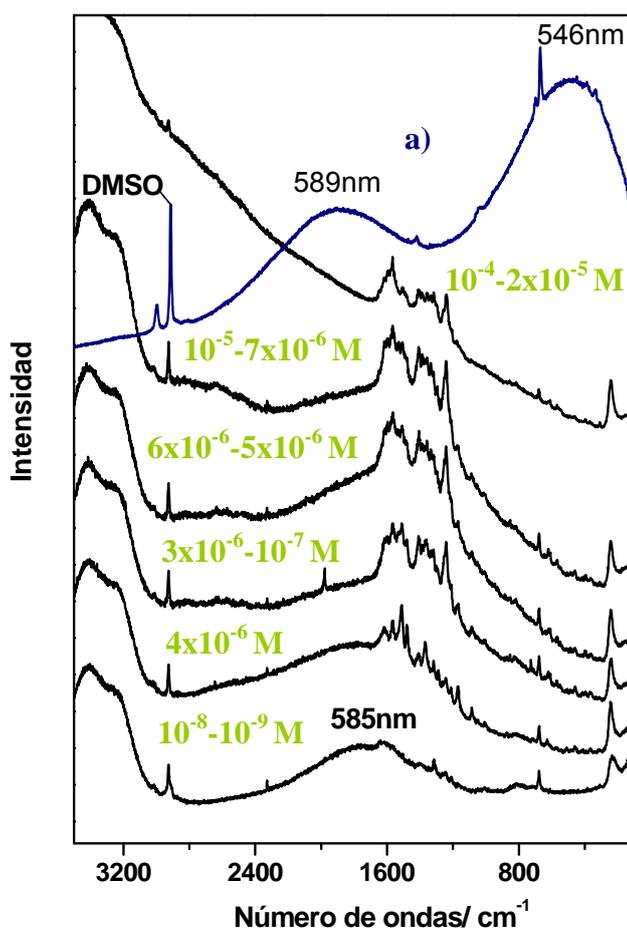


Figura 3.3.4. Espectros SERRS de la 2,9-DMQA (en DMSO) sobre coloide de Ag registrados en el intervalo entre $3500-150 \text{ cm}^{-1}$ a diferentes intervalos de concentraciones. a) Espectro de fluorescencia de una disolución de 2,9-DMQA empleando DMSO como disolvente y a una concentración de 10^{-8} M. $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$.

La señal de fluorescencia que muestran los espectros, nos dan información sobre el grado de agregación del analito en dicho sistema en función de la concentración. Comparándola (Figura 3.3.4. a, b, c, d, e y f) con la fluorescencia emitida por 2,9-

DMQA disuelta en DMSO (Figura 3.3.4. g) se observan ciertas modificaciones, en posición e intensidad, atribuidas a la presencia de NPs y a la interacción de la molécula con las mismas[10]. En presencia de NPs metálicas, la banda de fluorescencia, centrada en 585 nm a bajas concentraciones, sufre un desplazamiento hacia el rojo a medida que la concentración crece. Esto indica un aumento de la agregación molecular.

3.3.4. Estudio de la cinética de adsorción

La alta sensibilidad de la técnica SERRS permitió estudiar la cinética de adsorción de esta molécula sobre la superficie y calcular el límite de detección (LOD, del inglés **L**imit **O**f **D**etection)).

En la Figura 3.3.5, se representa la variación del área bajo el espectro en el intervalo 1800-297 cm^{-1} del espectro SERRS en función de la concentración (los espectros están normalizados a la banda $\nu\text{Ag-Cl}$). Esta gráfica revela la ausencia de una saturación en la intensidad SERRS en el intervalo de concentraciones entre 10^{-8} M a 5×10^{-5} M, lo que indica que la adsorción del analito sobre la superficie sigue una isoterma de tipo BET[11] (acrónimo corresponde al nombre de los autores que publicaron por primera vez la teoría: Stephen **B**runauer, Paul Hugh **E**mmett y Edward **T**eller). Este tipo de modelo de adsorción se produce cuando existe una alta interacción intermolecular que lleva a la formación de multicapas.

Los parámetros relacionados con la adsorción pueden ser calculados a partir del modelo de adsorción BET de acuerdo con la siguiente expresión:

$$A = \frac{A_m K C}{C_m + (K - 2)C - \left(K - \frac{1}{C_m}\right)C^2}$$

Donde:

A: Área espectral total entre 1670 cm^{-1} y 176 cm^{-1}

A_m : Área espectral de una monocapa.

C: Concentración de 2,9-DMQA

C_m : Concentración de saturación de la monocapa.

K: Constante que se define como $K = e^{E_1 - E_L / RT}$; siendo E_L entalpía de adsorción para una monocapa y E_1 la entalpía de adsorción para capas consecutivas

Hasta ahora en la literatura únicamente se han utilizado mecanismos de adsorción tipo Langmuir para extraer información a partir de espectros SERS[12, 13]. Ésta es la primera vez que se observa un comportamiento de adsorción tipo BET en una interfase sólido-líquido por dicha espectroscopía. Por ello ha sido necesario adaptar los términos involucrados en el modelo BET a nuestro sistema particular. El efecto de agregación, conduce a marcadas modificaciones en el espectro SERS, siendo imposible considerar una única banda como marcadora del proceso de adsorción. En consecuencia, en lugar de utilizar la intensidad de una banda, se tomó el área del intervalo espectral donde engloban todas estas modificaciones en función de la concentración empleada.

De acuerdo con la IUPAC, el LOD[14] es la concentración a la cual la intensidad de una banda sea 3 veces la desviación estándar de la intensidad medida en la muestra control. De nuevo, ha sido necesario adaptar esta definición a nuestro sistema, de tal manera que en lugar de hablar de intensidad de una banda consideraremos el área bajo el espectro en el intervalo $1800-297 \text{ cm}^{-1}$, por ello asumimos que para nuestro sistema el LOD se definirá como:

$$\text{LOD} = 3 \sigma_b$$

Extrapolando en la curva, obtenemos un LOD de $1.6 \times 10^{-7} \text{ M}$, que corresponde a 54.4 ppb

Los resultados del ajuste se resumen a continuación:

A_m	K	Cm	R	LOD(ng/mL)
$1.2 \times 10^6 \pm 4 \times 10^5$	650	$1.1 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	0.98	54.4

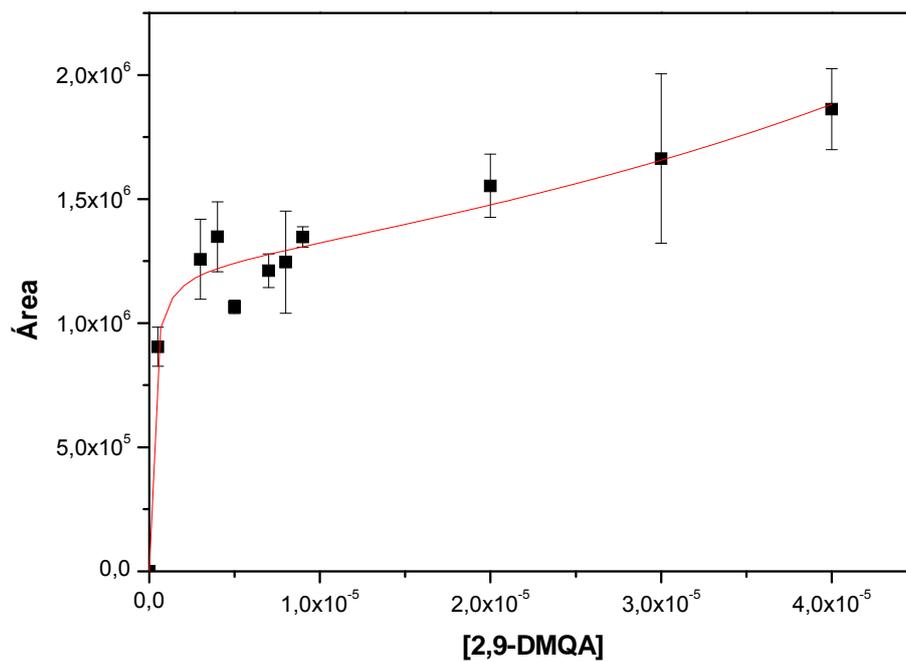


Figura 3.3.5. Variación del área del espectro SERRS entre 1800 cm^{-1} y 297 cm^{-1} en función de la concentración de 2,9-DMQA.

3.4. 2,9- Dicloroquinacridona (2,9-DCIQA)

3.4.1. Espectros de absorción en el visible

La presencia de átomos de cloro en las posiciones 2 y 9 confiere a la molécula propiedades notablemente diferentes, en lo que a la detección SERS y a la agregación se refiere, respecto a la 2,9-DMQA.

La Figura 3.4.1. muestra los espectros de absorción visible de 2,9-DCIQA en diferentes medios. En DMSO (Figura 3.4.1.b) el pigmento presenta 4 máximos, a 464 nm, 492 nm, 526 nm y 576 nm, procediendo los tres primeros como ya sabemos de la estructura aromática conjugada. El último de ellos, a 576 nm, también aparece en una mezcla H₂O/DMSO (al 1%) (Figura 3.4.1.c), mientras que esta misma banda se encuentra ligeramente desplazada, a 587nm, en el sólido (Figura 3.4.1.a). De nuevo, la tendencia a la agregación de estas moléculas, sugiere que dicho máximo corresponde a la absorción de agregados moleculares de pequeño tamaño suspendidos en la disolución. Los espectros de absorción de QA y 2,9-DMQA en DMSO (Figura 3.2.1.b y Figura 3.3.1.b, respectivamente), no presentan esa banda, por tanto parece que la presencia de átomos de Cl y su fuerte efecto inductivo $-I$ confiere a las moléculas de 2,9-DCIQA una mayor tendencia al apilamiento.

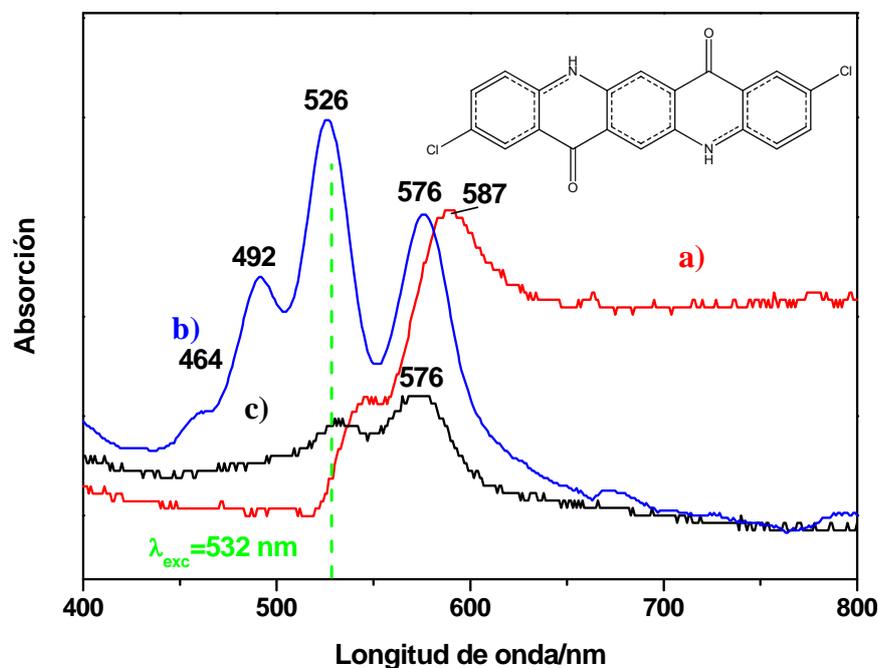


Figura 3.4.1. Espectros de absorción de la 2,9-DCIQA a) en fase sólido b) en DMSO a 10^{-4} M y c) en una mezcla al 1% de H₂O/DMSO.

3.4.1. Espectros Raman e IR

Los espectros IR y FT-Raman de la 2,9-DCIQA se presentan en la [Figura 3.4.2](#). El conjunto de bases empleadas para los cálculos mecánico-cuánticos han sido 6-31G(d,p) y el factor escalar aplicado ha sido 0.9627 para frecuencias por encima de 1000 cm^{-1} y 1.0028 para menores. La asignación de las bandas vibracionales se encuentran resumidas en la [Tabla 3](#).

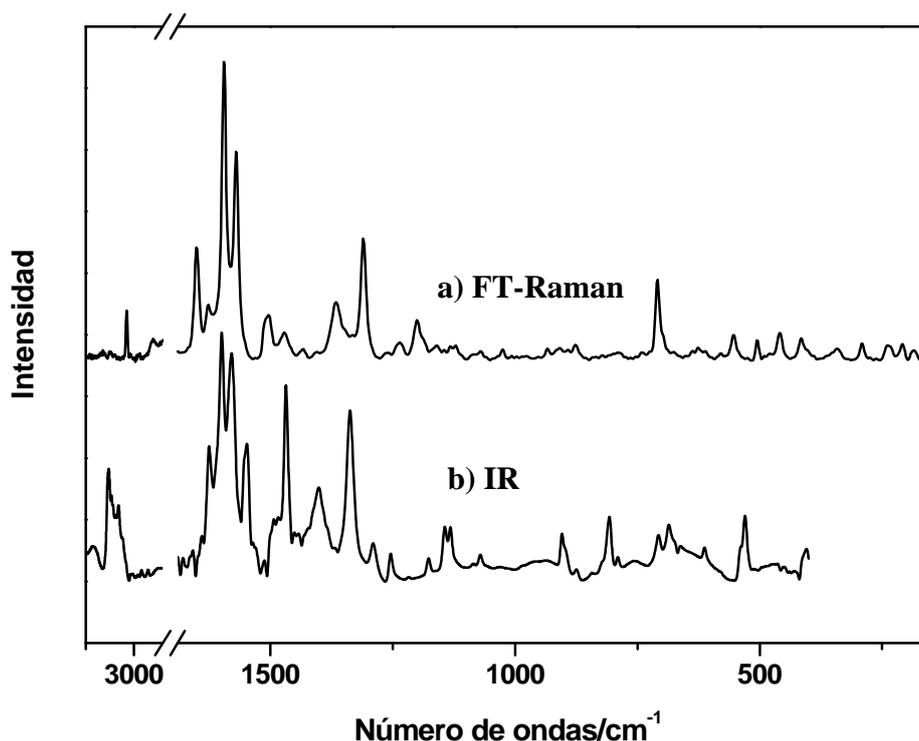


Figura 3.4.2. a) Espectro FT-Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 1064\text{nm}$) de 2,9-DCIQA sólida y b) Espectros IR de la 2,9-DCIQA en KBr.

Los espectros FT-Raman e IR no presentan bandas relevantes relacionadas con la presencia de cloruros en la estructura. Por tanto la descripción vibracional es análoga a la QA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EXPERIMENTAL		CALCULADO		ASIGNACION
IR	FT-Raman	IR	RAMAN	
3424(a)		3502		v NH
3261(m)				v _s NH---O
3235(f)				v _a NH---O
3159(m)		3082		} v C-H
3117(m)		3067		
	3075(m)		3067	} v _s C=O
	1651(m)		1669	
	1626(d)		1618	v C=C
1625(m)		1660		v _a C=O
1599(f)		1600		} v C=C
	1595(mf)		1563	
1580(f)		1569		} δ NH, vC=C
	1570(f)		1557	
1548(m)		1518		} δ CH
	1510(d)		1471	
	1503(d)		1455	} δ CH
1468(f)		1444		
	1433(d)		1444	} δ NH, v C=C
1400(a)		1370		
	1366(d)		1333	} v C-C
1337(f)		1327		
	1310(f)		1287	} δ CH
1291(d)		1256		
	1258(d)		1232	} δ CH
1253(d)		1214		
	1235(d)		1211	} δ CH
	1200(d)		1188	
1177(d)		1166		} δ CH
	1159(d)		1126	
1143(d)		1120		} δ _{ep} C-C-C
1132(d)		1112		
1085(d)		1059		} δ _{fp} CH
1069(d)		1055		
	1024(d)		1055	} δ _{fp} CH
	934(d)		960	
903(d)		941		} δ _{fp} CH
	876(d)			
873(d)		922		} δ _{ep} C-C-C
841(d)		921		
807(d)		821		} δ _{fp} CH
790(d)		801		
	708(m)		716	} δ _{fp} C-C-C
706(d)		713		
685(d)		696		} δ _{ep} C-C-C
612(d)		620		
	581(d)		580	} δ _{fp} C-C-C
	554(d)		552	
540(d)		552		} δ _{fp} C-C-C
530(m)		530		
	506(d)		504	} δ _{ep} C-C-C
	459(d)		456	
	415(d)		420	} δ _{fp} C-C-C
	342(d)		349	
	290(d)		294	} δ _{ep} C-C-C
	238(d)		220	
	209(d)		203	} δ _{fp} C-C-C
	184(d)		160	
	153(d)		146	δ _{ep} C-C-C

Tabla 3. Número de ondas de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la 2,9-DCIQA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, s: simétrico, a: asimétrico, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: mf: muy fuerte, f: fuerte, m: medio, d: débil.

3.4.3. SERRS de la 2,9-DCIQA utilizando como sustrato nanopartículas metálicas recubiertas con 1,8-octanodiamina (AD8)

En un primer paso se intentó la detección SERRS de la 2,9-DCIQA utilizando NPs de Ag y Au como sustratos; si bien no se obtuvieron bandas SERS debido probablemente a la nula afinidad de esta molécula por los metales correspondientes. Es por ello que decidimos probar una nueva estrategia basada en la funcionalización de las NPs con el fin de atraer a las proximidades del metal el analito a detectar.

En experimentos anteriores llevados a cabo en nuestro grupo se han empleado diversos funcionalizadores, entre otros las α,ω -alquildiaminas. Estas diaminas son moléculas bifuncionales, que eventualmente ensamblan dos NPs metálicas generando la formación de espacios interpartículas (*hot spots*) en donde el campo electromagnético localizado por plasmones de superficie se intensifica aún más, resultando de ello una enorme intensificación del espectro Raman (SERS) [15, 16]. Así por ejemplo la 1,8-octanodiamina (AD8) ha sido empleada en la detección de contaminantes clorados sin afinidad alguna por las NPs metálicas [17]. La naturaleza clorada de la 2,9-DCIQA hace pensar que la AD8 pueda ser empleada para inducir un acercamiento de la quinacridona clorada a la superficie, por este motivo se ha empleado esta diamina en este trabajo para la detección de 2,9-DCIQA por SERRS.

La [Figura 3.4.3](#). muestra los espectros SERRS de la 2,9-DCIQA empleando AD8 como funcionalizador a distintas concentraciones de pigmento, desde 10^{-9}M hasta 10^{-5}M , y normalizados a la banda de $\nu(\text{Ag-Cl})$. Se pueden distinguir dos subconjuntos de bandas, procedentes de AD8 y 2,9-DCIQA, cuyas intensidades relativas varían en función de la concentración de 2,9-DCIQA empleada.

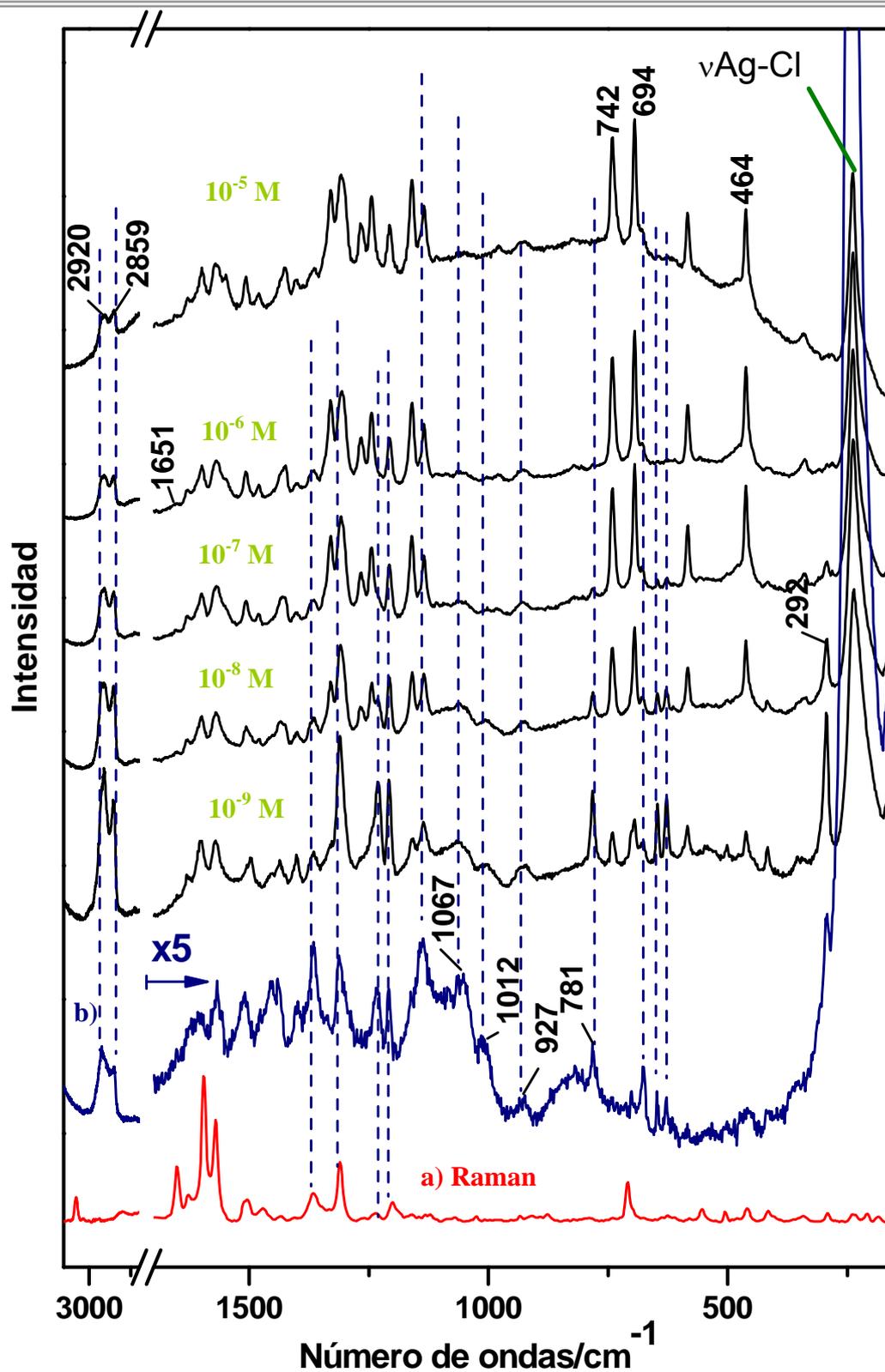


Figura 3.4.3. Espectros SERS ($\lambda_{\text{exc}}=532$ nm) de 2,9-DCIQA en DMSO sobre coloide de Ag a diferentes concentraciones, empleando una concentración de AD8 constante de 10^{-3} M. a) Espectro FT-Raman de 2,9-DCIQA sólida. b) Espectro SERS control de AD8 10^{-3} M ($\lambda_{\text{exc}}=532$ nm). Los espectros SERS se normalizaron a la banda de $\nu(\text{Ag-Cl})$. - - bandas SERS correspondientes a la AD8.

Las bandas procedentes de la AD8 (espectro SERS control de la AD8 se presenta en la [Figura 3.4.3.b](#)), especialmente las que aparecen a 2920, 2859, 1067, 1012, 927 y 781 cm^{-1} sufren una disminución de intensidad e incluso desaparecen a medida que la concentración de 2,9-DCIQA va aumentando. Entonces, este hecho podría sugerir que la 2,9-DCIQA desplaza a las moléculas de diamina directamente unidas a la superficie metálica. Sin embargo hay que tener en cuenta también el efecto resonante que presenta el espectro de la quinacridonas (SERRS) que hace que la señal SERS se intensifique mucho más que la diamina, aun cuando la concentración de ésta última sea mucho mayor.

Con respecto a la 2,9-DCIQA, las bandas asignadas a deformaciones del esqueleto fuera del plano molecular, concretamente a 742, 694 y 469 cm^{-1} , aumentan drásticamente de intensidad al aumentar la concentración de quinacridona, mientras que las deformaciones en el plano, como es el caso de la 292 cm^{-1} disminuyen. Todo ello apunta a una reorientación de las moléculas respecto a la superficie metálica al variar la concentración y por lo tanto a bajas concentraciones ($< 10^{-7}$ M) la orientación resulta ser predominantemente perpendicular respecto a la superficie, mientras que a elevadas concentraciones ($>10^{-7}$ M) es predominantemente paralela. Esto se ilustra en la [Figura 3.4.4.](#) Esta reorientación de la molécula en la superficie del metal se atribuye al aumento del tamaño de los agregados al elevar la concentración de 2,9-DCIQA y su adaptación más conveniente al espacio interpartículas disponible.

El modo vibracional del grupo carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1654 cm^{-1} comienza a aparecer, aunque débilmente, en el espectro SERRS del sistema AD8/2,9-DCIQA a concentraciones $>10^{-6}$ M de pigmento, lo que puede ser atribuido a la presencia de agregados de mayor tamaño de la 2,9-DCIQA, que no interaccionan directamente con la superficie.

De todas las moléculas de la familia de las quinacridonas estudiadas en esta Tesis, ésta es la única que puede ser detectada por SERRS a una concentración de 10^{-9} M. Esto está relacionado con la gran intensificación SERS que se genera en los intersticios interpartículas (*hot spots*), mencionado previamente.

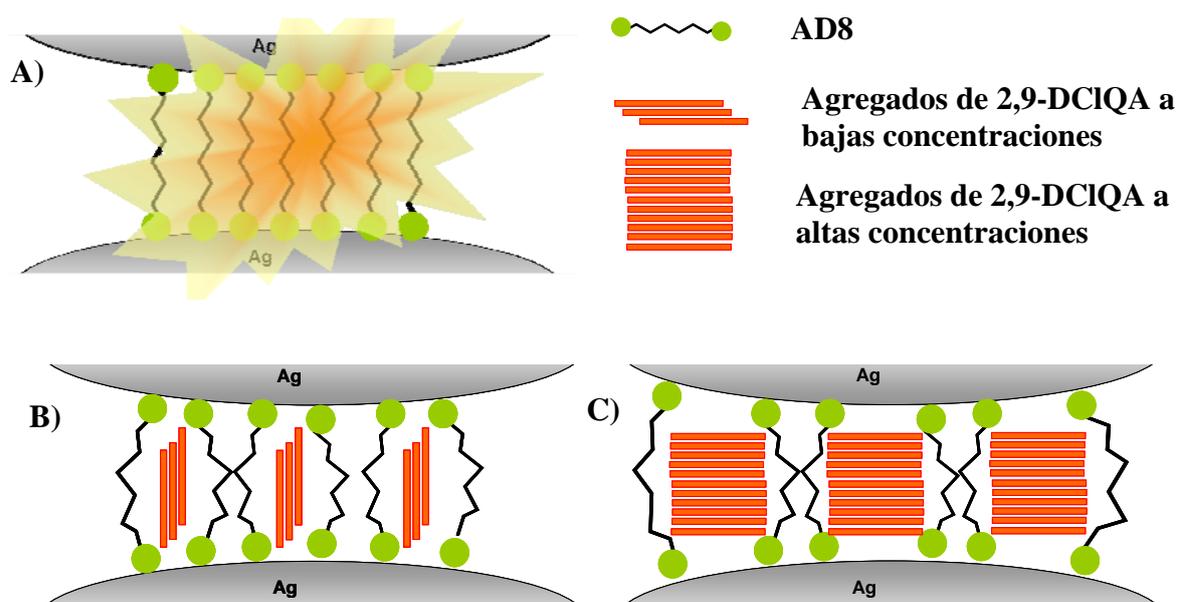


Figura 3.4.4. A) Ilustración del sistema generado al emplear AD8 como agente funcionalizador de superficies metálicas. Ilustración de la disposición molecular sobre el sistema a concentraciones de 2,9-DCIQA B) $< 10^{-7}$ M C) $> 10^{-7}$ M.

3.5. N,N-dimetilquinacridona (N,N-DMQA) y N,N-diisoamilquinacridona (N,N-DIQA)

3.5.1. Espectros de absorción en el visible

Como se puede observar en la [Figura 3.5.1.](#), el espectro de absorción de ambas moléculas es similar debido a su analogía estructural y presenta al igual que el resto de QAs los tres máximos localizados a 456, 486 y 519 nm.

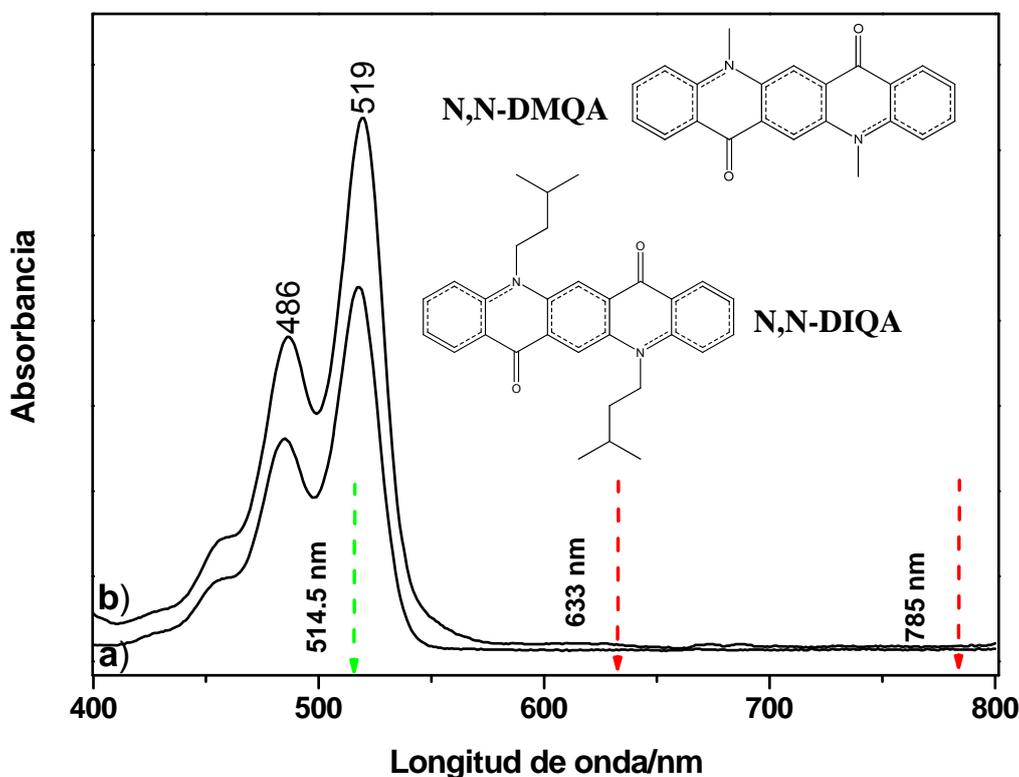


Figura 3.5.1. Espectros de absorción de a) N,N-DMQA, b) N,N-DIQA a 10^{-3} M en CH_2Cl_2

3.5.2. Espectros Raman e IR

La [Figura 3.5.2](#) muestra los espectros Raman e IR de ambas moléculas en fase sólida. En ambos casos se empleó 6-31G (d,p) como conjunto de bases para los cálculos

mecánico-cuánticos y se aplicó un factor escalar de 0.9627 para frecuencias por encima de 1000cm^{-1} y de 1.0027 para menores.

La asignación se encuentra resumida en las [Tablas 4 y 5](#).

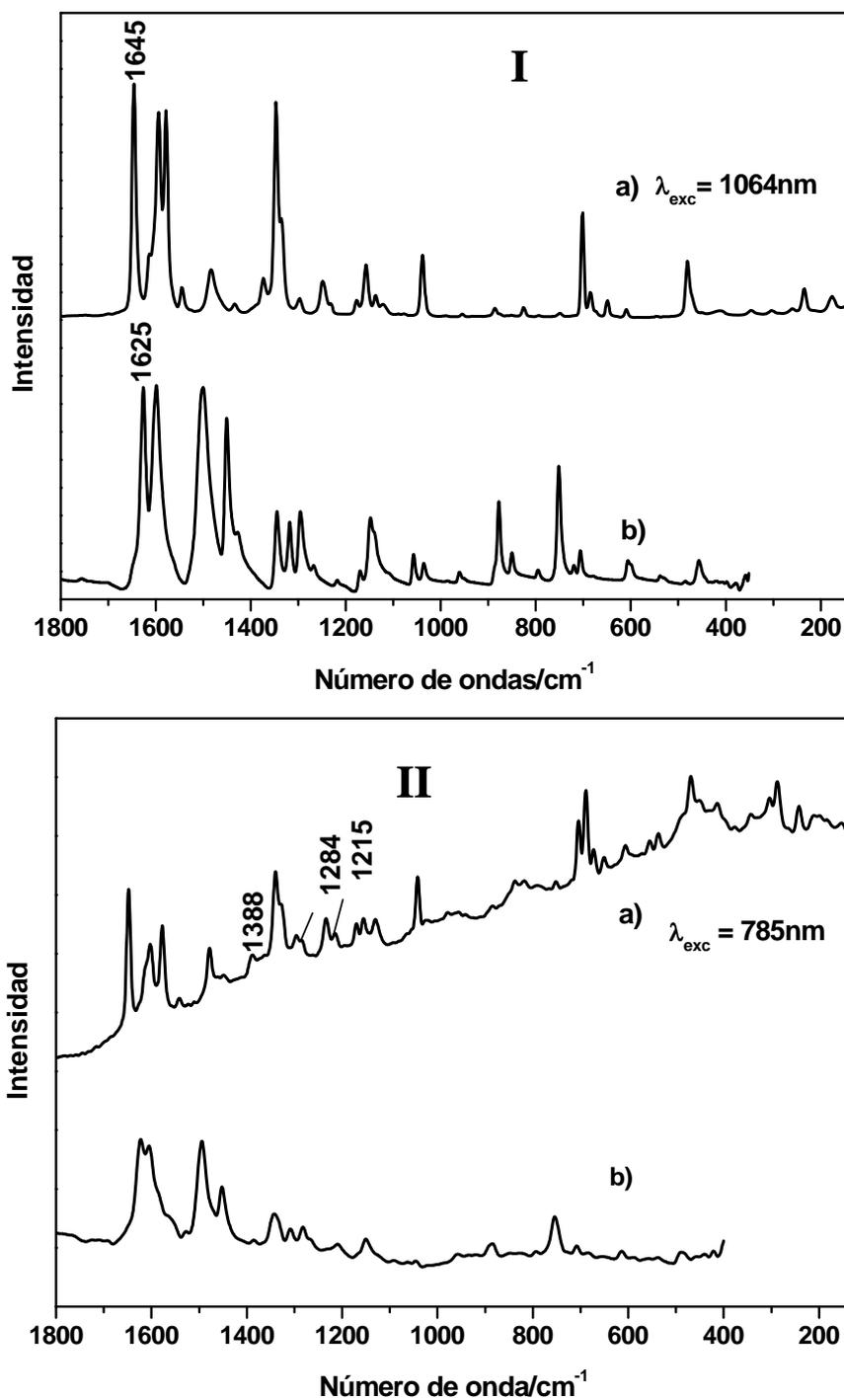


Figura 3.5.2. Espectros Raman (a) e IR (b) de la N,N-DMQA (I) y N,N-DIQA (II) en fase sólida en la región espectral por debajo de 1800cm^{-1} .

Los espectros Raman e IR de estas dos moléculas difieren principalmente del resto de QAs por la presencia de modos vibracionales asociados a los sustituyentes alquílicos. Así, las bandas que aparecen en el intervalo 1500-1400 cm^{-1} , con intensidad alta en IR y media en Raman corresponden a vibraciones $\delta(\text{CH}_3)$. Para los dos N,N-derivados, las tensiones $\nu(\text{C-N})$ acopladas con $\nu(\text{C-C})$, $\delta(\text{CH}_3)$ y $\nu(\text{CH}_{\text{ar}})$ dan lugar a bandas fuertes en Raman alrededor de 1340 cm^{-1} , que son de intensidad media en IR.

Los espectros vibracionales de la N,N-DMQA y la N,N-DIQA son muy similares como cabe esperar de la analogía estructural de ambas, si bien, las bandas Raman de la N,N-DIQA correspondientes a $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C=C})$ están ligeramente desplazadas hacia el azul respecto a las de la N,N-DMQA. Este hecho puede ser atribuido a que el grupo isoamilo presenta un efecto inductivo mayor que el grupo metilo. Además, debido a la presencia de grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}$ de la N,N-DIQA, se observan bandas Raman de intensidad medio o débil a 1388, 1284 y 1215 cm^{-1} , asignadas a vibraciones δCH_3 , $\tau(\text{CH}_2)$ y $\omega(\text{CH}_2)$. Comparando el espectro IR de la N,N-DMQA con el de la N,N-DIQA, se observan ligeros cambios en las intensidades relativas que están asociadas también a la contribución de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EXPERIMENTAL		CALCULADO		ASIGNACIÓN
IR	Raman (l= 1064 nm)	IR	Raman	
3108(d)		3118		} ν C-H _{ar}
	3097(d)		3113	
3077(d)		3099		
3063(m)	3064(d)	3085		
3036(m)		3068		} ν C-H _{alif}
	2941(d)		3018	
2931(d)		3019		
	2908(d)		2930	
2901(d)		2929		}
	2837(d)			
2832(d)				} ν_s C=O
	1645(f)		1665	
1626(f)		1656		} ν_a C=O
	1612(m)		1598	
1598(f)		1598		} ν C=C _{ar}
	1593(f)		1565	
	1577(f)		1532	} δ CH ₃
	1543(d)		1471	
1500(f)		1481		} δ CH ₃ , δ ep CH _{ar}
	1481(m)		1448	
1450(f)		1438		} δ CH ₃
	1433(d)		1421	
1427(m)		1413		} ν C-N, δ ep CH _{ar}
	1371(m)		1349	
1344(m)	1344(s)	1336	1327	} ν C-C _{ar} , ν C-N
	1334(m)		1304	
1318(m)		1300		} δ ep CH _{ar}
1295(m)	1296(m)	1279		
1267(d)		1245		} ν C-C _{ar} , ν C-N, δ ep CH _{ar} , δ CH ₃
	1248(d)		1223	
1217(d)		1202		} δ ep CH _{ar}
	1174(d)		1155	
1170(d)		1152		} ν C-C _{ar} , δ ep CH _{ar} , ρ CH ₃
	1155(d)		1140	
1148(m)		1133		} δ ep CH _{ar} , ρ CH ₃
1140(h)		1119		
	1136(d)		1103	} ρ CH ₃
1057(d)		1103		
	1037(m)		1030	} δ ep CH _{ar} , ρ CH ₃
1035(d)		1096		
986(md)		1039		} ν N-CH ₃
960(d)		1029		
	953(d)		932	} ν C-C _{ar}
	888(d)		902	
877(m)		894		} δ ep, fp CH _{ar}
850(d)		872		
	823(d)		807	} δ ep C-C-C
795(d)		810		
751(m)		773		} δ ep C-C-C, δ ep N-C-H
706(d)		722		
	700(f)		717	} δ ep, fp CH _{ar}
	683(d)		697	
	647(d)		664	} δ ep C-C-C, δ ep N-C-H
	607(d)		624	
606(d)		620		} δ fp C-C-C
600(d)		610		
538(d)		546		} δ ep C-C-C
52(d)		535		
485(d)		494		} δ ep C-C-C
	478(m)		481	
456(d)		458		} δ ep C-C-C, δ ep C-N-C
	413(d)		410	
	345(d)		348	} δ ep C-C-C
	301(d)		294	
	258(d)		250	} δ fp C-N-C
	233(d)		232	
	175(d)		208	} δ ep C-C-C

Tabla 4. Números de onda de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la N,N-DMQA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, ρ : balanceo, sim: simétrico, asim: asimétrico, ar: aromático, alif: alifático, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil, md: muy débil, h: hombro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EXPERIMENTAL		CALCULADO		ASIGNACIÓN
IR	Raman ($\lambda=785\text{nm}$)	IR	Raman	
3170(d)		3122		} ν C-H _{ar}
3112(d)		3085		
3083(d)	3072(d)	3067	2985	
	2963(d)			} ν C-H _{alif}
2950(f)		2983		
2909(d)	2920(d)	2924		
2871(d)	2865(d)			
	1648(f)		1640	ν_s C=O
1622(f)		1626		ν_a C=O
	1612(m)		1593	ν C=C
	1602(m)		1598	ν_s C=O, ν C=C
1605(f)		1591		ν_a C=O, ν C=C
	1577(f)		1557	} ν C=C
1565(h)		1551		
	1541(d)		1525	} δ CH ₂ , δ_{en} CH _{ar} , ν C=N
1525(d)		1479		
1494(f)		1471		
	1477(m)		1457	δ CH ₂ , δ CH ₃ , δ_{ep} CH _{ar}
1452(f)		1440		δ CH _{ar}
	1388(m)		1367	ω CH ₂ , δ CH ₃ , δ CH
1385(d)		1369		δ CH ₃
	1340(f)		1274	ν C-C _{ar}
1342(m)		1334		ω CH ₂ , δ CH
	1327(h)		1322	ν C-C _{ar}
1308(m)		1290		τ CH ₂ , δ CH, δ_{ep} CH _{ar}
	1296(d)		1301	ν C-C _{ar} , δ CH ₃ , δ_{ep} CH _{ar}
	1284(d)		1285	ν C-C _{ar} , τ CH ₂ , δ CH, δ_{ep} CH _{ar}
1282(m)		1244		τ CH ₂ , δ CH, δ_{ep} CH _{ar}
	1234(m)		1235	} δ CH _{ar}
1210(m)		1205		
	1170(d)		1213	
	1154(d)		1159	} τ CH ₂ , δ CH, ρ CH ₃
1150(m)		1190		
1094(d)	1136(d)		1141	} ρ CH ₂ , δ CH, ρ CH ₃
1061(d)	1130(d)		1116	
1044(d)	1041(f)		1032	ν C-C _{ar}
	888(d)		903	} δ_{ep} C-C-C
885(d)		897		
	837(d)		831	} δ C-C-C _{alif}
	819(d)		803	
754(m)	751(d)		767	δ_{fp} C-C-C
707(d)	704(f)		721	} δ fp C-C-C
	688(f)		700	
	672(d)		687	
	650(d)		666	
614(d)		626		} δ_{ep} C-C-C
	606(d)		621	
488(d)	487(d)	509		δ_{fp} C-C-C
	467(m)		467	δ C-N-C _{alif}
	413(d)		414	δ_{fp} C-C-C
	303(d)		307	} δ_{ep} C-C-C
	288(m)		277	
	242(d)		242	

Tabla 5. Números de onda de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la N,N-DIQA y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, ρ : balanceo, τ : torsión, ω : aleteo, s: simétrico, a: asimétrico, ar: aromático, alif: alifático, fp: fuera del plano, ep: en el plano,. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil, md: muy débil, h: hombro.

3.5.3. SERRS/SERS de N,N-DMQA y N,N-DIQA

La detección SERRS de ambos co-dopantes se ha realizado empleando dos tipos de sustratos metálicos nanoestructurados:

a) Nanopartículas de Ag generadas en disolución acuosa mediante reducción química (cloruro de hidroxilamina como agente reductor) y

b) Película de islotes de Ag (o Ag/Au) depositadas sobre vidrio por evaporación a alto vacío y a una temperatura constante de 200 °C (Ver parte experimental). Este soporte se empleó para la caracterización SERS de las monocapas fabricadas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett.

Para la N,N-DMQA se observó señal SERRS/SERS reproducible con ambos sustratos (coloide de Ag y películas de islotes de Ag), no así para la N,N-DIQA. Concretamente no se observó señal alguna de la N,N-DIQA en coloide de Ag, y sobre islotes de Ag no se lograron espectros SERS reproducibles debido a cambios químicos en la estructura molecular. Para evitar estas modificaciones químicas se ensayaron islotes mixtos de Ag/Au obteniendo espectros de calidad. Este sustrato presenta las propiedades plasmónicas conjuntas de la plata y del oro. Además este último metal es el que se encuentra expuesto a la interacción con la molécula, lo que previene los efectos catalíticos que la plata parece ejercer sobre esta sustancia como consecuencia de su adsorción sobre la superficie metálica. El carácter catalítico de superficies de metales plasmónicos ha sido observado con anterioridad. Concretamente, en estudios realizados en nuestro grupo se describieron reacciones de polimerización oxidativas de compuestos fenólicos al ser adsorbidos sobre nanopartículas de plata[18]. Asimismo, otros autores han descrito también reacciones de oxidación catalizadas por sustratos metálicos nanoestructurados[19, 20].

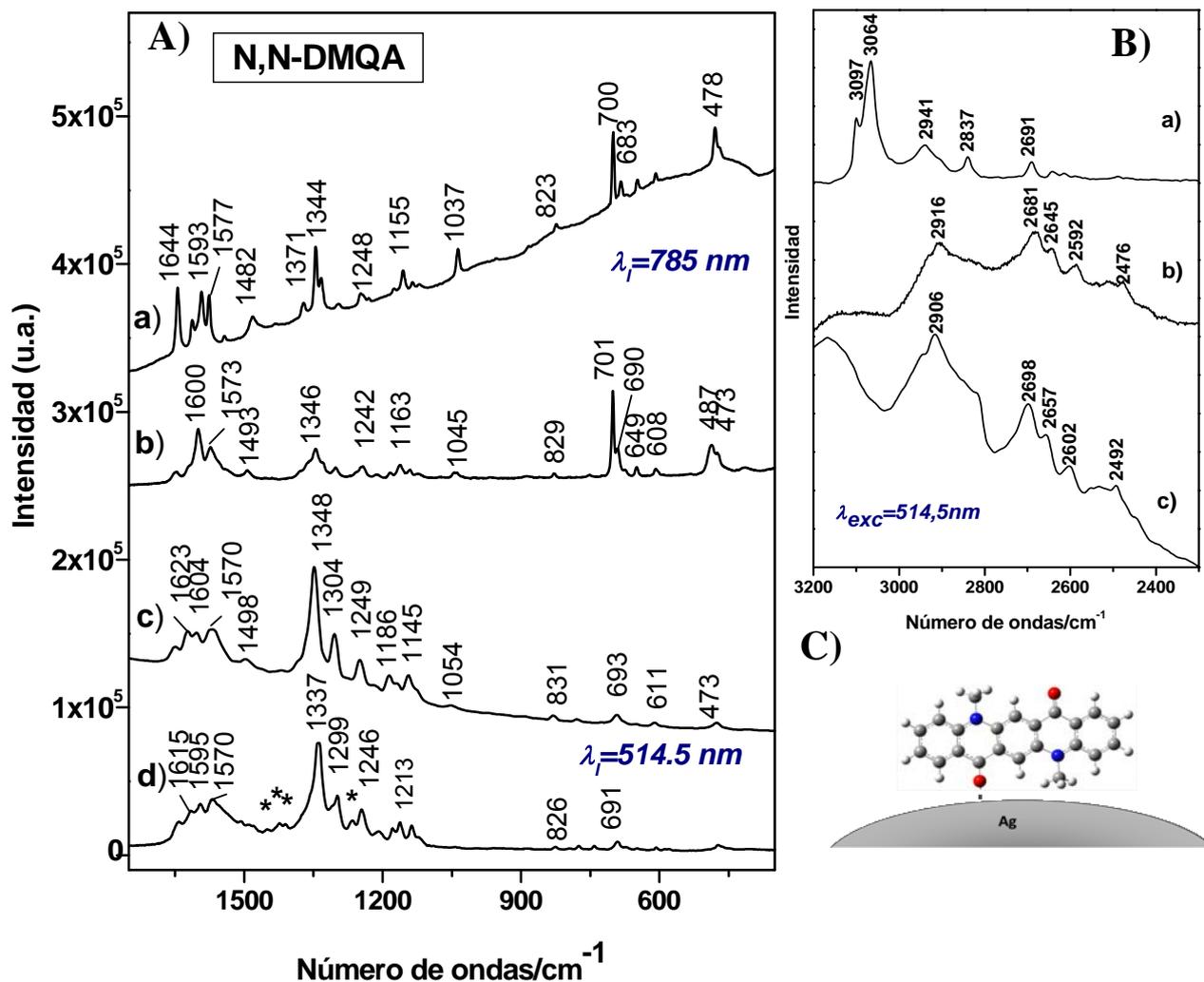


Figura 3.5.3. A) a) Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$) de N,N-DMQA sólida. Espectros b) SERS c) y SERRS de N,N-DMQA en EtOH sobre coloide de Ag. d) Espectro SERRS de una monocapa de N,N-DMQA/AA (fabricada por LB) depositada sobre una capa de islotes de Ag. *Bandas correspondientes al ácido araquídico. B) Región espectral asignada a bandas de tensión C-H y sobretonos/ combinaciones de la N,N-DMQA en a) Raman ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$) del sólido b) SERRS de la película de LB y c) SERRS en coloide de Ag. SERS registrado a $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ y SERRS a $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$ C) Ilustración del mecanismo de interacción Ag/ N,N-DMQA propuesto.

El comportamiento diferente de ambos co-dopantes respecto a los sustratos SERS ensayados, pone de manifiesto las diferentes propiedades que estas dos sustancias exhiben, a pesar de su analogía estructural.

En la [Figura 3.5.3. A](#) se muestran los espectros SERRS/SERS de la N,N-DMQA sobre coloide de Ag empleando dos excitaciones láser: 785nm ([Figura 3.5.3.A b](#)) y 514,5 nm ([Figura 3.5.3.A c](#)) y sobre una película delgada de islotes de Ag excitando a 514,5nm ([Figura 3.5.3.A d](#)) comparados con el espectro Raman del sólido ([Figura 3.5.3.A a](#)). Con el láser de 514,5 nm obtendremos espectros SERRS y con 785nm espectros SERS (sección 4.1.).

Las bandas asignadas a vibraciones fundamentales del cromóforo, $\nu(\text{C-C}_{\text{ar}})$, $\nu(\text{C-N})$ que aparecen $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$, se encuentra especialmente intensificada en todos los espectros SERRS debido a la resonancia Raman al emplear una excitación a 514,5 nm.

Comparando el espectro SERS ($\lambda_{\text{exc}}=785 \text{ nm}$) con el Raman se observa un decrecimiento de la intensidad de la banda asociada al grupo carbonilo ($\nu\text{C=O}$) localizada en el espectro Raman a 1644 cm^{-1} , como en el resto de derivados quinacridónicos. Esta modificación indica que la adsorción de la N,N-DMQA sobre la superficie metálica tiene lugar a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo. Por otro lado, se observa un desplazamiento de las bandas asignadas a tensiones C=C que aparecen en el intervalo $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, lo que se atribuye a una reorganización de la carga molecular debido a la interacción molécula-metal. Los modos vibracionales correspondientes a deformaciones en el plano del esqueleto molecular sufren un aumento de intensidad, de modo especialmente marcado en la banda de 700 cm^{-1} , la cual se convierte en la más intensa de todo el espectro SERS. De acuerdo con las reglas de selección SERS[9], este hecho sugiere una orientación perpendicular del analito respecto de la superficie metálica. El mecanismo de interacción con el metal y la orientación propuesta para esta molécula se ilustra en la parte inferior de la [Figura 3.5.3.C](#).

El espectro SERRS sobre coloide de Ag reproduce, aproximadamente, la misma señal que una monocapa N,N-DMQA/AA sobre una película de islotes de Ag ([Figura 3.5.3.A d](#)). Sin embargo se observan algunas diferencias entre los dos espectros: a) ligero aumento de la emisión de fluorescencia en el caso de los espectros sobre coloide Ag atribuido a la agregación de la N,N-DMQA en la dirección perpendicular a la superficie. Este efecto no existe en una monocapa fabricada por LB, b) el SERRS de la monocapa LB presenta bandas debidas al ácido araquídico, las cuales se encuentran señaladas (*), y c) en el caso de la película de LB, débil desplazamiento de

las bandas localizadas en el intervalo 1550-1620 cm^{-1} hacia número de onda menores, relacionado también con una menor agregación en estos sistemas.

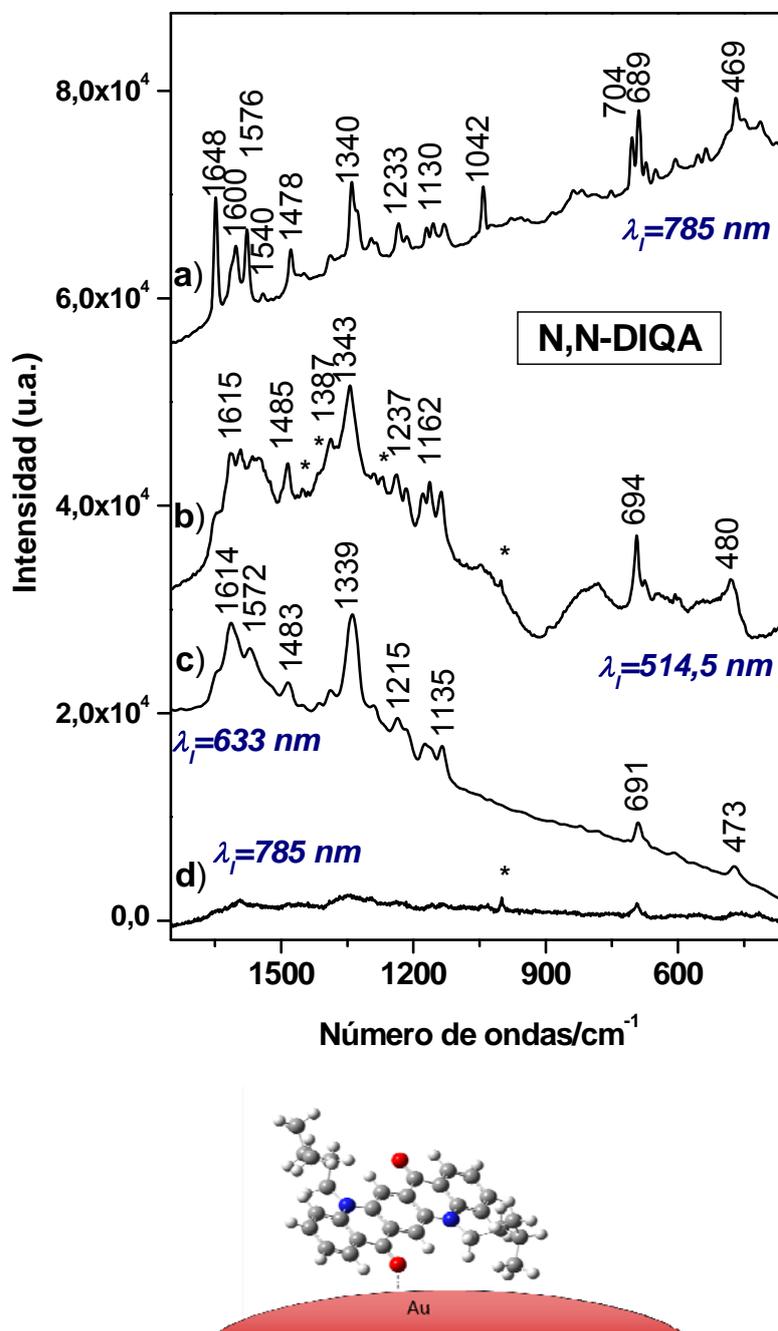


Figura 3.5.4. Espectros SERS de una monocapa N,N-DIQA/AA fabricada mediante LB (b-d) depositada sobre una película mixta de islotes de Ag/Au, registrados a la longitud de onda indicada, comparados con el espectro Raman ($\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$) del sólido (a). *Bandas de ácido araquídico. Debajo: Ilustración del mecanismo de interacción Au/ N,N-DIQA propuesto.

El efecto Raman Resonante (RR) se confirma por la intensificación de las bandas asignadas a sobretonos y combinaciones en la región $2400\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.5.3.B), tal y como ocurre también para el caso del SERRS de los perilenos[21].

En la Figura 3.5.4. se presentan los espectros SERRS/SERS de la película N,N-DIQA/AA registrados con fuentes de excitación diferente (514,5 nm, 633 nm y 785 nm) junto con el espectro Raman del sólido excitando a 785 nm se adjunta (Figura 3.5.4.a). Como se puede observar, los espectros SERS de la N,N-DIQA son menos intensos que los de N,N-DMQA sobre Ag, en particular cuando se excita a 785nm. Este resultado está relacionado con el empleo de Au, que presenta una menor intensificación que la plata y con la distinta estructura de la molécula. De hecho, la presencia de los grupos isoamilo supone un importante impedimento estérico que dificulta el acercamiento de la N,N-DIQA a la superficie. Del mismo modo que en el espectro de N,N-DMQA, la banda correspondiente a la tensión simétrica de los grupos C=O decrece, indicando una interacción N,N-DIQA-Au a través de los átomos de oxígeno. Asimismo, existe una menor intensificación de los modos vibracionales en el plano que en el caso de N,N-DMQA, lo que podría indicar que la orientación de la N,N-DIQA respecto de la superficie metálica es más inclinada que la que adopta la N,N-DMQA. Este hecho se atribuye también al impedimento estérico de los sustituyentes isoamilo. La Figura 3.5.4 ilustra el mecanismo de interacción propuesto a partir del análisis de los espectros SERRS.

El espectro SERRS de la N,N-DMQA en coloide de Ag se registró a diferentes concentraciones (Figura 3.5.5.). La concentración mas baja a la cual se pudo observar señal SERRS de la N,N-DMQA resultó ser 10^{-7}M .

En el caso de películas de N,N-DMQA preparadas por LB, el número de moléculas responsables de la señal SERS pudo ser estimado de la siguiente manera: cuando la monocapa es transferida a una presión constante de 20mN/m , la cual corresponde a 39Å^2 área por molécula (Figura 2.5.2.a de la sección materiales y métodos), el número de moléculas en $1\text{ }\mu\text{m}^2$ de área superficial del LB es aproximadamente de 2.5×10^6 moléculas. El objetivo de 50X, con el que se llevo a cabo el experimento, tiene un área de enfoque de $1\text{ }\mu\text{m}^2$ y por tanto, la dispersión inelástica detectada procede de aproximadamente cuatro attomoles. Éste cálculo ha sido estimado para una monocapa pura de N,N-DMQA. En base a ello podremos asumir que para el sistema mixto N,N-DMQA/AA el SERRS permite detectar un número de moléculas inferior a 4 attomolar.

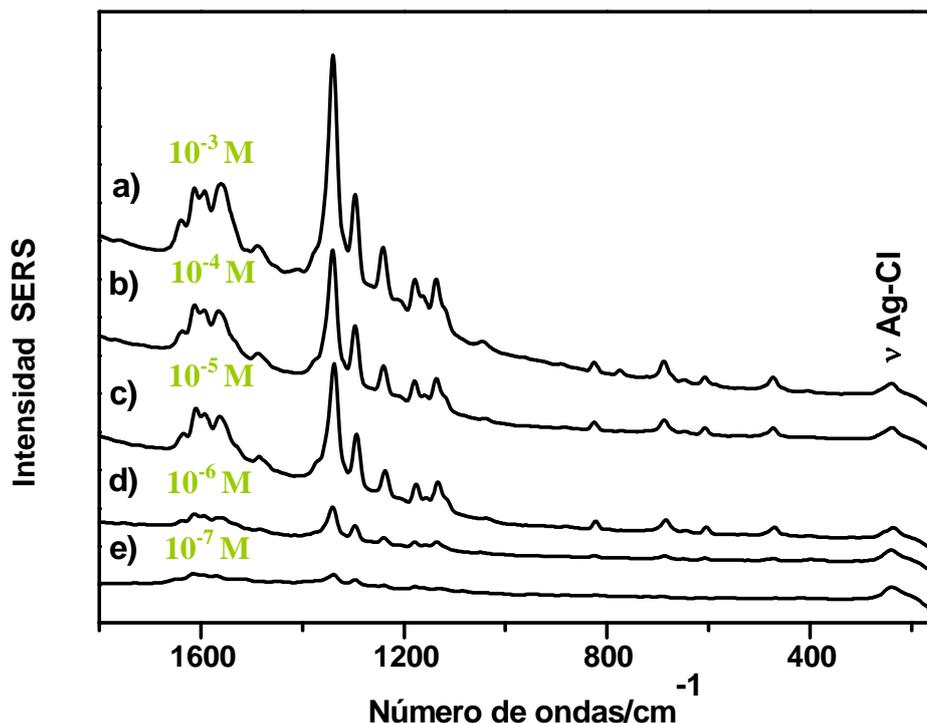


Figure 3.5.5. Espectros SERRS ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) de N,N-DMQA en EtOH sobre coloide de Ag a diferentes concentraciones. La banda ν Ag-Cl localizada a 240 cm^{-1} fue empleada como patrón interno para normalizar lo espectros.

Para la N,N-DIQA se hizo una estimación similar donde el área por molécula fue de 51Å^2 (Figura 2.5.2.b de la sección materiales y métodos), cuando la monocapa transferida se hizo a una presión constante de 20 mN/m . En consecuencia, para una monocapa pura de N,N-DIQA también se detectaron del orden de cuatro attomoles (para el sistema mixto N,N-DIQA/AA el valor real corresponde a un número inferior de moléculas).

La diferencia existente entre la menor concentración SERRS observada en los sistemas LB y en coloide, reside mayoritariamente en el hecho de que las medidas en el primero de los casos se realizaron en una disposición micro mientras que en el segundo en una macro. En una disposición macro, el volumen activo es menor de 2 mm^3 . Teniendo en cuenta que el tamaño medio de las NPs de Ag es de 45nm de diámetro, el número de NPs en el volumen activo será de 2.14×10^{11} y por tanto la superficie de Ag activa es de $13.6\text{ cm}^2\text{ml}^{-1}$. Si el área de la molécula es de $1.19 \times 10^{-14}\text{ cm}^2$ entonces el número de moléculas que dan respuesta SERS en disposición macro es de 1.1×10^{13} respecto a las 2.5×10^6 moléculas en disposición micro.

3.5.4. Espectros de Fluorescencia de N,N-DMQA y N,N-DIQA

Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, la N,N-DMQA y la N,N-DIQA son moléculas empleadas como co-dopantes en OLEDs debido a sus propiedades fluorescentes.

La principal diferencia estructural entre estos derivados quinacridónicos y el resto de los estudiados en esta Tesis, es la presencia de grupos alquílicos (metilo e isopropilo) en las posiciones nitrogenadas de la molécula. Lo que implica que de entre los dos tipos de interacciones intermoleculares que las quinacridonas pueden sufrir, puentes de hidrógeno y apilamiento, N,N-DMQA y N,N-DIQA presentan únicamente interacciones π - π [22].

Se llevó a cabo, un estudio de fluorescencia de ambos compuestos en diferentes medios (en fase sólida, en disolución y en una monocapa ordenada fabricada por la técnica de Langmuir-Blodgett), con el fin de estudiar el efecto que la agregación de las moléculas tiene en los espectros de fluorescencia. Estos resultados se muestran en la Figura 3.5.6.

El espectro de fluorescencia de ambos compuestos en disolución presenta tres bandas localizadas a 537 nm, 570 nm y 610 nm (Figura 3.5.6a). La N,N-DMQA sólida (Figura 3.5.6b) da lugar a una emisión fluorescente desplazada hacia el rojo, con un máximo principal a 639 nm y perfil espectral ensanchado hacia mayores λ . Estos datos ponen de manifiesto la existencia de interacciones π - π , y por consiguiente, un alto grado de empaquetamiento de las moléculas en estado sólido.

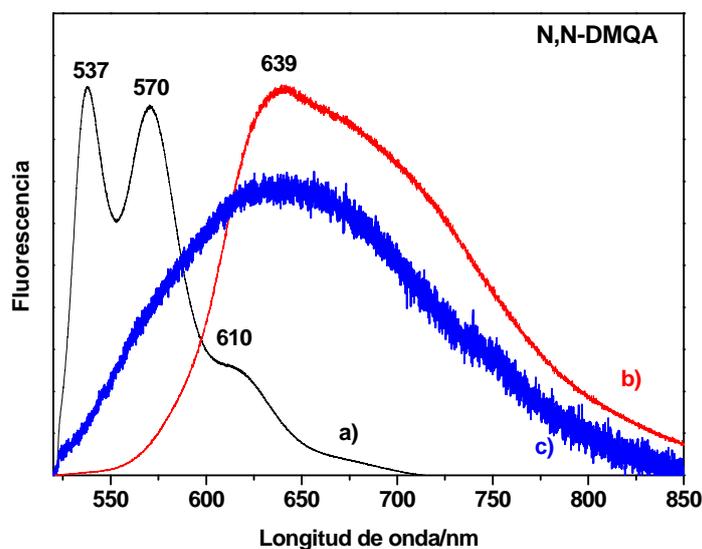


Figura 3.5.6. Espectros de emisión de fluorescencia ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) de N,N-DMQA a) en diclorometano, b) sólido y c) monocapa ordenada fabricada por la técnica de Langmuir-Blodgett.

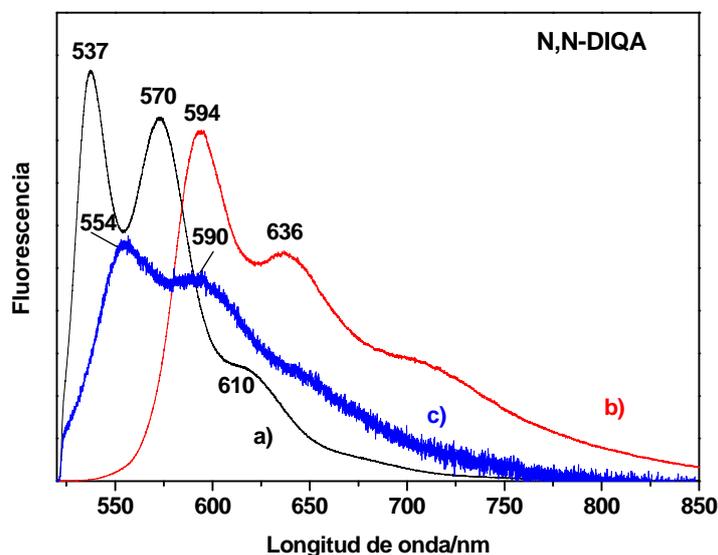


Figura 3.5.7. Espectros de emisión de fluorescencia ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) de N,N-DIQA a) en diclorometano, b) sólido y c) monocapa ordenada fabricada por la técnica de Langmuir-Blodgett.

Por otro lado, el espectro de emisión de N,N-DIQA sólido (Figura 3.5.7. b) está desplazado hacia el rojo respecto del espectro en disolución (Figura 3.5.7. a), si bien el perfil espectral apenas se ve modificado. Esto parece estar relacionado con efectos del entorno químico (cambios en el índice de refracción del medio[10]) que rodea a las moléculas y no con efectos de agregación. La escasa tendencia a la agregación mostrada por la N,N-DIQA en comparación con la N,N-DMQA se atribuye a fenómenos de impedimento estérico generados por los sustituyentes isoamilo.

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB), como ya se ha explicado anteriormente, permite generar una monocapa de moléculas ordenadas, técnica que podría controlar el proceso de agregación.

La monocapa fabricada por LB (Figura 3.5.6c) de la N,N-DMQA genera un perfil de fluorescencia más similar al de las moléculas en estado sólido, indicando un grado de apilamiento muy parecido y demostrando por tanto la alta tendencia a la interacción π - π que estas moléculas tienen entre sí.

3.5.5. Detección SEF de N,N-DMQA y N,N-DIQA

3.5.5.1. Soportes SEF ensayados

En secciones anteriores se ha desarrollado con detalle el principio físico que rige la Espectroscopía de Fluorescencia Intensificada por Superficie (SEF), y su estrecha dependencia de la distancia metal-analito. En la bibliografía se han reportado el uso de espaciadores de diversos tipos. Entre ellos, polímeros[23], proteínas[24], óxido de silicio[25], ácidos grasos[1] etc., depositados sobre una película de nanopartículas de Ag generadas por evaporación a alto vacío.

En este trabajo se han fabricado dos tipos de sustratos SEF:

1. *Película de islotes de plata como soporte metálico y una/tres monocapas de ácido araquídico (AA) como espaciador depositadas mediante la técnica de LB.*

En la [Figura 3.5.8](#) se encuentra esquematizado el soporte mencionado, incluyendo las distancias ensayadas entre el sustrato metálico y el analito. El estudio SEF en este caso se realizó tanto para una monocapa N,N-DMQA/AA como para otra de N,N-DIQA/AA.

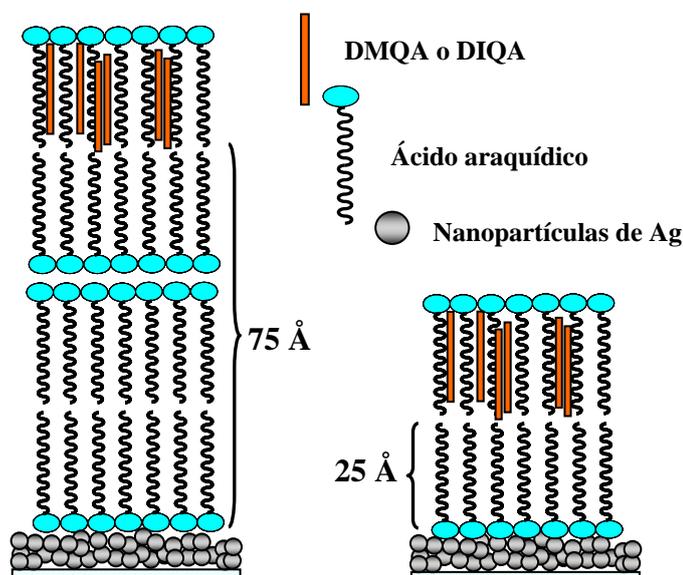


Figura 3.5.8. Esquema de muestras para el estudio SEF mediante deposición de monocapas de AA (empleadas como espaciador) sobre una película delgada de NP de Ag de 9nm. A la izquierda tres monocapas de AA y a la derecha una monocapa de espaciador.

2. *Nanopartículas de A, dispersas en disolución acuosa y cubiertas por una capa de ~5nm de SiO₂ como espaciador (SHIN, del inglés: **S**hell **I**solate **N**anoparticles).*

Estos sustratos poseen numerosas ventajas ya que a la hora de su fabricación cuentan con la versatilidad de los sistemas coloidales, su facilidad de aplicación sobre muestras sólidas (como sería el caso de los OLEDs), la ausencia de poros en la capa de SiO₂ permitiendo controlar la distancia metal-analito. Además, sus propiedades plasmónicas no sufren modificaciones por motivos de agregación al inmovilizarlas sobre una muestra sólida. La actividad SEF de este tipo de sustratos se ha ensayado depositando los SHIN sobre una monocapa N,N-DMQA/AA. El espesor con el que se ha trabajado es de 5nm (valor promedio), de acuerdo con los resultados publicados [26] que aseguran que 5 nm es la distancia con la que se produce una intensidad óptima de fluorescencia empleando NP de Au esféricas.

3.5.5.2. Espectros SEF de N,N-DMQA y N,N-DIQA

En las Figuras 3.5.9 y 3.5.10. se presentan los resultados SERRS-SEF de la N,N-DMQA y N,N-DIQA, respectivamente.

Puede observarse que el LB-SERRS de las monocapas de N,N-DMQA/AA y de la N,N-DIQA/AA depositadas directamente sobre el metal nanoestructurado muestra un fondo de fluorescencia muy leve, debido al efecto de atenuación de la fluorescencia que el metal ejerce sobre las sustancias que se encuentran en sus proximidades[27]. A medida que aumenta la distancia analito-metal, la intensificación de la fluorescencia cobra importancia y el efecto SERS disminuye. La monocapa de N,N-DMQA/AA depositada sobre Ag y espaciada por AA (una y tres capas) muestran tanto SERRS como SEF. Sin embargo, a medida que la distancia aumenta de una monocapa de AA (Figura 3.5.9Aa) a tres (Figura 3.5.9Ab), la intensidad SERRS decrece alrededor de 1/5 del valor original. Estos resultados están de acuerdo con lo observado en otros trabajos [1]. El mismo efecto se observó en el caso de monocapa N,N-DIQA/AA (Figura 3.5.10).

El espectro SEF de ambas moléculas presenta el mismo perfil espectral que la fluorescencia de la monocapa indicando por tanto el mismo grado de agregación.

En la **Figura 3.5.9.B** se presentan los resultados SEF empleando NP de Au recubiertas de SiO₂. En este caso se observa únicamente señal SEF, probablemente debido a la menor actividad SERS del Au frente a la Ag. Este resultado demuestra la utilidad de estos soportes en la intensificación de la señal SEF.

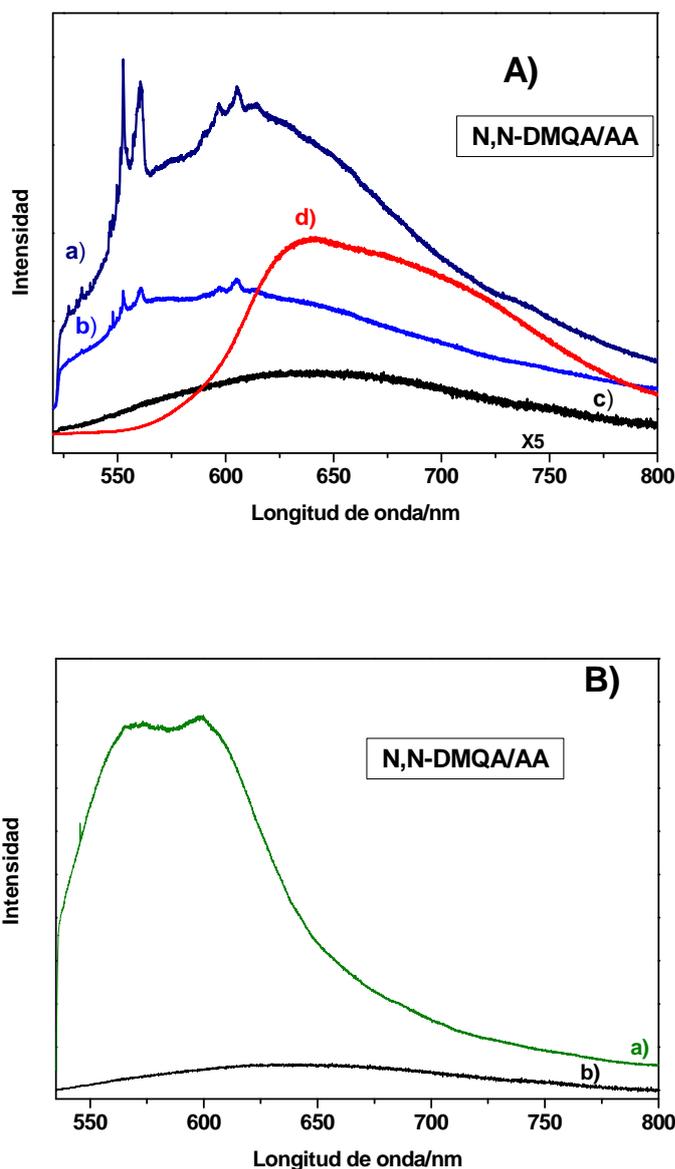


Figura 3.5.9. A) Espectros SERRS+SEF ($\lambda_{\text{esc}}=514,5$ nm) de una monocapa N,N-DMQA/AA con a) una monocapa de AA como espaciador y b) con tres monocapas, comparados con los espectros de fluorescencia ($\lambda_{\text{esc}}=514,5$ nm) de c) una monocapa de N,N-DMQA/AA depositada sobre vidrio y N,N-DMQA sólido d). B) a) Espectro SEF ($\lambda_{\text{esc}}=514,5$ nm) de N,N-DMQA sobre NPs de Au@SiO₂ b) N,N-DMQA sólido.

comparado con el espectro de fluorescencia de una monocapa de N,N-DMQA/AA depositada sobre vidrio b).

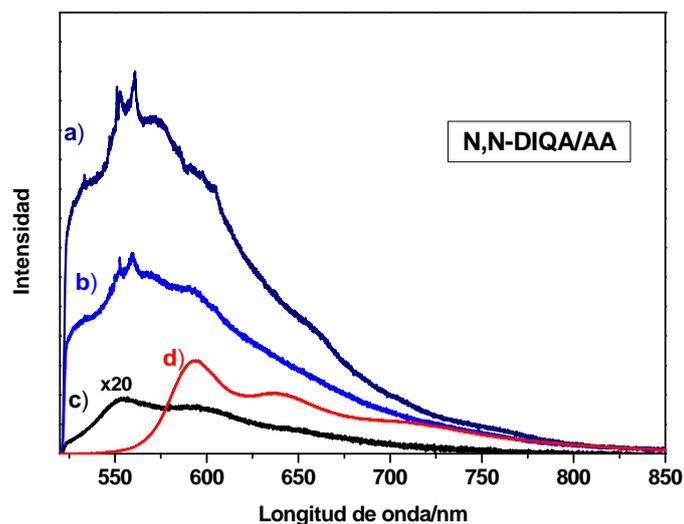


Figura 3.5.10. Espectros SEF ($\lambda_{exc}=514,5$ nm) de una monocapa N,N-DIQA/AA con a) una monocapa de AA como espaciador y b) con tres monocapas, comparados con los espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc}=514,5$ nm) de d) N,N-DIQA sólido y c) una monocapa de N,N-DIQA/AA depositada sobre vidrio.

3.6. Quinacridona quinona (QAQ)

Como se dijo en el capítulo 1, la QAQ es un pigmento completamente insoluble en agua así como en disolventes orgánicos debido a las fuertes interacciones intermoleculares a través de puentes de hidrógeno e interacciones por apilamiento π - π .

Para poder obtener su espectro SERS se han ensayado tres estrategias:

- Disolver el compuesto en ácido sulfúrico concentrado.
- Emplear moléculas receptoras con cavidades interiores (calixarenos) como agente dispersante.
- Utilizar líquidos iónicos como dispersantes.

En la primera de ellas se aborda el tema empleando condiciones ácidas con el fin de romper los puentes de hidrógeno intermoleculares a través de la protonación de los grupos carbonilo que presenta la molécula. Las otras dos estrategias se basan en la utilización de agentes dispersantes[28]. Estos compuestos inducen una reducción del tamaño de las partículas de pigmento por diversos mecanismos químicos-físicos, de tal modo que dichas partículas puedan encontrarse en suspensión. Además, la dispersión facilitará el acercamiento del pigmento al soporte metálico nanoestructurado.

3.6.1. Espectros de absorción en el visible

En la [Figura 3.6.1](#) se muestra el espectro UV-visible del compuesto en los diferentes medios que hemos utilizado para SERS: en ácido sulfúrico concentrado **a)**, en presencia de CX (TOHC) y LI, concretamente nitrato de tetrabutilamonio (TBAN) y cloruro de butilmetilimidazolío (BMICI))

En todos los casos hay una banda ancha prominente entre 420 y 450nm. La anchura de la banda y su posición están relacionadas con las interacciones intermoleculares QAQ/QAQ (puentes de hidrógeno y π - π) e interacciones dispersante/QAQ. Cuando empleamos ácido sulfúrico concentrado como disolvente, las interacciones QAQ/QAQ por puentes de hidrógeno se rompen, pero se mantienen las interacciones π - π , por ello la banda sufre un desplazamiento hipsocrómico al mismo tiempo que una sutil reducción de la anchura de la banda. Por el contrario, al emplear agentes dispersantes, la banda de absorción sufre un desplazamiento batocrómico para los complejos TBAN/QAQ y

CX/QAQ y BMICI/QAQ. Este desplazamiento hacia el rojo sugiere que son más importantes las interacciones por puentes de hidrógeno que por apilamiento π - π .

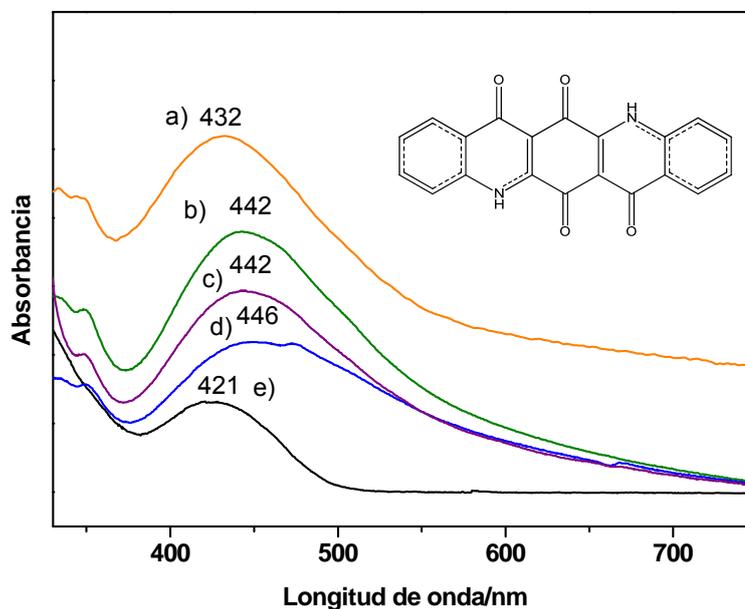


Figura 3.6.1. Espectro UV-visible de QAQ a) sólido, b) dispersada en TBAN, c) dispersada en CX, d) dispersada en BMICI y e) en H₂SO₄.

3.6.2. Espectros Raman e IR

Los espectros Raman e IR se presentan en la [Figura 3.6.2.](#) En la [Tabla 6](#) se resume la asignación de las bandas vibracionales. Las bases empleadas para los cálculos teóricos han sido 6-311+G y el factor escalar aplicado fue de 0.9627 para frecuencias mayores de 1000 cm⁻¹ y 1.0028 para menores.

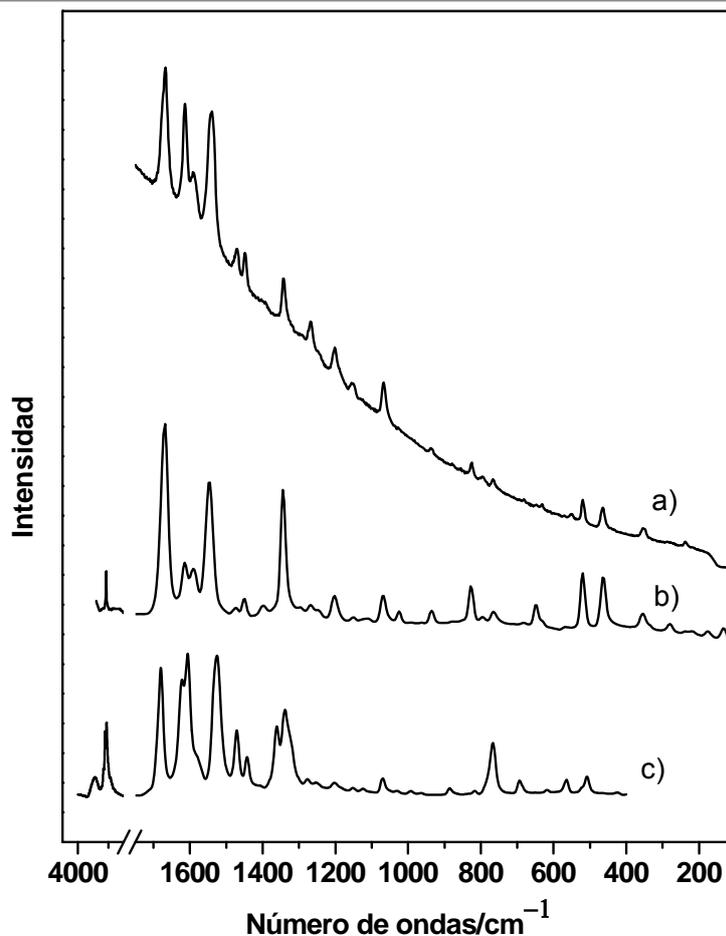


Figura 3.6.2. Espectros Raman de QAQ sólida a) $\lambda_{exc} = 514,5$ nm y b) $\lambda_{exc} = 1064$ nm. c) Espectro FT-IR experimental de QAQ en KBr.

La presencia de dos grupos carbonilos más en la molécula provoca desplazamientos de las bandas Raman e IR debido a la mayor deslocalización de la carga del esqueleto aromático, pero no así la aparición de nuevas bandas relacionadas con estos grupos. Por tanto la asignación vibracional vuelve a ser análoga a la que llevamos a cabo para la QA.

Los espectros Raman excitados a 514,5 nm (Figura 3.6.2.a) y 1064 nm (Figura 3.6.2.b) muestran cambios en las intensidades relativas de las bandas. Este hecho se atribuye a las condiciones de, al menos, pre-resonancia cuando se excita a 514,5 nm, caso en el que principalmente se encuentran intensificadas las bandas correspondientes a vibraciones totalmente simétricas.

EXPERIMENTAL		CALCULADO		ASIGNACIÓN
IR	($\lambda=1064$ nm)	IR		
3437(a)		3368		v N-H
3159(d)		3223		} v C-H _{ar}
3104(d)		3210		
3061(d)		3198		
1680(f)		1706		v _a C=O
	1667(f)		1698	v _s C=O
1620(f)		1600		} v C=C
	1613(f)		1600	
1606(f)		1580		
	1589(m)		1589	} v C=N, δ_{ep} N-H
	1539(f)		1516	
1515(f)		1505		
1471(m)	1469(m)	1459	1459	} v C=C, δ_{ep} C-H anillos 1,2,3,4 y 5
1443(m)	1448(m)	1426	1431	
1360(m)		1329		
1338(m)	1342(m)	1278	1326	
1253(d)	1268(m)		1228	v C-C, δ_{ep} C-H anillos 1 y 5
1202(d)	1201(m)	1176	1172	v C-C, δ_{ep} C-H anillos 1 y 5, δ_{ep} N-H
1151(d)	1150(d)	1140	1139	v C-C, δ_{ep} C-H anillos 1 y 5
1070(d)	1067(m)	1042	1031	v C-C, v C-N, δ_{ep} C-H
	824(d)		816	} δ_{fp} C-H, δ_{fp} N-H
	794(d)		782	
766(m)	767(d)	771,6	774	} Deformación del esqueleto fp
693(d)	681(d)	694	689	
618(d)	631(d)	625	644	} Deformación del esqueleto ep
565(d)	548(d)	576	563	
508(d)	519(d)	510	524	
	463(d)		462	
	353(d)		352	
	237(d)		231	

Tabla 6. Números de onda de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, de los espectros IR y Raman (cm^{-1}) para la QAQ y su asignación más probable. v: tensión, δ_{fp} : deformación del esqueleto fuera del plano, δ_{ep} : deformación del esqueleto en el plano, a: ancho. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil.

3.6.3. SERS de QAQ en ácido sulfúrico concentrado

El espectro SERS de QAQ disuelta en ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 cc.), se muestra en la [Figura 3.6.3](#).

El espectro Raman de la QAQ en estado sólido ([Figura 3.6.3. \(a\)](#)) muestra tres bandas fuertes a 1670 cm^{-1} , 1613 cm^{-1} y 1589 cm^{-1} que son asignadas a $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$, respectivamente. Dichas bandas no aparecen en el correspondiente espectro SERS en H_2SO_4 cc. ([Figura 3.6.3. \(b\)](#)). Por otro lado, aparecen nuevas bandas a 1348 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} y 1147 cm^{-1} que corresponden a $\nu\text{ C-O}$ y $\delta\text{ OH}$. Asimismo la banda de 1539 cm^{-1} sufre un desplazamiento hacia menores número de ondas como consecuencia de una mayor conjugación de la estructura policíclica. Un comportamiento análogo está descrito en la literatura para la quinizarina[29].

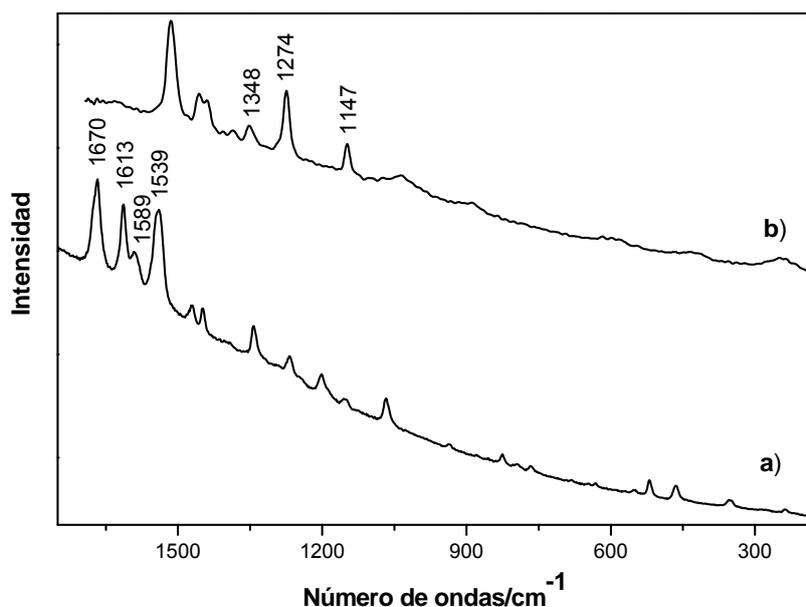


Figura 3.6.3. (a) Espectro Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 514,5\text{ nm}$) de QAQ sólida. (b) Espectro SERS ($\lambda_{\text{exc}} = 514,5\text{ nm}$) sobre coloide de Ag de QAQ disuelta en ácido sulfúrico concentrado.

Todo ello sugiere que bajo condiciones ácidas extremas, la QAQ sufre una modificación estructural basada en la enolización del grupo carbonilo, catalizado por las nanopartículas de plata (AgNPs). En la [Figura 3.6.4](#). se muestra un esquema del proceso de enolización propuesto para QAQ sobre NPs de Ag.

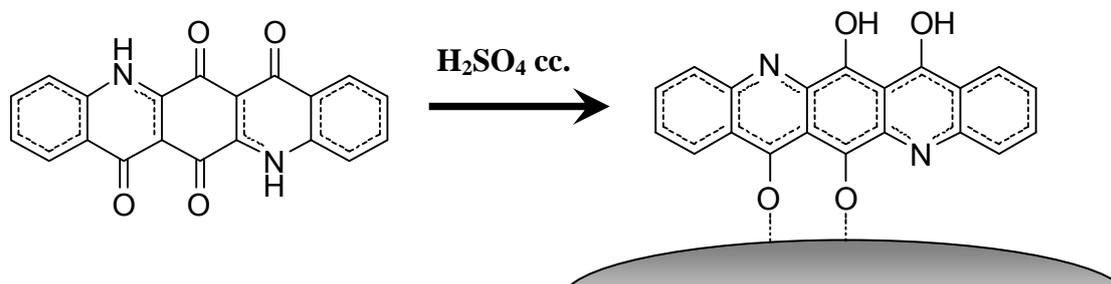


Figura 3.6.4. Esquema del proceso de enolización y el modo de interacción más probable con NPs de plata.

En trabajos anteriores realizados en nuestro grupo de investigación [18, 30, 31], se demostró que en el caso de compuestos polifenólicos como las antraquinonas y los flavonoides los grupos hidroxilo se encuentran fuertemente involucrados en la interacción con las NPs de plata. La QAQ enolizada parece seguir el mismo esquema de interacción, dada la analogía entre sus respectivas estructuras.

Para evitar la modificación química que sufre la QAQ en condiciones de extrema acidez, se desarrolló una estrategia alternativa, consistente en la dispersión del pigmento que nos ha permitido obtener espectros SERS de QAQ. Tras descubrir que muchos de los pigmentos de altas prestaciones, en particular las de la familia de las quinacridonas, se suministran comercialmente dispersos en fórmulas patentadas que contienen líquidos iónicos[32] decidimos intentar obtener los espectros SERS de QAQ dispersos en dos de ellos (TBAN y BMICl). También probamos la dispersión de QAQ en calixarenos, compuestos aromáticos de inclusión empleados previamente en nuestro grupo como agentes funcionalizadores para aproximar moléculas a las NPs metálicas[33-35] y que además han sido utilizados por otro grupo para disgregar sustancias insolubles en agua [36]. El uso de estos compuestos aromáticos cíclicos está justificado por el hecho de que otros compuestos similares, dotados de una alta carga aromática se emplean en la industria para la dispersión de quinacridonas[28]. Tanto en el caso de los líquidos iónicos como en el caso de los calixarenos, el agente dispersante ejerce una doble misión: dispersión de la QAQ e intermediarios moleculares que permitan su acercamiento a la superficie metálica para su detección.

3.6.4. SERS de QAQ dispersada en calixarenos (CX)

Las propiedades inclusivas y ensambladoras de los calixarenos están fuertemente ligadas a la sustitución de la parte superior e inferior del cuerpo policíclico aromático y del número de unidades bencílicas que lo componen. Por ello se ensayaron cuatro CXs con diferente tamaño de la cavidad y diferente sustitución en la parte inferior, al objeto de encontrar el CX más efectivo. La [Figura 3.6.5.](#) muestra su estructura molecular. Todos ellos comparten la misma sustitución en la parte superior, los grupos tert-butilo directamente unidos a cada uno de los anillos aromáticos que lo integran, sistemas que aumentan la afinidad por los ligandos altamente hidrofóbicas.

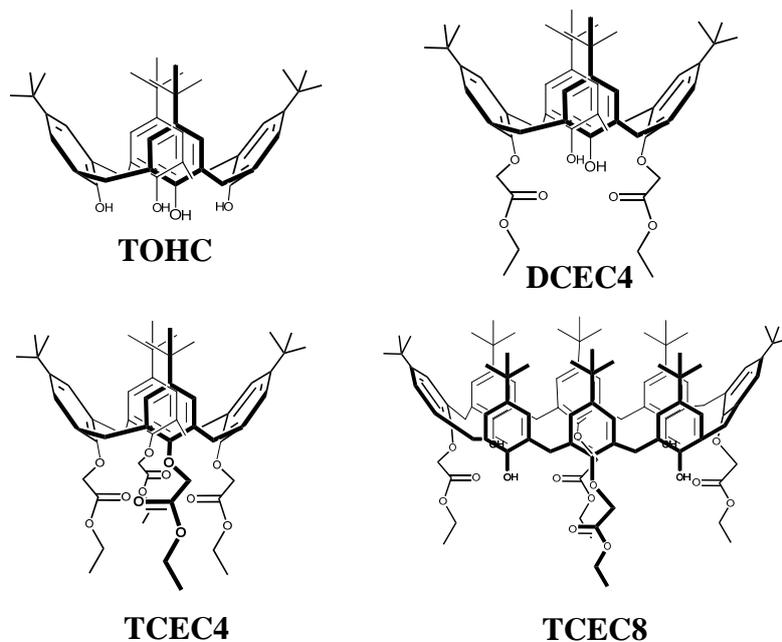


Figura 3.6.5. **TOHC** 25,26,27,28-tetrahidroxi-p-tert-butilcalix[4]areno, **DCEC4** 25,27-dicarboetoxi-26,28-dihidroxi-p-tert-butilcalix[4]areno, **TCEC4** 25,26,27,28-tetracarboetoxi-p-tert-butilcalix[4]areno. **TCEC8** 49,51,53,55-tetracarboetoxi-50,52,54,56-tetrahidroxi-p-tert-butilcalix [8]areno.

En cuanto al tamaño de la cavidad, se probaron CXs constituidos por cuatro y ocho unidades bencílicas y en cuanato a la funcionalización de la parte inferior de los anillos bencílicos, se emplearon grupos hidroxilo y carboetoxi. Estos últimos presentan una

contrastada afinidad por la superficie de Ag, tal como ha sido demostrado en trabajos anteriores llevados a cabo por nuestro grupo[33, 34].

En la [Figura 3.6.6 \(b-e\)](#) se puede observar el espectro SERS de la QAQ dispersado en calixarenos empleando un láser de 514,5 nm. El sustrato SERS empleado en estos experimentos fue un coloide de Ag fabricado mediante reducción química con clorhidrato de hidroxilamina. Los calixarenos no exhiben señal SERS alguna sobre tal sustrato, como se ilustra para uno de ellos en el espectro [f](#) de la [Figura 3.6.6](#), por lo tanto, las bandas que se observan en los espectros SERS de los complejos QAQ/CX deben de corresponder a QAQ. A efectos de la comparación de los espectros SERS normalizamos todos ellos a la altura de la banda $\nu(\text{Ag-Cl})$ a 240 cm^{-1} .

Los cuatro espectros SERS presentan perfiles espectrales muy similares, aunque con diferentes intensidades globales y no observándose cambios en la estructura del compuesto a diferencia de lo que ocurre en ácido sulfúrico concentrado. El desplazamiento hacia menores números de onda, respecto de las observadas en el espectro Raman del sólido, de las bandas en la región $1700\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C=O})$ principalmente sugiere que el sistema aromático de la QAQ está implicado en la interacción con el calixareno. Como en el caso de los complejos PAHs/CX [34], se propone aquí un mecanismo de interacción $\pi\text{-}\pi$ QAQ/CX.

Por otro lado, en la región $1450\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, las bandas correspondientes a vibraciones en el plano aumenta de intensidad con respecto al espectro Raman del sólido, indicando una orientación perpendicular del plano de la molécula de QAQ respecto a la superficie de plata.

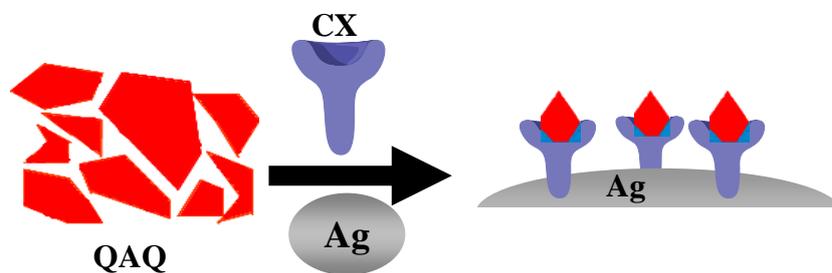
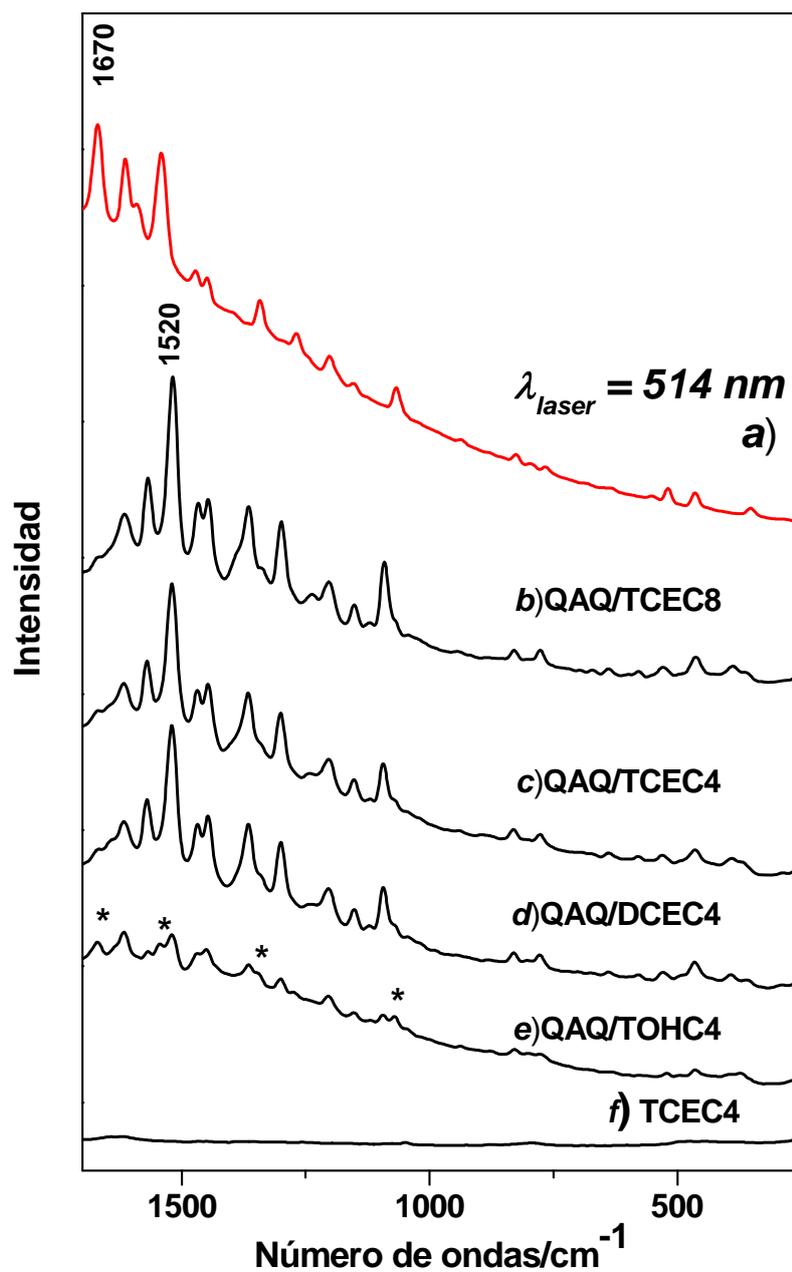


Figura 3.6.6. (a) Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$) de QAQ sólida. (b-e) Espectro SERS ($\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$) de QAQ (10^{-4}M) dispersa en el calixareno indicado (10^{-6}M) sobre coloide de Ag. (f) Espectro control SERS ($\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$) del calixareno TCEC4 sobre coloide de Ag. Abajo: Esquema del mecanismo de interacción y dispersión propuesto.

La variación de la intensidad de los espectros SERS está correlacionada con diferentes propiedades dispersantes y ensambladoras de los CXs ensayados. Para evaluar su eficiencia para la detección SERS o lo que es lo mismo, su capacidad ensambladora, se definió la relación R_S como el radio entre las intensidades de la banda 1520 cm^{-1} (la más intensa de todo el espectro) y la $\nu(\text{Ag-Cl})$ (que es el patrón interno presente en todos los espectros) sobre coloide de Ag. Los valores R_S deducidos para todos los CXs ensayados se presentan en la [Figura 3.6.7](#).

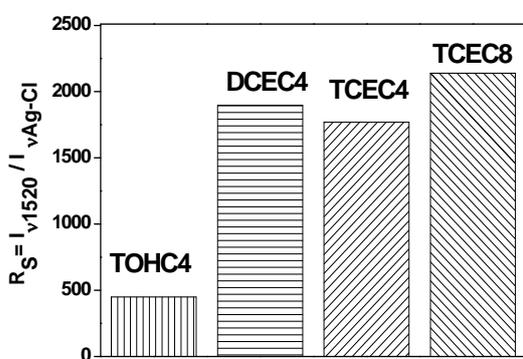


Figura 3.6.7. Parámetro R_S para cada CX como una medida de su eficiencia por la detección SERS de la QAQ.

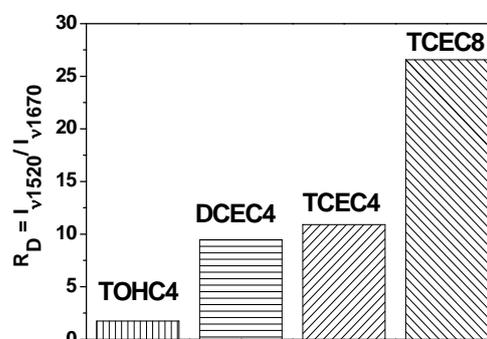


Figura 3.6.8. Parámetro R_D para cada CX como una medida de su eficiencia por la dispersión de la QAQ.

El valor de R_S más bajo corresponde al TOHC4, lo que se atribuye al hecho de que los grupos hidroxilos presentan una afinidad hacia la superficie de plata menor que los grupos carboetoxi. Por otro lado, el valor mayor R_S entre los CX que tienen grupos carboetoxi se encontró para el caso de TCEC8 debido a que el mayor tamaño de la cavidad permite alojar un número mayor de moléculas de QAQ.

En el espectro SERS de QAQ/TOHC4 ([Figura 3.6.6. e](#)), puede observarse un conjunto de bandas de baja intensidad (marcadas con un asterisco *), presentes también en los complejos QAQ/CXs aunque con menor intensidad, y que resulta ser muy similares a las presentes en el Raman del sólido. Ello sugiere la presencia de agregados de mayor tamaño de la QAQ en sistemas QAQ/CXs. La presencia de esas bandas sugiere que parte de la QAQ ha quedado sin dispersar sobre la superficie metálica

permaneciendo en forma de nanoagregados. Por lo tanto, la capacidad dispersante de los CXs puede ser cuantificada midiendo la relación entre la intensidad de la banda a 1520 cm^{-1} (asignada a la QAQ en el complejo QAQ/CX) y la banda 1670 cm^{-1} (asignada a agregados mayores de QAQ). De esta relación, la cual se ha definido como valor R_D , podremos obtener información sobre la eficiencia de dispersión o disgregación de cada CX. El valor R_D para cada uno de los CXs se presenta en la [Figura 3.6.8](#). Una vez más, el tamaño de la cavidad del receptor molecular juega un papel crucial, siendo el TCEC8 el agente disgregante de la QAQ más eficiente entre los CXs ensayados. Para aquellos que tienen un mismo tamaño de cavidad, es decir TOHC, DCEC4 y TCEC4, la naturaleza de los grupos químicos presentes en la parte inferior tienen también un efecto en la disgregación del pigmento. Esto se atribuye al cambio en el tamaño de la cavidad del CXs dependiente del mecanismo de interacción de estos grupos en la superficie metálica. Así se observa que los grupos carboetoxi tienen mayor eficiencia que los hidroxílicos, debido a la mayor afinidad de estos grupos por la plata.

3.6.4.1. Variación de la concentración de CX en el sistema QAQ/CX

Las concentraciones de ensamblador y de ligando son variables experimentales cruciales para hallar las condiciones óptimas en la detección SERS del pigmento. El estudio se ha realizado con dos CXs, TCEC4 y TCEC8 que tienen el mismo número de unidades carboetoxi y diferente tamaño de cavidad (4 y 8).

Concretamente se ha llevado a cabo un estudio de la variación de la concentración del receptor calixareno en un intervalo comprendido entre 10^{-8}M y 10^{-4}M para una concentración fija de QAQ (10^{-4}M). Las [Figuras 3.6.9](#) y [3.6.10](#) muestran los resultados obtenidos. Como se puede observar, los espectros SERS más intensos se obtienen para concentraciones de 10^{-5}M (TCEC4) y 10^{-7}M (TCEC8), siendo más intenso el correspondiente al CX de mayor cavidad. Estos resultados pueden explicarse en términos de: a) recubrimiento superficial y afinidad del calixareno por la superficie e b) impedimento estérico y efecto del mismo sobre el tamaño de la cavidad interna del calixareno. Para concentraciones menores de las arriba mencionadas hay menos número de moléculas receptoras interaccionando con la superficie de Ag y por tanto su eficiencia para aproximar a las moléculas de ligando a la superficie también será menor.

Para concentraciones mayores de los valores citados el impedimento estérico producido por la presencia de un número de moléculas mayor sobre la superficie metálica induce una oclusión de la cavidad del calixareno y reduciéndose su afinidad por el ligando. El mayor tamaño de la cavidad del calixareno TCEC8 explica que se pueda detectar una concentración mayor menor de QAQ.

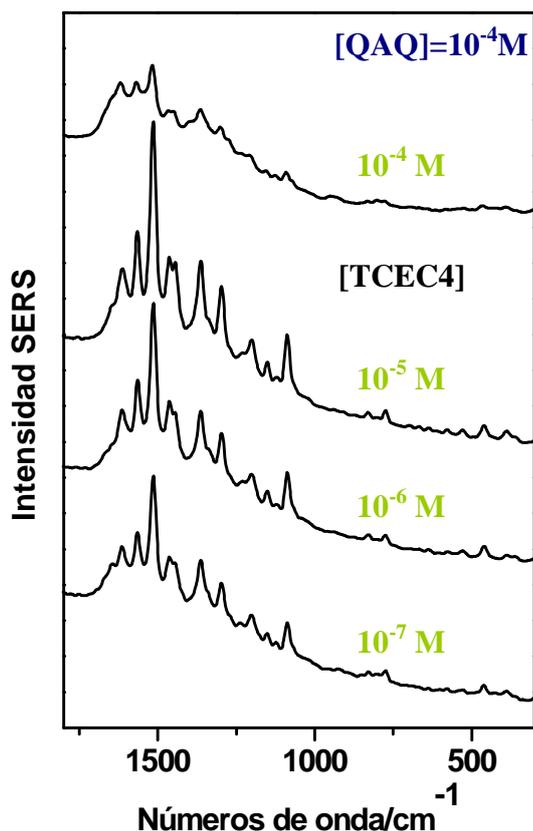


Figura 3.6.9. Espectro SERS ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) del complejo QAQ/TCEC4 sobre coloide de Ag para una concentración fija de QAQ (10^{-4} M) y concentraciones variables de TCEC4.

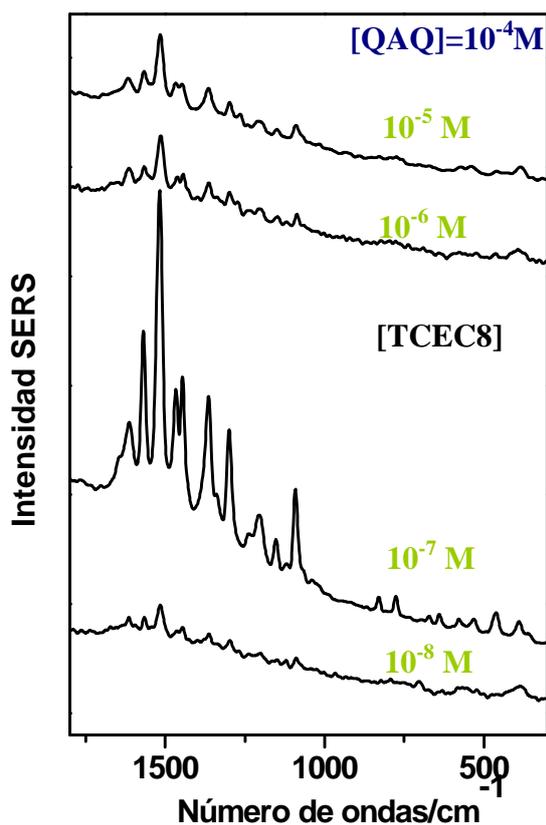


Figura 3.6.10. Espectro SERS ($\lambda_{exc}= 514,5$ nm) del complejo QAQ/TCEC8 sobre coloide de Ag para una concentración fija de QAQ (10^{-4} M) y concentraciones variables de TCEC8.

3.6.4.2. Variación de la concentración de QAQ en el sistema QAQ/CX

Empleando las concentraciones óptimas de TCEC4 y TCEC8 encontradas en la sección anterior y modificando la del ligando en el intervalo entre 10^{-6} M y 10^{-3} M, se

obtienen los resultados que se presenta en las Figuras 3.6.11. y 3.6.12., donde la línea discontinua indica la presencia de la banda más intensa de la QAQ sólida.

Para ambos CXs se observa la aparición de bandas atribuidas a QAQ sólido a concentraciones alrededor de $2 \times 10^{-4} \text{M}$, aunque el valor del R_D es mayor en el caso del TCEC8. Esto se atribuye a la mayor eficiencia de dispersión de calix con cavidad más grande.

En relación con la intensidad SERS, mientras que para el TCEC8 la eficiencia SERS es la misma en todo el intervalo de concentraciones de QAQ estudiadas, para el TCEC4 se observa una intensidad SERS mayor a una concentración de $8 \times 10^{-5} \text{M}$. Este hecho puede estar relacionado una vez más con el tamaño de la cavidad de este calixareno.

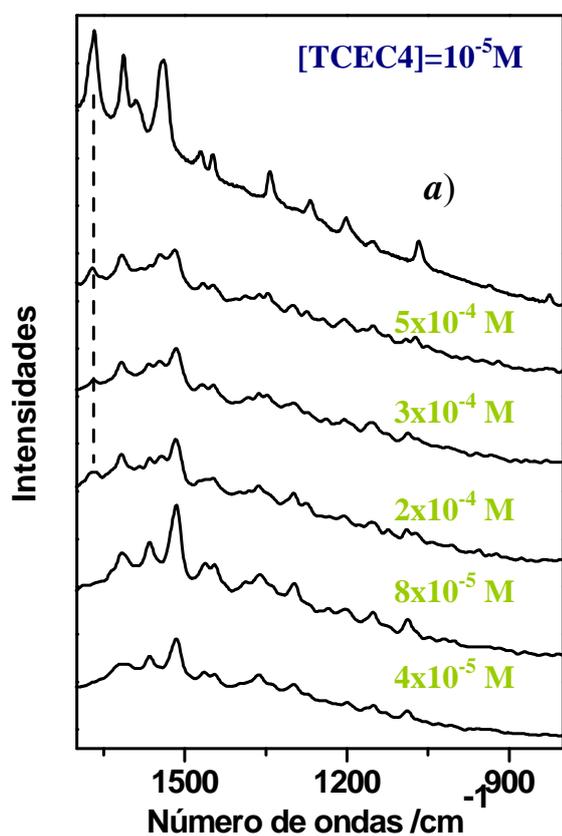


Figura 3.6.11. Espectros SERS ($\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$) del complejo QAQ/TCEC4 sobre coloide de Ag para una concentración fija TCEC4 (10^{-5}M) y concentraciones variables de QAQ. a) Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$) de QAQ sólida. Los espectros SERS están normalizados a $\nu(\text{Ag-Cl})$

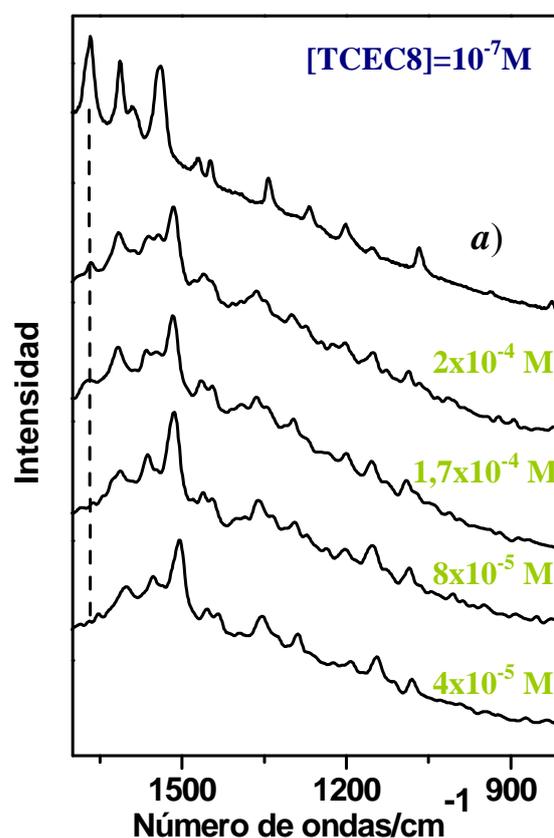


Figura 3.6.12. Espectros SERS ($\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$) del complejo QAQ/TCEC8 sobre coloide de Ag para una concentración fija TCEC8 (10^{-7}M) y concentraciones variables de QAQ. a) Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$) de QAQ sólida. Los espectros SERS están normalizados a $\nu(\text{Ag-Cl})$

3.6.5. SERS de QAQ dispersado en líquidos iónicos (LI)

Los líquidos iónicos probados son el BMICl y el TBAN. El primero de ellos presenta una parte catiónica de origen imidazólico y el segundo amónico. Los fragmentos aniónicos han sido cloruro y nitrato, respectivamente. Las correspondientes estructuras se encuentran detalladas en la [Figura 3.6.13](#).

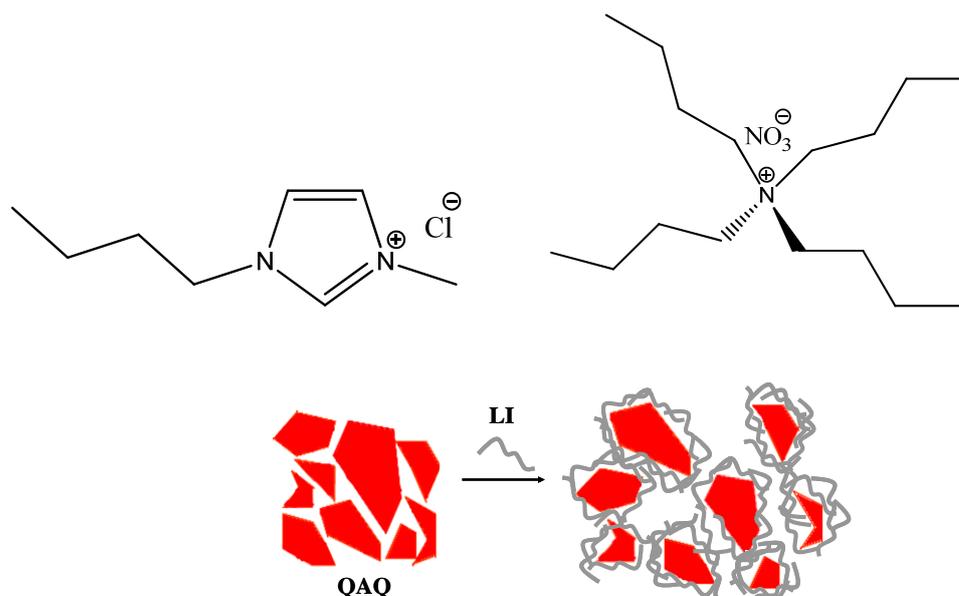


Figura 3.6.13. Izquierda arriba: Cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIC, del inglés: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride). Derecha arriba: Nitrato de tetrabutilamonio (TBAN, del inglés: tetrabutlammonium nitrate). Abajo: Ilustración de un proceso de dispersión.

Las pruebas para obtener espectros SERS sobre NPs de Au o Ag de los LIs y los sistemas QAQ/LI fueron fallidas, lo que indica la poca afinidad de los LIs por los metales. Ello se debe posiblemente a la tendencia de los LIs con cationes imidazolicos [37-39] y amónicos[40] a la formación de micelas debido a su inherente carácter anfílico. No obstante, su habilidad de autoensamblaje los hace capaces de dispersar el pigmento, de modo que el mecanismo de dispersión más plausible debe de involucrar una interacción QAQ-LI, en la que aglomerados de QAQ quedarán confinados por dichos iones ([Figura 3.6.13. abajo](#)).

Debido a la baja afinidad de los LIs por las NPs de los metales anteriores, y el carácter iónico de estas estructuras, el paso siguiente consiste en el estudio SERS de los LIs y complejos QAQ/LI empleando electrodos metálicos rugosos como sustratos

SERS. Este tipo de sustrato permite la variación del potencial eléctrico, pudiendo inducirse un acercamiento del analito a la superficie metálica.

3.6.5.1. Espectros Raman y SERS de LIs sobre electrodo de Cu

Como paso previo al estudio SERS del sistema de interés (QAQ/LI) se realizó un análisis vibracional de los espectros Raman y SERS de los LIs.

Debido al creciente interés del catión BMI⁺ en el campo de la electroquímica, varios autores en los últimos años han centrado sus investigaciones en el estudio de su estructura interfacial en electrodos de Ag[41] y Cu[42, 43] en función del potencial aplicado, a través de los espectros SERS. Existen también datos en la bibliografía sobre los espectros Raman e IR, así como cálculos mecánico-cuánticos de sus modos normales de vibración [44].

En nuestro trabajo se ha llevado a cabo un estudio SERS del TBAN sobre electrodo de Cu empleando una excitación de 633nm, variando el potencial aplicado entre 1,5V y -0.3V con un paso de 0.1V. En estas condiciones si es posible la obtención de espectros SERS, obteniéndose el mismo perfil espectral para todos los potenciales, aunque con diferente intensidad y sin observarse perturbaciones en el voltograma (no se muestra) correspondientes a oxidaciones o reducciones del LI. El espectro SERS muestra bandas debidas únicamente al catión TBAN, mientras que el anión (NO₃⁻) no se observa, por lo tanto podemos asumir que el catión es la única especie que interacciona con la superficie metálica.

Por otro lado, las modificaciones del espectro SERS respecto al Raman en estado sólido del TBAN están relacionadas con la orientación de la molécula respecto a la superficie metálica (Figura 3.6.14.). En la zona más altas del espectro Raman (~2900 cm⁻¹), se encuentran localizadas, en orden decreciente (Tabla 7) las bandas debidas a vibraciones $\nu_{as}CH_3$, νCH_2 y $\nu_s CH_3$. La banda correspondiente a $\nu_{as}CH_3$ aumenta la intensidad en el espectro SERS mientras que la $\nu_s CH_3$ disminuye. Asimismo, alrededor de 1500 cm⁻¹ se localizan dos vibraciones a 1470 cm⁻¹ y 1445 cm⁻¹ correspondientes a $\delta_{as}CH_3$ y σCH_2 combinada con $\delta_{as}CH_3$, respectivamente, y ambas intensificadas respecto al espectro Raman.

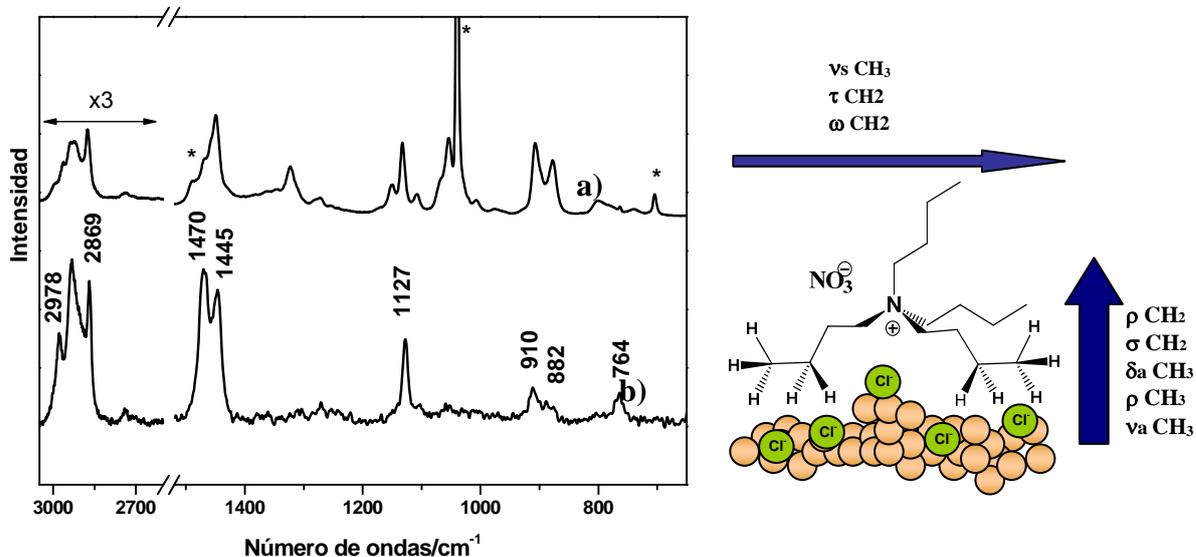


Figura 3.6.14. Izquierda: a) Espectro Raman ($\lambda_{exc}= 785\text{nm}$) del TBAN en fase s3lido. * Bandas correspondientes al NO_3^- . b) Espectro SERS ($\lambda_{exc}= 633\text{ nm}$) del TBAN sobre un electrodo de Cu 0.2V. Derecha: Esquema de la disposici3n del TBAN sobre un electrodo de Cu nanoestructurado. Los cloruros proceden de la disoluci3n empleada de KCl 0.1M como electrolito.

Las bandas que aparecen a 1127 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 882 cm^{-1} y 764 cm^{-1} son debidas a ρCH_3 , $\nu\text{C-C}$, $\omega\text{ CH}_2$ y $\rho\text{ CH}_2$ principalmente. Atendiendo a las reglas de selecci3n SERS se deduce una orientaci3n tal del TBAN sobre la superficie met3lica que permite un acercamiento de la parte cati3nica (el 3tomo de N) respecto a la superficie. Esta orientaci3n implica una disposici3n acostada del grupo metilo terminal sobre la superficie, tal como se ilustra en la parte derecha de la [Figura 3.6.14](#).

EXPERIMENTAL	CALCULADO	ASIGNACION
Raman ($\lambda=785\text{nm}$)	Raman	
2989(d)	3098	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2962(d)	3070	} νCH_2
2927(d)	3052	
2875(d)	3016	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
2736(d)		
1488(d)		NO_3^-
1467(d)	1540	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1455(m)	1531	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3, \sigma \text{CH}_2$
1449(d)	1528	σCH_2
1322(d)	1361	} τCH_2
1274(d)	1315	
1170(d)	1181	ρCH_2
1150(d)	1160	} $\rho \text{CH}_3, \nu \text{C-C}, \omega \text{CH}_2$
1132(m)	1137	
1108(d)	1135	
1065(d)	1075	$\nu \text{C-C}$
1054(m)	1065	$\nu \text{C-C}, \nu \text{C-N}$
1039(f)		NO_3^-
1005(d)	1019	$\nu \text{C-N}, \tau \text{CH}_2$
907(m)	929	$\rho \text{CH}_3, \omega \text{CH}_2, \nu \text{C-N}$
877(m)	871	$\rho \text{CH}_3, \nu \text{C-C}, \nu \text{C-N}$
800(d)	819	} $\rho \text{CH}_3, \rho \text{CH}_2$
763(d)	786	
740(d)	759	ρCH_2
704(d)		NO_3^-
253(m)	252	$\delta \text{C-C-C}$

Tabla 7. Números de onda de los modos fundamentales de vibración, experimentales y calculados, del espectro Raman (cm^{-1}) para el TBAN y su asignación más probable. ν : tensión, δ : deformación, ω : aleteo, ρ : balanceo, τ : torsión, σ : simétrico, as : asimétrico. Intensidades: f: fuerte, m: medio, d: débil. El método empleado para realizar el cálculo teórico fue DFT y el conjunto de bases 6-311+G.

La aparición de una banda muy ancha observada en torno a 300 cm^{-1} , (Figura 3.6.15. y 3.6.16.) correspondiente a $\nu(\text{Cu-Cl})$ [45]. La ausencia de la banda debida a la vibración $\nu(\text{Cu-N})$ y la desaparición de la señal SERS del catión cuando la banda $\nu(\text{Cu-Cl})$ desaparece (a partir de potenciales 1.5V y -0.2V), sugieren que el mecanismo de adsorción del TBAN está ligado a la presencia de iones cloruro en la superficie. Todo ello apunta a la formación de un par iónico entre el átomo de N cargado positivamente y un ión cloruro previamente adsorbido. Dicho comportamiento ha sido descrito ya en la bibliografía para aminas cargadas positivamente tanto sobre plata[46] como sobre cobre[47].

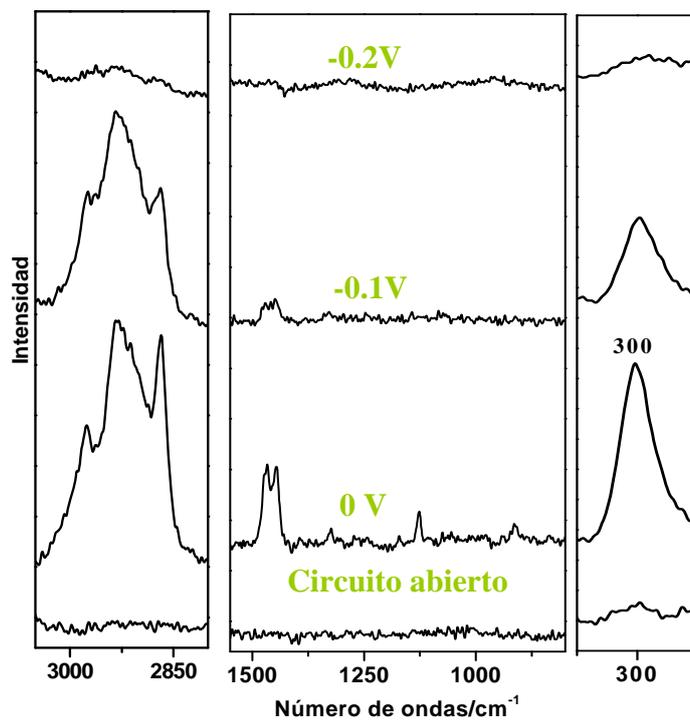


Figura 3.6.15. Espectros SERS ($\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$) del TBAN sobre electrodo de Cu a potenciales negativos.

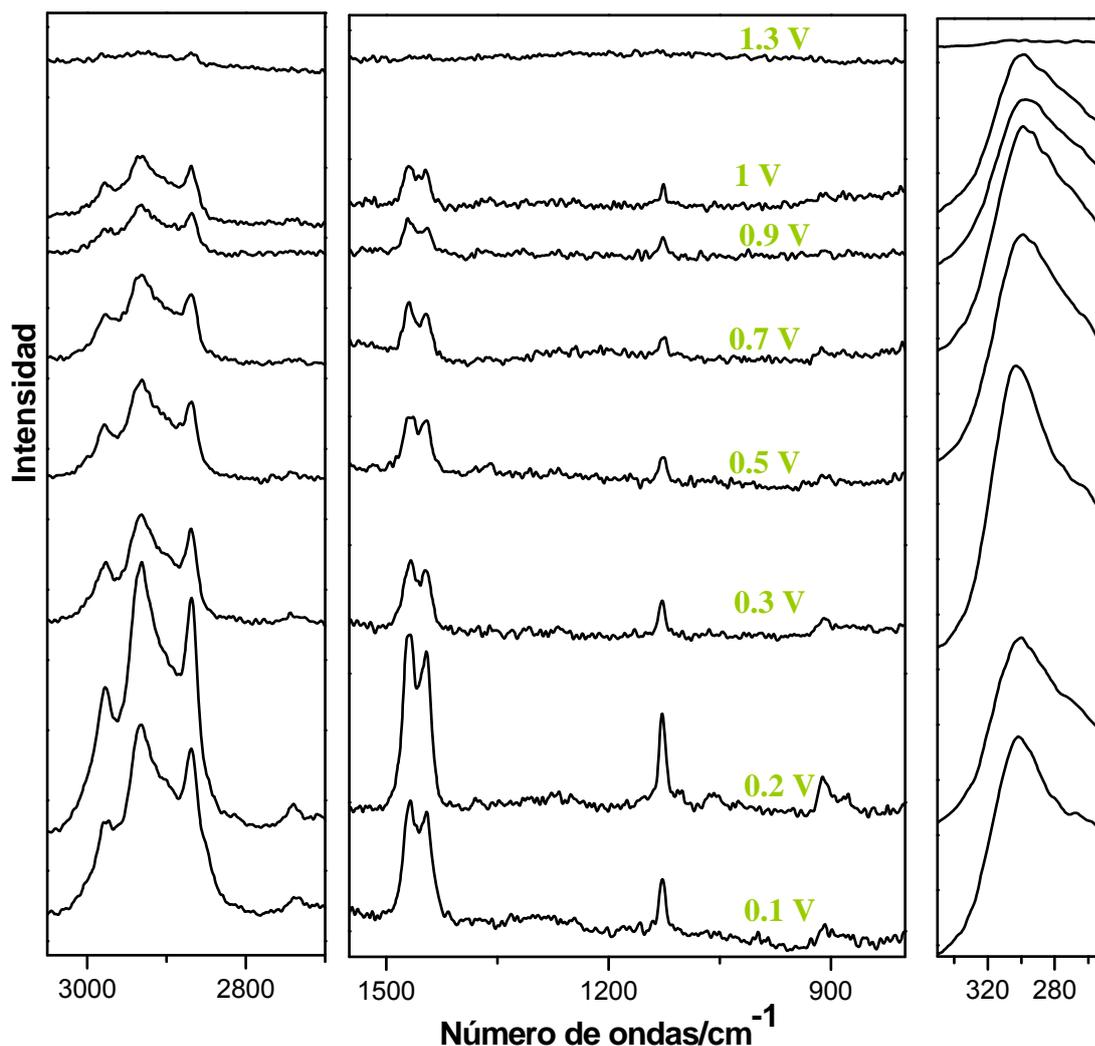


Figura 3.6.16. Espectros SERS ($\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$) del TBAN sobre electrodo de Cu a potenciales positivos

3.6.5.2. Estudio SERS de QAQ dispersada en BMICl sobre electrodo de Cu

Una vez estudiado el comportamiento SERS en función del potencial empleado del TBAN nos centramos en el estudio del sistema QAQ/TBAN, así como en el SERS del complejo QAQ/BMICl. Dado que los espectros SERS del BMICl sobre electrodo de Cu han sido ya estudiados por otros grupos [42, 43] aquí nos centramos en la interpretación del espectro SERS del complejo con QAQ.

La [Figura 3.6.17](#) muestra los resultados SERS para QAQ/BMICl en función del potencial aplicado en el intervalo entre 0V y -1 V con un paso de 0.1V. A circuito

abierto, como ya se ha comentado anteriormente, no se obtiene señal alguna, ni de LI ni de QAQ.

A la vista de los resultados obtenidos, podemos diferenciar tres perfiles espectrales distintos según la región del potencial aplicado:

a) $0 > V > -0.3V$. En este intervalo los espectros SERS se caracterizan por la presencia de bandas asociadas a BMI⁺. La banda de mayor intensidad está centrada a 1408 cm⁻¹ y corresponde a δ_s N-CH₃ [41, 42], indicando una orientación vertical del fragmento catiónico y con los grupos metilos cercanos a la superficie metálica, de acuerdo con lo publicado en la bibliografía [42]

b) $-0.4 > V > -0.6V$, Aparecen bandas debidas al pigmento QAQ. Aunque según la bibliografía, el fragmento catiónico interacciona con la superficie de Cu hasta potenciales más negativos que -0.6V [42], en nuestro caso no se aprecia ninguna banda correspondiente a dicho catión. Ello sugiere que a medida que el potencial es mas negativo, tanto el BMI⁺ como la QAQ compiten por un lugar en la superficie, siendo la situación más favorable para la última especie. Por tanto, podemos decir que el BMICl desempeña de manera satisfactoria el papel de agente dispersante, posiblemente por la ya mencionada tendencia a formar sistemas micelares en agua, pero no así el de actuar como nexo de unión entre la superficie metálica y la molécula. La capacidad dispersante del BMICl permite la disgregación de agregados del pigmento por interacción con el mismo, así como su acercamiento a la superficie metálica. Sin embargo, una vez sobre dicha superficie se tiene un proceso competitivo entre el BMI⁺ y la QAQ que se resuelve favorablemente hacia el pigmento en este intervalo valores del potencial eléctrico.

El perfil espectral es similar al obtenido en el sistema QAQ/CX, si bien las frecuencias de las bandas relacionadas con el esqueleto aromático están ligeramente modificadas como consecuencia del diferente entorno químico en el que se encuentra la QAQ.

c) $-0.7 > V > -1V$. A medida que el potencial se hace más negativo, el perfil espectral comienza a modificarse, hasta que a -1.3V la señal SERS desaparece por completo. Las modificaciones consisten principalmente en la intensificación de las bandas a 1618 cm⁻¹ y 1349 cm⁻¹ asociadas a ν (C=C) y ν (C=C) con δ (CH), respectivamente y la desaparición de la banda a 1509 cm⁻¹. Esto podría estar relacionado con un cambio en la orientación de la molécula o con la formación de una nueva

especie. El voltograma mostrado en la [Figura 3.6.18](#), revela una reacción de transferencia electrónica a $-0.7V$, lo que nos lleva a pensar que la segunda hipótesis planteada es más acertada. La especie generada podría ser el anión radical de la QAQ (QAQ \cdot^-). La generación de esta especie se menciona en otros trabajos en la que se ha encontrado como producto intermedio en un mecanismo de fotoestabilización de la QAQ[48], pero sin pruebas evidentes de su existencia.

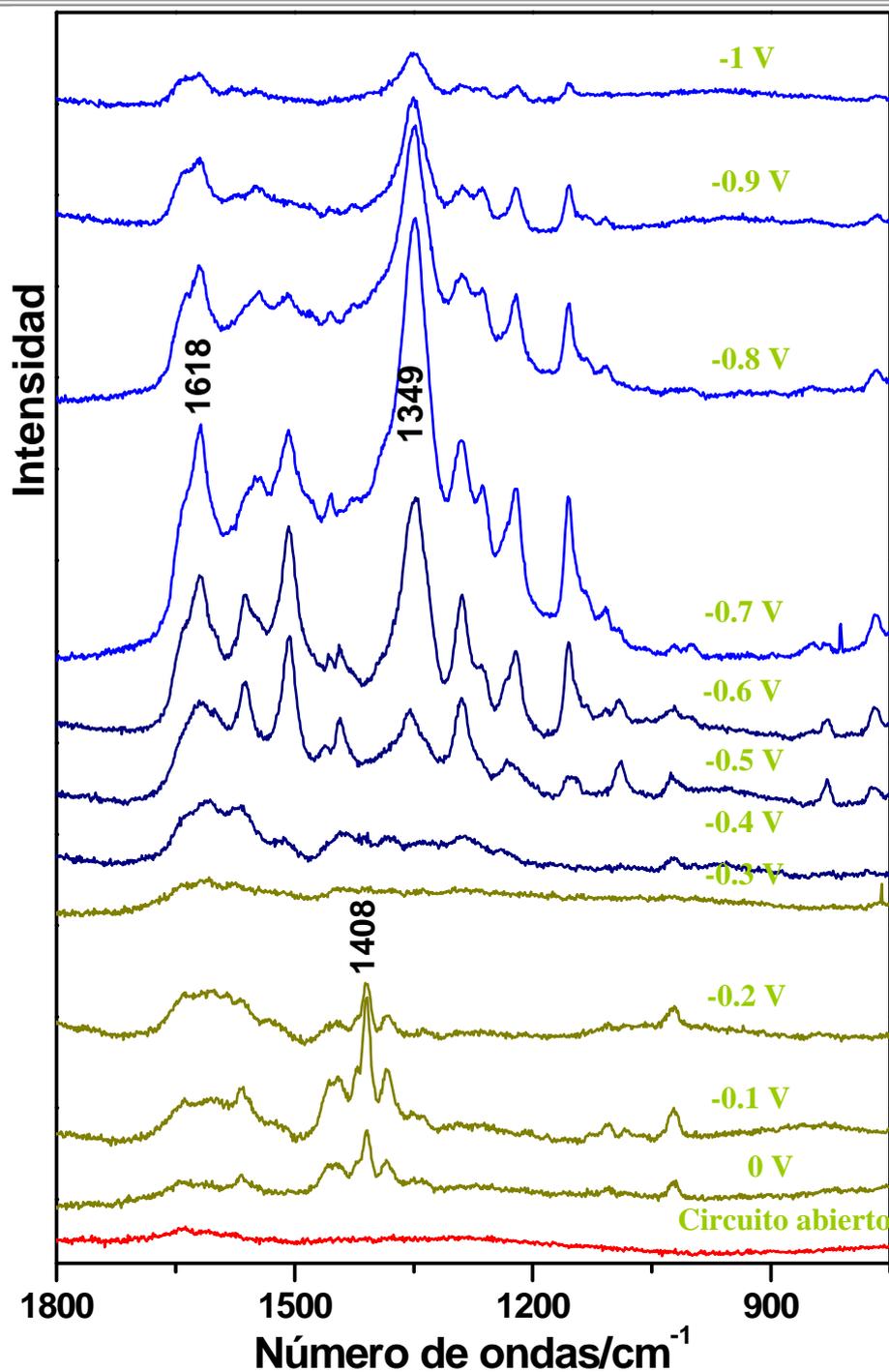


Figura 3.6.17. Espectros SERS ($\lambda_{exc} = 633\text{nm}$) de QAQ/BMIC a potenciales negativos. Concentración de QAQ y de BMIC (en agua Mili-Q) 10^{-4}M . Concentración del electrolito KCl 0.1M .

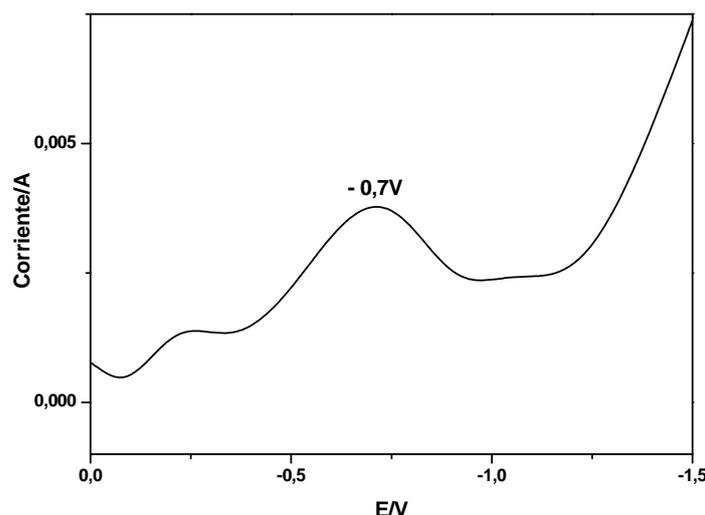


Figura 3.6.18. Voltograma del sistema QAQ/BMIC en un rango de potenciales entre 0V y -1.5V

3.6.5.3. SERS de QAQ dispersada en TBAN sobre electrodo de Cu

Un estudio análogo al realizado con el BMICl se hizo con el TBAN y con las mismas condiciones experimentales. Los resultados se muestran en la [Figura 3.6.19](#). Al igual que con el BMIC, se pueden distinguir tres perfiles SERS distintos en función del potencial empleado:

a) $0 > V > -0.3V$: En este intervalo, solo se observan bandas del TBA^+ , al igual que sucedía con BMI^+ .

b) $-0.4 > V > -0.6V$: Se observan bandas asociadas al pigmento, y el perfil espectral se asemeja al obtenido en los complejos QAQ/CX. A partir de -0.5 V el espectro comienza a cambiar paulatinamente hasta estabilizarse en el siguiente intervalo de potenciales. Por otra parte el voltograma de este sistema vuelve a mostrar un pico a -0.7V ([Figura 3.6.20.](#)), como en el caso del LI imidazólico.

c) $-0.7 > V > -1V$: Se observan de nuevo modificaciones en el espectro SERS del pigmento que se atribuyen al anión radical, tal y como se deduce del voltograma obtenido en la ([Figura 3.6.20.](#))

Los resultados obtenidos con ambos LI son similares, no solo en cuanto se refiere a los perfiles espectrales obtenidos, sino también a los intervalos de potencial a los que ocurren los cambios observados. Por lo tanto, se deduce que la capacidad dispersiva de los LI para con la QAQ independientemente de la estructura química del LI,

observándose una mayor dependencia tanto del carácter iónico como del poder de solvatación de los mismos.

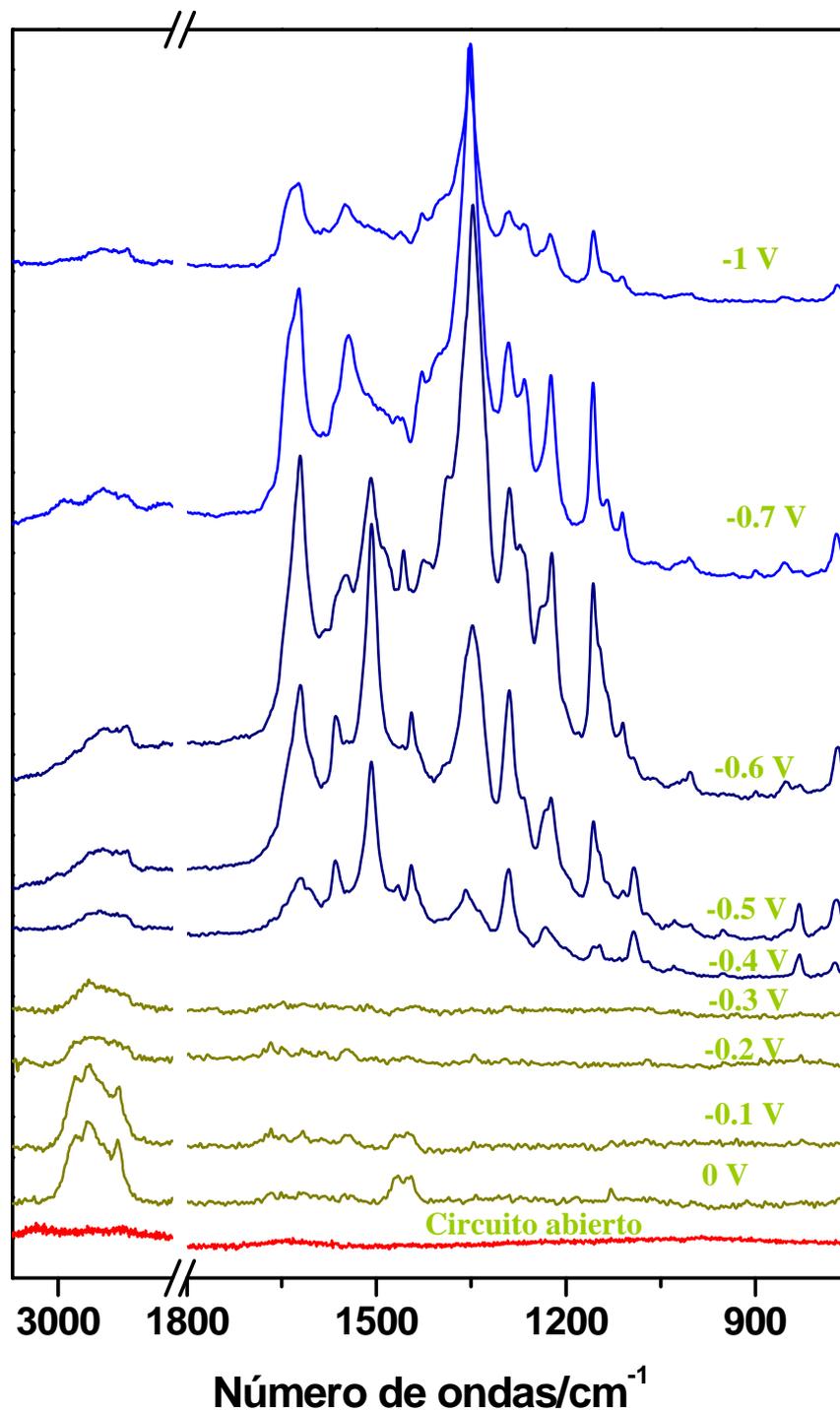


Figura 3.6.19. Espectros SERS ($\lambda_{\text{exc}} = 633\text{nm}$) de QAQ/TBAN a potenciales negativos indicados. Concentración de QAQ y de TBAN (en agua Mili-Q) 10^{-4}M . Concentración del electrolito KCl 0.1M .

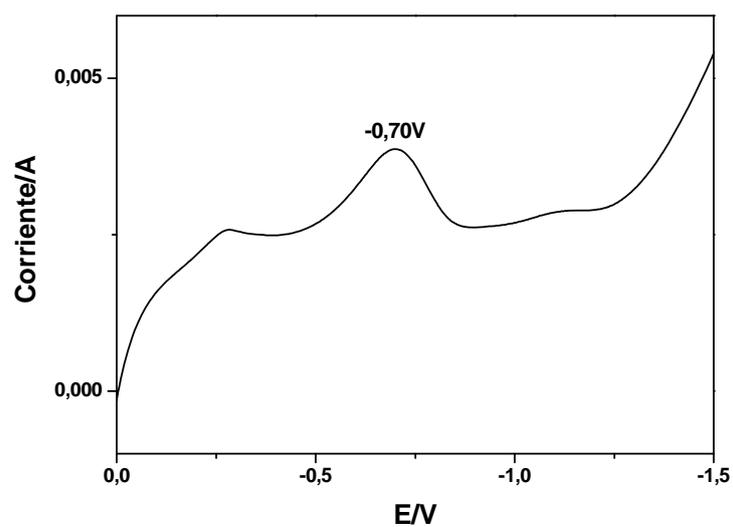


Figura 3.6.20. Voltagrama del sistema QAQ/TBAN en un rango de potenciales entre 0V y -1.5V

3.7. Estudio comparativo de quinacridonas

En este trabajo se han llevado a cabo el estudio comparativo de quinacridonas y sus derivados mediante diferentes técnicas espectroscópicas (absorción, Raman, IR [Figura 3.7.1](#) y SERS [Tabla 8](#)) lo que ha permitido hacer un estudio comparativo en función de la estructura de dichos compuestos:

1) *Número de grupos C=O que presenta la molécula*

El aumento del número de carbonilos en la QAQ respecto a la QA hace que la quinona tenga una mayor tendencia a la agregación molecular ya que la probabilidad de interacciones intermoleculares se eleva y esto produce una mayor deslocalización electrónica del sistema π . El aumento de dicha agregación conduce a un cambio en la solubilidad del pigmento, que pasa de ser soluble en DMSO (QA) a ser completamente insoluble en agua y en disolventes orgánicos y a un cambio en el color del pigmento, que pasa de rojo a naranja.

Los cambios en la coloración se reflejan en los espectros de absorción. Así, la QAQ muestra una única banda de absorción localizada en el intervalo de 420-450 nm frente a los tres máximos a 460, 489 y 523 nm de la QA.

Por otra parte, la mayor deslocalización electrónica del sistema π , tiene un claro efecto sobre los espectros IR y Raman: a) disminución del número de ondas de las bandas asociadas a $\nu(\text{C}=\text{C})$ y b) aumento del número de ondas de los modos vibracionales asociados a $\nu\text{C}-\text{C}$ respecto a la QA.

Tanto la agregación como la mayor deslocalización de la QAQ provocan cambios en los espectros SERS de estos compuestos. Por un lado la insolubilidad del pigmento requiere de la dispersión previa del pigmento para la obtención de los espectros SERS y por otro la interacción con el metal sigue mecanismos diferentes para la QAQ y la QA, lo que da lugar a perfiles SERS distintos.

2) *Sustitución en las posiciones 2 y 9 por grupos con efecto inductivo +I y -I*

La sustitución de las posiciones 2 y 9 de la QA generan cambios en la agregación molecular y en la deslocalización del sistema π que a su vez están ligados a la naturaleza del sustituyente. El efecto es distinto según se empleen sustituyentes con efecto inductivo +I ($-\text{CH}_3$) o -I ($-\text{Cl}$).

Los espectros de absorción de los derivados 2,9 están desplazados hacia el rojo respecto al de la QA, en mayor medida para la quinacridona metilada. El efecto inductivo $-I$ del cloro provoca, al igual que el grupo $C=O$ aunque en menor medida, una mayor tendencia a la agregación respecto a la QA y a la 2,9-DMQA, como se demuestra en el espectro de absorción de la 2,9-DCIQA, por la presencia de un cuarto máximo de absorción a 576 nm atribuido a la absorción de agregados moleculares.

En general, la sustitución en las posiciones 2 y 9, implica una menor deslocalización de la nube electrónica. Dicha deslocalización es más acusada en el caso del derivado metilado. Ello se deduce de los espectros Raman e IR debido a: a) un aumento del número de ondas de los modos vibracionales relacionados con las tensiones ν ($C=C$) y b) la disminución del número de ondas correspondiente a las tensiones ν ($C-C$), respecto a la QA

En términos de SERS, la 2,9-DMQA presenta una afinidad molécula /metal similar a la QA que no ocurre en el caso de la 2,9-DCIQA, ya que el derivado clorado presenta una menor afinidad respecto a la superficie por lo que ha sido necesaria una funcionalización de la superficie metálica con diaminas lineales para favorecer el acercamiento de la molécula al metal, obteniéndose un perfil espectral SERS distinto como consecuencia de un mecanismo de adsorción sobre el metal diferente.

3) *Sustitución de los grupos amino por cadenas alquílicas de diferente longitud*

La consecuencia más importante de la alquilación de las posiciones nitrogenadas de la molécula es la disminución de la agregación molecular ya que se inhibe la formación de puentes de H intermoleculares aumentando la solubilidad de dichos compuestos respecto a la QA.

La coloración de ambos es similar, a la QA. Por ello los espectros de absorción son prácticamente iguales entre si y desplazados hacia el azul respecto al de la QA.

Los grupos alquílicos en estas posiciones provocan un aumento de la deslocalización de la carga respecto de QA ya que el número de ondas de las bandas correspondientes a $\nu(C=C)$ disminuyen, aumentando las de $\nu(C-C)$. El grupo isoamilo tiene un efecto inductivo $+I$ mayor que el metilo, pero sin embargo no se detecta en los espectros Raman e IR.

La N,N-DMQA muestra una afinidad similar que la QA por los sustratos metálicos, no así la N,N-DIQA debido al volumen mayor del grupo isoamilo. Por ello ha sido necesario emplear distintos soportes metálicos, islotes mixtos de NPs de Ag/Au, para la obtención del espectro SERS.

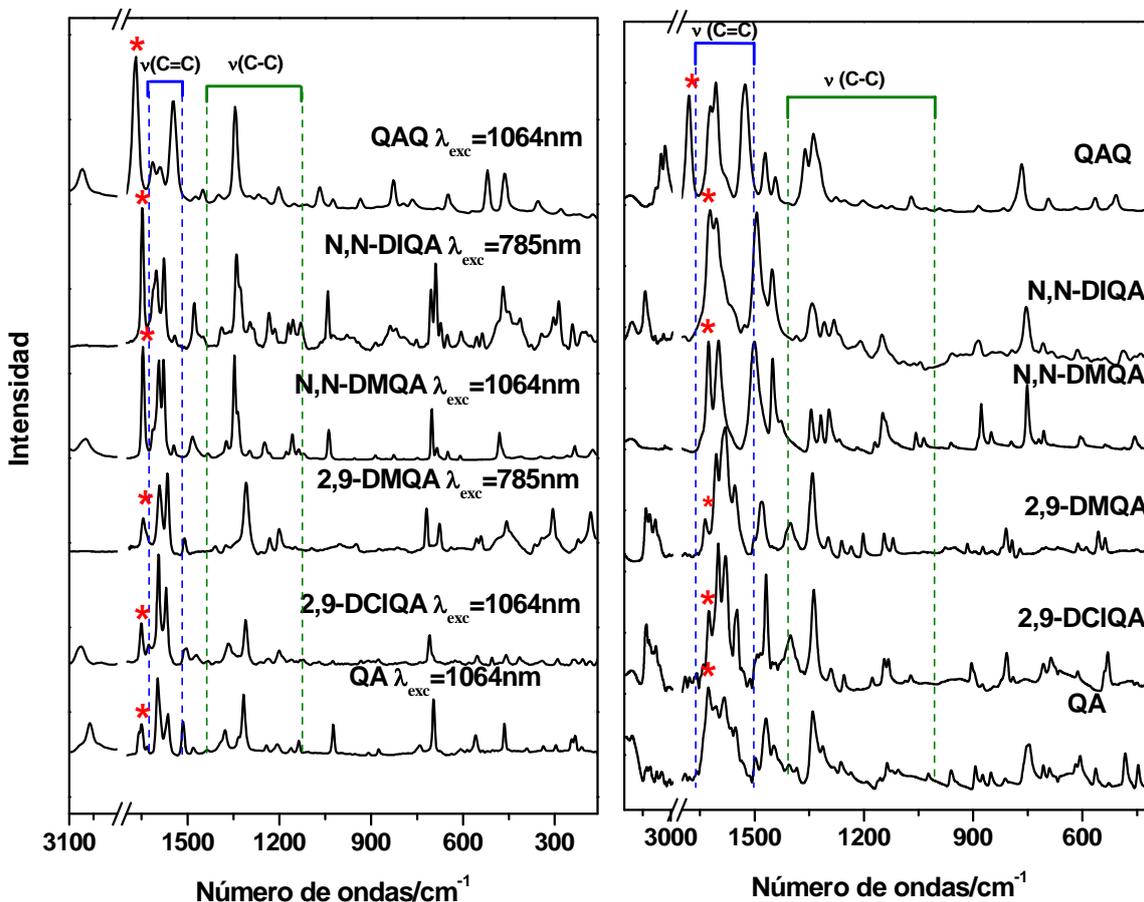


Figura 3.7.1. Izquierda: Espectros Raman de los 6 derivados quinacridónicos en estado sólido y a la derecha los espectros IR. * Banda νC=O

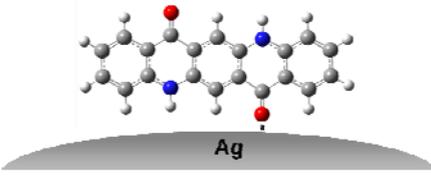
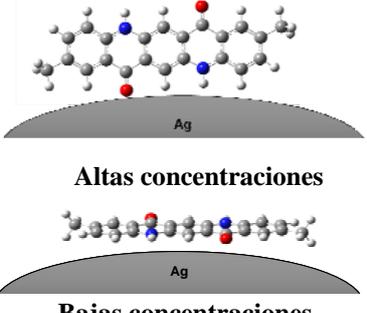
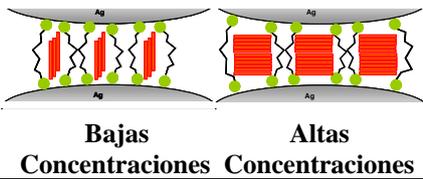
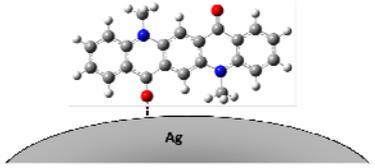
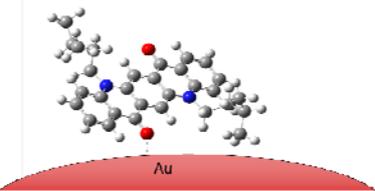
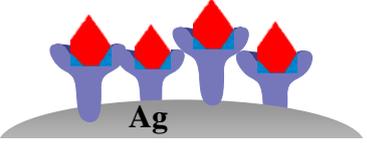
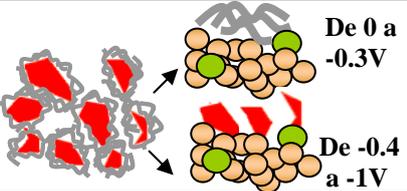
MOLÉCULA	CONDICIONES	MECANISMO DE INTERACCIÓN	$C_{\text{mínima}}$	OBSERVACIONES
QA	Disolvente: DMSO Sustrato SERS: coloide de Ag Agregante: KNO_3		10^{-7}M	Fluorescencia a altas concentraciones
2,9-DMQA	Disolvente: DMSO Sustrato SERS: coloide de Ag Agregante: KNO_3		$1.6 \times 10^{-7}\text{M}$	Fluorescencia a altas concentraciones
2,9-DCIQA	AD8 Disolvente: DMSO Sustrato SERS: coloide de Ag Agregante: KNO_3		$<10^{-9}\text{M}$	Alta tendencia a la agregación
N,N-DMQA	Disolvente: EtOH Sustrato SERS: coloide de Ag Agregante: KNO_3		10^{-7}M	-----
	Disolvente: CH_2Cl_2 Sustrato SERS: Islotes de Ag		4 attomoles	
N,N-DIQA	Disolvente: CH_2Cl_2 Sustrato SERS: Islotes mixtos de AgAu		4 attomoles	-----
QAQ	Calixarenos Disolvente: Acetona Sustrato SERS: coloide de Ag Agregante: KNO_3		-----	TCEC8 el calixareno más eficaz para la detección SERS de la QAQ
	Líquidos iónicos Disolvente: H_2O Sustrato SERS: Electrodo de Cu		-----	-----

Tabla 8. Esquema de las condiciones y resultados SERS obtenidos para cada molécula estudiada en esta tesis.

Bibliografía

1. DeSaja-Gonzalez, J., et al., *Surface-enhanced fluorescence and SERRS spectra of N-octadecyl-3,4:9,10-perylenetetracarboxylic monoanhydride on silver island films*. *Spectrochimica Acta Part A*, 1997. **53**: p. 173-181
2. Gentili, P.L., C. Clementi, and A. Romani, *Ultraviolet-Visible Absorption and Luminescence Properties of Quinacridone-Barium Sulfate Solid Mixtures*. *Applied Spectroscopy*, 2010. **64**: p. 923-929
3. Lincke, G., *A review of thirty years of research on quinacridones. X-ray crystallography and crystal engineering*. *Dyes and Pigments*, 2000. **44**: p. 101-122.
4. Binant, C., B. Guinea, and A. Lautie, *Spectres de vibration de pigments rouges de la famille des quinacridones*. *Spectrochimica Acta*, 1989. **45**: p. 1279-1287.
5. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09*. 2009: Wallingford CT.
6. Merrick, J.P., D. Moran, and L. Radom, *An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors*. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007. **111**: p. 11683-11700.
7. Huang, Z., et al., *π - π Interaction of Quinacridone Derivatives*. *Journal of Computational Chemistry*, 2011. **32**: p. 2055-2063.
8. del Puerto, E., et al., *Solution SERS of an Insoluble Synthetic Organic Pigment - Quinacridone Quinone- Employing Calixarenes as Dispersive Agent* *Chemical Communications*, 2011. **47**: p. 1854.
9. Moskovits, M. and J.S. Suh, *Surface selection rules for surface-enhanced Raman spectroscopy: calculations and application to the surface-enhanced Raman spectrum of phthalazine on silver*. *Journal of Physical Chemistry*, 1984. **88**: p. 5526-5530.
10. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. third ed. 2006.
11. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**: p. 309.
12. Izquierdo-Lorenzo, I., S. Sanchez-Cortes, and J.V. Garcia-Ramos, *Adsorption of Beta-Adrenergic Agonists Used in Sport Doping on Metal Nanoparticles: A Detection Study Based on Surface-Enhanced Raman Scattering*. *Langmuir*, 2010. **26**: p. 14663-14670.
13. Izquierdo-Lorenzo, I., S. Sanchez-Cortes, and J.V. Garcia-Ramos, *Trace detection of aminoglutethimide drug by surface-enhanced Raman spectroscopy: a vibrational and adsorption study on gold nanoparticles*. *Analytical methods*, 2011. **3**: p. 1540.
14. Mocak, J., et al., *A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry* 1997. **69**: p. 297-328.
15. Xu, H.X., et al., *Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering*. *Physical Review Letters*, 1999. **83**(21): p. 4357-4360.
16. Le Ru, E.C., P.G. Etchegoin, and M. Meyer, *Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to*

-
- single molecule detection*. Journal of Chemical Physics, 2006. **125**(20): p. 204701-204713.
17. Guerrini, L., et al., *α,ω -Aliphatic Diamines as Molecular Linkers for Engineering Ag Nanoparticle Clusters: Tuning of the Interparticle Distance and Sensing Application*. Plasmonics, 2010. **5**: p. 273–286.
 18. Sanchez-Cortes, S. and J.V. Garcia-Ramos, *Adsorption and Chemical Modification of Phenols on a Silver Surface*. Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **231**(1): p. 98-106.
 19. Gu, X.J., K.L. Akers, and M. Moskovits, *Reaction of Dichloroethane and Oxygen on a Rough Silver Surface*. Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**: p. 3696-3700.
 20. Patterson, M.L. and M.J. Weaver, *Adsorption and Oxidation of Ethylene at Gold Electrodes As Examined by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**: p. 1331-1334.
 21. Rodriguez-Llorente, S., R. Aroca, and J. Duff, *Infrared and Raman spectra of thin solid films of 1,2-bis[(propylimido)perylene]ethane*. Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1999. **55A**: p. 969-978.
 22. Baldo, M.A., et al., *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices*. Nature, 1998. **395**: p. 151.
 23. David S. dos Santos, J. and R. Aroca, *Selective surface-enhanced fluorescence and dye aggregation with layer-by-layer film substrates*. The Analyst, 2007. **132**: p. 450-454.
 24. Malicka, J., et al., *Effects of Fluorophore-to-Silver Distance on the Emission of Cyanine-Dye Labeled Oligonucleotides*. Analytical biochemistry, 2003. **315**: p. 57-66.
 25. Wokaun, A., et al., *Energy transfer in surface enhanced luminescence*. Journal of Chemical Physics, 1983. **79**: p. 509.
 26. Anger, P., P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence*. Physical Review letters, 2006. **96**: p. 113002.
 27. Le Ru, E.C. and P.G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects* First ed. 2009, Amsterdam: Elsevier.
 28. McKay, R.B., *Technological applications of dispersions*. Ilustrada ed, ed. M. Dekker. 1994. 557.
 29. Fabriciova, G., et al., *Adsorption Mechanism and Acidic Behavior of Naphthazarin on Ag Nanoparticles Studied by Raman Spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 2002. **30**(2): p. 203-212.
 30. Jurasekova, Z., et al., *Raman and surface-enhanced Raman scattering (SERS) investigation of the quercetin interaction with metals: Evidence of structural changing processes in aqueous solution and on metal nanoparticles*. Journal of Molecular Structure, 2009. **918**(1-3): p. 129-137.
 31. Sanchez-Cortes, S., et al., *Catechol polymerization in the presence of silver surface*. Colloids and surface a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **176**(2-3): p. 177-184.
 32. <http://www.docstoc.com/docs/78649637/Paints-Coatings-Inks-Pigments-Application-of-surfactants-and-amines>.
 33. Leyton, P., et al., *Surface Enhanced Vibrational (IR and Raman) Spectroscopy in the Design of Chemosensors based on Ester Functionalised p-tert-Butylcalix[4]arene Hosts*. Langmuir, 2005. **21**: p. 11814-11820.
-

-
34. Leyton, P., et al., *Selective Molecular Recognition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Calix[4]arene-functionalized Ag Nanoparticles by Surface-enhanced Raman Scattering* Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**: p. 17484-17490.
 35. Guerrini, L., et al., *Importance of metal-adsorbate interactions for the surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on plasmonic nanoparticles*. Plasmonics, 2007. **2**(3): p. 147-156.
 36. de Miguel, G., et al., *Dis-aggregation of an insoluble porphyrin in a calixarene matrix: characterization of aggregate modes by extended dipole model*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**: p. 1569-1576.
 37. Bowers, J., et al., *Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids*. Langmuir, 2004. **20**: p. 2191-2198.
 38. Łuczaka, J., et al., *Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **336**: p. 111-116.
 39. Blesic, M., et al., *Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution*. Green Chemistry, 2007. **9**: p. 481-490.
 40. Heintza, A., et al., *Micelle formation of alkylimidazolium ionic liquids in water and in ethylammonium nitrate ionic liquid: A calorimetric study*. Fluid Phase Equilibria, 2010. **294**: p. 187-196.
 41. Santos, V.O., et al., *Surface-Enhanced Raman Scattering at the Silver Electrode/Ionic Liquid (BMIPF6)*. Journal of physical Chemistry B, 2006. **110**: p. 20379-20385.
 42. Yuan, Y.X., et al., *Probing the adsorption of methylimidazole at ionic liquids/Cu electrode interface by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **41**: p. 516-523.
 43. Brandão, C.R.R., et al., *Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of a copper electrode in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**: p. 1846-1848.
 44. Talaty, E.R., et al., *Raman and Infrared Spectra and Ab Initio Calculations of C2-4MIM Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**: p. 13177-13184.
 45. Chan, H.Y.H., C.G. Takoudis, and M.J. Weaver, *Oxide Film Formation and Oxygen Adsorption on Copper in Aqueous Media As Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Journal of physical Chemistry B, 1999. **103**: p. 357-365.
 46. Guerrini, L., et al., *Functionalization of Ag nanoparticles with the bis-acridinium lucigenin as a chemical assembler in the detection of persistent organic pollutants by surface-enhanced Raman scattering*. Analytica Chimica Acta, 2008. **624**: p. 286-293.
 47. Martusevicius, S., et al., *Adsorption of L-histidine on copper surface as evidenced by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 1996. **10**: p. 271-280.
 48. Jaffe, E.E., *High Performance Pigments*. Second ed, ed. E.B. Faulkner and R.J. Schwartz. 2009. 298-329.
-

5. CONCLUSIONES

1. La espectroscopía SERS, acompañada de las estrategias aquí desarrolladas, se perfila como una de las técnicas de alta sensibilidad y selectividad con gran utilidad para la detección de compuestos de la familia de las quinacridonas.

2. El análisis de quinacridonas con diferente estructura que se ha llevado a cabo en esta Tesis doctoral permite diagnosticar y resolver con mayor facilidad los problemas relacionados con la detección SERS de la misma familia. De los resultados obtenidos (Cap. 3; tabla8) se han llegado a las siguientes conclusiones:

- La quinacridona, 2,9-dimetilquinacridona y N,N- dimetilquinacridona tienen una gran afinidad por la plata. Las condiciones para obtener espectros SERS con suficiente calidad para estas tres moléculas se basan en la utilización de un coloide de plata con hidroxilamina como sustrato SERS y nitrato potásico como agente agregante.
- En el caso de la N,N-diisoamilquinacridona no se pudieron utilizar los coloides de plata como sustratos SERS debido al impedimento estérico existente como consecuencia del gran volumen de los sustituyentes de esta molécula. Por lo tanto, el soporte SERS utilizado fue nanopartículas de plata depositadas por evaporación a vacío.
- Se funcionalizaron nanopartículas de plata con diaminas lineales como estrategia para acercar la 2,9-dicloroquinacridona al metal y obtener así los correspondientes espectros SERS.
- La quinacridona, 2,9-dimetilquinacridona, N,N- dimetilquinacridona y N,N-diisoamilquinacridona presentan una apreciable afinidad por la plata. En todos los casos, el punto de anclaje de estas moléculas se realiza a través de los grupos carbonilo.
- Cuando las moléculas a estudiar son insolubles, es necesaria la dispersión de las mismas en el disolvente como paso previo a la obtención del espectro SERS. Los agentes dispersantes más efectivos entre los usados en esta Tesis doctoral han resultado ser los líquidos iónicos y los calixarenos.

3. Consecuentemente, la obtención de espectros SERS de las moléculas ha permitido la caracterización vibracional de las mismas que no se había llevado a cabo debido a la insolubilidad y a su alta fluorescencia.

4. El análisis de los espectros Uv-visible de las moléculas estudiadas han permitido poner de manifiesto la tendencia a la agregación de las mismas y optimizar las condiciones de obtención de los espectros SERRS.

5. Se han caracterizado derivados de quinacridonas empleadas en dispositivos OLEDs (N,N- dimetilquinacridona y N,N-diisoamilquinacridona) por SEF. Los soportes usados han sido nanopartículas de oro recubiertas por una capa de sílice de 5nm (Au@SiO₂) y nanopartículas de plata evaporadas a alto vacío sobre las que se han depositado láminas de Langmuir-Blodgett de ácido araquídico, que actúan como agente espaciador, y finalmente la película delgada del correspondiente derivado de quinacridona