

Tesis de Posgrado

Caracterización espectroscópica y fotoquímica de ftalocianinas en solución

Lagorio, María Gabriela

1991

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

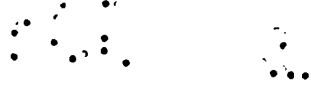
Cita tipo APA:

Lagorio, María Gabriela. (1991). Caracterización espectroscópica y fotoquímica de ftalocianinas en solución. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2429_Lagorio.pdf

Cita tipo Chicago:

Lagorio, María Gabriela. "Caracterización espectroscópica y fotoquímica de ftalocianinas en solución". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1991. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2429_Lagorio.pdf

R₂ 2429
Tesis
2429
ej.2



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA Y FOTOQUIMICA DE
FTALOCIANINAS EN SOLUCION

MARIA GABRIELA LAGORIO

Tesis.
2429
ej. 2

Tesis presentada para optar al titulo de Doctor en Ciencias Químicas

A mis padres,

A mi hermana.

Este trabajo de tesis ha sido realizado íntegramente en el Laboratorio de Fotoquímica del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas (UBA). La labor experimental fue desarrollada en el período comprendido entre 1987 y 1990.

La tarea de investigación ha sido dirigida por la Dra. Silvia E. Braslavsky y co-dirigida por el Dr. Enrique A. San Román y contó con la valiosa colaboración de la Dra. Lelia E. Dicelio. La financiación necesaria para llevar a cabo el trabajo provino de la Universidad de Buenos Aires, a través de subsidios y becas de iniciación y perfeccionamiento otorgadas a la tesista, del CONICET y de la fundación Volkswagenwerk.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a todos mis compañeros de trabajo que con su espíritu de camaradería hicieron agradable y alegre la tarea cotidiana.

En forma particular quiero expresar mi agradecimiento a:

- Anita Zalts y Marta Daraio quienes sintetizaron y purificaron la muestra de CoTCPc utilizada en el presente trabajo.
- Martín Negri, quien puso a mi disposición el equipo de Lente térmica estacionaria armado y puesto a punto por él en el laboratorio de Fotoquímica del Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad.
- Pedro Aramendía, por su aporte al armado del tren de fotólisis y en discusiones sobre los temas de investigación.
- Ernesto Marceca, Fernando Battaglini, Daniel Fernández y Gustavo Barrera, quienes, con enorme buena voluntad, estuvieron siempre dispuestos a permitirme el uso de sus computadoras y/o asesorarme sobre el *software* utilizado en esta tesis.

Dr. José Olabe y a Luis Baraldo, quienes mostraron excelente disposición para discutir temas de complejos metálicos relacionados con el presente trabajo.

- Dr. Ernesto Calvo por varios aportes que realizó a nuestro grupo.
- Dr. Gerardo Burton del Dpto. de Química Orgánica, que facilitó el uso del programa de computación MM2 para los cálculos de simulación de dímeros de ftalocianinas y muy especialmente a Victor Batista, quien llevó a cabo dichos cálculos con el citado programa.
- la familia Martín que puso a mi disposición su computadora.
- al laboratorio de Luminiscencia Molecular del Departamento de Química Inorgánica por el uso del espectrofluorómetro.
- UMYMFOR por los análisis elementales de los compuestos sintetizados.
- al Instituto Max Planck de Alemania por el RMN de la muestra de AlTCPc.

a la Universidad de Buenos Aires que financió el presente trabajo de investigación mediante becas de iniciación y perfeccionamiento.

a las autoridades de la Facultad y del Departamento que me brindaron el apoyo para desarrollar mis tareas.

Por último, mi gran agradecimiento a los doctores Lelia E. Dicelio, Enrique A. San Román y Silvia E. Braslavsky quienes me orientaron y dirigieron y sin cuyo apoyo no hubiese sido posible la realización de esta tesis.

INDICE

	Página
1. INTRODUCCION	1
1.1 Generalidades sobre ftalocianinas.....	2
1.2 Aplicaciones a nivel industrial.....	2
1.3 Aplicaciones a nivel biológico	4
1.4 Propiedades de las ftalocianinas Relación con sus aplicaciones	5
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO	8
3. SINTESIS	10
3.1 Reactivos.....	11
3.2 Preparación de tetracarboxiftalocianinato de cobre (II) (CuTCPc).....	11
3.3 Preparación de tetrakis(pentiloxicarbonil)ftalocianinato de cobre (II) o éster amílico de CuTCPc (ECuTCPc).....	13
3.4 Preparación de tricarboximonoamida ftalocianinato de hidroxoaluminio (III) (AlTCPc).....	14
3.5 Preparación de dicarboxidiamida ftalocianinato de cobalto (II) (CoTCPc).....	14
4. ANALISIS Y CARACTERIZACION.....	15
4.1 CuTCPc.....	16
4.2 ECuTCPc.....	16
4.3 AlTCPc.....	17
4.4 CoTCPc.....	18
5. AGREGACION, PROPIEDADES FOTOQUIMICAS, FOTOFISICAS Y ESPECTROSCOPICAS. GENERALIDADES	22
5.1 Espectroscopía electrónica.....	23
5.2 Agregación.....	27

5.2.1 Determinación de constantes de equilibrio y espectros.....	27
5.2.2 Teoría.....	28
5.3 Transferencia de energía. Generación de 1O_2	40
5.3.1 Introducción.....	40
5.3.2 Metodología y parte experimental.....	43
5.4 Rendimiento cuántico de fluorescencia.	
Método de la Lente térmica estacionaria.....	46
6. CuTCPc.....	51
6.1 Espectroscopía UV-visible e infrarrojo cercano.....	52
6.1.1 Experimentos y resultados.....	52
6.1.2 Discusión.....	52
6.2 Agregación de CuTCPc. Estructura de los agregados.....	56
6.2.1 Introducción.....	56
6.2.2 Experimentos y resultados.....	56
6.2.3 Discusión.....	65
6.3 Generación de 1O_2 .	
Diferencia de comportamiento entre monómeros y dímeros.....	70
6.3.1 Reactivos.....	70
6.3.2 Experimentos y resultados.....	70
6.3.3 Discusión.....	72
6.3.4 Conclusiones.....	75
Apéndice	76
7. ECuTCPc	80
7.1 Espectroscopía UV-visible e infrarrojo cercano.....	81
7.1.1 Experimentos y resultados.....	81
7.1.2 Discusión.....	81
7.2 Agregación de ECuTCPc. Estructura de los agregados.....	83
7.2.1 Introducción.....	83
7.2.2 Experimentos y resultados.....	84
7.2.3 Discusión.....	88
7.3 Generación de 1O_2 .	
Diferencia de comportamiento entre monómeros y dímeros.....	88
7.3.1 Introducción.....	88
7.3.2 Reactivos.....	88

7.3.3 Experimentos y resultados.....	88
7.3.4 Discusión.....	89
7.3.5 Conclusiones.....	92
Apéndice.....	93
8. AlTCPC.....	94
8.1 Espectroscopía UV - visible e infrarrojo cercano.....	95
8.1.1 Experimentos y resultados.....	95
8.1.2 Discusión.....	95
8.2. Generación de 1O_2	102
8.2.1 Introducción.....	102
8.2.2 Reactivos.....	102
8.2.3 Experimentos y resultados.....	102
8.2.4 Discusión.....	103
8.2.5 Conclusiones.....	103
8.3 Fluorescencia.....	103
8.3.1 Espectros de excitación y de emisión fluorescente.....	103
8.3.1.1 Experimentos y resultados.....	103
8.3.1.2 Discusión.....	107
8.3.2 Rendimiento cuántico de fluorescencia.	
Determinación por el método de la lente térmica.....	107
8.3.2.1 Reactivos.....	111
8.3.2.2 Experimentos y resultados.....	111
8.3.2.3 Estimación del tiempo de vida del singulete.....	112
8.3.2.4 Discusión.....	114
8.3.2.5 Conclusiones.....	114
Apéndice	115
9. CoTCPC.....	121
9.1 Espectroscopía UV - visible e infrarrojo cercano.....	122
9.1.1 Experimentos y resultados.....	122
9.1.1.1 Espectros.....	122
9.1.1.2 Determinación de la estructura del complejo entre CoTCPC y CN^-	122
9.1.2 Discusión.....	127
9.2 Reacciones de oxidación.....	130

9.2.1 Ensayos espectroscópicos.....	130
9.2.2 Ensayos cromatográficos.....	132
9.2.3 Discusión	134
9.2.4 Conclusiones.....	136
10. DISCUSION GENERAL.....	137
10.1 Espectroscopía.	
Comparación con porfirinas y otras ftalocianinas.....	138
10.2 Solubilidad y agregación.....	141
10.3 Generación de 1O_2	143
10.4 Fluorescencia.....	144
11. RESUMEN	146
12. REFERENCIAS	149

INDICE DE FIGURAS

Figura N°		Página
1	-Estructura de una ftalocianina metálica	3
2	-Espectro de absorción de tetrafenilporfina en tolueno	6
2	-Espectro de absorción de ftalocianina sulfonada de Al	6
3	-Síntesis de derivados de ftalocianinas	12
4a	-Espectro UV-visible de CuTCPc en DMSO	19
4b	-Espectro UV-visible de ECuTCPc en tolueno	19
5a	-Espectro UV-visible de AlTCPc en DMSO	20
5b	-Espectro UV-visible de CoTCPc en DMSO	20
6	-Espectro RMN de AlTCPc	21
7	-Niveles de energía para una ftalocianina metálica	24
8	-Modelo de Kasha. Dipolos de transición paralelos	31
9	-Modelo de Kasha. Dipolos de transición en línea	32
10	-Modelo de Kasha. Dipolos de transición fuera del plano	33
11	-Extensión del modelo de Kasha. Transiciones degeneradas	37
12	-Diagrama del tren de fotólisis	44
13	-Dispositivo experimental para Lente Térmica	48
14	-Señal típica en una experiencia de Lente Térmica	48
15	-Espectro de absorción. CuTCPc. Infrarrojo cercano	53
16	-Esquema de orbitales moleculares para CuTCPc	53
17	-Espectro de absorción. CuTCPc en NaOH	54
18a	-CuTCPc. Espectro de absorción visible en función de la concentración en DMSO 100%	58
18b	-CuTCPc. Espectro de absorción visible en función de la concentración en DMSO 95%	59
18c	-CuTCPc. Espectro de absorción visible en función de la concentración en DMSO 91%	60
19	-Espectro de absorción visible del monómero y del dímero de CuTCPc	61
20a	-CuTCPc. Espectro de absorción visible en función de la concentración en DMSO 100%. Superposición con espectros del monómero y del dímero	62
20b	-CuTCPc. Espectro de absorción visible en función de la concentración en DMSO 95%. Superposición con espectros del monómero y del dímero	63
20c	-CuTCPc. Espectro de absorción visible en función de la concentración en DMSO 91%. Superposición con espectros del monómero y del dímero	64

21	-CuTCPc. Simulación del dímero usando MM2	67-68
22	-Rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete por CuTCPc en función de la fracción de flujo fotónico absorbida por el monómero.	71
23	-Inversa del rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete, sensibilizada por el monómero de CuTCPc, en función de la inversa de la concentración de oxígeno en el medio	74
24a	-Ensayo tipo. Desaparición de DPBF en función del tiempo de irradiación	77
24b	-Ensayo tipo. Stern Volmer modificada	77
25	-Espectro de absorción de ECuTCPc. Infrarrojo cercano	82
26	-ECuTCPc. Espectro de absorción visible en función de la concentración	85
27	-ECuTCPc. Espectro de absorción visible en función de la concentración	86
28	-ECuTCPc en tolueno. Espectro del monómero y del dímero	87
29	-Rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete por ECuTCPc en tolueno, en función de la fracción de flujo fotónico absorbido por el monómero	90
30	-Inversa de rendimientos cuánticos de formación de oxígeno singlete en función de la inversa de la concentración de O ₂	91
31	-AlTCPc en DMSO. Espectro de absorción UV - visible	96
32	-AlTCPc en DMSO. Absorbancia a 688 nm en función de la concentración	97
33	-AlTCPc en DMF. Espectro de absorción UV - visible	98
34	-AlTCPc en NaOH. Espectro de absorción UV - visible	99
35	-Espectro de absorción. AlTCPc en DMSO. Infrarrojo cercano	100
36	-Rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete para AlTCPc en DMSO	104
37	-Espectro de excitación. AlTCPc en DMSO	105
38	-Espectro de emisión fluorescente. AlTCPc en DMSO	106
39	-Diagrama de Jablonsky representando las transiciones correspondientes a la absorción de luz y a la emisión fluorescente para AlTCPc	108
40	-Espectros de absorción y de emisión. AlTCPc en DMSO	109
41	-Corrimiento de Stokes. AlTCPc en DMSO	110
42	-Lente térmica. Experimento tipo	120
43	-CoTCPc en DMSO. Espectro de absorción UV - visible	123

44a	-Co(II)TCPc en DMSO. Espectro de absorción. IR cercano	124
44b	-Co(III)TCPc en DMSO. Espectro de absorción. IR cercano	124
45	-Ftalocianinas de Co. Espectros de absorción UV - visible	125
46	-Método de la relación molar. Ftalocianina de Co con CN^-	126
47a	-CoTCPc + DPBF + luz	131
47b	-CoTCPc. Descomposición térmica	131
48	-Productos de descomposición de CoTCPc. HPLC	133
49	-Descomposición de CoTCPc. Reacciones posibles	135

INDICE DE TABLAS

TABLA N°		Página
1	Constantes de dimerización de CuTCPc en función de la composición del solvente	57
2	Rendimientos cuánticos de formación de 1O_2 sensibilizado por el monómero y por el dímero de CuTCPc a distintas composiciones del solvente	72
3	Máximos de absorción para ECuTCPc en tolueno	83
4	Máximos de absorción para AlTCPc en DMSO y en DMF	101
5	Máximos de absorción para ftalocianinas de cobalto	129
6	Absorciones en el IR cercano para ftalocianinas	139
7	Coefficientes de absorción molar para ftalocianinas carboxiladas, sulfonadas y sin sustituir	140
8	Número donador y constante dieléctrica de ciertos solventes	142
9	Parámetros fotofísicos y fotoquímicos para ftalocianinas de aluminio	144

LISTADO DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

A: absorbancia

A_M , A_D : absorbancia debida al monómero y al dímero respectivamente.

f: fuerza del oscilador

I_{aM} ; I_{aD} : flujo fotónico absorbido por el monómero y por el dímero, respectivamente.

ia_M ; ia_D : fracción de flujo fotónico absorbido por el monómero y por el dímero respectivamente.

k_{cis} : constante de velocidad para el cruce entresistemas (singulete-triplete).

k_d : constante de velocidad del decaimiento de 1O_2 .

k_f : constante de velocidad de emisión fluorescente.

k_q : constante de velocidad de desactivación física.

k_r : constante de velocidad de reacción química.

k_e : constante de velocidad para la desactivación de los tripletes del colorante con el O_2 en estado fundamental que conduce a formación de oxígeno singulete.

3O_2 : oxígeno en estado fundamental (triplete).

1O_2 : oxígeno singulete ($^1\Delta_g$).

S_0 : estado singulete fundamental.

S_1 : primer singulete excitado.

T_1 : primer triplete excitado.

ϵ : coeficiente decádico de absorción molar.

ϵ_M , ϵ_D : coeficientes decádicos de absorción molar para el monómero y para el dímero respectivamente.

Φ_Δ : rendimiento cuántico global de formación de oxígeno singulete ($^1\Delta_g$).

$\Phi_{\Delta M}$, $\Phi_{\Delta D}$: rendimiento cuántico de formación de oxígeno singulete ($^1\Delta_g$) sensibilizado por monómero y por dímero respectivamente.

Φ_{cis} : rendimiento cuántico de cruce entre sistemas.

Φ_f : rendimiento cuántico de fluorescencia.

λ : longitud de onda.

ν : número de onda.

τ_f : tiempo de vida de fluorescencia.

τ^o : tiempo de vida natural del singulete excitado.

τ^o_T : tiempo de vida natural del triplete.

Otras variables que no figuran en este listado se definen en el texto.

LISTADO DE COMPUESTOS

PORFIRINAS

AgOEP: octaetilporfirina de plata.

CoTPP: tetrafenilporfina de cobalto.

FTALOCIANINAS

AlClPc: ftalocianinato de cloroaluminio.

AlClSPc: sulfoftalocianinato de cloroaluminio (mezcla de compuestos di, tri y tetrasulfonados).

AlClTSPc: tetrasulftalocianinato de cloroaluminio.

AlTCPc: tricarboximonoamidaftalocianinato de hidroxaluminio .

CoCH₃Pc: metil cobalto ftalocianina.

Co(CN)₂TCPc: diamidadicarboxiftalocianinato de dicianicobalto (III).

Co(CN)₂Pc: ftalocianina de diciano cobalto (III).

CoPc: ftalocianinato de cobalto (II).

CoPc(Py)₂: bispiridina ftalocianinato de cobalto (II).

CoTCPc: diamidadicarboxiftalocianinato de cobalto (II).

CoTNPc(-2): tetraneopentoxiftalocianinato de cobalto*.

CoTSPc(-2): ftalocianina tetrasulfonada de cobalto*.

CuPc: ftalocianinato de cobre (II)

CuTCPc: tetracarboxiftalocianinato de cobre (II).

CuTSPc: tetrasulfoftalocianinato de cobre (II).

Cr(III)TSPcNa₃: trisodio (tetrasulfonato) ftalocianinato de cromo (III).

ECuTCPc: tetrakis(pentiloxicarbonil)ftalocianinato de Cu(II).

Fe(II)Pc: ftalocianina de hierro (II).

Mn(II) (Et₃N)₂Pc: bis(trietilamina) ftalocianinato de manganeso (II)

Mn(III)OAc (t-Bu)₄Pc: (acetato) (tetra-ter-butilftalocianinato) de manganeso (III).

NiTSPc: tetrasulfoftalocianinato de níquel.

PcH₂: ftalocianina libre de metal.

ZnPc: ftalocianinato de zinc (II).

ZnTCPc: dicarboxidiamida ftalocianinato de zinc (II).

ZnTSPc: tetrasulfoftalocianinato de zinc (II).

* estado de oxidación II o III, ver texto.

OTROS

DMF: dimetilformamida.

DMSO: dimetilsulfóxido.

DPBF: difenilisobenzofurano.

NOTA PRELIMINAR

En el presente trabajo de tesis se presentan los resultados finales de las experiencias realizadas. El detalle de las mediciones efectuadas no se muestra para la totalidad de los ensayos, sino que se ejemplifica para algunas experiencias tipo por cuestiones de claridad en la exposición del trabajo.

Parte del trabajo de investigación relacionado con esta tesis ha sido publicado :

M. Gabriela Lagorio, Lelia E. Dicelio, Enrique A. San Román y Silvia E. Braslavsky, *J. Photochem. Photobiol., B. Biology*, vol.3 (1989) 615 - 624.

1. INTRODUCCION

1.1 Generalidades sobre las ftalocianinas.

El término "FTALOCIANINA" fue usado por primera vez por Linstead (Linstead, R.P. et al (1934)) en el Imperial College of Science and Technology en 1934 para describir sustancias cuya fórmula general se muestra en la figura 1. El ligando orgánico (ftalocianinato), con carga neta -2, está unido a un metal generalmente divalente o de valencia mayor unido a uno o más aniones. Las valencias libres del ftalocianinato pueden saturarse con hidrógenos en lugar del metal.

La primera ftalocianina fue descubierta accidentalmente en 1928 durante una operación industrial de producción de ftalimida en Grangemouth, Escocia. Dicho proceso consistía en pasar amoníaco a través de anhídrido ftálico en recipientes de hierro y se encontró que durante ciertas preparaciones se formaban trazas de una sustancia azul oscura en la imida fundida. Este material era estable, cristalino y contenía hierro y una vez dilucidada su estructura resultó ser ftalocianina de hierro.

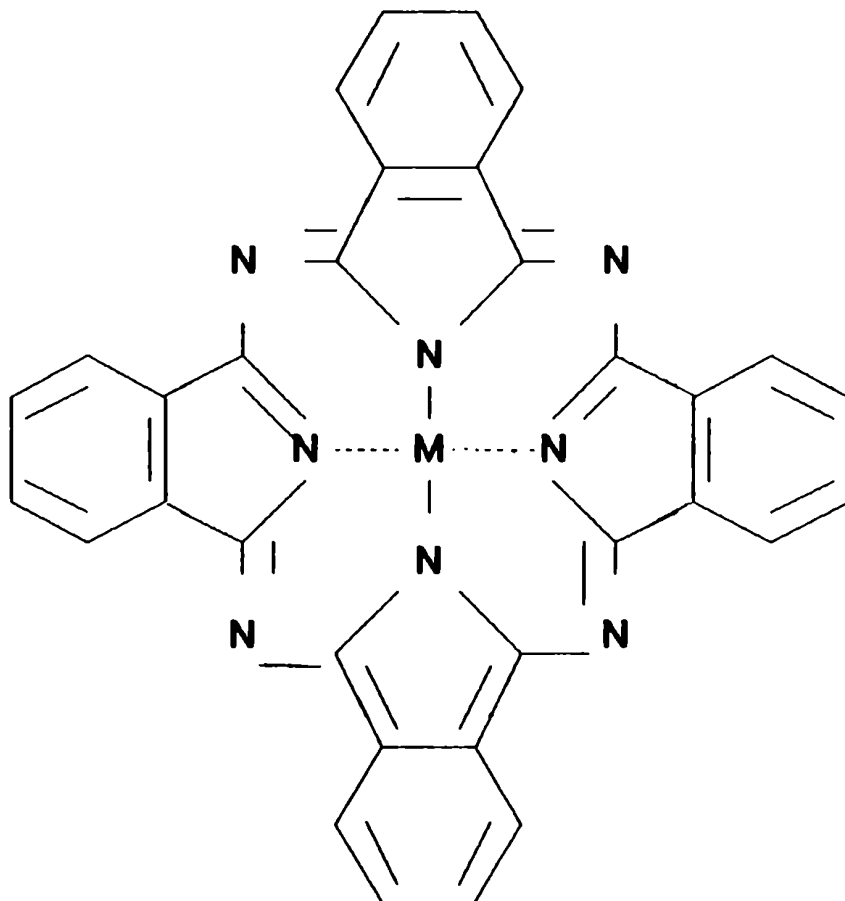
1.2 Aplicaciones a nivel industrial.

A partir de la dilucidación final de su estructura por Linstead, las ftalocianinas lograron un éxito notable como estructuras modelo para estudios teóricos y experimentales orgánicos y fisicoquímicos y, desde el punto de vista industrial, extensa aplicación como colorantes azules y verdes.

Además de su extendido uso como pigmentos en tintas, pinturas y plásticos (Moser, F.H. et al (1983)), las ftalocianinas poseen aplicaciones catalíticas importantes. Las ftalocianinas metálicas son catalizadores efectivos para la oxidación de aldehídos, hidrocarburos aromáticos, ácido ascórbico, hidracina, hidroxilamina, ácido sulfhídrico, mercaptanos (en derivados del petróleo), fenoles y dióxido de azufre en solventes orgánicos y en agua. La actividad catalítica depende del ion central (Hong, A.P. et al (1989) y refs. allí citadas).

Los derivados de ftalocianinas han recibido últimamente mucha atención pues pueden comportarse como semiconductores moleculares (Warman, J.M. et al. (1989)). La preparación de láminas de ftalocianinas ultradelgadas altamente ordenadas es de uso en la producción de materiales

Figura 1
Estructura de una ftalocianina metálica



M : Metal

electrocromicos y optoelectrónicos (Dann, A.J. et al (1990); Rager, A. et al (1989)) y sensores de gases (R. Brina et al. (1990)).

Las bisftalocianinas de lantánidos muestran propiedades electrocromicas, lo que las hace atractivas para ser usadas en indicadores visuales donde se varía el color según el potencial eléctrico aplicado (Silver, J. et al. (1989)).

Otra de las nuevas aplicaciones posibles de ciertas ftalocianinas metálicas es su uso en el *Q - switching* de láseres de rubí (Moser, F.H. et al. (1983)).

La ftalocianina de zinc se ha patentado como fotoactivador en el blanqueo por perborato para eliminar manchas en fibras textiles. Las sales sódicas de ftalocianinas sulfonadas de Cu, Co, Ni o Zn se usan como aditivos en el blanqueo por peróxido para mejorar la acción blanqueadora. (Moser, F.H. et al. (1983)).

Existen numerosas patentes sobre ftalocianinas aplicadas a fotografía y a xerografía.

Debido a propiedades físicas interesantes tales como su estabilidad térmica, actividad catalítica, fotoconductividad y semiconductividad existe interés también en la obtención de polímeros de ftalocianinas (Achar, B.N. et al. (1983); Liao, M.S. et al. (1990)).

En relación al tema de conversión de energía solar en eléctrica se encuentra en estudio el uso de ftalocianinas en la construcción de celdas solares orgánicas (Wöhrlé, D. et al. (1987); Musser, M.E. et al. (1980)).

La enumeración anterior de aplicaciones no es exhaustiva. Se presentan en literatura otros usos: purificación del aire por oxidación de agentes tales como bacterias y virus e impurezas como hidrocarburos, oxidación de colorantes en aguas de desecho a fin de reducir la demanda química de O₂ (por medio de ftalocianina sulfonada de cobalto), etc. (Moser, F.H. et al. (1983)).

1.3 Aplicaciones a nivel biológico.

En el campo médico, se ha sugerido el uso de ftalocianinas (Ben - Hur

et al. (1985)) como candidatos para reemplazar a las porfirinas en la fototerapia de tejidos cancerosos (Dougherty, I.J. et al. (1984)). Para este tratamiento (llamado terapia fotodinámica, *PDT*), se usan actualmente las porfirinas debido a su propiedad de retenerse selectivamente en tumores y destruirlos al ser irradiados con luz visible. Las ftalocianinas, que guardan una cierta similitud estructural con las porfirinas, también poseen esta propiedad, con la ventaja de presentar coeficientes de absorción alrededor de 100 veces mayores que los de las porfirinas entre 600 y 700 nm (ver fig. 2), zona del espectro visible que permite una mejor penetración de la luz en el tejido humano (Anderson, A.A. et al. (1982)).

Como fármacos alternativos en este tipo de tratamiento, las ftalocianinas han recibido recientemente mucha atención (Brasseur, N. et al. (1985); Chan, W.S. et al. (1986); Brown, S.G. et al. (1986); Spikes, J.D. et al. (1986)). En especial se intentan obtener sensibilizadores con alta capacidad de destrucción del tumor que produzcan baja fotosensibilidad residual en la piel. El derivado de hematoporfirina que resulta ser la porfirina más efectiva en la necrosis tumoral posee como desventaja una alta fotosensibilidad residual en piel debido a su lenta eliminación de los tejidos dérmicos (Ben - Hur et al.(1985)b).

La mayoría de las ftalocianinas son insolubles en agua y para volverlas adecuadas para uso en sistemas biológicos son incorporadas a liposomas o son convertidas en especies solubles agregando sustituyentes tales como grupos sulfónicos (Brasseur, N. et al. (1987)).

La fluorescencia de estos compuestos, al igual que la de las porfirinas, puede utilizarse también en la detección y localización de tumores (Engels, S.A. et al.(1990)).

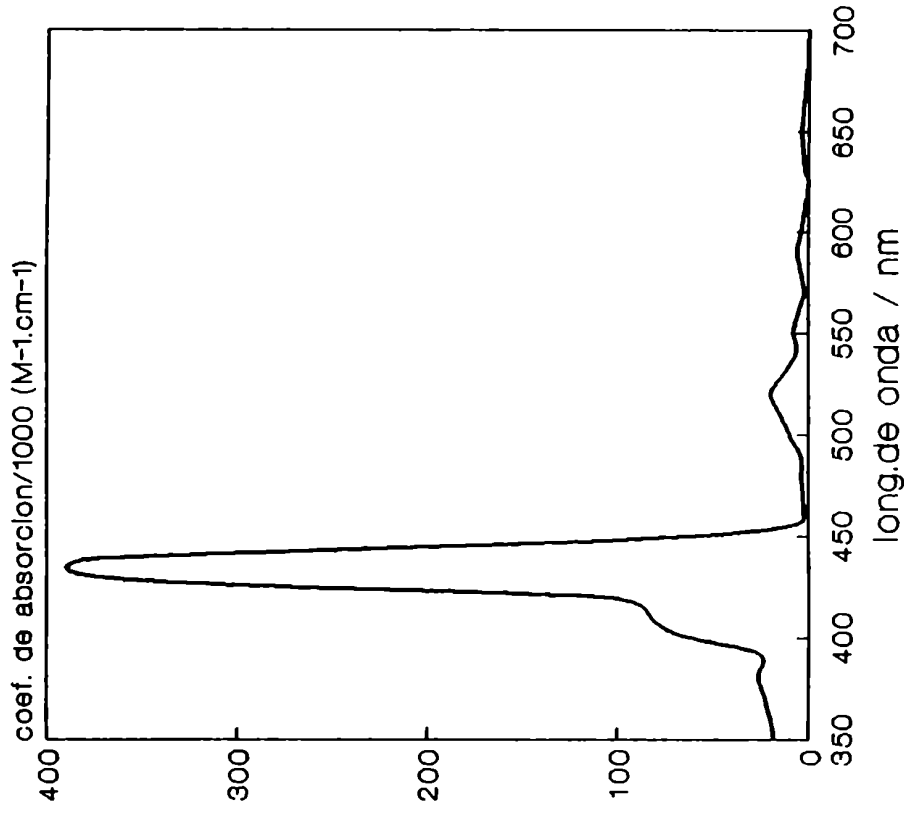
1.4 Propiedades de las ftalocianinas. Relación con sus aplicaciones.

El uso de algunas ftalocianinas como colorantes está relacionado con su alta estabilidad química, su espectro (alta absorción en la zona del rojo) y sus altos coeficientes de absorción ($\cong 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La actividad catalítica en las oxidaciones depende del ion central y, aparentemente, de la quimisorción preferencial y activación del O_2 por el ion metálico. La quimisorción del O_2 por el ion metálico ocurre

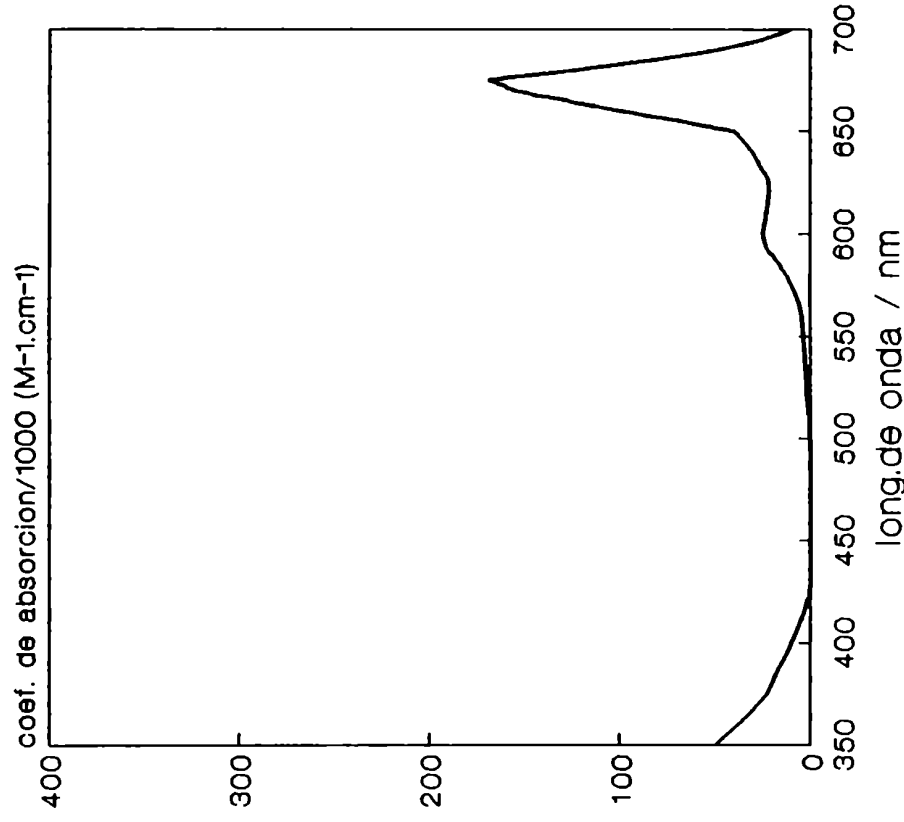
Figura 2

**Espectro de absorcion de terafenil-
porfina en tolueno**



L. Pekkarinen and H. Linechitz , J. Am. Chem. Soc. (1960) 2407-2411.

**Espectro de absorcion de ftalocianina
sulfonada de Al en Sc. acuosa a pH 9.2**



J.R. Darwent, I. McCubbin and D. Phillips, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 (1962) 347-357.

fácilmente en ftalocianinas que exhiben un electrón no apareado, como las de cobalto o que se encuentran en un estado alto de spin como la de hierro (Buck, T. et al. (1989)).

En lo que se refiere al uso como semiconductores y fotoconductores y en celdas solares y xerografía interesan las propiedades de transferencia de carga. Las propiedades electrocrómicas, por otro lado, están relacionadas con la capacidad del ion central de modificar su estado de oxidación por aplicación de un campo eléctrico.

En lo que respecta a sus aplicaciones biológicas, la destrucción tumoral parece ocurrir a través del siguiente mecanismo: a) absorción de luz (600 - 700 nm) y excitación a estado singulete, b) cruce entre sistemas (singulete - triplete) y c) transferencia de energía del estado triplete del colorante al O_2 celular con formación de oxígeno singulete, $O_2 (^1\Delta_g)$. Existen evidencias experimentales que indican que esta última especie sería la responsable de la destrucción del tejido (Sonoda, M. et al. (1987)), aunque existen algunas controversias al respecto ya que algunos autores postulan mecanismos que involucran radicales (Brasseur, N. et al. (1987)) y/o transferencia de electrones.

Dependiendo de la naturaleza del medio, del ion central y de los sustituyentes, las ftalocianinas tienden a formar especies oligoméricas, en particular dímeros, las cuales presentan propiedades espectroscópicas, fotofísicas y fotoquímicas diferentes a las de los monómeros.

Teniendo en cuenta la variada gama de aplicaciones de estos compuestos y que gran parte de ellas están relacionadas con sus características espectroscópicas y con su capacidad de participar como sensibilizadores en procesos de transferencia de energía y/o de electrones resulta de relevancia la síntesis y el estudio espectroscópico, fotofísico y fotoquímico de derivados de ftalocianinas. En este trabajo se pone énfasis en los aspectos espectroscópicos y de transferencia de energía.

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

En el presente trabajo se persigue la síntesis de derivados carboxilados de ftalocianinas y el estudio de sus propiedades de agregación, fotofísicas y fotoquímicas.

En este contexto se realizaron los siguientes estudios sobre las ftalocianinas sintetizadas:

- 1) Espectroscopía UV - visible e IR cercano.
- 2) Estudio del equilibrio de agregación. Obtención de constantes de dimerización y espectros de las especies monomérica y dimérica. Determinación de parámetros estructurales.
- 3) Determinación de la eficiencia de fotogeneración de oxígeno singulete en función del ion central y del grado de agregación del colorante.
- 4) Obtención de espectros de fluorescencia. Determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia por el método de " lente térmica ". Estimación de parámetros fotofísicos relacionados.

La síntesis se dirigió en el sentido de obtener ftalocianinas carboxiladas por los siguientes motivos:

- I) No se cuenta con suficiente información bibliográfica sobre sus propiedades fotoquímicas, en particular en reacciones de transferencia de energía.
- II) Sirven como punto de partida para la obtención de ésteres. Los ésteres de ftalocianinas con alcoholes de cadena larga tienen importancia en relación a su asimilación por tejidos debido a su mayor carácter lipofílico.

La presencia de grupos carboxilo en la molécula puede ser importante además en relación al potencial uso biológico como complejos fotosensibilizador-anticuerpo monoclonal (Oseroff, A.R. et al. (1987) y (1986); Mew, D. et al. (1983)).

Resulta también de interés el efecto del tamaño y tipo de los sustituyentes en la estructura de los agregados que forman estos colorantes.

3. SINTESIS

3.1. Reactivos

Urea (Alcor) P.A.
Cloruro de amonio (Alcor) P.A.
Molibdato de amonio (Alcor) P.A.
Anhídrido trimelítico puro (provisto por ALBA S.A.)
Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (Timper) puro
Nitrobenzeno (Mallinckrodt) P.A.
Benzeno (Mallinckrodt) P.A.
Piridina (Mallinckrodt) P.A.
Cloruro de tionilo (Merck) P.A.
Alcohol amílico (M & B) P.A.
Cloruro de aluminio (Merck) P.A.
Aluminio en polvo (Alcor) puro
Metanol (Merck) P.A.
Acido clorhídrico (Raudo) P.A.
Hidróxido de sodio (Alcor) P.A.

3.2 Preparación de tetracarboxifalocianinato de cobre(II) (CuTCPc).

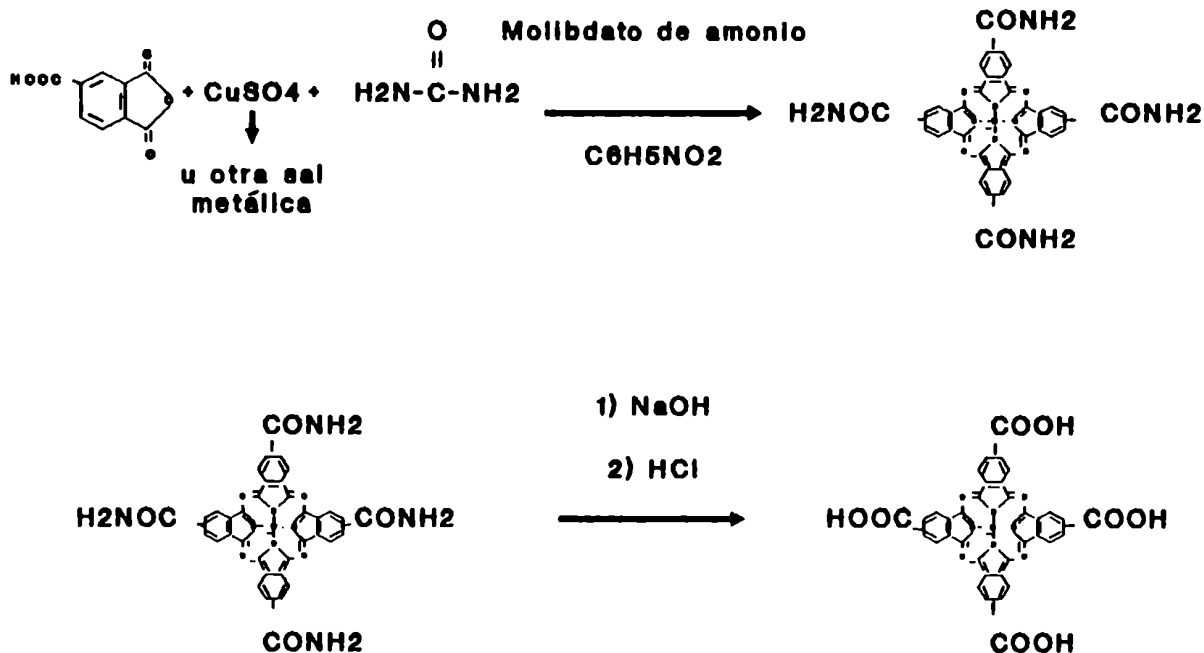
Este compuesto ha sido previamente sintetizado y caracterizado en literatura (Shirai, H. et al. (1984), Achar, B.N. et al. (1983), Gaspard, S. et al. (1972) y (1979)).

El procedimiento utilizado para la síntesis consistió en una modificación del usado para ftalocianinas metálicas tetrasulfonadas (Weber, J.H. y Busch, D.H. (1965)) y fue similar al utilizado para ftalocianinas metálicas por Achar et al. (1983). Se calentaron 40 ml de nitrobenzeno a 180°C en un balón con tres salidas esmeriladas para adaptar un termómetro, un refrigerante y un tapón de vidrio esmerilado. Se mezclaron en un mortero 33.8 g de anhídrido trimelítico, 60 g de urea, 12 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 4.5 g de cloruro de amonio y 0.5 g de molibdato de amonio. Se agregó esta mezcla sólida al nitrobenzeno caliente, lentamente, con agitación y manteniendo la temperatura entre 160 y 190°C . Se calentó la mezcla heterogénea durante 4 hs. a $185 \pm 2^\circ\text{C}$. (Reacciones en figura 3).

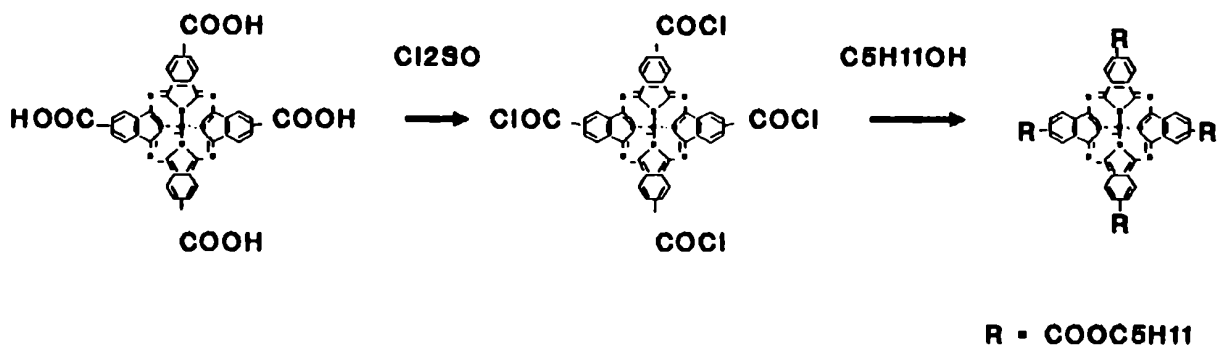
El producto crudo resultante se molió y se lavó con metanol hasta ausencia de olor a nitrobenzeno. El sólido se hirvió luego con 1100 ml de HCl 1N para eliminar el exceso de sales de cobre y productos secundarios.

Figura 3 Síntesis de derivados de ftalocianinas

1) Síntesis de una ftalocianina carboxilada metálica



2) Síntesis del éster



El residuo se recogió por filtración y se lavó varias veces con agua hirviendo. Luego se disolvió en una cantidad equivalente de NaOH 0.1 N y se llevó a ebullición. Esta solución se filtró y en el filtrado se precipitó el ácido tetracarboxílico por adición de HCl 1N.

Nota: Se prefirió aislar el ácido y no la sal pues el primero puede obtenerse en forma pura con mayor facilidad.

El sólido, de aspecto coloidal, se separó por filtración y se lavó con agua hirviendo hasta reacción negativa de Cl^- . Finalmente se lo sometió a una extracción por Soxhlet con etanol absoluto y se secó al vacío sobre P_2O_5 . El rendimiento de la síntesis fue de alrededor del 70 %. El compuesto sintetizado es de color azul oscuro con reflejos rojizos. Debido a la higroscopicidad de CuTCPc se tomaron los cuidados necesarios para asegurar la ausencia de humedad en el compuesto antes de la realización de los distintos análisis.

3.3 Preparación de tetrakis(pentiloxycarbonil)ftalocianinato de cobre (II) o éster amílico de CuTCPc (ECuTCPc).

Este compuesto no ha sido referido previamente en la literatura.

A partir de CuTCPc se preparó en una primera etapa el cloruro de ácido y se obtuvo finalmente el éster por tratamiento de éste con alcohol amílico. Se siguieron los lineamientos generales de las síntesis publicadas por Shirai et al. (1980 y 1984). El cloruro de ácido se preparó calentando a reflujo 0.5 g de CuTCPc, 8 ml de benceno, 5 gotas de piridina y 2 ml de cloruro de tionilo en un micro-reactor durante seis horas y media. El residuo obtenido se lavó con benceno y se secó en estufa de vacío a 70 °C. Se tuvo especial cuidado en eliminar toda traza de humedad de los reactivos para evitar la hidrólisis del cloruro de ácido. Para ello se siguieron las técnicas usuales para secado de líquidos orgánicos detalladas en Vogel, A. (1978). El Cl_2SO utilizado fue previamente destilado a fin de eliminar trazas de ácidos y otras impurezas que contiene frecuentemente (Vogel, A. (1978)).

El cloruro de ácido obtenido se mezcló con 15 ml de alcohol amílico y se calentó a reflujo en baño de agua hirviendo durante seis horas y media. El residuo del balón se trató con metanol, se filtró y se lavó

repetidas veces con metanol (hasta desaparición de color azul en los líquidos de lavado). Se disolvió el sólido en benceno, se filtró y se reprecipitó con metanol. Se repitió este procedimiento hasta que la fluorescencia de los líquidos de lavado (bajo una lámpara UV) no fuese mayor a la de un blanco de los solventes. El éster así obtenido se secó en estufa de vacío a 50 °C dando un producto color azul Francia.

3.4 Preparación de tricarboximonoamidaftalocianinato de hidroxialuminio(III) (AlTCPc)

Este compuesto no ha sido registrado en la literatura hasta el momento.

La técnica usada en este caso se desarrolló en base a métodos de preparación de ftalocianinas de cloroaluminio (Moser, F.H. (1983); Brouillard, R.E. (1953)) usando algunas modificaciones y el esquema general presentado para la preparación del derivado cúprico (Ver 3.2). Así, se calentaron a reflujo 26.3 g de anhídrido trimelítico, 3,56 g de cloruro de amonio, 47 g de urea, 0.4 g de molibdato de amonio, 5 g de AlCl₃ y 0,25 g de aluminio en polvo con 40 ml de nitrobenceno a 185°C durante cuatro horas. El producto resultante, lavado previamente con metanol, se calentó con HCl 1N y se filtró en caliente. El sólido resultante se llevó a ebullición con NaOH 0,1 N y se prosiguió como en 3.2. Se obtuvo un sólido de color verde oscuro intenso.

NOTA : Tanto en 3.2 como en 3.4 las cantidades de reactivos fueron calculadas manteniendo las siguientes relaciones molares: sal del metal (1), anhídrido trimelítico (3.7), urea (20.8), cloruro de amonio (1,8), molibdato de amonio ($8.5 \cdot 10^{-3}$).

3.5 Dicarboxidiamidaftalocianinato de cobalto (II) (CoTCPc)

Este compuesto fue sintetizado en el grupo de Fotoquímica del Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad por las licenciadas Anita Zaltz y Marta Daraio, quienes lo cedieron gentilmente para la realización de los ensayos que se detallan más adelante. Para su síntesis se siguieron los lineamientos generales expuestos para CuTCPc en la sección 3.1.

4. ANALISIS

Y

CARACTERIZACION

4.1 CuTCPc.

El compuesto obtenido es insoluble en solventes comunes. Se disuelve en dimetilsulfóxido (DMSO), en NaOH acuoso y en H₂SO₄ conc. (con lenta descomposición en este último).

Se caracterizó por análisis elemental, por espectroscopía UV - visible y titulación de grupos -COOH. Los resultados del análisis elemental, en porcentajes, fueron: C: 57.24 ± 0.30 (Calc. 57.49); H: 2.36 ± 0.60 (Calc. 2.14); N: 14.81 ± 0.30 (Calc. 14.90); Cu: 8.25 ± 0.20 (Calc. 8.45). Los porcentajes calculados se basan en la fórmula (Cu C₃₆ O₈ N₈ H₁₆). Los espectros UV - visible en DMSO (fig.4a) y en soluciones de ácido sulfúrico concuerdan con los informados en literatura para este compuesto (Gaspard, S. et al.(1979) y (1972)). El espectro en DMSO depende marcadamente de la concentración de colorante. El número de grupos carboxilo por molécula se determinó disolviendo una masa conocida de muestra en un volumen conocido de NaOH 0.1 N y titulando potenciométricamente el exceso por retorno con HCl 0.01 N (Shirai, H. (1977)). Se obtuvieron cuatro grupos carboxilo por molécula. Debido a que el Cu (II) es un ion paramagnético no se pudo obtener espectro RMN de este derivado.

Es importante aclarar que no es posible indicar la posición exacta de los grupos carboxilo en cada uno de los anillos bencénicos. Teniendo en cuenta los reactivos de partida sólo puede asegurarse que ocupan las posiciones 3 o 4 de los mismos. Así, cabe esperar para el producto final una mezcla de los distintos isómeros posibles.

4.2 ECuTCPc.

El compuesto obtenido es soluble en benceno, tolueno, cloroformo y es particularmente insoluble en metanol.

Se caracterizó por análisis elemental y espectroscopía UV-visible. Los resultados en porcentajes del análisis elemental fueron : C : 65.9 ± 0.30 (Calc. 65.13); H : 6.10 ± 0.60 (Calc. 5.47); N: 10.9 ± 0.6 (Calc.10.85) y corresponden al compuesto tetraesterificado. Los porcentajes calculados se basan en la fórmula (Cu C₅₆ O₈ N₈ H₅₆). El espectro de absorción UV - visible presenta el aspecto general de los espectros electrónicos de ftalocianinas (ver fig. 4b) y muestra dependencia con la concentración.

No se obtuvo espectro RMN por el mismo motivo que en 4.1.

4.3 AlTCPc.

Es insoluble en solventes comunes. Se disuelve en DMSO, DMF y en NaOH acuoso. Fue caracterizado por espectroscopía UV - visible, análisis elemental y por titulación de grupos carboxilo. El espectro UV - visible en DMSO (fig. 5a) presenta el máximo de absorción en el visible a 688 nm, un máximo secundario a 620 nm y una banda en el UV (banda de Soret) alrededor de 355nm, manteniendo así las características espectroscópicas generales de las ftalocianinas. Se determinó su coeficiente de absorción molar a distintas longitudes de onda, obteniéndose para el máximo $\log \epsilon = 4.88$ (a 688 nm) independiente de la concentración en el rango estudiado (entre 1 y 120 μM). La valoración de grupos carboxilo arrojó un número de tres por molécula.

Teniendo en cuenta que durante la preparación del derivado carboxilado se somete al producto a una hidrólisis alcalina y, según datos informados en la literatura para haloftalocianinas de Al sin sustituir (Kenney, M.E. (1959)), es esperable que el anión unido al Al que neutraliza la carga residual +1 de éste sea un grupo OH^- y no un halogenuro como aparece en la mayoría de las ftalocianinas de Al conocidas. El análisis elemental confirma la ausencia de Cl^- dando los siguientes resultados: %C: 55.62 ± 0.30 ; %H: 3.64 ± 0.60 ; %N: 15.89 ± 0.30 ; %Al: 3.1 ± 0.5 ; %Cl: < 0.2 . En base a los resultados experimentales obtenidos y a comparaciones con compuestos similares en bibliografía (Kenney, M.E. (1959); Barret, P.A. et al.(1936)), se deduce la siguiente composición para el compuesto sintetizado: $\text{C}_{36} \text{O}_8 \text{N}_9 \text{H}_{18} \text{Al} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (% calculados: %C: 55.04; %H: 3.08; %N: 16.05; %Al: 3.43), lo que correspondería a la fórmula de la figura 6.

El espectro RMN (fig.6) muestra los hidrógenos aromáticos indicando solamente que se tiene una mezcla de isómeros que difieren en la ubicación de los grupos carboxilo (posición 3 o 4 de cada anillo bencénico). Los picos a 2.5 y alrededor de 1.4 ppm corresponden a DMSO (solvente) y a sus impurezas respectivamente. El pico alrededor de 3.4 ppm corresponde a agua y entre 7.5 y 10.5 ppm se encuentran los picos correspondientes a la muestra. En esta zona aparecen los hidrógenos aromáticos. La discriminación de los mismos se hace imposible debido a la presencia de distintos isómeros formados durante la síntesis. El espectro RMN se obtuvo en el Instituto Max Planck für Strahlenchemie en un equipo

Bruker (400 MHz).

El objetivo con el que se emprendió esta última síntesis fue el de obtener una ftalocianina de aluminio tetracarboxilada, sin embargo sólo se pudo obtener una tricarboximonoamida ftalocianina. El producto crudo de la primer etapa de la síntesis (antes de la hidrólisis con NaOH) es la tetramida de la ftalocianina de aluminio. Su ebullición con NaOH 0.1 N conduce luego a la hidrólisis de los grupos amida para dar carboxilos. El hecho de haber obtenido 3 grupos carboxilo y un grupo amida en la molécula purificada indicaría en principio una hidrólisis incompleta. Se insistió entonces en la hidrólisis sometiendo a una parte del producto a una ebullición prolongada con NaOH 0.1 N y a otras con NaOH de mayor concentración. El segundo caso condució a la destrucción de la molécula. El primero no mejoró el resultado obtenido de tres grupos carboxilo. No resulta claro porque el grupo amida restante muestra tanta resistencia a la hidrólisis. Una hipótesis aceptable consiste en suponer que las condiciones de alcalinidad y temperatura necesarias para la hidrólisis completa de todos los grupos amida es tal que la molécula se degrada y en consecuencia, trabajando en condiciones menos agresivas no se logra más que el compuesto tricarboxilado.

4.4 CoTCPc.

En forma similar a los ensayos de caracterización usados en el caso de los compuestos previamente citados, CoTCPc se caracterizó por análisis elemental, espectroscopía UV-visible (fig. 5b) y por titulación de grupos carboxilo. El conjunto de ensayos permitió concluir que este compuesto se obtuvo como diamida.

Figura 4a
CuTCPC, 1 μ M en DMSO

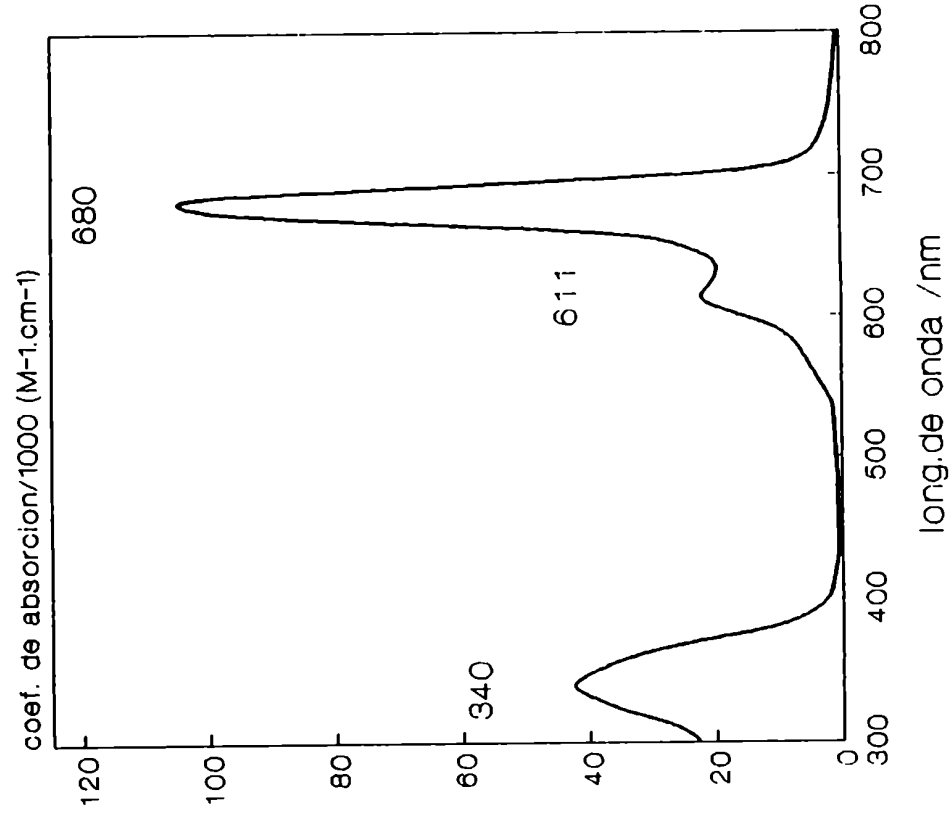


Figura 4b
ECuTCPC, 1 μ M en tolueno

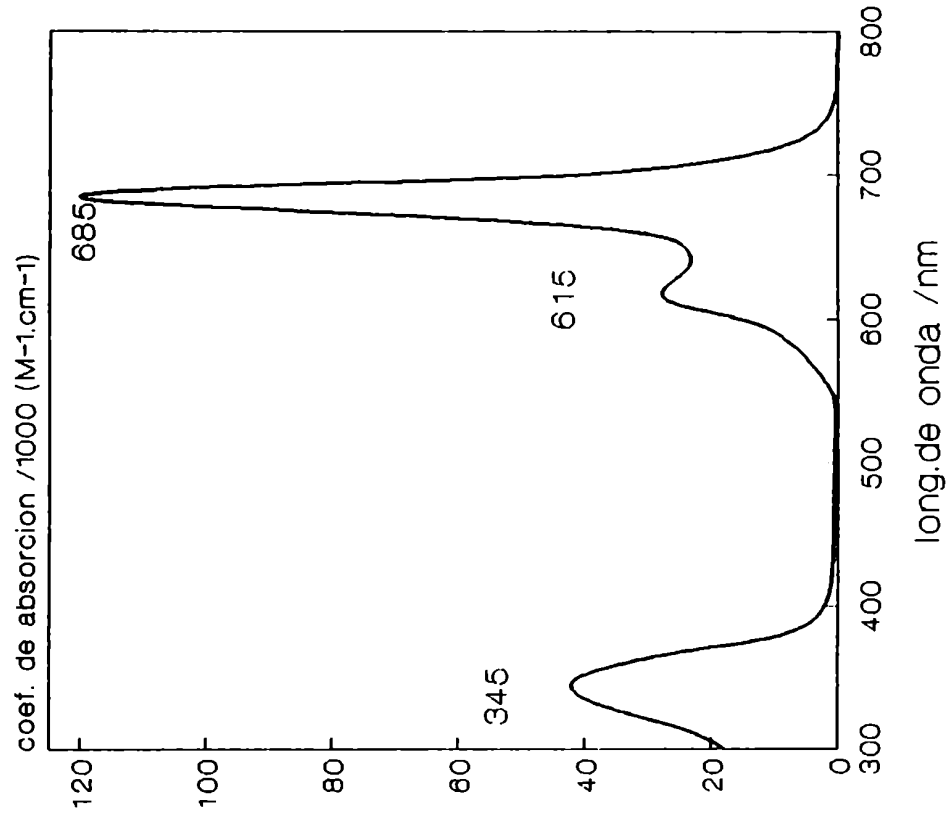


Figura 5a
AITCPC, 1 μ M en DMSO

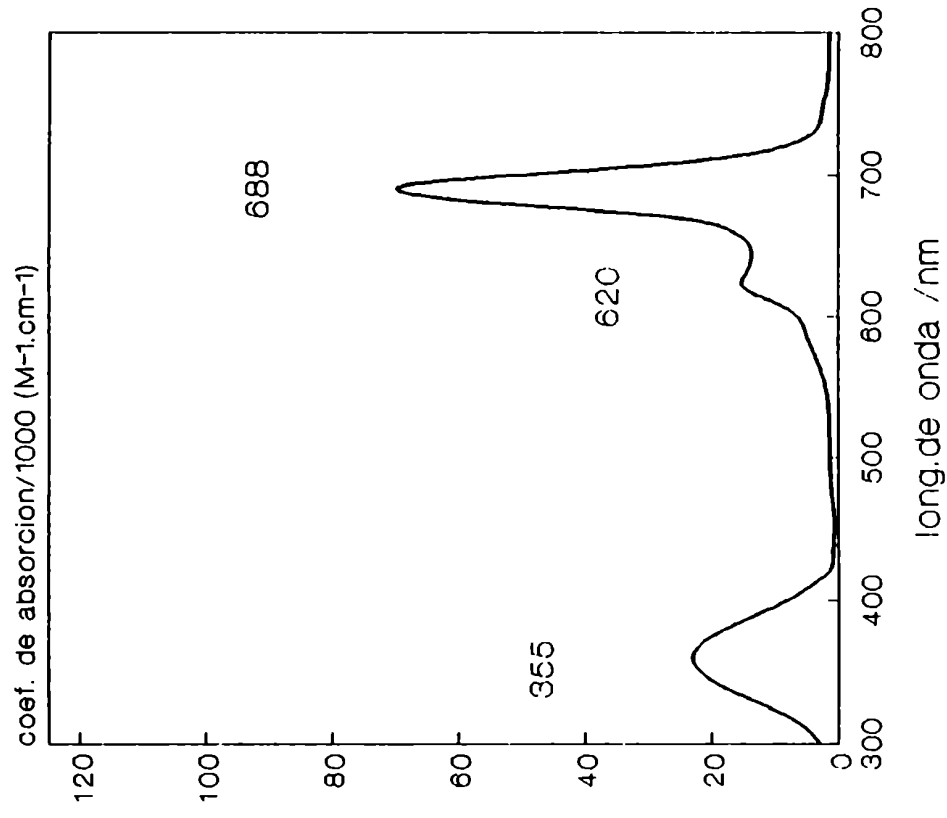


Figura 5b
CoTCPc, 1 μ M en DMSO

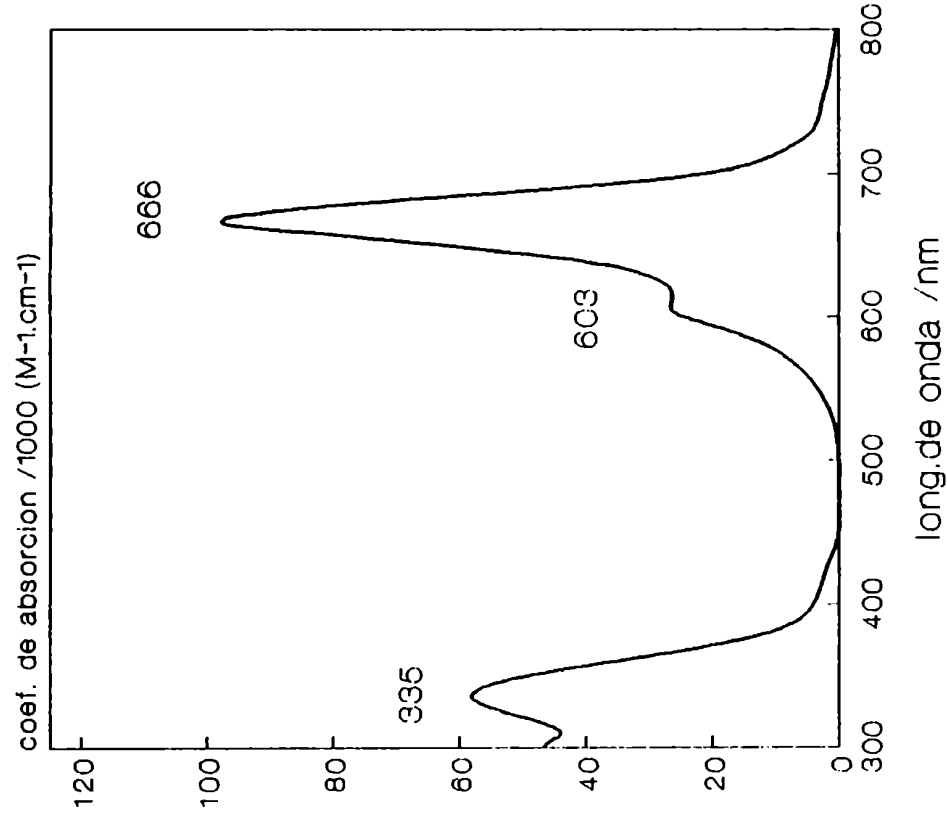
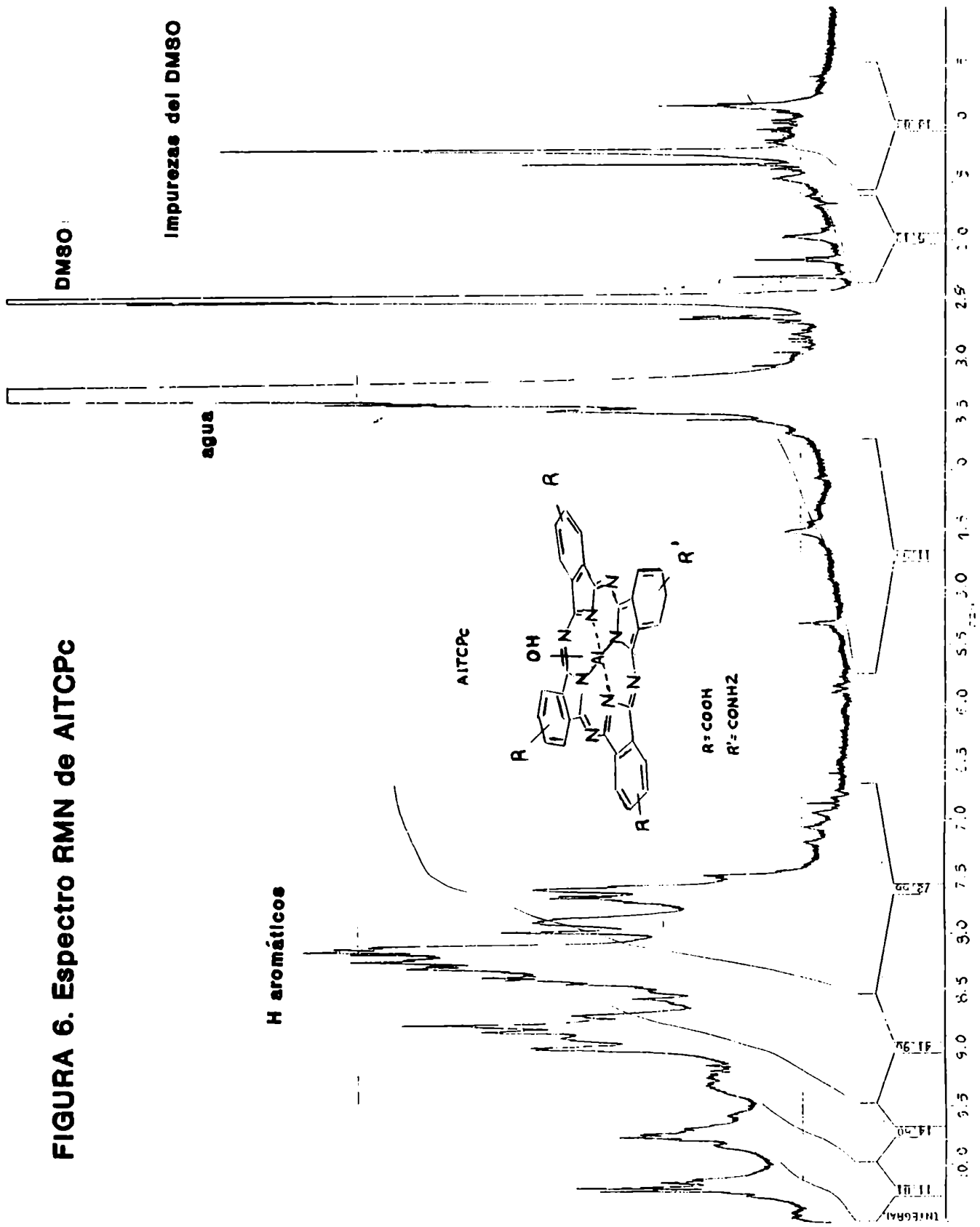


FIGURA 6. Espectro RMN de AITCPC



5. AGREGACION.

PROPIEDADES FOTOQUIMICAS.

FOTOFISICAS Y ESPECTROSCOPICAS.

GENERALIDADES.

5.1 Espectroscopía electrónica

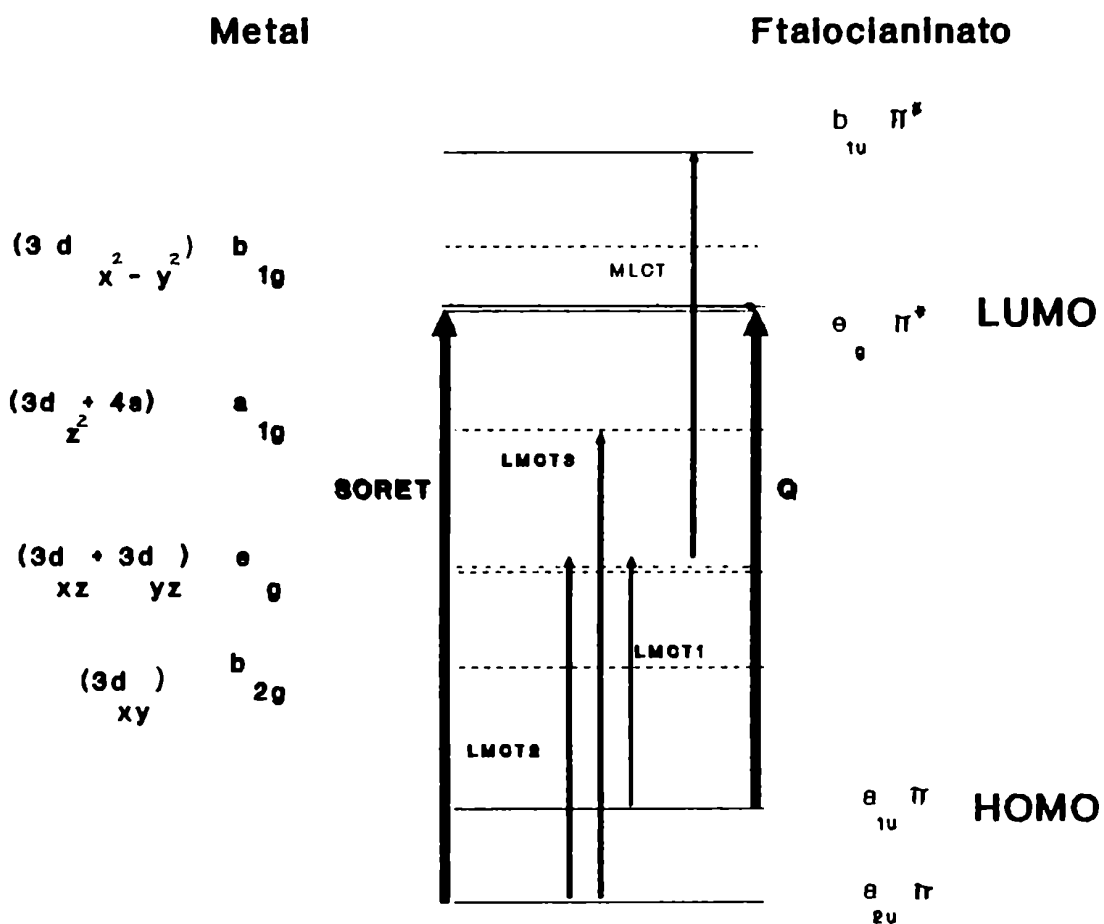
El espectro UV-visible de las ftalocianinas se caracteriza por una banda intensa cerca de 28000 cm^{-1} (banda de Soret) y otra también intensa alrededor de $14000\text{-}15000 \text{ cm}^{-1}$ (banda Q). El espectro de la ftalocianina libre de metal difiere del de las ftalocianinas metálicas en que la banda Q es un doblete intenso. Debido a la alta absorbancia en la zona roja del espectro visible, las ftalocianinas generalmente dan color azul o verde intenso en solución. Las ftalocianinas metálicas pertenecen al grupo de simetría D_{4h} mientras que la libre de metal pertenece al D_{2h} .

Para interpretar el espectro de las ftalocianinas se han utilizado distintos modelos: el modelo del electrón libre gaseoso (Kuhn, H. J. (1949)), modelos de orbitales moleculares (Basu, S. (1954); Taube, R. (1974)) y la aproximación del Hamiltoniano efectivo de valencia (Orti, E. et al. (1990)), entre otros.

McHugh, A.J. et al. (1972), Edwards, A.M. et al. (1970), Schaffer, A.M. et al. (1972) y (1973) y Gouterman, M. (1977) dilucidaron la estructura electrónica de las metaloftalocianinas, mostrando que las dos bandas principales en el espectro UV-visible pueden asignarse a transiciones $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ (banda Q, $\cong 600\text{-}700 \text{ nm}$) y $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ (banda de Soret, $\cong 350 \text{ nm}$). A diferencia del sistema de las porfirinas (Davies, D.G. (1978) y Felton, R.H. (1978)), los orbitales a_{1u} y a_{2u} están bien separados en energía y como consecuencia esas dos transiciones se mezclan en mucho menor proporción (Hush, N.S. and Woolsey, I.S. (1971)). En la figura 7 se esquematizan los orbitales moleculares ocupados más altos (HOMO) y los más bajos vacíos (LUMO). También ocurren transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Estas aparecen en la región UV del espectro y contribuyen en alguna proporción a la banda de Soret.

El ligando ftalocianinato (Pc^{-2}) aporta 42 electrones que se ubican en 21 orbitales π de la ftalocianina (de los cuales el de mayor energía es el a_{1u}). Parte de los electrones del metal ocupan orbitales que no se mezclan con los del ligando, otra parte ocupa 4 orbitales σ obtenidos por combinación lineal de orbitales atómicos del metal y de los nitrógenos y finalmente los electrones d (si se trata de un metal de transición) se ubican en orbitales b_{2g} , e_g y a_{1g} generalmente entre el HOMO π y el LUMO π del ftalocianinato (ver figura 7) (Lever, A.B.P. et al. (1981) y Taube, R. (1974)). (Por HOMO y LUMO se denotan al orbital molecular más alto

Figura 7
Niveles de energía típicos para una ftalocianina metálica
(Primera serie de transición)



Fuente: Lever, A.B.P. et al (1981) y Taube, R. (1974)

ocupado y al más bajo vacío respectivamente del ligando ftalocianinato).

Algunas ftalocianinas como las de Fe, Cr, Mn y Co presentan transiciones de transferencia de carga ligando-metal (LMCT) en regiones accesibles del espectro. Para esos iones también pueden observarse transiciones de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) (Lever, A.B.P. et al. (1981) y Taube, R. (1974)). Las transiciones MLCT son generalmente más débiles que las LMCT y a veces pueden aparecer superpuestas con la banda Q.

Es importante notar que las transiciones electrónicas al nivel e_g del ftalocianinato son degeneradas (en simetría D_{4h}) y así, por ejemplo, la banda Q no corresponde a una transición simple sino que es la resultante de dos transiciones electrónicas - polarizadas perpendicularmente entre sí en el plano de la molécula - con la misma energía (Sandorfy, C. (1964)). En el caso de la ftalocianina libre de metal, la simetría es D_{2h} y la degeneración de la banda Q se rompe dando lugar al doblete intenso en la zona del rojo.

Además de la banda principal en la zona del rojo, atribuida a la transición desde el nivel vibracional más bajo del estado fundamental al más bajo del primer estado excitado (0-0), aparecen bandas secundarias que corresponden a transiciones a distintos niveles vibracionales del primer estado excitado (0-1, 0-2). En el caso de la ftalocianina libre de metal, las bandas satélites o secundarias aparecen separadas en 1585 cm^{-1} . Este intervalo corresponde a una de las frecuencias principales de vibración observadas en el espectro IR (Lever, A.B.P. (1965)). En el caso de la ftalocianina de Cu (Sharp, J.H. et al. (1973)), el espaciamiento entre (0-0) y (0-1) es de alrededor de 700 cm^{-1} .

La influencia del metal en los espectros de las ftalocianinas es baja. La posición del máximo en el rojo es prácticamente independiente del metal. Esto es razonable pues los orbitales e_g del metal tienen una energía demasiado baja para interactuar con los orbitales e_g de la ftalocianina involucrados en la transición. Los pequeños desplazamientos que ocurren en la banda Q al cambiar el metal se deben a cambios en la densidad electrónica en los átomos de nitrógeno coordinantes. La banda de Soret varía ligeramente con el ion central (Lever, A.B.P. (1965)).

Las transiciones electrónicas permitidas que pueden tener lugar para

una ftalocianina que contiene un metal de la primera serie de transición (en simetría D_{4h}) se esquematizan en la figura 7. En esta figura, a_{2u} , a_{1u} , b_{2g} , etc., denotan orbitales moleculares unielectrónicos clasificados según su simetría dentro del grupo puntual al que pertenece la molécula (D_{4h}). La predicción de las bandas permitidas se obtiene fácilmente teniendo en cuenta que el momento de transición será no nulo sólo si el producto de las funciones de onda iniciales y finales contiene la representación de alguna de las componentes del momento dipolar (Lever, A.B.P. (1968)).

Hasta aquí, se ha referido todo a absorciones singulete - singulete. La absorción singulete - triplete está fuertemente prohibida pero puede ocurrir en presencia de un átomo pesado o de un ion paramagnético. En el caso de tener átomos pesados ocurre un acoplamiento *spin* - *órbita* importante que hace que no existan estados puros singulete (S) o triplete (T) sino situaciones intermedias en las que un estado singulete nominal tiene un cierto grado de triplete y viceversa. En estos casos, las transiciones $S \rightarrow T$ ocurren pero con baja probabilidad. Cuando el ion central es paramagnético, los estados electrónicos de la molécula dejan de ser singuletes y tripletes, obteniéndose por ejemplo, para iones con *spin* 1/2, dobletes y dobletes/cuartetos respectivamente. Estos últimos reciben el nombre de estados trip - multipletes. La transición desde el doblete fundamental al doblete excitado es ahora permitida. La costumbre usual es sin embargo, designar a estos estados como singuletes o tripletes, quedando sobreentendido lo dicho más arriba. En algunas ftalocianinas metálicas, debido a estos efectos, se observa absorción $S \rightarrow T$ en el infrarrojo cercano como se discutirá en capítulos siguientes.

5.2 Agregación.

5.2.1 Determinación de constantes de equilibrio y espectros

Los derivados de ftalocianinas muestran en general tendencia a agregarse en solución, dependiendo el grado de agregación del ion central y del solvente utilizado, siendo particularmente sensible a la presencia de agua. Una de las manifestaciones de este proceso es la variación de los espectros UV-visible al modificar la concentración de colorante. A partir del estudio de esas variaciones es posible obtener los espectros de la especie monomérica y de la especie agregada y la constante del equilibrio de agregación.

La base del trabajo experimental para estudiar la agregación de estos colorantes consistió en obtener espectros de absorción a distintas concentraciones, trabajándose en la región en la que no se observan agregados superiores al dímero. El tratamiento de los datos para obtener la constante de dimerización (K_d) y los espectros del monómero y del dímero fue similar al usado por Wagner, J. R. et al. (1987).

La absorbancia total (A), a una longitud de onda dada, de una solución que contiene monómero y dímero se puede escribir como:

$$A = A_M + A_D = \epsilon_M \cdot [M] + \epsilon_D \cdot [D] \quad (5.2.1)$$

donde, $[M]$ y $[D]$ son las concentraciones de monómero y de dímero respectivamente y ϵ_M y ϵ_D los correspondientes coeficientes decádicos de absorción molar a dicha longitud de onda. En la ecuación (5.2.1) y en lo que sigue se considera longitud de camino óptico unitaria (1cm).

Teniendo en cuenta la relación entre $[M]$, $[D]$ y la concentración analítica c_T ,

$$c_T = [M] + 2 \cdot [D] \quad (5.2.2)$$

y la definición de constante de dimerización (K_d) :

$$K_d = [D]/[M]^2 \quad (5.2.3)$$

resulta:

$$[M] = \frac{(1 + 8.Kd.c_T)^{1/2} - 1}{4.Kd} \quad (5.2.4)$$

y

$$[D] = 1/2 \left\{ c_T - \frac{-1 + (1 + 8.Kd.c_T)^{1/2}}{4.Kd} \right\} \quad (5.2.5)$$

y la expresión de A puede escribirse:

$$A = \epsilon_M \cdot \left[\frac{-1 + (1 + 8.Kd.c_T)^{1/2}}{4.Kd} \right] + \epsilon_D / 2 \cdot \left[c_T - \frac{-1 + (1 + 8.Kd.c_T)^{1/2}}{4.Kd} \right] \quad (5.2.6)$$

El espectro del monómero se obtuvo a partir de la solución más diluída de colorante para la cual la concentración de dímero es despreciable. Se ajustó luego la absorbancia del colorante en el máximo de absorción por dos parámetros: ϵ_D y Kd según la ecuac.(5.2.6) usando un programa de ajuste por cuadrados mínimos no lineal. Se eligieron las lecturas a la longitud de onda del máximo de absorción para tener menor dispersión en el ajuste. Con el valor de Kd obtenido se calcularon las concentraciones de monómero y de dímero. Se obtuvo luego un espectro promedio del dímero. Se analizó la coherencia de los parámetros obtenidos reproduciendo a partir de ellos los espectros experimentales.

5.2.2 Teoría

Para determinar estructuras de agregados moleculares a partir de sus espectros de absorción se ha utilizado en literatura el modelo excitónico molecular originalmente aplicado en el campo de los cristales moleculares (Davydov, A.S (1962), Mc Clure, D.S (1959)).

Un desarrollo de este modelo en su forma más sencilla aparece en

Kasha, M. et al. (1965) y Kasha, M. (1964). La definición del exciton se discute en Kasha, M. (1959). Para el caso de un dímero, se resumen a continuación las consideraciones básicas del modelo:

La función de onda del dímero en estado fundamental se escribe:

$$\Psi_G = \psi_u \cdot \psi_v$$

donde ψ_u representa la función de onda del estado fundamental de la molécula u y ψ_v la correspondiente para la molécula v. El operador H para el dímero es:

$$H = H_u + H_v + V_{uv}$$

H_u y H_v son los operadores para las moléculas aisladas y V_{uv} es el potencial de perturbación intermolecular. Este último es un potencial coulombico que se aproxima en este modelo por los términos dipolo dipolo de la expansión multipolar.

Las funciones de onda del dímero en estado excitado se escriben en este modelo como:

$$\Psi_E = r \cdot \psi_u^* \cdot \psi_v + s \cdot \psi_u \cdot \psi_v^* \quad (5.2.7)$$

donde ψ_u^* y ψ_v^* representan las funciones de onda del estado excitado correspondientes a los respectivos monómeros. Los parámetros r y s son coeficientes a determinar.

La perturbación inducida por V_{uv} , aplicada a la función de onda anterior conduce al desdoblamiento de la energía del estado excitado del dímero (estados excitónicos):

$$E_E = E_0 + E^* + J \pm \mathcal{E} \quad (5.2.8)$$

donde,

$$J = \iint \psi_u^* \psi_v (V_{uv}) \psi_u^* \psi_v d\tau_u d\tau_v \quad \text{y} \quad \mathcal{E} = \iint \psi_u^* \psi_v (V_{uv}) \psi_u \psi_v^* d\tau_u d\tau_v$$

son respectivamente la energía de estabilización (van der Waals) y la energía de desdoblamiento (la separación entre ambos niveles excitónicos es $2\mathcal{E}$). En la aproximación dipolo - dipolo:

$$\delta = \frac{M_u M_v}{r^3} - \frac{3.(M_u \cdot r).(M_v \cdot r)}{r^5} \quad (5.2.9)$$

siendo, M_u y M_v los momentos de transición en las moléculas u y v respectivamente y r es el vector posición del dipolo v referido al u como origen.

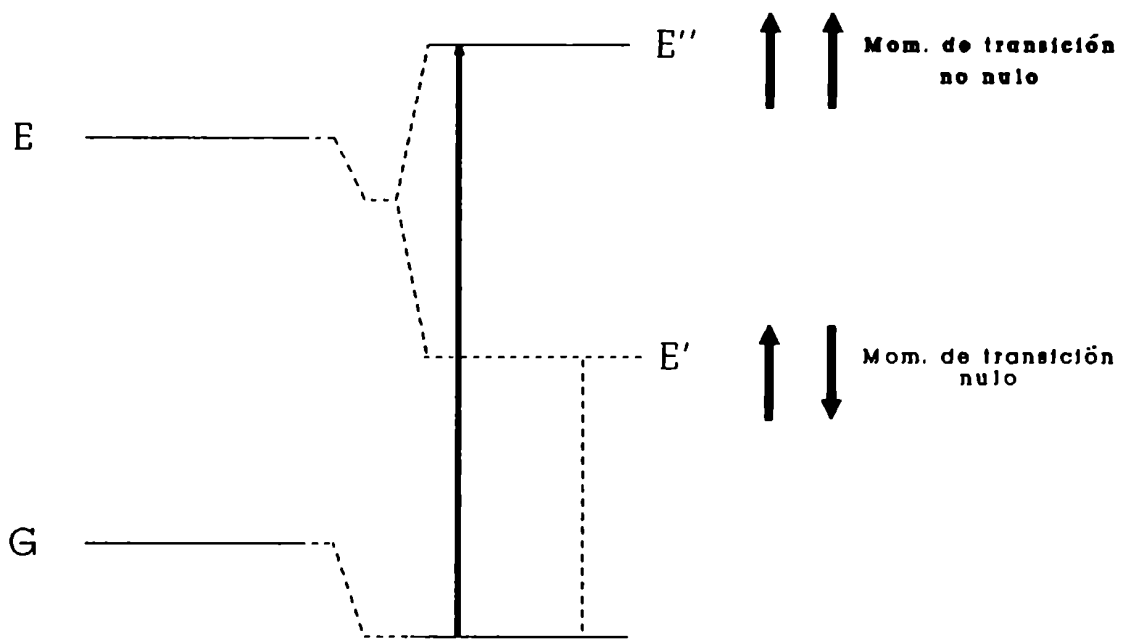
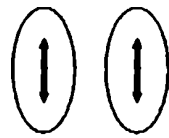
Kasha (Kasha, M. et al. (1965)) aproxima la interacción de resonancia del estado excitado por la interacción electrostática entre los dipolos de transición usando un modelo vectorial cuasi clásico. El momento de transición es tomado como la suma vectorial de los momentos de transición de los monómeros: la transición no es permitida cuando los mismos se encuentran en oposición y lo es cuando se encuentran en fase. En base a ello, se analizan las transiciones que aparecerán y la magnitud del desdoblamiento para la banda del dímero en función de la geometría del agregado. Como ejemplo, se esquematizan algunos resultados en las figuras 8, 9 y 10. En el caso en que los dipolos de transición en las unidades que forman el dímero son estrictamente paralelos se prevé una sola banda para el mismo, desplazada hacia el azul con respecto a la del monómero (figura 8), mientras que si los dipolos de transición están alineados, resulta un corrimiento hacia el rojo (figura 9). Para dipolos de transición fuera del plano (figura 10) la energía del desdoblamiento es:

$$\Delta\delta = \frac{2|M|^2}{r_{uv}^3} \cdot (\cos \alpha - 3 \cos^2 \theta) \quad (5.2.10)$$

donde α es el ángulo entre los dos planos moleculares y θ el ángulo entre los ejes de polarización y la línea que une los centros moleculares.

Para aplicar el modelo excitónico el solapamiento electrónico entre los monómeros debe ser pequeño, es decir, el modelo prevé la deslocalización de la excitación (excitón) pero no de carga. Este requerimiento de que cada unidad conserve su individualidad en el agregado es necesario para que el modelo excitónico molecular satisfaga los requerimientos de la teoría de perturbaciones.

Figura 8
Dipolos de transición paralelos



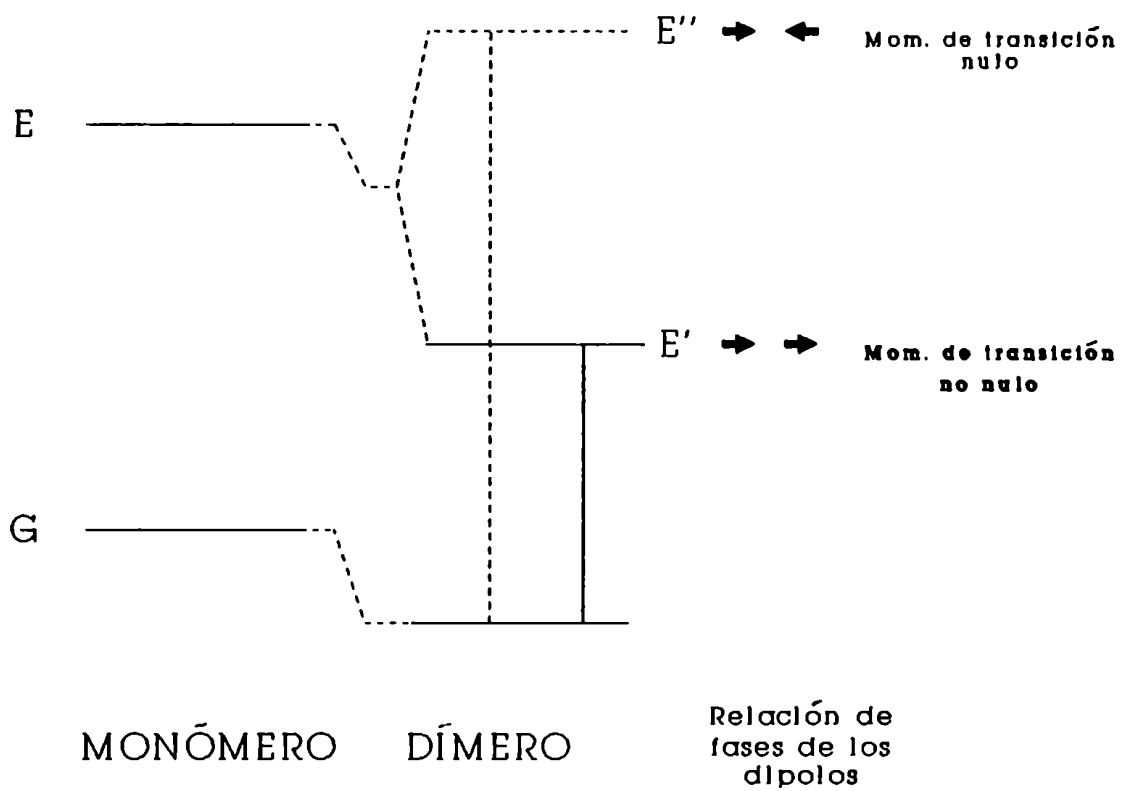
MONÓMERO DÍMERO

Relación de
fases de los
dipolos

Corrimiento al azul

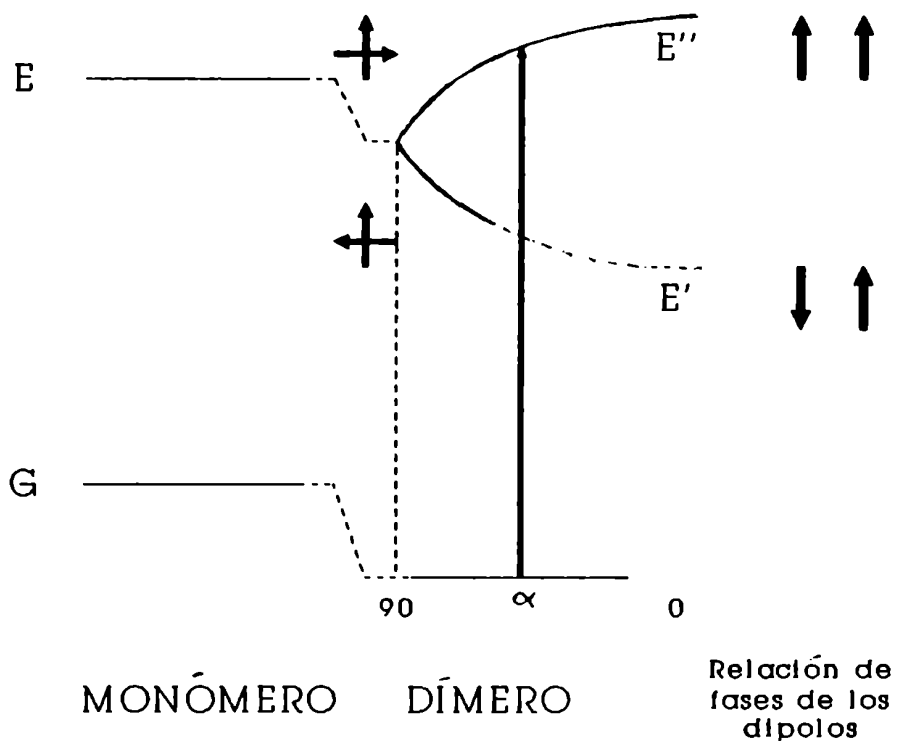
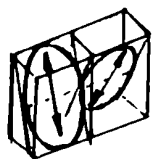
Kasha, M. et al. (1965)

Figura 9
Dipolos de transición en línea



Corrimiento al rojo

Figura 10
Dipolos de transición fuera del plano



Kasha, M. et al. (1965)

Es importante resaltar que el modelo de Kasha se aplica a:

- 1) transiciones electrónicas no degeneradas (observar que no se tienen en cuenta estados excitados degenerados en la deducción de las ecuaciones).
- 2) sistemas en los que el intercambio de la excitación ocurre mucho más rápido que las transiciones vibracionales. Esta condición se conoce como caso de acoplamiento fuerte (Simpson, W.T. and Peterson, D.L. (1957)). Bajo esta condición, es válida la aproximación de Born Oppenheimer de separabilidad de las funciones de onda electrónicas y vibracionales para cada molécula.

El caso de acoplamiento fuerte resulta cuando la energía de desdoblamiento es mucho mayor que la separación entre máximos vibracionales en el monómero (Kasha, M. (1963)). El caso completamente opuesto recibe el nombre de acoplamiento débil (ver Kasha, M. (1963)). El modelo de Kasha en su forma sencilla (Kasha, M. et al. (1965)) no se aplica para acoplamiento débil o intermedio.

El tratamiento de Kasha ha sido aplicado por varios autores para obtener información estructural sobre agregados de distintos colorantes a partir de sus espectros de absorción (Sharp, J.H. y Lardon, M. (1968); Monahan, A.R. y Blossey, D.F. (1970); Monahan, A.R. et al. (1971); López Arbeloa, I. (1981), López Arbeloa, I. y Ruiz Ojeda, P. (1982); Basu, S. et al. (1986); Ruiz Ojeda, P. et al. (1988); Kanekazi, E. et al. (1988) entre otros).

Las ftalocianinas metálicas presentan transiciones degeneradas (caso análogo al benceno, ver Sandorfy, C. (1964) y sección 5.1). La aplicación del modelo requiere en este caso hacer consideraciones especiales respecto de la simetría molecular. Como consecuencia, la versión suministrada por Kasha no es aplicable en este caso pese a que diversos autores la utilizan para obtener parámetros estructurales del dímero (Kanekazy, E. et al. (1988)). Ello conduce a la obtención de resultados erróneos. Igualmente erróneo resulta lo publicado para metaloporfirinas (Basu, S. et al (1986)).

La extensión del modelo de Kasha (considerando siempre acoplamiento fuerte) al caso de transiciones degeneradas - con momentos de transición polarizados perpendicularmente entre sí como en las metaloftalocianinas aparece como primer resultado importante el hecho de que la rotación de los monómeros sobre el eje C_4 no tiene influencia marcada sobre la

posición de las bandas del dímero. A continuación se resumen las consideraciones básicas y resultados generales de este tratamiento (San Román, E.A. manuscrito en preparación).

Todas las configuraciones posibles de los dímeros pueden obtenerse rotando los monómeros a partir de la situación indicada en la figura:

- 1) un ángulo ϕ alrededor del eje z.
- 2) un ángulo θ_1 alrededor del eje x previamente rotado para el monómero u
- 3) y un ángulo θ_2 alrededor del eje x previamente rotado para el monómero v.



El tratamiento es análogo al de Kasha con la diferencia fundamental que la función de onda para los estados excitónicos se escribe como una combinación lineal de cuatro productos de funciones de onda, teniéndose así en cuenta el intercambio de excitación entre los estados degenerados:

$$\Psi_E = c_1 \psi_u \psi_v^x + c_2 \psi_u^x \psi_v + c_3 \psi_u \psi_v^y + c_4 \psi_u^y \psi_v$$

donde x e y representan los dos estados excitados degenerados (polarizados en las direcciones correspondientes).

Aplicando teoría de perturbaciones se obtienen cuatro estados excitónicos y valores de energía de interacción dados por:

$$\omega^2 = B/2 \pm [B^2/4 - C^2]^{1/2}$$

$$B = \cos^2 \phi (1 + \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2) + \sin^2 \phi (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2) + 4 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 - 4 \cos \phi \cos \theta_1 \cos \theta_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2$$

$$C = \cos \theta_1 \cos \theta_2 - 2 \cos \phi \sin \theta_1 \sin \theta_2$$

donde ω es la energía de interacción debida al intercambio de la excitación adimensionalizada ($(\Delta \mathcal{E} \times r^3) / (2 |M|^2)$).

Algunos ejemplos de los desdoblamientos que predice este tratamiento para algunas geometrías de interés en nuestro caso se muestran en la

figura 11. Para los casos indicados ($\phi = 0$, $\theta_1 = \theta_2 = \theta$) aparecen ahora cuatro transiciones a energías $+1$, -1 , $1 - 3 \text{ sen}^2 \theta$ y $-1 + 3 \text{ sen}^2 \theta$ (en forma adimensional). Un cálculo detallado permite hallar los momentos de transición correspondientes. Las fuerzas de oscilador correspondientes se representan en la figura 11 por la altura de las líneas que representan la transición.

Las transiciones permitidas en la simetría D_{4h} que involucran orbitales e_g (Soret, Q) están polarizadas en el plano de la molécula, perpendicularmente entre sí. No existen, sin embargo, ejes preferenciales sobre este plano de modo tal que la energía de intercambio de excitación no depende del ángulo de giro alrededor del eje C_4 de cada monómero. Esta observación concuerda con lo publicado por Hush, N.S. y Woolsey, I.S. (1971) para ftalocianinas de Si. En su tratamiento, estos autores no utilizan la aproximación dipolo - dipolo, sino que calculan la energía de interacción entre las transiciones evaluando una integral del tipo:

$$2 \iint \phi_i(u) \phi_j(u) (e^2/r_{12}) \phi_k(v) \phi_l(v) dr_u dr_v$$

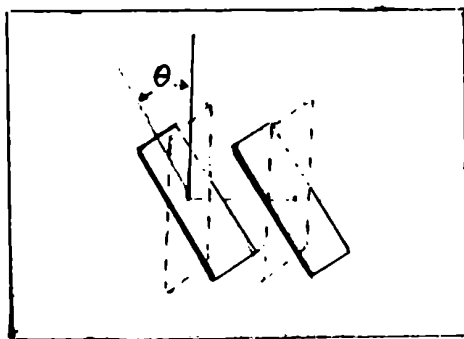
donde ϕ_i , ϕ_j , ϕ_k y ϕ_l son los orbitales moleculares involucrados en la transición. Para obtener resultados coherentes con los espectros experimentales, incluyen también interacción de configuraciones. Finalmente informan las posiciones predichas de las bandas del dímero en el caso cofacial en función del ángulo de rotación entre las unidades y se observa que para todo ángulo aparece una banda desplazada al azul con fuerza del oscilador alta y otra hacia el rojo con fuerza del oscilador $\cong 0$.

Hasta aquí no se ha tenido en cuenta el posible acoplamiento vibrónico entre dos estados electrónicos en el dímero. Éste debe considerarse cuando se tienen casos de acoplamiento débil o intermedio. Fulton, R.L. y Gouterman, M. (1965) desarrollaron un tratamiento matemático de acoplamiento vibrónico de dos estados electrónicos en moléculas y dímeros (modelo excitónico vibrónico), el que fue aplicado al estudio de estructuras de dímeros por Kurucsev, T et al. en una serie de trabajos (Gál, M.E. et al. (1973); Gianneschi, L.P. y Kurucsev, T. (1976); Gianneschi, L.P. et al. (1977); Fornasiero, D. y Kurucsev, T. (1986) entre otros).

Por último, conviene aclarar que la aproximación de tomar sólo el término dipolo - dipolo en el modelo excitónico puede ser discutible en

Figura 11 Transiciones degeneradas

Unidades inclinadas

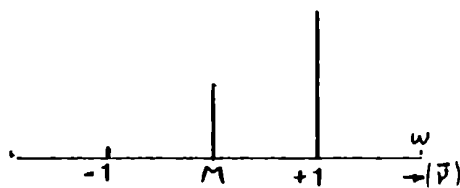


$$\phi = 0 \quad \theta_1 = \theta_2 = \theta$$

Bandas permitidas, $w = +1, +(1-3.\text{sen}^2 \theta)$
 Bandas prohibidas, $w = -1, -(1-3.\text{sen}^2 \theta)$

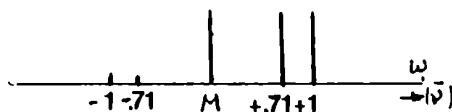
a) $\theta = 0^\circ$

$$w = \pm 1, \pm 1$$



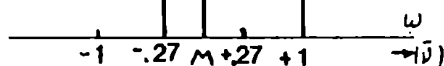
b) $\theta = 20^\circ$

$$w = \pm 1, \pm 0.71$$



c) $\theta = 45^\circ$

$$w = \pm 1, \pm 0.27$$



d) $\theta = 90^\circ$

$$w = \pm 1, \pm 2$$

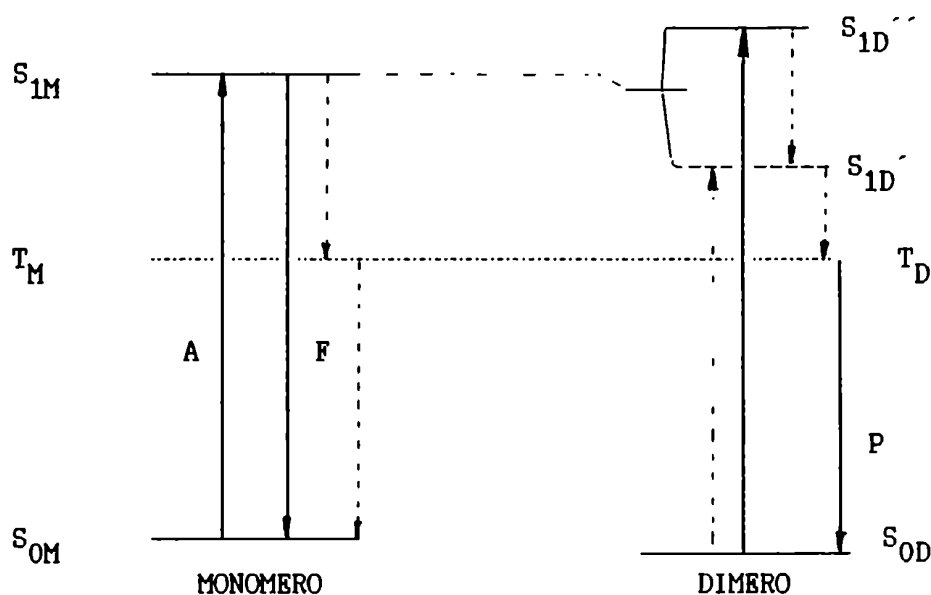


el caso de las ftalocianinas que tienen un diámetro aproximado de 15 Å (Moser, F.H. y Thomas, A.L. (1983)) y una separación mucho menor. La aproximación dipolo - dipolo es válida cuando la separación intermolecular es significativamente mayor que la distancia de cada electrón al centro de carga positiva de la molécula (Sharp, J.H. y Lardon, H. (1968)).

Debido al fenómeno de desdoblamiento excitónico en el dímero ocurre un incremento de la población del triplete. Aún en el caso en que el desdoblamiento excitónico sea pequeño (acoplamiento débil o intermedio), se puede demostrar este aumento (Kasha, M. et al. (1965)).

El desdoblamiento electrónico depende de la fuerza del oscilador de la transición y en consecuencia es importante para los estados singulete del agregado y despreciable para el estado triplete. Consideremos como ejemplo, un dímero de unidades cofaciales paralelas (ver figura más abajo). Si se excita al dímero a S_{1D}'' (transición permitida), ocurre luego una rápida conversión interna entre los estados singulete que elimina la posibilidad de observar fluorescencia a partir de S_{1D}'' . Una vez en el estado excitónico más bajo (S_{1D}'), la transición radiativa al estado fundamental está formalmente prohibida. En consecuencia, el proceso no radiativo de cruce entre sistemas ($k_{cis} \approx 10^7 s^{-1}$) se espera que sea importante (Kasha, M. et al. (1965)).

INCREMENTO DE FORMACION DE TRIPLETE EN EL DIMERO
DIMERO DE UNIDADES COFACIALES



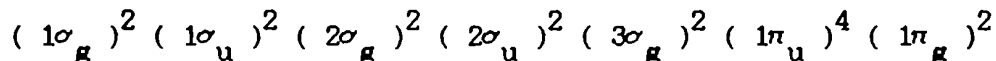
Mc Rae, E.G y Kasha, M.(1964) observaron que dímeros cofaciales de colorantes no fluorescían y presentaban rendimientos cuánticos de fosforescencia mayores que los de los monómeros.

En base al modelo excitónico, se predice, entonces, un aumento de la población del triplete excitado más bajo para moléculas que presenten desdoblamiento de los estados singulete, especialmente cuando el estado excitónico más bajo tiene carácter prohibido respecto de las transiciones radiativas (Kasha, M. et al. (1965)). Esto justifica el hecho de que la agregación de ciertos compuestos mejora su acción como fotosensibilizadores en reacciones de transferencia de carga y de energía disminuyendo a su vez su rendimiento cuántico de fluorescencia. Estrictamente, este aumento en la capacidad fotosensibilizadora de un colorante por agregación se dará siempre y cuando no exista una vía rápida de desactivación del triplete formado en el agregado. Precisamente, cuando existe acoplamiento vibrónico entre los estados electrónicos en el agregado (caso de acoplamiento débil o intermedio de Simpson y Peterson) puede proveerse una vía eficiente para la desactivación de los estados excitados.

5.3 Transferencia de energía. Generación de oxígeno singulete

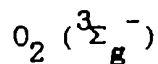
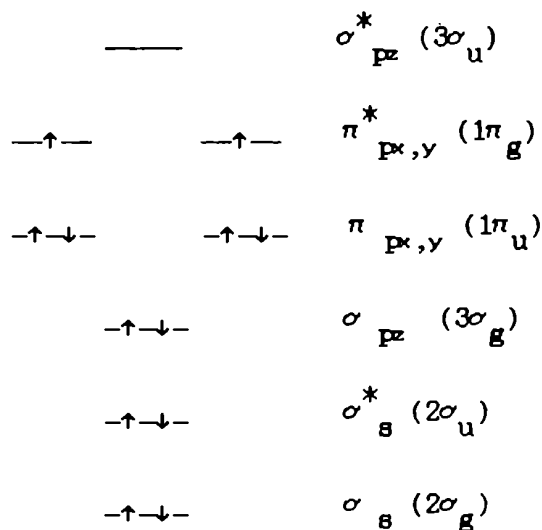
5.3.1 Introducción

La configuración electrónica del estado fundamental del oxígeno es la siguiente:



Los orbitales $1\pi_u$ y $1\pi_g$ son doblemente degenerados. Satisfaciendo la regla de Hund, los dos electrones que ocupan los orbitales $1\pi_g$ lo hacen con *spin* paralelo en el estado fundamental, resultando así un estado triplete. Este estado se denota por ${}^3\Sigma_g^-$ en la nomenclatura espectroscópica.

DIAGRAMA DE ORBITALES MOLECULARES PARA EL O_2



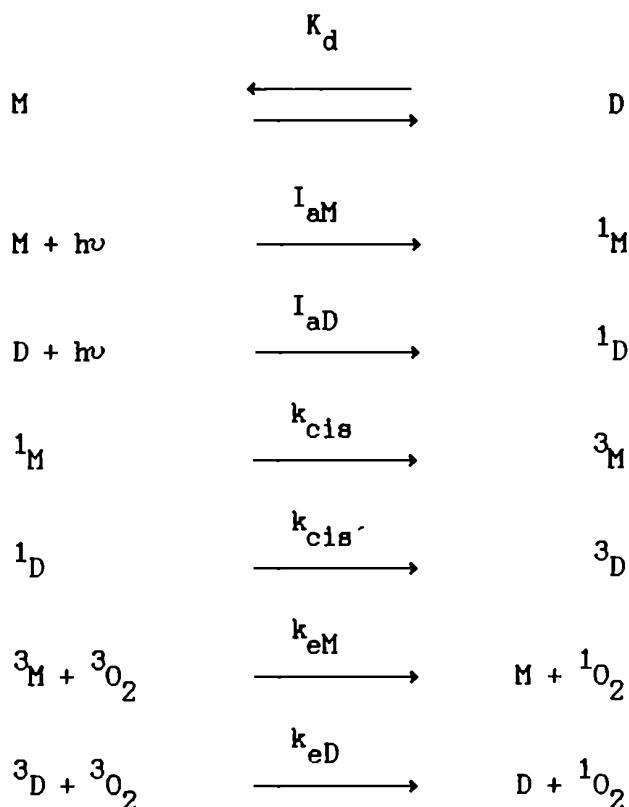
El carácter triplete del estado fundamental del O_2 explica que éste no destruya (a temperaturas fisiológicas) la materia orgánica, constituida por moléculas que en su gran mayoría tienen un estado fundamental singulete.

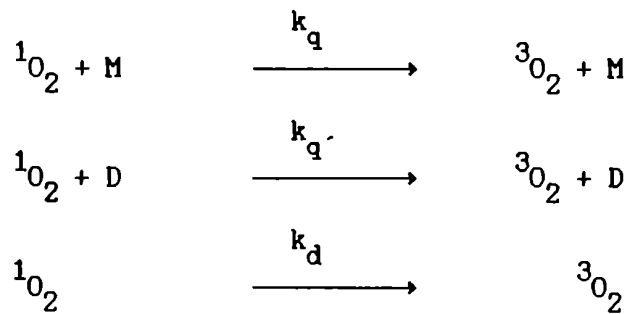
Los dos primeros estados excitados del O_2 son estados singulete y sus respectivas energías valen 94.2 y 156.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ con respecto al estado triplete fundamental.

Las transiciones electrónicas entre el estado fundamental triplete y los estados excitados singulete son transiciones prohibidas en lo que respecta al *spin* y a condiciones de simetría y en consecuencia no resulta normalmente posible la producción de oxígeno singulete por excitación fotoquímica directa de O_2 ($^3\Sigma_g^-$).

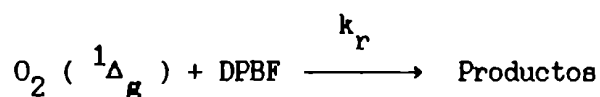
En solución, el tiempo de vida del estado $^1\Sigma_g^+$ es del orden de 10^{-12} s, mientras que para el $^1\Delta_g$ varía entre $6 \cdot 10^{-2}$ s y $4 \cdot 10^{-6}$ s según el solvente usado (Braun, A.M. et al. (1986)). En solución, el estado $^1\Sigma_g^+$ se desactiva por colisión para dar $^1\Delta_g$ que es la especie excitada más estable y es la que se considera reactiva en los procesos de foto-oxidación de materia orgánica. Así, en lo que sigue del texto, al hablar de oxígeno singulete nos referiremos al estado $^1\Delta_g$ que por razones de simplicidad notaremos 1O_2 .

Uno de los procesos comunes para generar 1O_2 es el de fotosensibilización. En este proceso, un colorante (sensibilizador) absorbe luz y transfiere luego su energía al O_2 en estado fundamental. El mecanismo aceptado es el siguiente en el caso en que el colorante sufra dimerización:





La formación de ${}^1\text{O}_2$ puede seguirse en presencia de un monitor (difenilisobenzofurano = DPBF) que desaparece por reacción (Adams, D.R. and Wilkinson, F. (1972)).



En este caso la velocidad de desaparición de DPBF resulta :

$$v = -d[\text{DPBF}]/dt = I_a \cdot \Phi_{\Delta} \cdot k_r \cdot [\text{DPBF}] / (k_d + k_q \cdot [\text{M}] + k_q' \cdot [\text{D}] + k_r \cdot [\text{DPBF}]) \quad (5.3.1)$$

donde ,

I_a : flujo fotónico absorbido (total) expresado en moles de fotones.l⁻¹.s⁻¹.

Φ_{Δ} : rendimiento cuántico global de formación de ${}^1\text{O}_2$.

Entonces,

$$1/v = 1/ (I_a \cdot \Phi_{\Delta}) + (k_d + k_q \cdot [\text{M}] + k_q' \cdot [\text{D}]) / (I_a \cdot \Phi_{\Delta} \cdot k_r \cdot [\text{DPBF}]) \quad (5.3.2)$$

Así, si el mecanismo planteado es válido, un gráfico de Stern Volmer modificado (1/v en función de 1/[DPBF]) da una recta de la cual puede obtenerse Φ_{Δ} de la ordenada al origen conociendo previamente I_a por actinometría.

Suponiendo que se produce ${}^1\text{O}_2$ a partir de los monómeros y de los dímeros, puede escribirse:

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta M} \cdot i_{aM} + \Phi_{\Delta D} \cdot i_{aD} \quad (5.3.3)$$

donde $\Phi_{\Delta M}$ y $\Phi_{\Delta D}$ son los rendimientos cuánticos de formación de ${}^1\text{O}_2$ e i_{aM} e i_{aD} , las fracciones de luz absorbidas por monómero y dímero

respectivamente. La ecuación (5.3.3) puede re - escribirse como:

$$\Phi_{\Delta} = (\Phi_{\Delta M} - \Phi_{\Delta D}) \cdot i_{aM} + \Phi_{\Delta D} \quad (5.3.4)$$

Un gráfico de Φ_{Δ} como función de i_{aM} da una recta de la cual puede obtenerse $\Phi_{\Delta M}$ y $\Phi_{\Delta D}$ a partir de la pendiente y de la ordenada al origen.

A cada longitud de onda de irradiación (λ), i_{aM} se calcula como

$$i_{aM} = \frac{\epsilon_M(\lambda) \cdot [M]}{\epsilon_M(\lambda) \cdot [M] + \epsilon_D(\lambda) \cdot [D]} \quad (5.3.5)$$

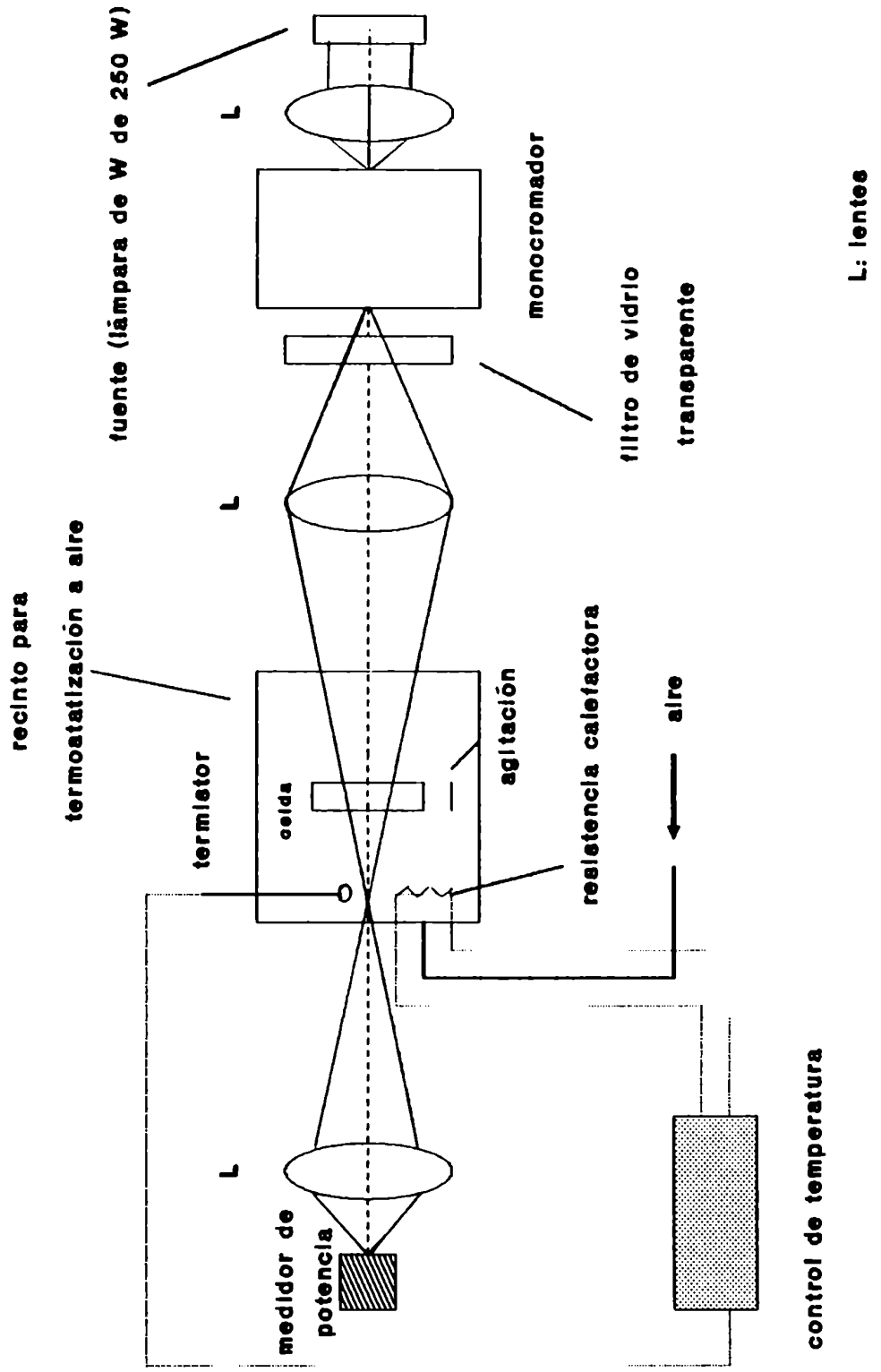
[M] y [D] se calculan a partir de los valores de K_d y de los espectros del monómero y del dímero obtenidos.

5.3.2 Metodología y parte experimental

Para determinar rendimientos cuánticos de formación de 1O_2 se realizaron experiencias fotoquímicas en las que se usó un tren de irradiación cuyo esquema se indica en la fig. 12.

Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara de tungsteno halógeno de 250 W - 24 V (Sylvania EHJ). La luz proveniente de la lámpara se enfocó en un monocromador (PTI Modelo 01-001). El haz emergente se hizo pasar a través de un filtro de corte (GG400 Schott Mainz) con el fin de eliminar órdenes de difracción superiores y a continuación a través de un sistema de lentes de modo tal que atravesara la celda de reacción con el mayor diámetro posible. Durante la irradiación, se agitó a la muestra por agitación magnética vigorosa, lo que es de gran importancia para lograr la homogenización de especies excitadas en el medio. El portaceldas se termostató a $(30.0 \pm 0.5)^{\circ}C$. El haz emergente de la celda se enfocó, luego, en un medidor de potencia (Spectra Physics Model 404). El flujo fotónico absoluto se determinó por calibración con sal de Reinecke como actinómetro (Wegner, E.E and Adamson, W. (1966)). El flujo fotónico absorbido se midió en cada experiencia como la diferencia entre las lecturas en el fotodiodo observadas colocando en el portaceldas una celda con solvente y luego con la solución del colorante. Las fotólisis y las actinometrías se llevan a cabo en muestras de 3.0 ml colocadas en celdas de cuarzo de 1 cm . 1 cm.

Figura 12
DIAGRAMA DEL TREN DE FOTÓLISIS



Las experiencias de fotólisis estacionaria se realizaron con soluciones de distintas concentraciones de colorante, saturadas en O_2 (se burbujes O_2 puro a 1 atm).

Se usó difenilisobenzofurano (DPBF) como monitor de 1O_2 . La disminución de la concentración de DPBF se siguió en función del tiempo de irradiación directamente en la celda de fotólisis usando un espectrofotómetro UV - visible Varian, Modelo Cary 2300. Como longitud de onda de análisis se utilizó 415 nm para evitar interferencia del colorante y de los productos de oxidación del DPBF. Como referencia se usó en cada caso una solución de colorante de igual concentración que la muestra a irradiar. La concentración inicial de DPBF fue de alrededor de 10^{-4} M en todas los experimentos para asegurar un orden intermedio de reacción entre cero y uno para la desaparición de DPBF.

Las soluciones a fotolizar (colorante + DPBF) se prepararon a partir de soluciones frescas de colorante y de DPBF por dilución con el solvente hasta la concentración deseada. Se irradió cada mezcla en el visible (rojo) y a partir de los datos de desaparición de DPBF en función del tiempo se construyeron gráficos de Stern Volmer modificados (ec. 5.3.2), de los que se obtuvieron valores de Φ_{Δ} (ec. 5.3.2). Se repitieron los ensayos para distintas fracciones de luz absorbida por el monómero y se obtuvieron $\Phi_{\Delta M}$ y $\Phi_{\Delta D}$ según la ec. 5.3.4.

5.4 Rendimiento cuántico de fluorescencia. Metodo de la lente térmica estacionaria.

La energía luminosa absorbida por una molécula puede liberarse entre otras formas como calor por transición no radiativa a partir del estado excitado de la molécula. Esta liberación de calor provoca una variación de la temperatura y en consecuencia del índice de refracción del solvente. La aparición del fenómeno de lente térmica se basa precisamente en el gradiente de índice de refracción que se produce cuando se irradia una reducida zona de una solución con un haz de luz proveniente de un láser funcionando en modo TEM₀₀: el calor generado en la región de absorción de la luz aumenta la temperatura local, modifica el índice de refracción e induce la formación de una lente óptica que para la mayoría de los líquidos es divergente ($dn/dT < 0$).

La determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia por el método de la lente térmica se fundamenta en los principios que se detallan a continuación (Brannon, J.H. and Madge, D.(1978) y (1979)). Si un flash de luz proveniente de un láser es absorbido por una solución de un soluto fluorescente surge por balance de energía en ausencia de reacciones fotoquímicas:

$$P_1 = P_t + P_f + P_{th} \quad (5.4.1)$$

donde,

P_1 = potencia del láser que incide sobre la muestra

P_t = potencia de luz transmitida

P_f = potencia emitida como fluorescencia

P_{th} = potencia degradada en forma de calor

Se define absorción fraccional como:

$$\gamma = 1 - P_t / P_1 \quad (5.4.2)$$

De (5.4.1) y (5.4.2):

$$P_f = \gamma \cdot P_1 - P_{th} \quad (5.4.3)$$

El rendimiento cuántico de fluorescencia es por definición:

$$\Phi_f = N^\circ \text{ fotones emitidos por fluorescencia} / N^\circ \text{ fotones absorbidos}$$

Teniendo en cuenta que, el número de fotones de frecuencia ν emitidos por unidad de tiempo asociados a una potencia P es $P = P / h\nu$, se obtiene:

$$\Phi_f = \frac{P_f / \langle \nu_f \rangle}{(P_l - P_t) / \nu_l} \quad (5.4.4)$$

donde ν_l es la frecuencia de emisión del láser y $\langle \nu_f \rangle$ la frecuencia de emisión luminiscente media.

La expresión (5.4.4) puede escribirse:

$$\Phi_f = [1 - P_{th} / (\gamma \cdot P_l)] \cdot \nu_l / \langle \nu_f \rangle \quad (5.4.5)$$

El dispositivo usado para observar el fenómeno de lente térmica se esquematiza en la figura 13. Para medir la señal de lente térmica se abre y cierra rápidamente un obturador ubicado en el plano focal de la primera lente, lo que permite que un flash de luz llegue a la muestra. La lente térmica se desarrolla entonces en unas pocas décimas de segundo. Durante este tiempo, el haz del láser que pasa a través de la muestra puede observarse como una mancha sobre el plano del fotodetector. Por efecto de la lente térmica, la mancha aumenta su tamaño, lo que provoca una disminución de la intensidad en el centro del haz. La potencia en el centro del haz se detecta por medio de un fotodiodo al cual llega sólo una porción pequeña del haz (llega solamente lo que atraviesa un pequeño orificio practicado en una pantalla colocada antes de la cara fotosensible del detector). El fotodiodo se conecta a un osciloscopio.

A medida que el área de la mancha se agranda, la fotocorriente disminuye de acuerdo a:

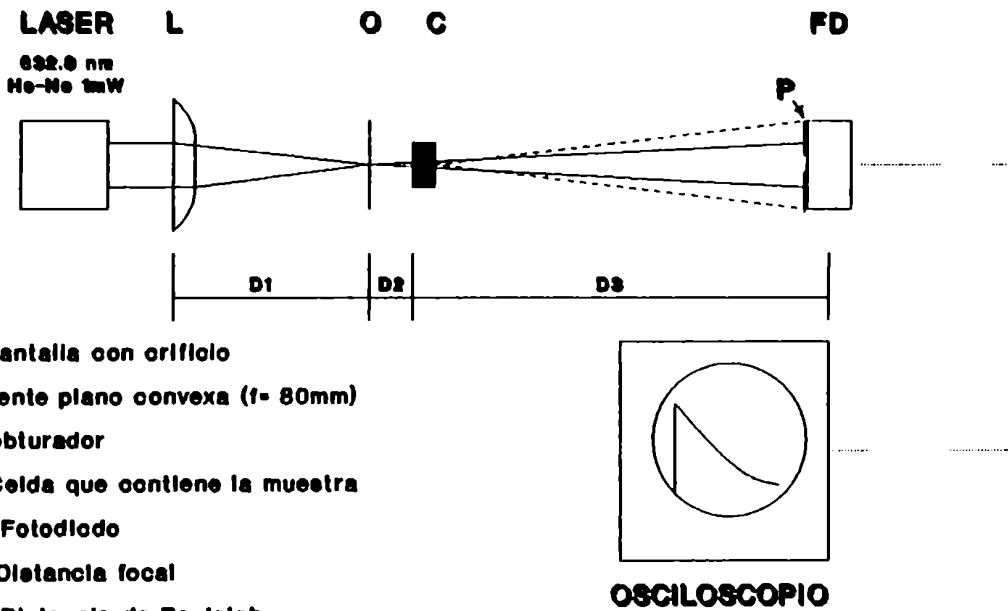
$$I(t) = I_0 [1 - \theta(1 + t_c/2t)^{-1} + 1/2 \theta^2 (1 + t_c/2t)^{-2}]^{-1} \quad (5.4.6)$$

donde

$$\theta = P_{th} \cdot (dn/dT) \cdot \lambda_1 \cdot k \quad (5.4.7)$$

siendo dn/dt la variación del índice de refracción con la temperatura, k ,

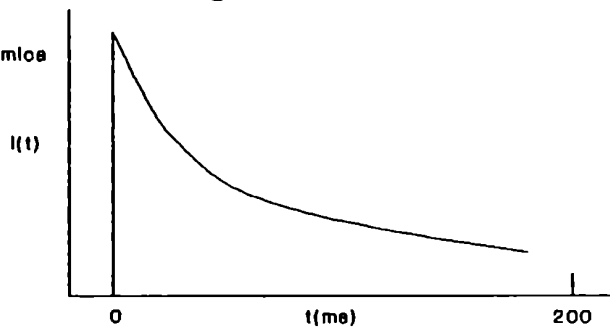
Figura 13
DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LENTE TÉRMICA



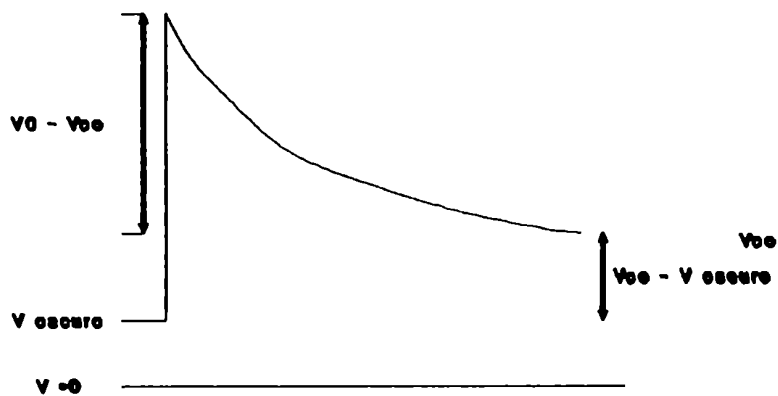
Las líneas punteadas representan el concepto de expansión del haz por efecto de la lente térmica

Figura 14

Señal típica para la lente térmica
(fotocorriente en función
del tiempo)



Señal obtenida en la
práctica (voltaje en
función del tiempo)
para la lente térmica



la conductividad térmica de la solución y λ_1 la longitud de onda de emisión del láser. t_c es un tiempo característico para difusión térmica.

La fotocorriente se registra en función del tiempo en un osciloscopio conectado al fotodiodo. Una señal típica se muestra en la figura 14. A partir de la señal se calcula :

$$I = (I_0 - I_\infty) / I_\infty \quad (5.4.8)$$

y se obtiene :

$$|\theta| = (1 + 2I)^{1/2} - 1 \quad (5.4.9)$$

La relación entre el rendimiento cuántico de fluorescencia y el valor de θ puede obtenerse fácilmente a partir de las expresiones (5.4.7) y (5.4.5):

$$\theta = (1 - \Phi_f \cdot \lambda_1 / \lambda_f) \cdot \gamma \cdot P_1 \times (\lambda_1 \cdot k \cdot dn/dT) \quad (5.4.10)$$

con $\gamma = 1 - 10^{-A}$, (fracción de radiación absorbida por la muestra).

Así, si se mide θ en función de γ , para soluciones de colorante y de una referencia no luminiscente (CuCl_2), se ajustan los gráficos a una recta y se obtiene la relación de las pendientes ($P_{\text{CuCl}_2} / P_{\text{colorante}}$) resulta:

$$P_{\text{CuCl}_2} / P_{\text{colorante}} = (1 - \lambda_1 \cdot \Phi_f / \lambda_f)^{-1} \quad (5.4.11)$$

de donde puede obtenerse Φ_f sin necesidad de conocer las propiedades termo-ópticas del solvente.

El método de lente térmica para determinar rendimientos cuánticos de fluorescencia es un método sencillo, relativamente económico, que permite evaluar en forma absoluta estas cantidades presentando así notables ventajas sobre los métodos convencionales que determinan rendimientos relativos a un estándar cuyo rendimiento cuántico de fluorescencia debe conocerse con exactitud. En los métodos convencionales deben tenerse en cuenta, además, correcciones por diferencias de solvente, temperatura y la respuesta de los monocromadores y de los detectores a las distintas longitudes de onda, ausentes en este caso.

La teoría desarrollada a lo largo de este capítulo se aplicará en cada caso en los capítulos siguientes.

6. CUTCPc

6.1 Espectroscopía UV-visible e IR cercano.

6.1.1. Experimentos y resultados

El espectro visible de CuTCPc en DMSO, a distintas concentraciones de colorante, fue publicado por Gaspard y Viovy (1979). Los espectros obtenidos en este trabajo coinciden con los publicados y fueron extendidos a la zona del UV y del IR cercano.

Los máximos para soluciones muy diluidas ($\leq 1 \mu\text{M}$) - en las que no se da agregación del colorante - se encuentran a: 340 (banda de Soret) y 611 y 680 nm (banda Q) (fig. 4a). Además de las bandas citadas características en general de todas las ftalocianinas, resulta sumamente interesante la aparición de una banda débil ($\epsilon = 500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) en la zona del IR cercano ($\cong 1085 \text{ nm}$, 9216 cm^{-1}) (fig. 15). Debido a la poca intensidad de la banda, ésta fue claramente observable en una solución de CuTCPc $\cong 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. No se detectaron bandas para las soluciones concentradas entre la banda Q y 1000 nm.

Se obtuvieron también espectros cualitativos de CuTCPc en NaOH (fig. 17).

CuTCPc no es fluorescente.

6.1.2 Discusión

La banda de Soret corresponde fundamentalmente a una transición $a_{2u} \rightarrow e_g$ (aunque contiene algunas contribuciones de $n \rightarrow \pi^*$), la de 680 nm corresponde a $a_{1u} \rightarrow e_g$ (O-O) y la de 611 nm a un sobretono vibracional de la banda Q (figura 7). En estos tres casos se trata de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ que involucran orbitales fundamentalmente del ligando ftalocianinato (ver 5.1).

En el IR cercano, aparecen normalmente, para algunas ftalocianinas, las bandas de transferencia de carga del ligando al metal (LMCT) (Lever, A.B.P. et al. (1981)). Sin embargo, como se explicará más adelante, este tipo de bandas están prohibidas para CuTCPc.

Cu(II) es un ion de transición d^9 , que en el caso de CuTCPc se encuentra en una simetría D_{4h} (plano cuadrado). El diagrama de orbitales

Figura 15
Espectro de absorción. CuTCPC en DMSO
Infrarrojo cercano

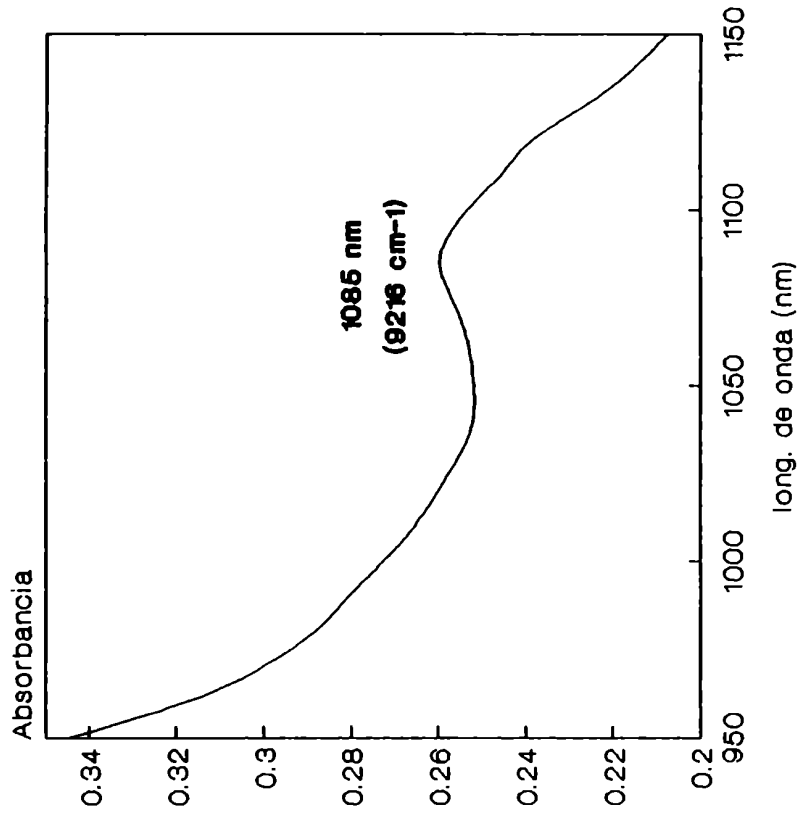


Figura 16
Esquema de orbitales moleculares para CuTCPC

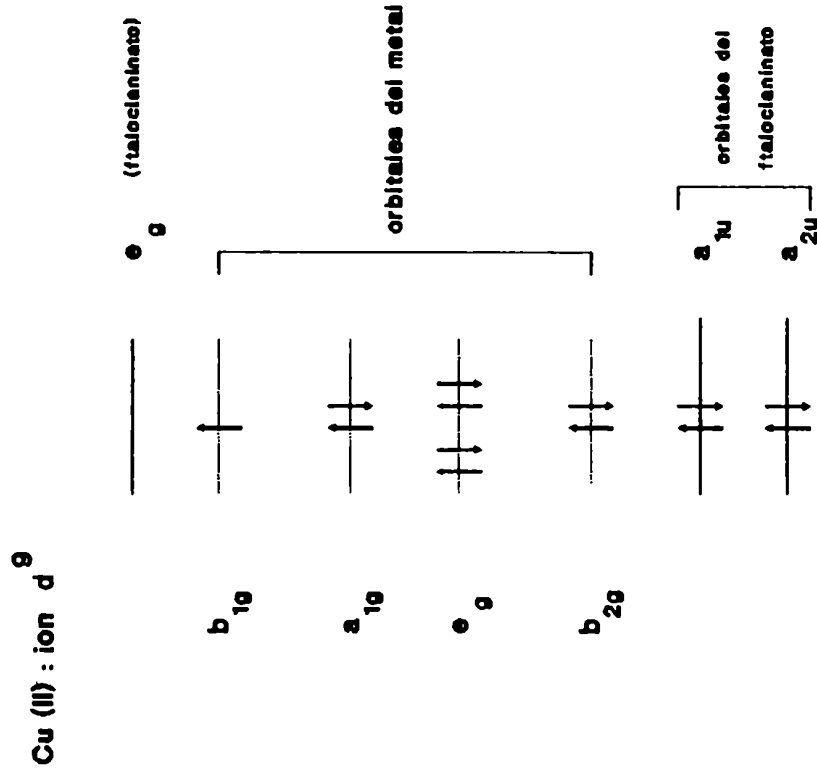
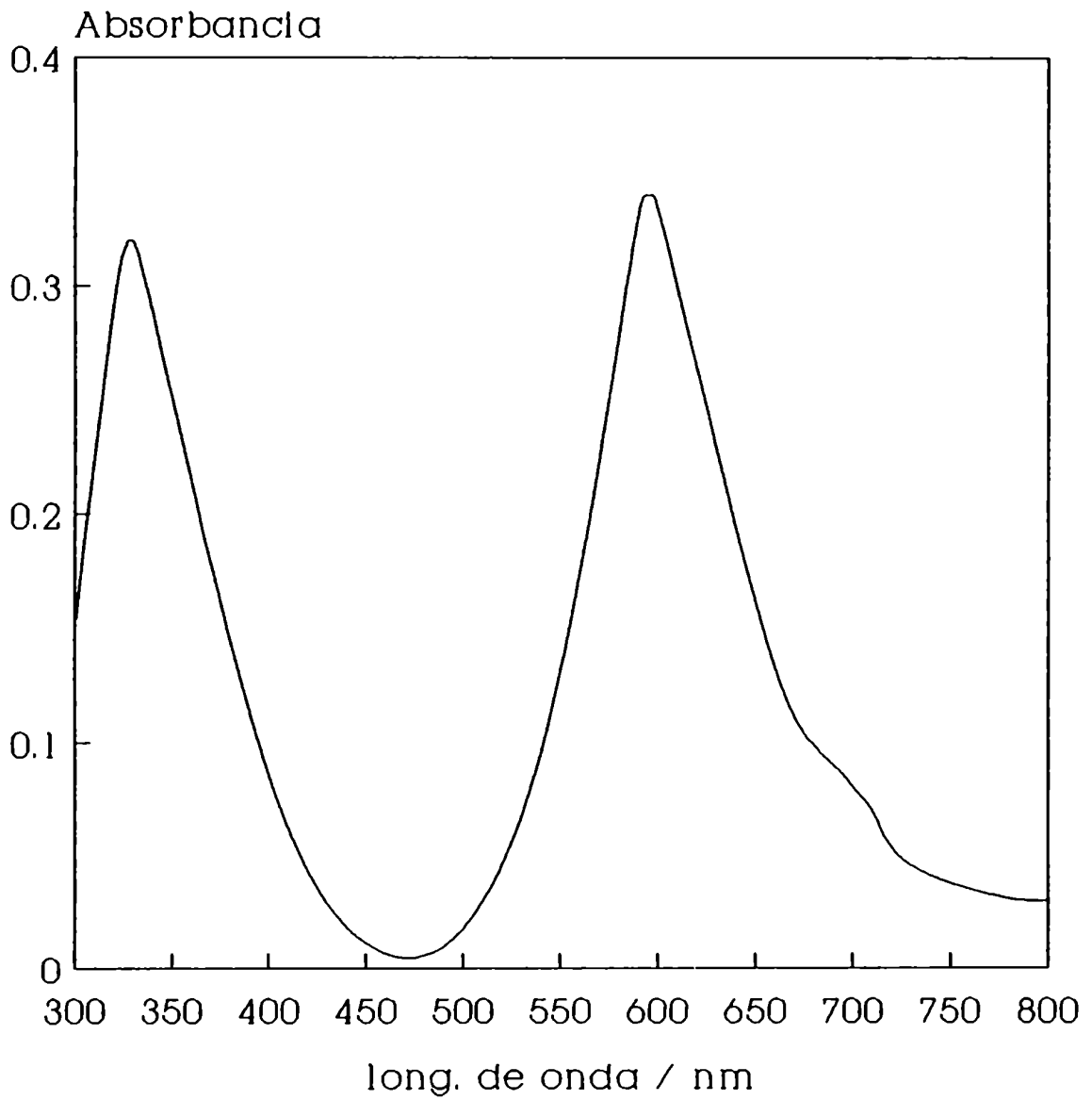


Figura 17
CuTCPC en NaOH



Espectro cualitativo

moleculares para CuTCPc se muestra en la figura 16. Las reglas de selección para bandas de transferencia de carga L-M requieren que sólo puedan ocurrir las transiciones $a_{1u} \text{ o } a_{2u} \rightarrow e_g (d)$ (LMCT1, LMCT2) y $a_{2u} \rightarrow a_{1g} d_z^2$ (LMCT3) (Lever, A.B.P. et al. (1981)) (ver figura 7). Dado que en el caso de CuTCPc los orbitales e_g y a_{1g} del metal están ocupados, estas transiciones de transferencia de carga no pueden tener lugar.

El ion Cu(II) es un ion paramagnético y en este caso puede haber acoplamiento de *spin* entre el metal y el ftalocianinato (formación de estados trip- multipletes). Así, una transición singulete a triplete deja de ser completamente prohibida y puede ocurrir (aunque con baja intensidad). Precisamente, la banda a 9216 cm^{-1} puede asignarse a una transición de este tipo (Lever, A.B.P. et al. (1981)).

En el espectro de un cristal de ftalocianina de cobre sin sustituir (Schott, M. (1966)) y en el de la tetrasulfoftalocianina de cobre en DMSO (Lever, A.B.P. et al. (1981)), se observan bandas similares en el IR cercano a 8300 y 9170 cm^{-1} respectivamente.

Es interesante resaltar que la ftalocianina de cobre (II) sin sustituir es fotoconductor cuando se la irradia en el visible y en el IR cercano en la zona de $\cong 1100 \text{ nm}$. La respuesta fotoconductor en la zona de baja energía es una propiedad de la ftalocianina de Cu sin sustituir pero no de la ftalocianina libre de metal. Este hecho concuerda con la sugerencia de que la respuesta fotoconductor en el IR cercano se debe a absorción singulete - triplete (Harrison, S.E. (1969)).

A partir de λ_{max} para la transición a 9216 cm^{-1} , puede estimarse una energía del triplete de 1.14 eV ($1\text{eV} \cong 8065 \text{ cm}^{-1}$). Este valor resulta coherente con valores de energía de triplete informados para otras ftalocianinas de Cu: (1.15 eV para la ftalocianina de cobre sin sustituir y 1.16 eV para la ftalocianina de cobre tetrasulfonada (Darwent, J.R. et al. (1982)).

Al aumentar la concentración de colorante por encima de $1 \mu\text{M}$ se hacen notables las variaciones en el espectro UV-visible debido a la formación de dímeros (ver 6.2). Pese a que la banda analizada se obtiene experimentalmente a partir del espectro de una solución relativamente concentrada de CuTCPc ($\cong 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), donde la concentración de dímeros y de agregados superiores es importante, la energía del triplete calculada

puede asignarse a la del monómero de CuTCPc si se desprecia la diferencia entre las estabilizaciones por interacción de van der Waals en el dímero en estado fundamental y en el estado excitado y el desdoblamiento del triplete en el agregado (ver teoría excitónica en sección 5.2). Ello implica que tanto el monómero como el dímero presentan esta banda en la misma posición del espectro.

Los espectros en NaOH (figura 17) muestran una alta agregación del colorante en este medio (comparar estos espectros con los del monómero y del dímero en la sección 6.2). No se realizó un análisis detallado ya que seguramente coexisten en este caso agregados superiores.

6.2 Agregación de CuTCPc. Estructura de los agregados.

6.2.1 Introducción

El equilibrio de dimerización de CuTCPc en DMSO fue estudiado por Gaspard y Viovy (1979). Estos autores muestran los espectros del monómero y del dímero pero, llamativamente, no informan explícitamente el valor de la constante de dimerización.

En este trabajo se estudió el equilibrio de agregación en mezclas DMSO - agua. Los valores de las constantes de dimerización y los espectros del monómero y del dímero en estas mezclas se usaron en experiencias fotoquímicas (ver 6.3) para evaluar diferencias de comportamiento entre especies agregadas y no agregadas.

6.2.2 Experimentos y resultados

A partir de los datos expuestos en la ref. de Gaspard, S. et al. (1979) se calculó una constante de dimerización de $9.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ para CuTCPc en DMSO puro.

Se registraron dos series de espectros de absorción una en DMSO - agua (95% P/P en DMSO) y la otra en DMSO - agua (91% P/P en DMSO), a distintas concentraciones de CuTCPc. Las concentraciones del colorante se variaron entre 0.05 y 83 μM para las soluciones 95% y de 0.1 a 20 μM para las soluciones 91%. Para las soluciones muy diluídas se utilizó una celda de absorción de 10 cm y para las concentradas de 1 mm de paso óptico. Para valores de absorbancia entre 0.1 y 1.0 se utilizó la celda común de 1 cm

de paso óptico.

Los espectros de CuTCPc en DMSO acuoso dependen marcadamente de la temperatura debido a la modificación del equilibrio monómero - dímero. Se tuvo por ello gran cuidado en termostatar la celda durante las medidas espectrofotométricas. Se trabajó a $(30.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

El valor aparente de ϵ , (valor que resulta del cociente entre la absorbancia leída y la concentración analítica), se muestra en las figuras 18 a, b y c en función de la longitud de onda para las distintas soluciones. En los tres casos se observa que al aumentar la concentración de colorante, disminuye la intensidad de la banda de absorción a 680 nm incrementándose el coeficiente de absorción molar aparente alrededor de los 630 nm. (Nota: Se representan sólo algunas de las soluciones estudiadas por cuestiones de claridad gráfica).

Los valores de K_d y los espectros del monómero y del dímero se obtuvieron según lo descrito en 5.2. Los valores de K_d obtenidos se presentan en la Tabla 1 y los espectros de absorción del monómero y del dímero se muestran en la fig. 19. En las figuras 20 a, b y c se muestran superpuestos a los espectros obtenidos en función de la concentración (fig. 18) los del monómero (experimental) y del dímero (calculado) para una mejor comparación.

Tabla 1

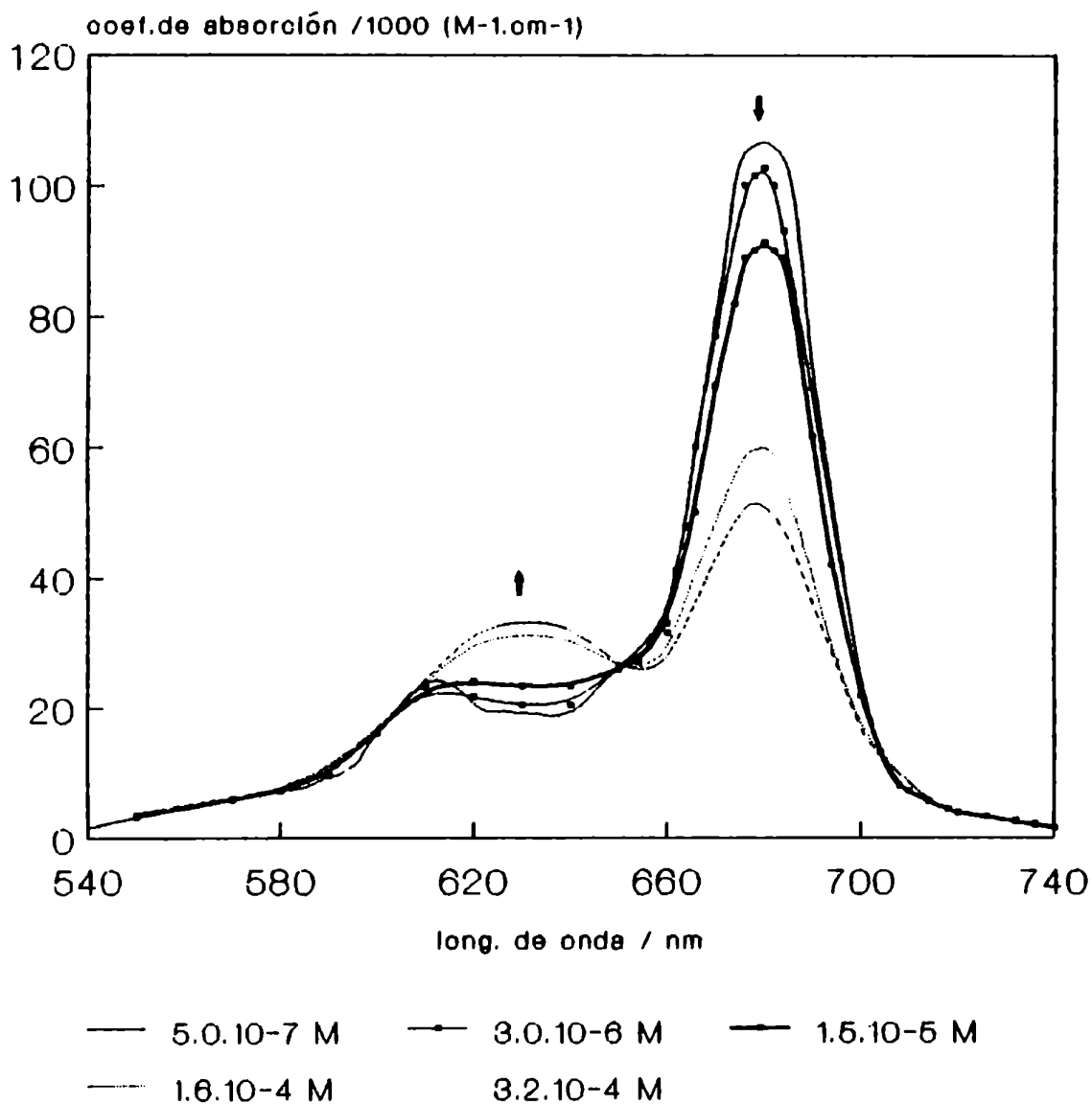
Constantes de dimerización de CuTCPc en función de la composición del solvente.

Solvente	K_d/ M^{-1}
DMSO puro	$9.8 \cdot 10^3$ *
95% DMSO - agua	$3.0 \cdot 10^4$
91% DMSO - agua	$1.3 \cdot 10^5$

* : La constante de dimerización se estimó en este caso a partir de las figuras 2 y 3 de la ref. de Gaspard, S. et al. (1979). Los espectros del monómero y del dímero informados en dicha referencia se confirmaron experimentalmente en este trabajo.

El espectro del monómero se mantuvo invariable en presencia de agua,

Figura 18a
CuTCPC. Espectro de absorción visible en
función de la concentración en DMSO 100%



Las flechas indican el aumento de la concentración.

Figura 18b
CuTCPc. Espectro de absorción visible en
función de la concentración en DMSO 95%

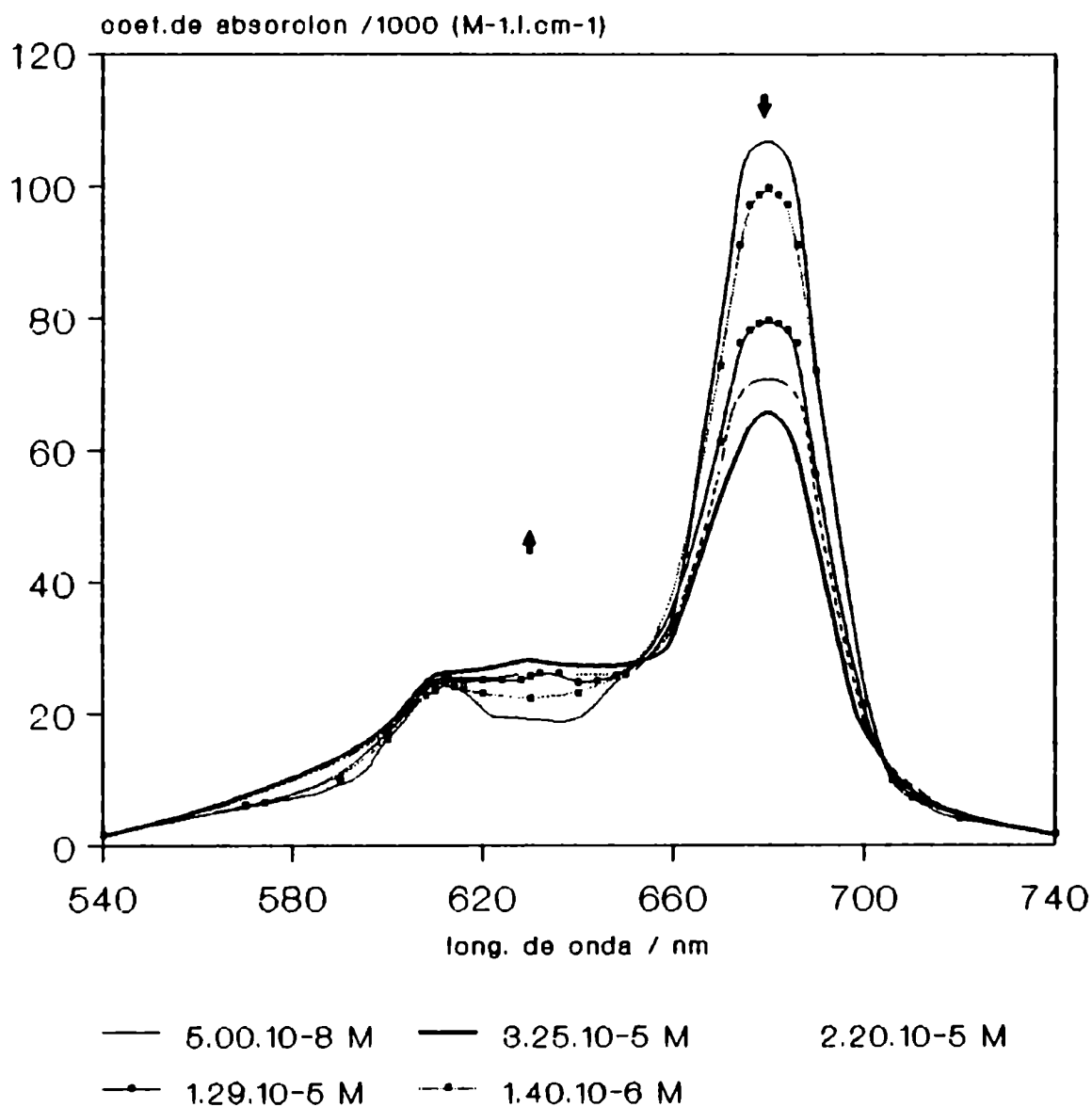


Figura 18c
CuTCPC. Espectro de absorción visible en
función de la concentración en DMSO 91%

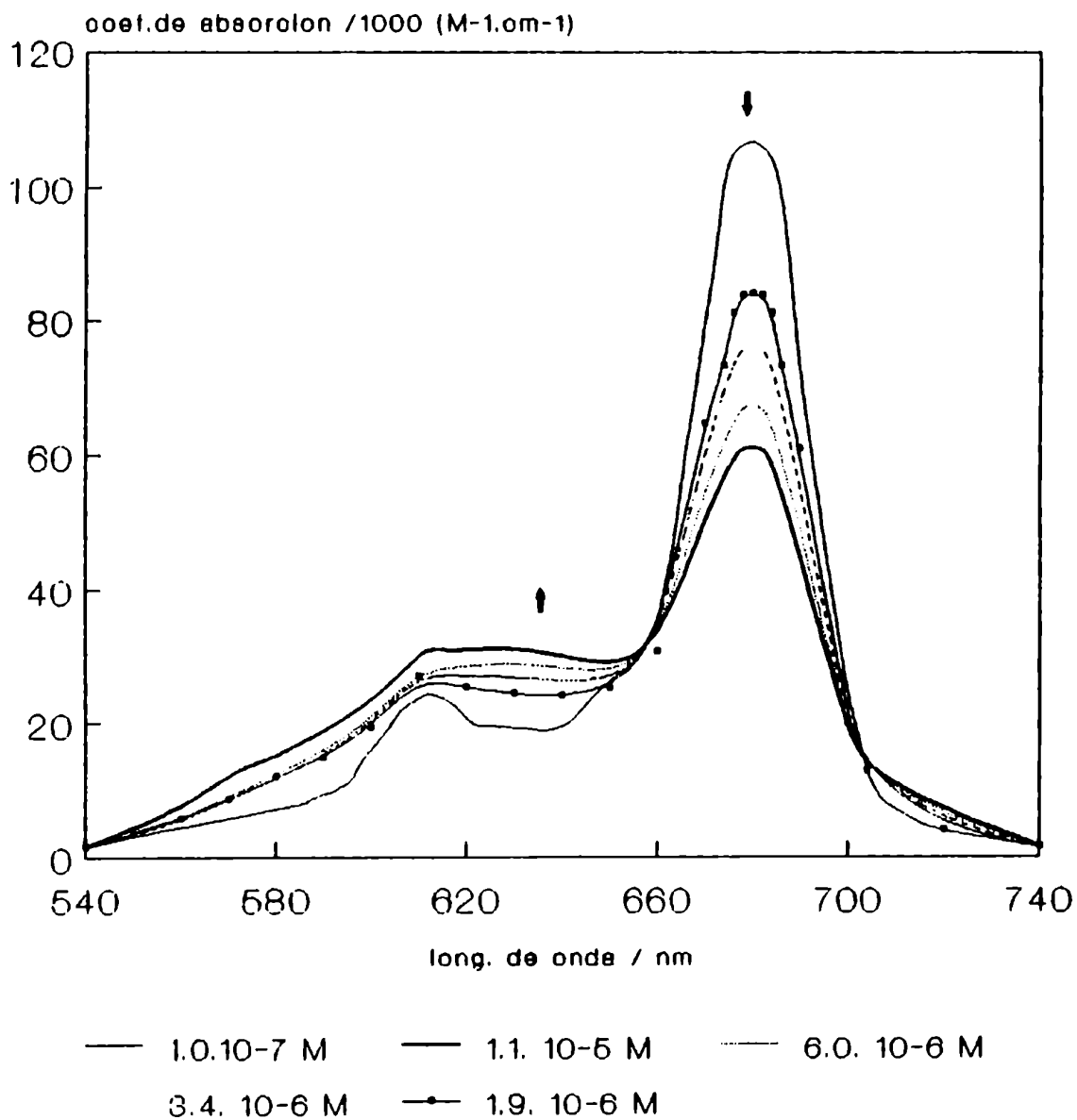
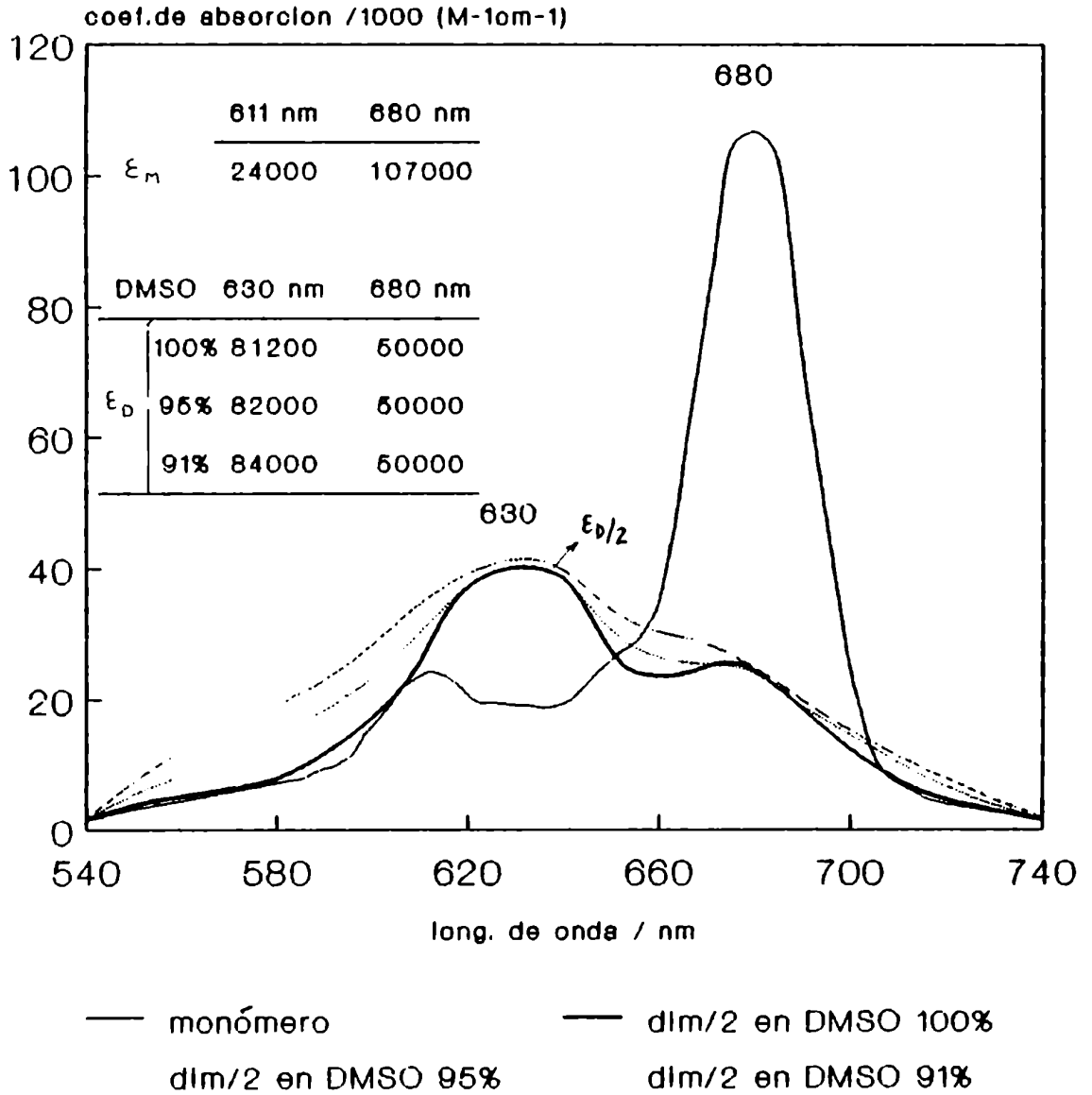


Figura 19
Espectro de absorción visible del
monómero y del dímero de CuTCPC



En el gráfico, el coeficiente de absorción del dímero se presenta dividido 2

Figura 20a
CuTCPc. Espectro de absorcion visible en
funcion de la concentracion en DMSO 100%

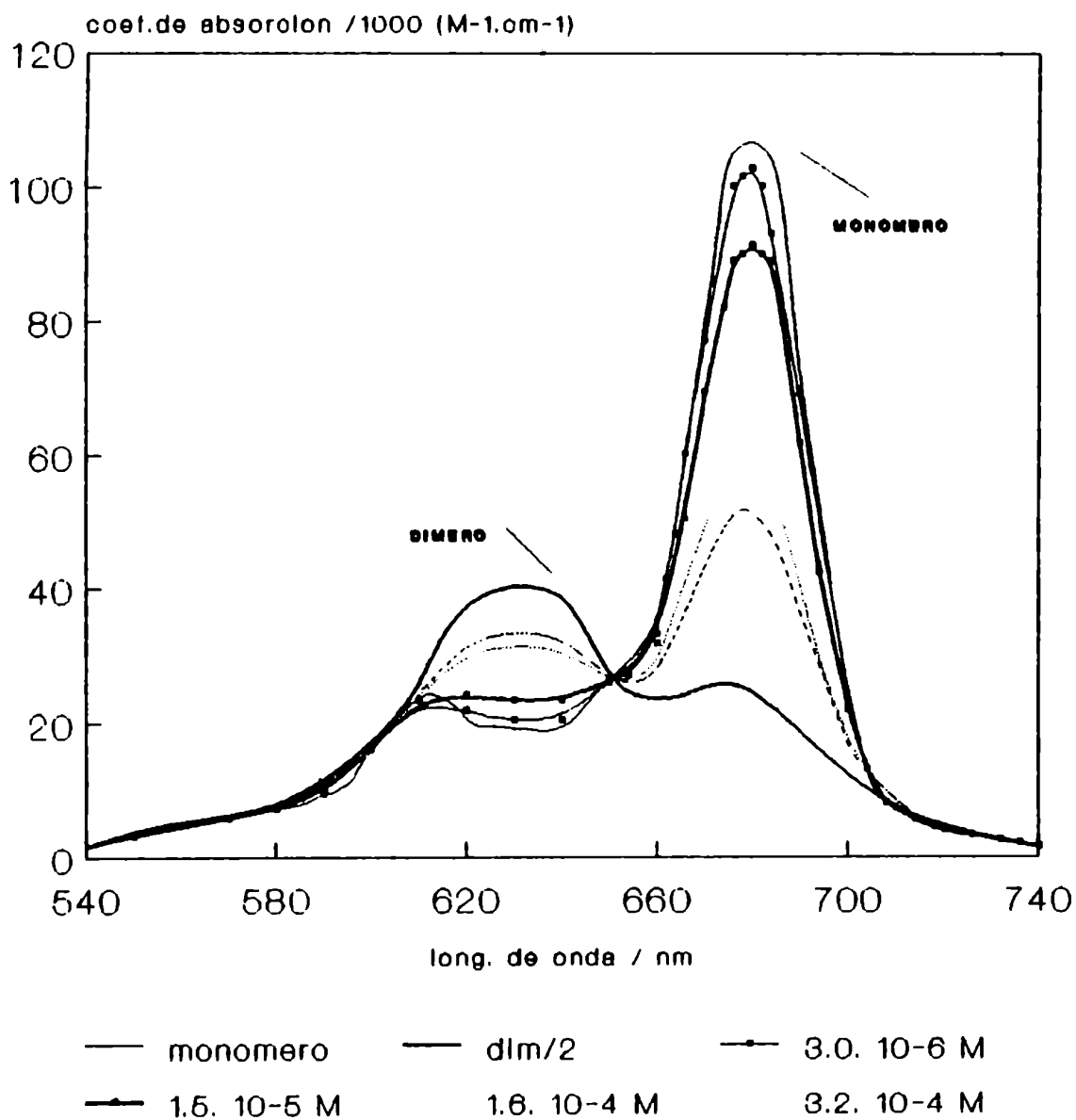


Figura 20b
CuTCPC. Espectro de absorción visible en función de la concentración en DMSO 95%

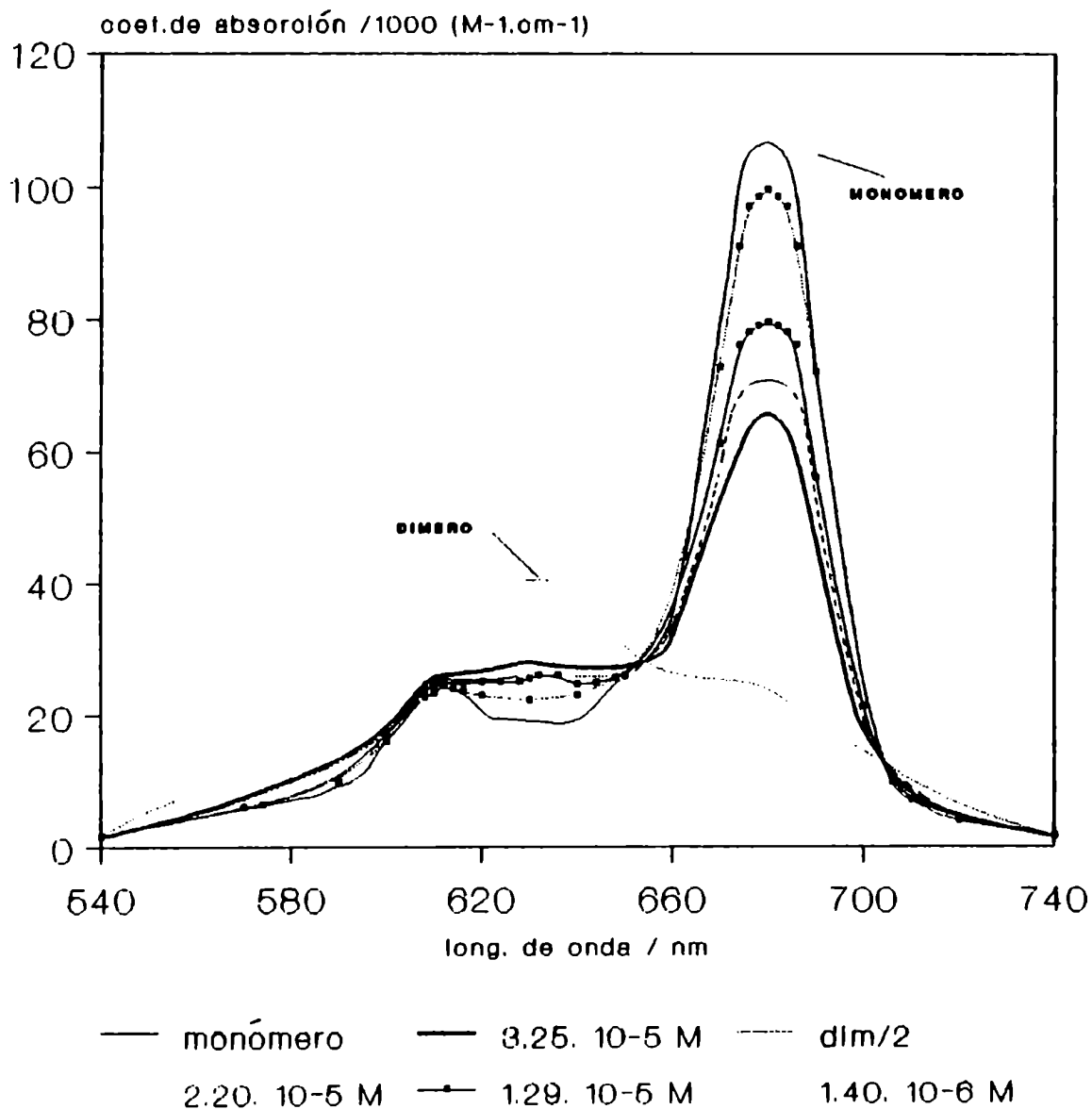
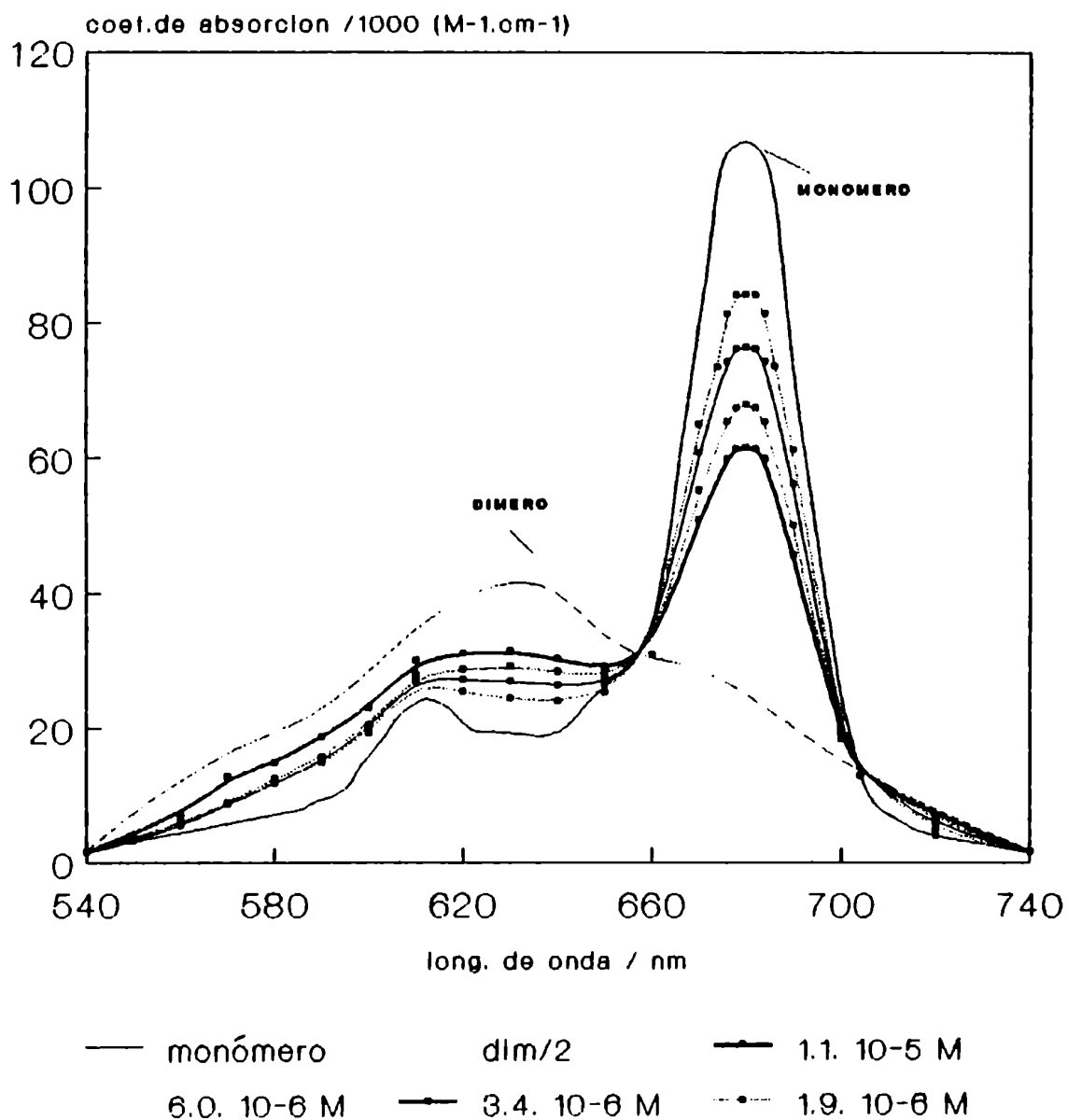


Figura 20c
CuTCPC. Espectro de absorción visible en
función de la concentración en DMSO 91%



mientras que el del dímero presenta un ancho de banda creciente con el porcentaje de agua.

6.2.3 Discusión

El modelo excitónico en la versión de Kasha fue aplicado para determinar parámetros estructurales en agregados de ftalocianina libre de metal (Sharp, J.H. and Lardon, M. (1968)), en las que las transiciones electrónicas no son degeneradas (simetría D_{2h} , ver 5.1). Por la discusión expuesta sobre las teorías en 5.2 resulta que este modelo no es aplicable a las ftalocianinas metálicas con simetría D_{4h} . Se intentó, entonces, obtener información a través del tratamiento extendido a transiciones degeneradas (San Román, E.A., manuscrito en preparación). Sin embargo, con este tratamiento, si bien puede predecirse una geometría que justifique la posición en energía de las dos bandas observadas en el dímero de CuTCPC obtenido (por ejemplo, con un modelo de unidades inclinadas), no puede justificarse el hecho de que una banda sea más intensa que la otra. Nótese, además, que si las bandas obtenidas para el dímero correspondieran a las dos bandas provenientes del desdoblamiento de la banda Q del monómero, se tendría un caso de acoplamiento intermedio y tampoco sería estrictamente aplicable la extensión a transiciones degeneradas de la teoría de Kasha .

Lo que surge, entonces, es la necesidad de definir si realmente las dos bandas observadas en el espectro del dímero de CuTCPC corresponden a dos transiciones electrónicas hacia estados excitónicos distintos o si se trata de una sola transición electrónica con su correspondiente estructura vibracional.

Para que exista acoplamiento fuerte, las dos bandas del dímero (una de ellas puede no aparecer por ser prohibida) deben conservar la estructura vibracional del monómero y la separación entre ellas debe ser mucho mayor que la de sus máximos vibracionales (ver Kasha, M. (1963)). El agregado de la forma polimorfa X de ftalocianina de Cu, por ejemplo (Sharp, J.H. y Abkowitz, M. (1973)) presenta esa característica espectral y para ella puede aplicarse - tal como lo indican los autores del trabajo - la aproximación de Born - Oppenheimer (observar que de todos modos la versión de Kasha del modelo excitónico no es aplicable por la degeneración del estado excitado, pero sí la extensión del tratamiento expuesta en 5.2).

El espectro obtenido para CuTCPc en DMSO y en mezclas DMSO-agua sugiere un caso de acoplamiento intermedio - comparar con el espectro de Rodamina B (Gál, M.E. et al. (1972) y con el de Eosina Y (Fornasiero, D. y Kurucsev, T. (1986)). La comparación detallada con las formas espectrales para el segundo caso (Eosina Y) muestra una gran analogía y permite proponer como hipótesis que el espectro del dímero de CuTCPc muestra sólo la banda desplazada al azul (I^+ en la ref. bibliográfica de la Eosina Y) y que la desplazada hacia el rojo no aparece (esto es, las dos bandas observadas corresponden a una única transición electrónica). Esto sugiere una disposición cofacial de las unidades en el dímero.

Para obtenerse una descripción cuantitativa de los casos del presente trabajo debe desarrollarse una extensión del modelo excitónico vibrónico a transiciones degeneradas, la cual no es disponible al presente.

Como se dijo en 5.2.2, en ningún caso es posible para transiciones degeneradas inferir a partir del espectro el ángulo de giro de los monómeros. Esta información debe entonces obtenerse por otra vía. Por otra parte, al aparecer una sola componente (I^+) tampoco es posible obtener la distancia entre los monómeros. Para estos fines se recurrió a la estimación de la estructura del dímero mediante métodos computacionales. Para ello se empleó un programa de simulación PC MODEL MM2 versión 2.0 (Clark, T. (1985)). El licenciado Victor Batista se ofreció gentil y espontáneamente a llevar a cabo estos cálculos.

Así, partiendo de un dímero cofacial de unidades alternadas (una a 45° con respecto a la otra) y con un grado extremo de acercamiento entre ellas, se llevaron a cabo las iteraciones computacionales obteniéndose como distancia de equilibrio 3.66 \AA (distancia para la cual se tiene la estructura de menor energía). Esta distancia corresponde al máximo acercamiento entre los monómeros sin que exista solapamiento electrónico entre ellos (figura 21a). Si se rota un monómero respecto al otro manteniendo fija la distancia de 3.66 \AA entre los planos, la energía del sistema aumenta hasta 10 kcal para un ángulo de 0° (figura 21b). Si se repiten los mismos cálculos pero partiendo de un dímero con unidades eclipsadas, se obtiene una distancia de equilibrio de 4.12 \AA . Una posterior rotación alrededor del eje que une los centros metálicos (C_4) produce variación de la energía del sistema obteniéndose un mínimo para la estructura alternada (figura 21d). En la figura 21c puede observarse

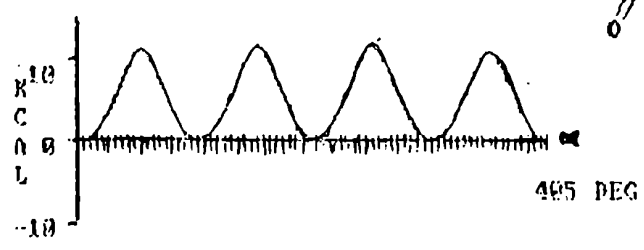
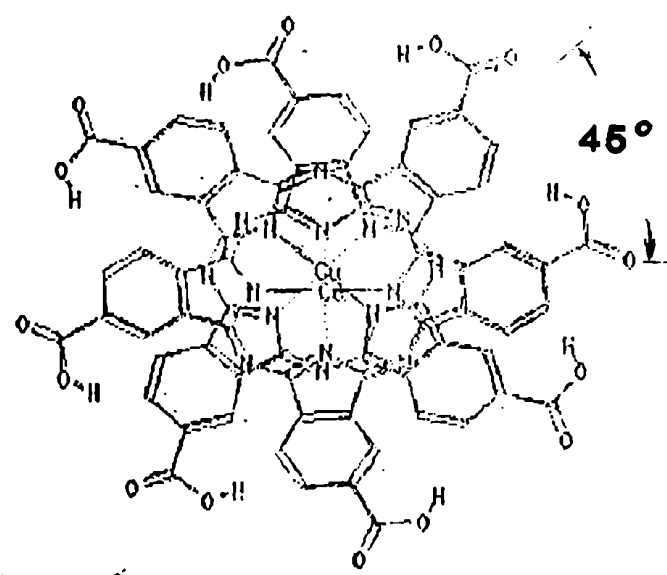
CuTCPC. Simulación del dímero

Fig.21a



RIGID BODY APPROXIMATION * ROTATION AROUND BOND Cu-Cu

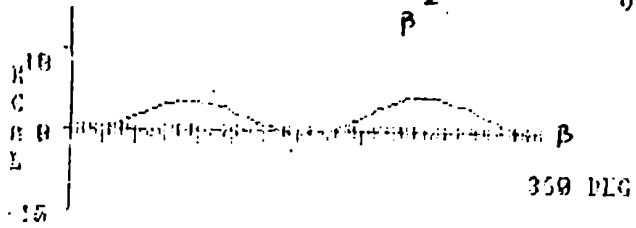
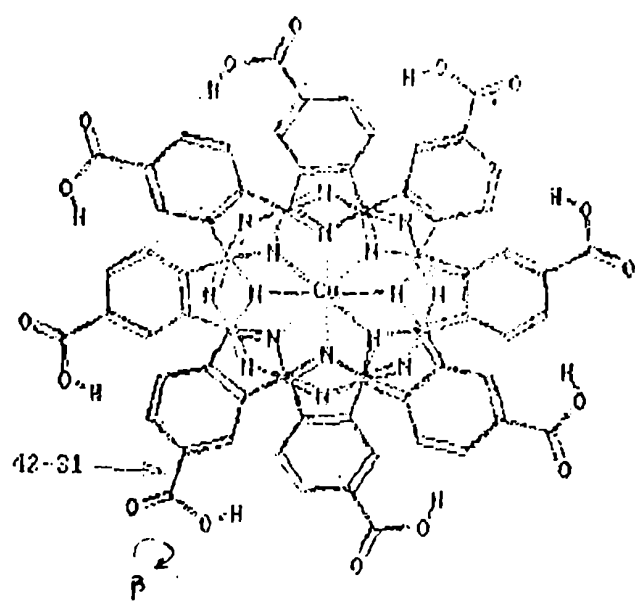
Fig.21b



DEG	ENER
45	.40
50	.28
55	1.07
60	2.31
65	3.04
70	5.53
75	7.27
80	9.08
85	10.68
90	11.38
95	10.73
100	9.21
105	7.50
110	5.79
115	4.08
120	2.49
125	1.21
130	.38
135	.08
140	.34
145	1.12
150	2.06
155	2.93
160	5.65

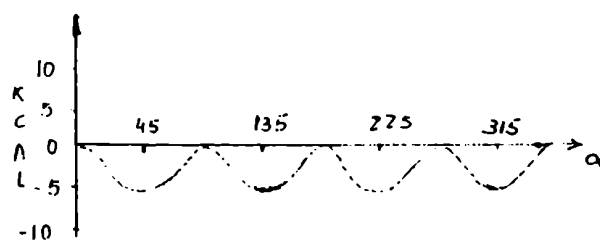
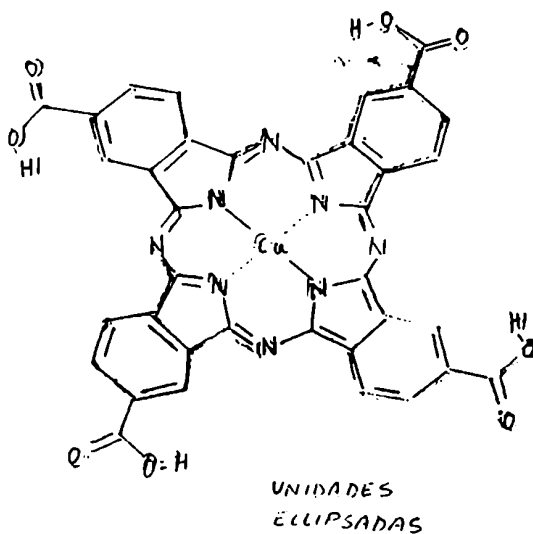
RIGID BODY APPROXIMATION * ROTATION AROUND BOND 42-31

Fig.21c



DEG	ENER
0	.03
5	.09
10	.08
15	.18
20	.35
25	.57
30	.83
35	1.12
40	1.44
45	1.77
50	2.11
55	2.43
60	2.74
65	3.01
70	3.25
75	3.44
80	3.57
85	3.65
90	3.66
95	3.62
100	3.51
105	3.34
110	3.12

Figura 21d



el efecto en la energía de rotar a los grupos -COOH fuera del plano de la molécula.

La configuración alternada es la más probable.

En esta simulación, no se tuvieron en cuenta posibles interacciones por puente hidrógeno entre los -COOH ni tampoco la presencia de solvente y por lo tanto los valores hallados - especialmente en ángulos - deben tomarse con precaución.

Es importante aclarar que el modelo excitónico aplicado a transiciones degeneradas no predice variación en el desdoblamiento de las bandas del dímero al variar el ángulo entre los monómeros (α en la figura 21b) pues sólo considera la interacción entre los momentos de transición de las unidades monoméricas y esta interacción - como se dijo en 5.2 - no es función del ángulo citado. Cuando se estima la estructura más estable para el dímero cofacial usando el programa de cálculo MM2, se tienen en cuenta las interacciones de van der Waals. Estas interacciones resultan, como es evidente, función del ángulo entre los monómeros. Los cálculos se realizan para el dímero en estado fundamental y no se obtiene información sobre el dímero excitado. Ahora bien, si se rota una unidad de CuTCPC con respecto a la otra (variación del ángulo α) se produce un cambio en la energía de estabilización del estado fundamental del dímero respecto de dos monómeros que no interactúan. La energía de estabilización para el estado excitado también sufre una variación (se carece de la información cuantitativa), que en principio puede ser diferente a la del estado fundamental. La posición de las bandas del dímero en el espectro en función del ángulo α dependerá entonces de cómo varíe la diferencia de estabilización entre el estado fundamental y el estado excitado en función de dicho ángulo (ver Hush, N.S. y Woolsey, I.S. (1971)).

Para el ensanchamiento de la banda del dímero en presencia de agua, se propone la siguiente interpretación: en DMSO, los grupos -COOH interactúan probablemente entre sí por interacción puente H, manteniendo un ángulo más o menos fijo entre las unidades monoméricas; al agregar agua, las interacciones puente H entre -COOH se debilitan - se forman puentes H con el agua - y los monómeros pueden rotar alrededor del eje que une los mismos, lo que provoca variación en los niveles energéticos del dímero por interacción de van der Waals (ver discusión anterior). Esta variación debe ser diferente para el estado excitado.

6.3 Generación de $^1\text{O}_2$. Diferencia de comportamiento entre monómeros y dímeros.

6.3.1 Reactivos

- DMSO Mallinckrodt
- 1,3 difenilisobenzofurano (DPBF) Aldrich
- Para preparar mezclas DMSO - agua, se usó agua destilada tratada en un sistema MilliQ Water System (Millipore).
- Sal de Reinecke A.C.S. Aldrich
- Nitrato de potasio Mallinckrodt P.A.
- Nitrato férrico Mallinckrodt P.A.
- Acido perclórico Merck P.A.
- O_2 AGA calidad "A" equivalente a calidad 4 bandas.

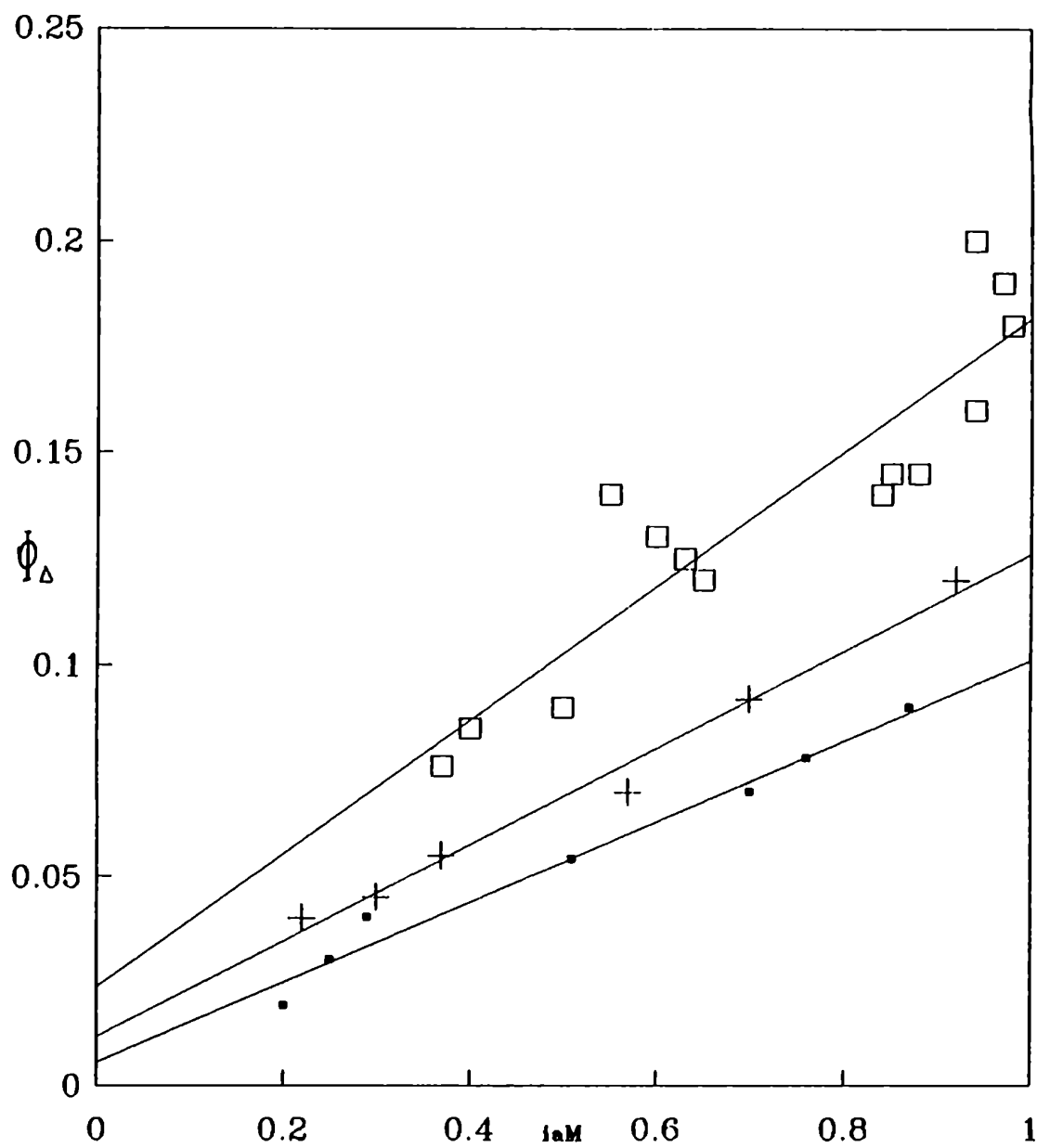
6.3.2. Experimentos y resultados

Las experiencias de fotólisis estacionaria se llevaron a cabo con soluciones de distintas concentraciones de CuTCPC, saturadas en O_2 (se burbujó O_2 puro a 1 atm). Se irradió a distintas longitudes de onda de forma tal que el intervalo barrido de fracción de luz absorbida por el dímero fuese lo suficientemente grande como para observar claramente cualquier diferencia de comportamiento fotoquímico entre los monómeros y los dímeros. La concentración de CuTCPC se varió entre 4 y 69 μM para DMSO puro, entre 8.6 y 81 μM para DMSO - agua 95% y entre 4 y 19 μM para DMSO - agua 91%. Se irradió con luz de 633 y de 680 nm y en la última mezcla de solventes también a 660 nm. El flujo incidente de fotones varió entre $1.6 \cdot 10^{-9}$ y $2.5 \cdot 10^{-9}$ mol. s^{-1} . para las tres longitudes de onda usadas.

Como ejemplo, en el Apéndice al final de este capítulo, se muestra el detalle de los valores medidos, los gráficos y los resultados obtenidos para una de las experiencias de fotólisis estacionaria.

En la fig. 22 se muestran los valores obtenidos de Φ_{Δ} en función de i_{AM} para las tres composiciones de solvente. La tabla 2 resume los rendimientos cuánticos de fotoproducción de oxígeno singlete por el monómero y por el dímero tal como se obtuvieron a partir de los valores de las pendientes y de las ordenadas al origen en la fig. 22 (ec. 5.3.4).

Figura 22



\square DMSO 100% $+$ DMSO 95% \bullet DMSO 91%

Rendimiento cuantico de formacion de oxigeno singulete
por CuTCPc en funcion de la fraccion de flujo fotonico
absorbida por el monomero

Tabla 2

	DMSO puro	DMSO 95%	DMSO 91%
$\Phi_{\Delta M}$	0.18 ± 0.04	0.13 ± 0.02	0.10 ± 0.01
$\Phi_{\Delta D}$	0.02 ± 0.01	0.010 ± 0.009	0.005 ± 0.01

Nota: Se realizaron ensayos adicionales para establecer que no se consume CuTCPc durante los experimentos, que la contribución de la descomposición térmica del DPBF es despreciable y que no ocurre otra reacción más que la deseada con 1O_2 .

6.3.3. Discusión

De los resultados obtenidos surge que los monómeros son mucho más eficientes que los dímeros en fotosensibilizar la formación de 1O_2 : la contribución de los dímeros al rendimiento cuántico total es del orden del error experimental.

La disminución del valor de $\Phi_{\Delta M}$ con el contenido de agua puede explicarse teniendo en cuenta la dependencia del rendimiento cuántico de formación de oxígeno singulete con la concentración de oxígeno en estado fundamental $[O_2]$:

$$1/\Phi_{\Delta} = 1/\Phi_{cis} [1 + 1/(\tau_T^o \cdot k_e \cdot [O_2])] \quad (6.3.1)$$

Todos los parámetros y variables en la ecuación (6.3.1) se refieren a los monómeros de CuTCPc, considerando despreciable la generación de 1O_2 por dímeros.

Se usó para este fin una ecuación sugerida por Prausnitz (Prausnitz, J.M. (1969)) para estimar la concentración de O_2 en mezclas DMSO-agua. Para O_2 , en un solvente mezcla de dos componentes :

(6.3.2)

donde H_M es la constante de Henry para O_2 en los solventes puros ($i= 1, 2$); x_i , la fracción molar de i ; q_i y q_{O_2} , el tamaño molecular efectivo de la molécula i y de la molécula de O_2 respectivamente; g^E , la energía de Gibbs exceso de la mezcla binaria de solvente a la temperatura de interés y z_i la fracción de volumen efectivo de i definida por:

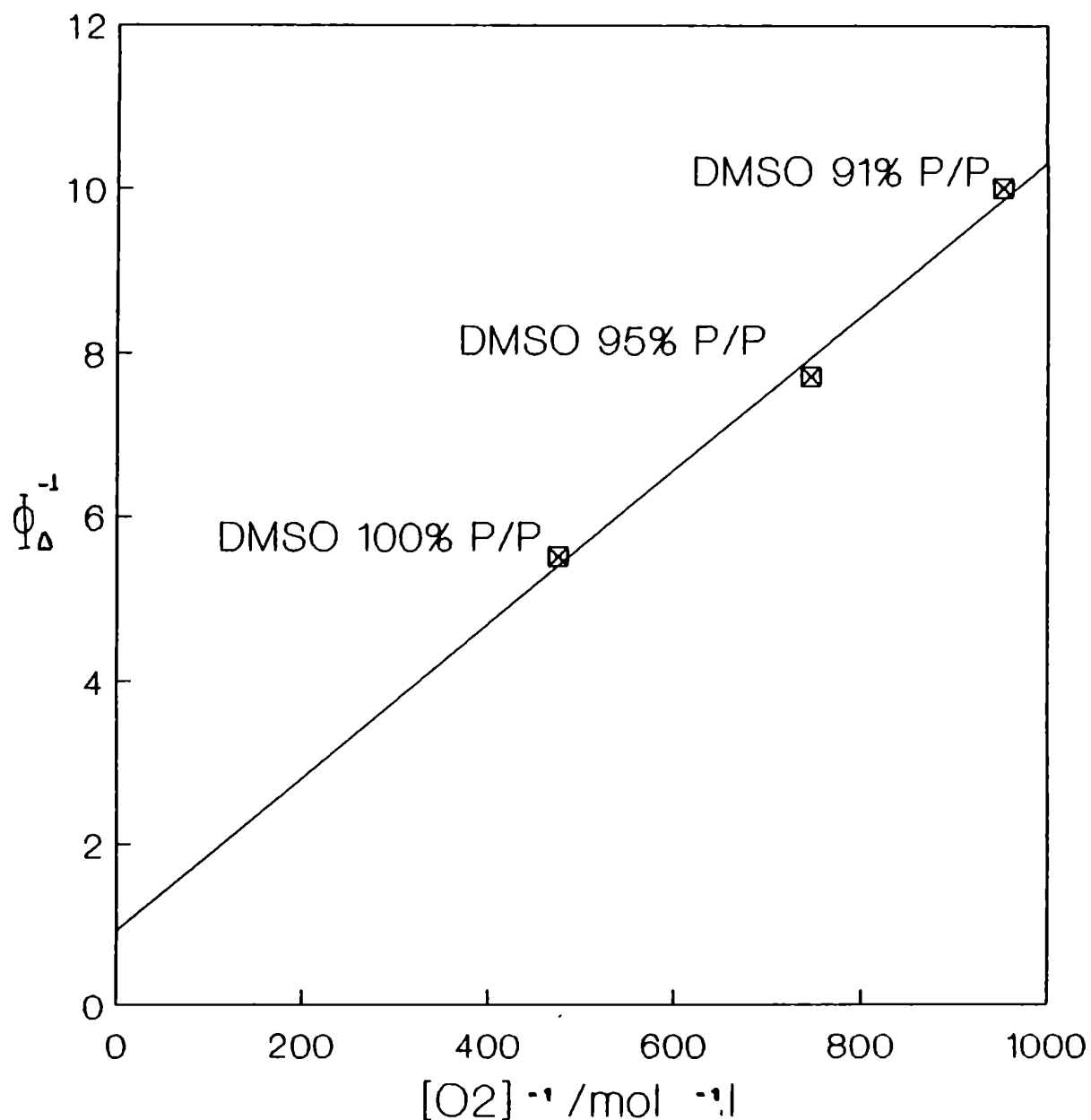
$$z_i = \frac{x_i \cdot q_i}{x_1 \cdot q_1 + x_2 \cdot q_2} \quad (6.3.3)$$

La cantidad Δ depende de coeficientes de la interacción entre tres cuerpos y se toma aquí como cero (Prausnitz, J.M. (1969)).

Las constantes de Henry en los solventes puros se calcularon a partir de la solubilidad en DMSO ($[O_2] = 2.1 \cdot 10^{-3} M$) (Achord, J.M. et al. (1980)) y la fracción molar de O_2 en agua ($x_{O_2} = 2.122 \cdot 10^{-5}$) (Battino, R. (1981)) a una presión parcial de O_2 de 1 atm. Los valores de energía libre exceso se obtuvieron a $30^\circ C$ usando la expresión general de la referencia de Philippe, R. y Jambon, C. (1974). Las densidades de las mezclas DMSO - agua se obtuvieron a $30^\circ C$ por interpolación de los datos que figuran en el trabajo de Cowie, J.M.G. and Toporowski, P.M. (1961). A partir de las constantes de Henry y de las densidades calculadas se obtuvo la concentración molar de O_2 para cada composición de solvente. De acuerdo a la ecuación (6.3.1) y suponiendo que el producto $[\tau_T^0 \cdot k_e]$ no depende del solvente, la representación gráfica de $1/\Phi_{\Delta M}$ en función de $1/[O_2]$ debería ajustarse a una recta. Se verifica el resultado esperado tal como puede observarse en la fig. 23.

El valor de la ordenada al origen, $1/\Phi_{cis} \cong 1$, y el de la relación pendiente/ ordenada al origen, $1/(\tau_T^0 \cdot k_e) = 1 \cdot 10^{-2} M$, se encuentran de acuerdo con lo esperado para este tipo de colorantes: para ftalocianina de cobre $\Phi_T > 0.7$, $\tau_T^0 = 35$ ns y para tetrasulfoftalocianina de cobre $\Phi_T = 0.92$, $\tau_T^0 = 65$ ns (Darwent, J.R. et al. (1982)). Suponiendo $k_e \cong 10^9$

Figura 23



**Inversa del rendimiento cuántico de formación de oxígeno
singlete, sensibilizada por el monómero de CuTCPC,
en función de la Inversa de la concentración de oxígeno en
el medio**

$M^{-1}.s^{-1}$, se estimó un orden de 10^2 ns para τ_T^0 en este caso.

En todo el trabajo se consideró que $\Phi_{\Delta M}$ y $\Phi_{\Delta D}$ no dependen de la longitud de onda de irradiación. Esta suposición es válida debido a que la irradiación a distintas longitudes de onda dentro del rango de trabajo conduce siempre a poblar el mismo estado electrónicamente excitado (ver 5.1).

6.3.4. Conclusiones

Este trabajo permitió evaluar cuantitativamente datos separados para monómeros y para dímeros en relación a sus capacidades como sensibilizadores de 1O_2 . Resulta claro de los resultados que el monómero del colorante es por lo menos 10 veces más eficiente que el dímero u otras formas agregadas superiores. Esto concuerda con el concepto de que una vez excitados con luz visible, los dímeros se desactivan por conversión interna o se disocian en monómeros en estado fundamental, de forma tal que la energía de excitación se disipa rápidamente (Harriman, A. et al. (1980); Darwent, J.R. et al. (1982) y Bowers, P.G. et al. (1967).

La inactividad de los dímeros parece en principio contradecir los resultados de la teoría excitónica, que prevé un incremento en la formación de tripletes para éstos con respecto a los correspondientes monómeros (ver 5.2). Debido al aumento de Φ_T predicho para los dímeros, se esperaría mayor efectividad en la formación de 1O_2 . No obstante, los agregados estudiados en este trabajo, según lo discutido anteriormente, presentan acoplamiento vibrónico entre los estados electrónicos. Este acoplamiento es el que probablemente proporciona una vía muy rápida de desactivación de los estados excitados hacia el estado fundamental siendo el responsable de la ineficiencia de los agregados desde el punto de vista de la transferencia de energía.

Apéndice

Determinación del rendimiento cuántico de formación de 1O_2 .

ENSAYO TIPO

colorante: CuTCPc ($1.08 \cdot 10^{-5}$ M)

solvente: DMSO - agua 95% P/P en DMSO.

λ irradiación: 660 nm

volumen irradiado: 3.0 ml

flujo de fotones absorbido por unidad de tiempo = $9.16 \cdot 10^{-10}$ mol. s^{-1} .

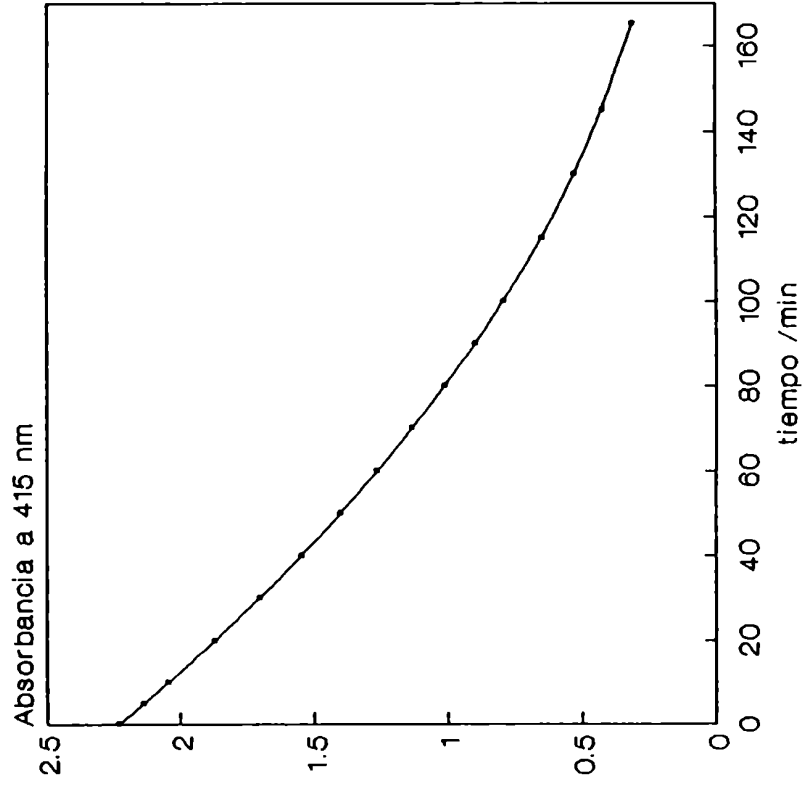
Ia (flujo de fotones absorbido por unidad de tiempo y de volumen) = $9.16 \cdot 10^{-10} \times 1000 \text{ ml/l} \times 1/(3 \text{ ml}) \text{ mol. s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} = 3.05 \cdot 10^{-7} \text{ E.s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$.

Desaparición de DPBF (monitor de 1O_2) en función del tiempo de irradiación

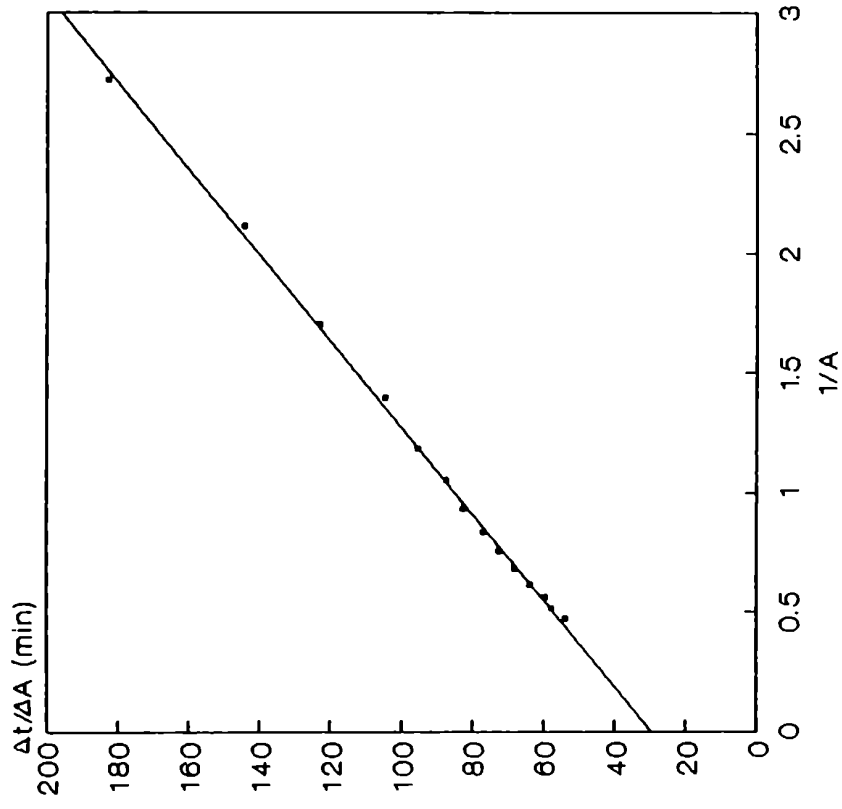
tiempo (minutos)	Absorbancia a 415 nm
0	2.2310
10	2.0460
20	1.8730
30	1.7050
40	1.5480
50	1.4000
60	1.2630
70	1.1330
80	1.0120
90	0.8974
100	0.7926
115	0.6490
130	0.5270
145	0.4230
165	0.3135

utilizando:

**Figura 24a. Ensayo tipo
Desaparición de DPBF en función del
tiempo de irradiación**



**Figura 24b. Ensayo tipo
Stern Volmer modificada**



$$A_{415} = \epsilon_{415} \cdot [\text{DPBF}] \quad (\text{Ley de Lambert - Beer})$$

donde,

A_{415} = absorbancia de la solución a 415 nm (debida al DPBF).

ϵ_{415} = coeficiente de absorción molar para DPBF en el solvente utilizado en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

y se consideró paso óptico = 1 cm.

y aproximando $v = \Delta[\text{DPBF}]/\Delta t$, con $\Delta[\text{DPBF}]$: variación de la concentración de DPBF en un intervalo de tiempo Δt , la expresión (5.3.2) puede re-escribirse:

$$\Delta t/\Delta A_{415} = (\epsilon_{415} \cdot b \cdot I_a \cdot \Phi_{\Delta})^{-1} + (k_d + k_q \cdot [M] + k_q \cdot [D]) / (I_a \cdot \Phi_{\Delta} \cdot k_r \cdot A_{415})$$

Se grafica $\Delta t/\Delta A_{415}$ en función de $1/A_{415}$ (gráfico de Stern - Volmer modificado) y se obtiene Φ_{Δ} de la ordenada al origen.

Para este ensayo se obtuvo:

$$\Phi_{\Delta} = 0.092 \pm 0.002$$

A partir de la absorbancia a 680 nm (máximo de absorción) de la solución de CuTCPC y conociendo K_d por ensayos anteriores se calculó:

$$[M] = \frac{-\epsilon_M \pm (\epsilon_M^2 + 4 \cdot \epsilon_D \cdot K_d \cdot A)^{1/2}}{2 \cdot \epsilon_D \cdot K_d} \quad \text{y} \quad [D] = K_d \cdot [M]^2$$

con ϵ_M y ϵ_D a 680 nm.

finalmente se calculó:

$$i_{aM} = \frac{\epsilon_{M(\lambda \text{ irradiacion})} \cdot [M]}{\epsilon_{M(\lambda \text{ irradiacion})} \cdot [M] + \epsilon_{D(\lambda \text{ irradiacion})} \cdot [D]} = 0.7$$

El mismo tratamiento se efectuó para la totalidad de los ensayos realizados. Se resumen a continuación las condiciones y los resultados de las experiencias de irradiación a partir de las cuales se obtuvieron los resultados informados (ver figura 22).

DMSO puro

λ irradiacion	i_{aM}	[CuTCPc] _{analitica} / μM	Φ_{Δ}
633	0.37	69.0	0.076 ± 0.005
633	0.40	60.0	0.085 ± 0.005
633	0.50	32.0	0.090 ± 0.005
633	0.55	26.0	0.140 ± 0.005
633	0.60	20.0	0.130 ± 0.005
633	0.63	16.7	0.125 ± 0.005
633	0.65	15.5	0.120 ± 0.005
680	0.84	75.0	0.140 ± 0.005
680	0.85	66.0	0.145 ± 0.005
680	0.88	50.0	0.145 ± 0.005
680	0.94	16.0	0.160 ± 0.005
680	0.94	16.0	0.200 ± 0.005
680	0.97	8.5	0.190 ± 0.005
680	0.98	4.0	0.180 ± 0.005

DMSO - agua (95% P/P en DMSO)

λ irradiacion	i_{aM}	[CuTCPc] _{analitica} / μM	Φ_{Δ}
633	0.22	81.0	0.040 ± 0.005
633	0.30	40.0	0.045 ± 0.005
660	0.37	81.0	0.055 ± 0.005
633	0.57	8.6	0.070 ± 0.005
660	0.70	11.0	0.092 ± 0.005
680	0.92	10.0	0.120 ± 0.005

DMSO - agua (91% P/P en DMSO)

λ irradiacion	i_{aM}	[CuTCPc] _{analitica} / μM	Φ_{Δ}
633	0.20	17.0	0.019 ± 0.005
633	0.25	11.5	0.030 ± 0.005
633	0.29	8.5	0.040 ± 0.005
660	0.51	7.0	0.054 ± 0.005
680	0.70	19.0	0.070 ± 0.005
680	0.76	12.0	0.078 ± 0.005
680	0.87	4.0	0.090 ± 0.005

7. ECuTCPc

7.1 Espectroscopia UV-visible e IR cercano.

7.1.1 Experimentos y resultados

Se obtuvieron espectros electrónicos para ECuTCPC en tolueno a distintas concentraciones de colorante.

El espectro UV-visible para soluciones muy diluídas en la que no hay agregación del éster ($\leq 0.1 \mu\text{M}$), muestra máximos de absorbancia a 345 nm (banda de Soret) y a 615 y 685 nm (banda Q) (figura 4b). En la zona del IR cercano aparece una banda de absorción a 1095 nm (9132 cm^{-1}) (figura 25), débil ($\epsilon = 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y semejante a la que presenta CuTCPC en la misma zona. Esta última banda se observó en una solución de concentración aproximadamente igual a $7.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en ECuTCPC.

ECuTCPC no es fluorescente.

7.1.2 Discusion

En el caso del ECuTCPC - dado que no se modifica el ion central - tiene validez la discusión presentada en el caso de CuTCPC (6.1.2).

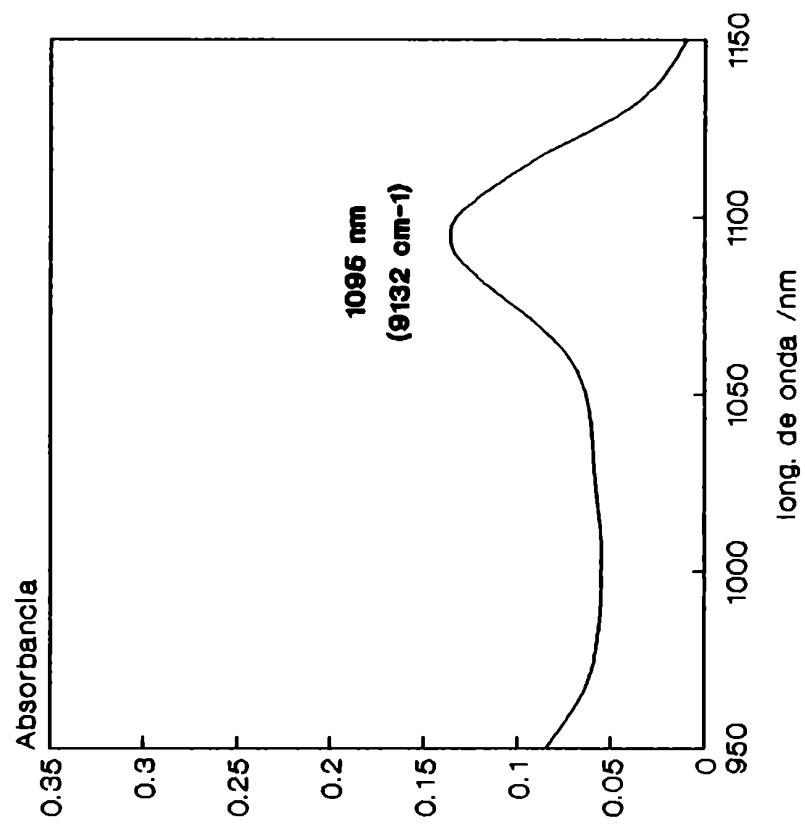
En la Tabla 3 se muestran en forma resumida las asignaciones de las distintas bandas.

Estrictamente la banda de Soret contiene también contribución de la transición $a_{1u} \rightarrow e_g$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) (para mayor detalle ver Hush, N.S. y Woolsey, I.S. (1971)).

Cabe recordar que como los orbitales e_g y a_{1g} del metal están ocupados en el caso del Cu(II), la banda a 1095 nm no puede asignarse a una banda de transferencia de carga Ligando \rightarrow Metal. La discusión sobre la asignación de la banda en el IR cercano a una transición singulete - triplete para CuTCPC (ver 6.1.2), es aplicable también en este caso.

A partir del $\lambda_{\text{max}} = 1095 \text{ nm}$ se estima un valor de energía de triplete de 1.13 eV ($1\text{eV} \equiv 8065 \text{ cm}^{-1}$), prácticamente coincidente con el obtenido para CuTCPC. La comparación con energías de triplete para otras ftalocianinas de Cu pueden consultarse en la sección 6.1.2. El valor de energía de triplete obtenido puede asignarse al monómero de ECuTCPC

Figura 25
Espectro de absorción de EcutCpC
Infrarrojo cercano



dentro de las limitaciones expuestas en la sección 6.1.2.

TABLA 3

Máximos de absorción para ECuTCPc en tolueno

λ_{max}	asignación	condiciones
1095 nm	singulete - triplete ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Sc. concentr.
685 nm	$a_{1u} \rightarrow e_g$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) (0-0)	Sc. diluida
615 nm	$a_{1u} \rightarrow e_g$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) sobretono vibracional	Sc. diluida
345 nm	$a_{2u} \rightarrow e_g$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) (con contribución de $n \rightarrow \pi^*$)	Sc. diluida

La variación de los espectros con la concentración y el consecuente estudio del equilibrio de agregación se presentan en la sección siguiente.

7.2 Agregación de ECuTCPc. Estructura de los agregados.

7.2.1 Introducción

El equilibrio de agregación de ftalocianinas tetraesterificadas no había sido estudiado en detalle hasta el momento. Los espectros UV-visible publicados en literatura para este tipo de sustancias (Shirai et al.(1984)) carecen de valor cuantitativo, ya que se informan coeficientes de absorción molar en función de la longitud de onda para soluciones en las cuales no se especifica la concentración del colorante. Aún desde el punto de vista cualitativo, dichos espectros resultan poco satisfactorios pues en nuestras experiencias se observa que la variación de concentración modifica apreciablemente no sólo la intensidad, sino la forma general del espectro. Esta variación espectral en función de la concentración es explicable por la formación de dímeros y/u otros

agregados superiores.

Los resultados del estudio de agregación, además de dar información termodinámica, espectroscópica y estructural sobre los dímeros, permiten evaluar las experiencias fotoquímicas (ver 7.3) diferenciando el comportamiento entre especies agregadas y no agregadas.

7.2.2. Experimentos y resultados

Se registraron los espectros electrónicos de ECuTCPC en tolueno para concentraciones del colorante comprendidas entre $0.07 \mu\text{M}$ y $100 \mu\text{M}$.

En la figura 26 se muestra el valor de ϵ en función de la longitud de onda para distintas soluciones. Se observa que al incrementar la concentración de colorante (hasta $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) disminuye la absorptividad molar alrededor de los 685 nm y aumenta en la zona de 560 a 660 nm. A mayores concentraciones, la banda ubicada alrededor de 685 nm continúa disminuyendo mientras que el máximo de la banda ubicada a mayor energía sufre un desplazamiento hacia el azul.

Hasta una concentración de colorante de $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ se observan puntos isobéuticos definidos a 710, 664 y a 560 nm (fig. 26). Por encima de esa concentración el desplazamiento de los puntos isobéuticos indica que aparecen más de dos especies absorbentes en equilibrio (ie. se forman agregados superiores al dímero) (figs. 26 y 27).

El espectro del monómero se obtuvo a partir de la solución más diluida ($6.7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$). Los valores de K_d y los espectros del monómero y del dímero se obtuvieron según lo descrito en 5.2. Un ajuste preciso considerando equilibrio monómero-dímero se obtuvo para concentraciones $\leq 4.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Se eligieron lecturas de absorbancia a $\lambda = 685 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{máx}}$ para el monómero) para encontrar el valor de K_d por ajuste. El valor de K_d hallado es de 110000 M^{-1} .

El espectro del monómero (experimental) y del dímero (calculado) se muestran en la figura 28.

Figura 26
Éster amílico de CuTCPC

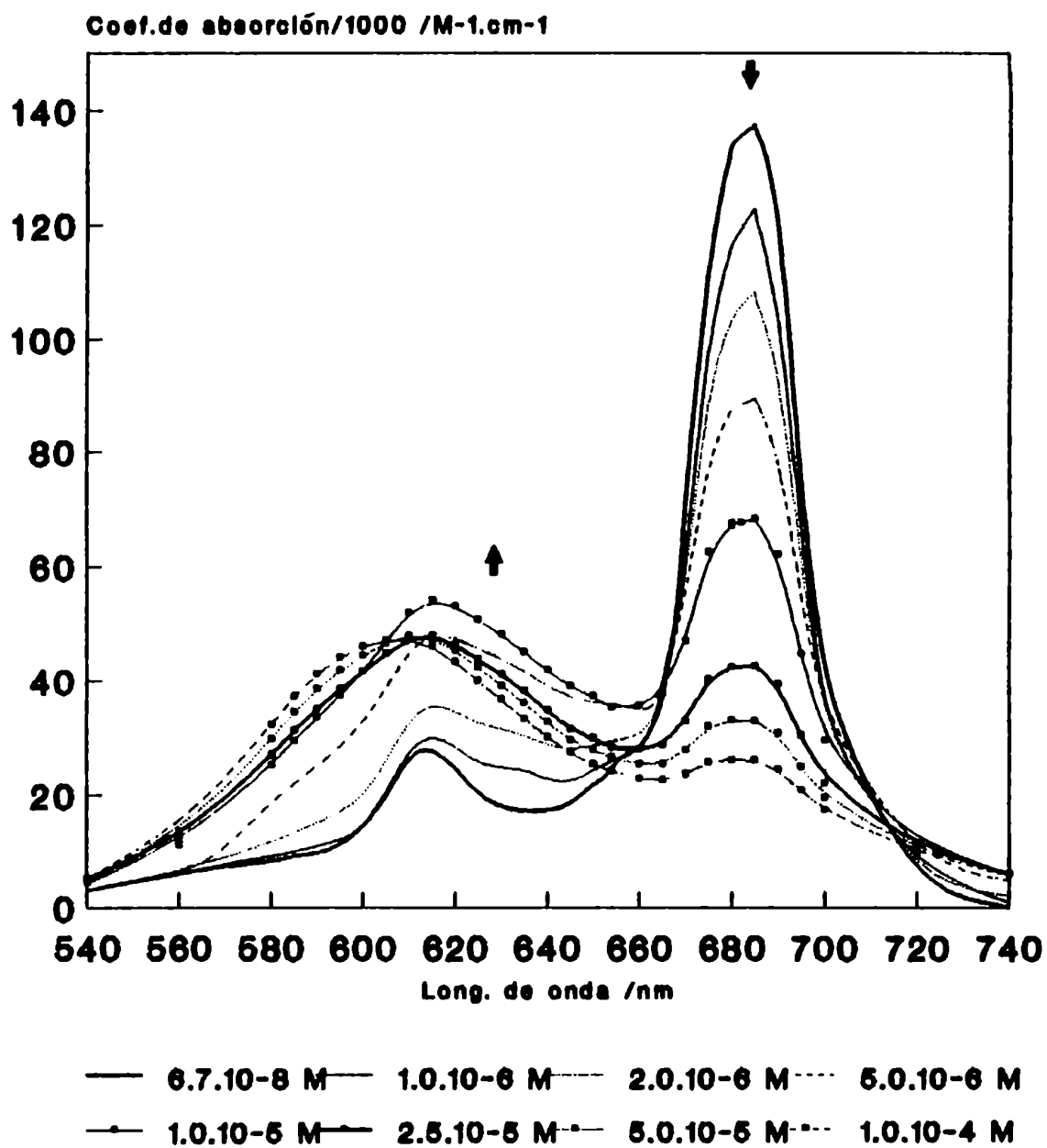


Figura 27
Ester amílico de CuTCPC en tolueno

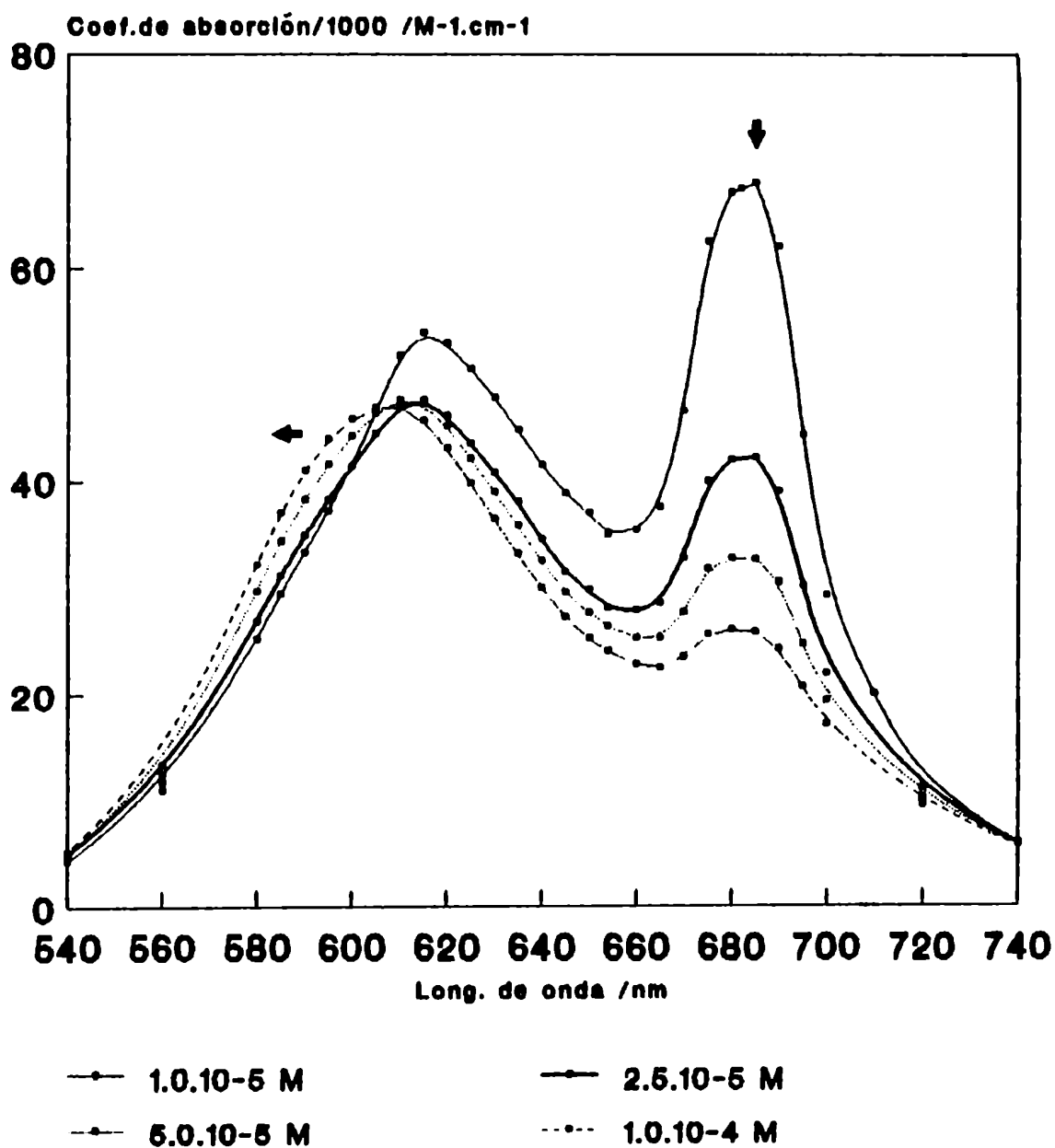
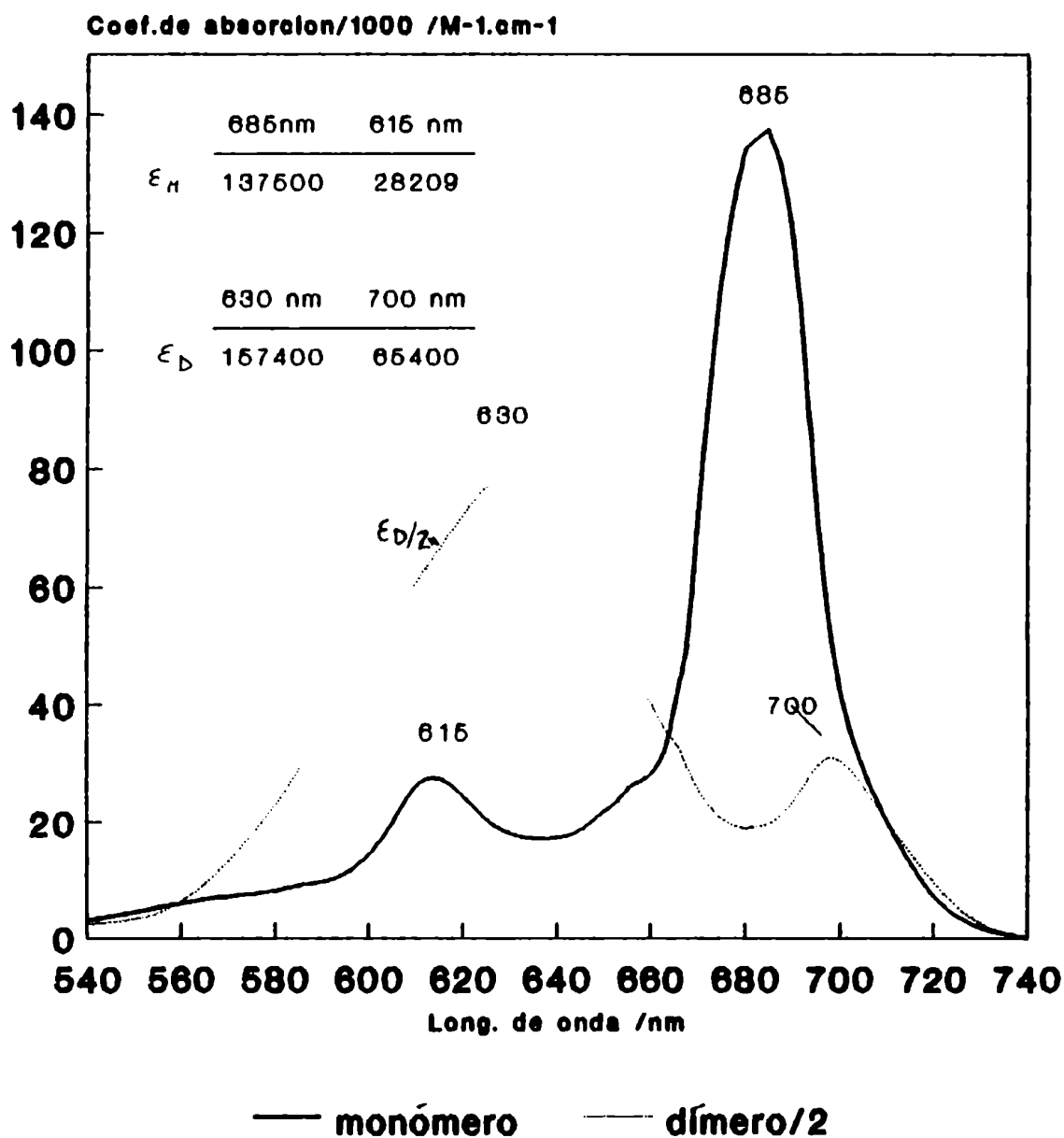


Figura 28
Ester amílico de CuTCPC en tolueno
Espectro del monómero y del dímero



7.2.3 Discusión

El espectro del dímero obtenido en este caso, tiene características generales similares al de CuTCPc y vale en principio una discusión análoga. En este caso no existe la posibilidad de formar puente H entre los sustituyentes y sería esperable un ángulo de 45° entre las unidades monoméricas tal como lo predice la simulación por computadora MM2 para sustituyentes que no interaccionan (ver 6.2).

7.3 Generación de 1O_2 . Diferencia de comportamiento entre monómeros y dímeros.

7.3.1 Introducción

Una vez estudiada la agregación del éster y teniendo datos sobre la estructura de los dímeros, resulta de interés observar el comportamiento fotoquímico de los monómeros y agregados de este compuesto en relación a sus capacidades de transferir energía al O_2 y compararlas con las obtenidas anteriormente para el ácido carboxílico.

Se tendrá en cuenta el mecanismo de formación de 1O_2 y las generalidades expuestas en 5.3.

7.3.2. Reactivos

- Tolueno Merck
- 1,3 difenilisobenzofurano (DPBF) Aldrich
- O_2 AGA calidad "A" equivalente a calidad 4 bandas

7.3.3. Experimentos y resultados

Se realizaron ensayos de fotólisis estacionaria (ver detalles en la sección 5.3) para distintas soluciones de ECuTCPc en tolueno saturadas con O_2 . La concentración analítica del colorante en este caso, se mantuvo entre 1.8 y 3.8 μM y se varió la longitud de onda de irradiación (625, 630, 660 y 685 nm) de forma de variar la fracción de flujo fotónico absorbida por el monómero entre 0.30 y 0.96.

Los valores de rendimientos cuánticos globales fueron obtenidos con un tratamiento de datos experimentales análogo al usado para CuTCPc y se

representan en función de la fracción de luz absorbida por el monómero en la figura 29. De este gráfico y según la expresión (5.3.4) se obtuvieron los rendimientos cuánticos para el monómero y para el dímero:

$$\Phi_{\Delta M} = 0.36 \pm 0.02$$

$$\Phi_{\Delta D} = 0.035 \pm 0.006$$

Nota: También en este caso se realizaron ensayos adicionales para establecer que no hay blanqueo de ECuTCPc durante los experimentos, que la contribución de la descomposición térmica del DPBF es despreciable y que no ocurre otra reacción más que la deseada con 1O_2 .

7.3.4 Discusión

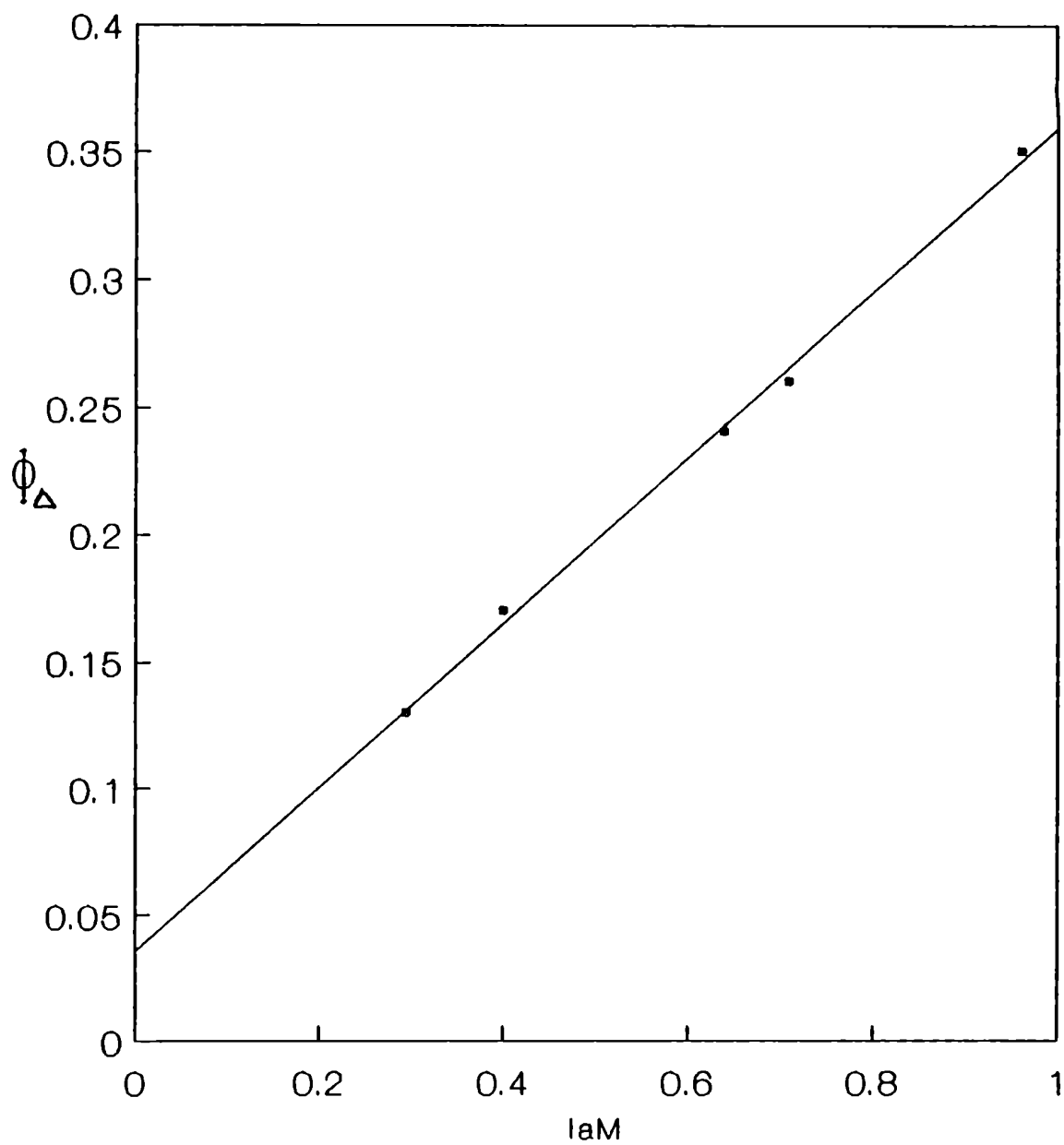
Los dímeros y agregados superiores de ECuTCPc, análogamente a los de CuTCPc son especies ineficientes en generar 1O_2 .

Una rápida comparación entre los valores de Φ_{Δ} para el monómero de CuTCPc y de ECuTCPc (0.18 ± 0.04 para el primero en DMSO y 0.36 ± 0.02 para el segundo en tolueno) conduciría erróneamente a pensar que la capacidad del éster en fotogenerar 1O_2 es mayor a la del ácido carboxílico. En realidad, y éste es un punto muy importante a tener en cuenta cada vez que se comparan rendimientos cuánticos de formación de 1O_2 , dichos valores no son directamente comparables ya que la concentración de O_2 es diferente en ambos solventes.

El rendimiento cuántico de formación de 1O_2 (ec. 5.3.6) depende por un lado de parámetros fotofísicos (Φ_{cis} , τ_T^o y k_e) que son función de la naturaleza del colorante y del medio y por otro de la solubilidad del O_2 en el solvente usado. Si los parámetros fotofísicos para el ECuTCPc fueran del mismo orden que los de CuTCPc la diferencia entre los Φ_{Δ} obtenidos se debería a las diferencias en la concentración de O_2 en ambos casos. La concentración en una solución saturada de O_2 en tolueno a $30^{\circ}C$ es de $8.66 \cdot 10^{-3} M$ (Battino, R. (1981)), apreciablemente mayor que la de O_2 en DMSO ($2.1 \cdot 10^{-3} M$), lo que en principio justificaría un valor de Φ_{Δ} para el ECuTCPc en tolueno mayor que para CuTCPc en DMSO.

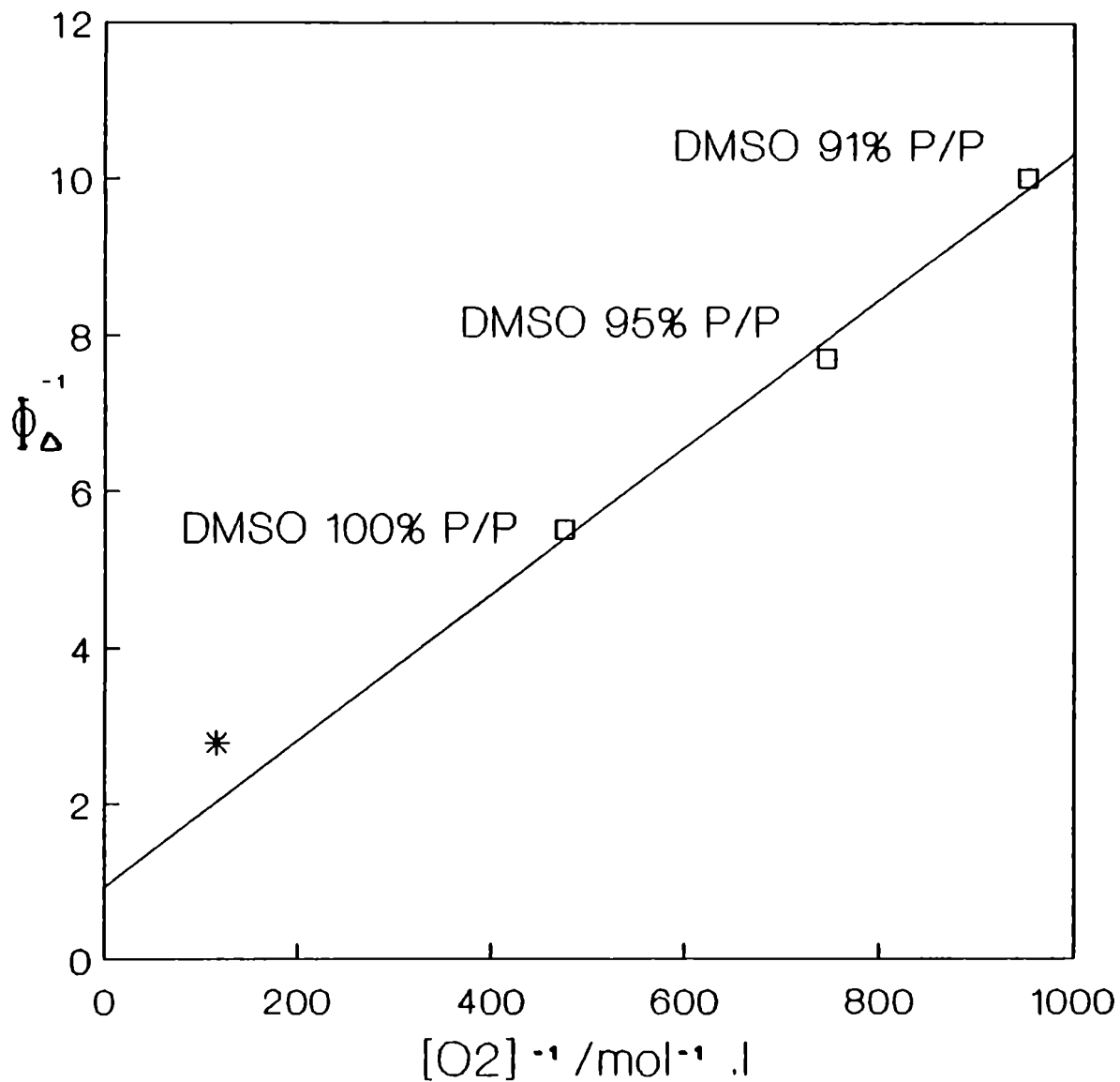
Con la idea de analizar el efecto de la concentración de O_2 en Φ_{Δ} se ha incluido en el gráfico de Φ_{Δ}^{-1} vs. $[O_2]^{-1}$ para CuTCPc (fig. 22) el punto correspondiente al éster amílico (fig. 30). El hecho de que este punto se encuentre próximo a la recta refuerza la idea de que la mayor

Figura 29



**Rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete
por ECuTCPC en tolueno, en función de la fracción de
flujo fotónico absorbido por el monómero**

Figura 30



—□— CuTCPC * ECuTCPC en tolueno

Inversa de rendimientos cuánticos de formación de oxígeno singlete en función de la Inversa de la conc. de O₂

concentración de O_2 en tolueno es la responsable del valor más alto para el Φ_{Δ} del éster. Es decir, el aumento en Φ_{Δ} para el ECuTCPc no se debe a la sustitución de los grupos carboxilo por grupos éster.

El acoplamiento vibrónico, como responsable de la ineficiencia de los dímeros en generar 1O_2 se ha discutido en 6.3 y es aplicable también en este caso.

7.3.5 Conclusiones

Los dímeros de ECuTCPc son ineficientes como sensibilizadores de 1O_2 ; la única especie activa fotoquímicamente es el monómero.

La capacidad intrínseca de generar 1O_2 de los monómeros de ECuTCPc es similar a la de los monómeros de CuTCPc y las variaciones observadas en diferentes solventes deben atribuirse a la diferente solubilidad del O_2 en ellos.

Apéndice

Generación de 1O_2

Una experiencia tipo de fotólisis estacionaria se muestra en detalle para CuTCPc en el apéndice del capítulo 6. A continuación se resumen las condiciones generales y los resultados de las experiencias de fotólisis para ECuTCPc en tolueno. Este detalle corresponde a los resultados finales mostrados en la figura 29.

TOLUENO

$\lambda_{\text{irradiacion}} / \text{nm}$	i_{aM}	[ECuTCPc] / μM	Φ_{Δ}
630	0.30	3.8	0.130 ± 0.005
625	0.40	2.1	0.170 ± 0.005
660	0.64	2.7	0.240 ± 0.005
660	0.71	1.8	0.260 ± 0.005
685	0.96	1.8	0.350 ± 0.005

8. ALTCPc

8.1 Espectroscopía UV-visible e IR cercano de AlTCPC

8.1.1. Experimentos y resultados

Se obtuvo el espectro UV-visible de AlTCPC en DMSO a distintas concentraciones (de 1 a 120 μM). El valor de ϵ no varía en el rango de concentraciones estudiado .

El espectro presenta una banda en la zona del rojo (banda Q) constituido por un pico a 688 nm (14535 cm^{-1}) sobre el que se halla montado un hombro alrededor de 656 nm (15244 cm^{-1}) y otro pico de menor intensidad a 620 nm (16129 cm^{-1}). En la zona UV aparece otra banda (banda de Soret) con máximo a 355 nm (28169 cm^{-1}) (figura 31).

Un gráfico de absorbancia a 688 nm en función de la concentración de colorante (en el rango estudiado) da una recta, indicando que se cumple la ley de Lambert-Beer y que no aparecen indicios de agregación del colorante (figura 32). El coeficiente de absorción molar obtenido a 688 nm es de $7,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

AlTCPC también se disuelve en DMF y en NaOH. El espectro en DMF (figura 33) presenta las mismas características generales que en DMSO con la diferencia que la banda Q se halla ligeramente desplazada hacia el azul ($\lambda_{\text{max ppal}} = 684 \text{ nm}$ (14620 cm^{-1}), hombro alrededor de 652 nm (15337 cm^{-1}) y $\lambda_{\text{max secundario}} = 617 \text{ nm}$ (16207 cm^{-1})). No se observa variación en la banda de Soret. En NaOH la forma del espectro varía notablemente (figura 34).

El espectro de absorción de una solución de AlTCPC en el IR cercano ($4,46 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ disuelta en DMSO) presenta un pico a 857 nm (11668 cm^{-1} , $\epsilon \cong 380 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (figura 35).

8.1.2. Discusión

Las asignaciones de las bandas en el UV y visible se resumen en la Tabla 4 (ver sección 5.1)

Figura 31
AITCPC, 1 μ M en DMSO

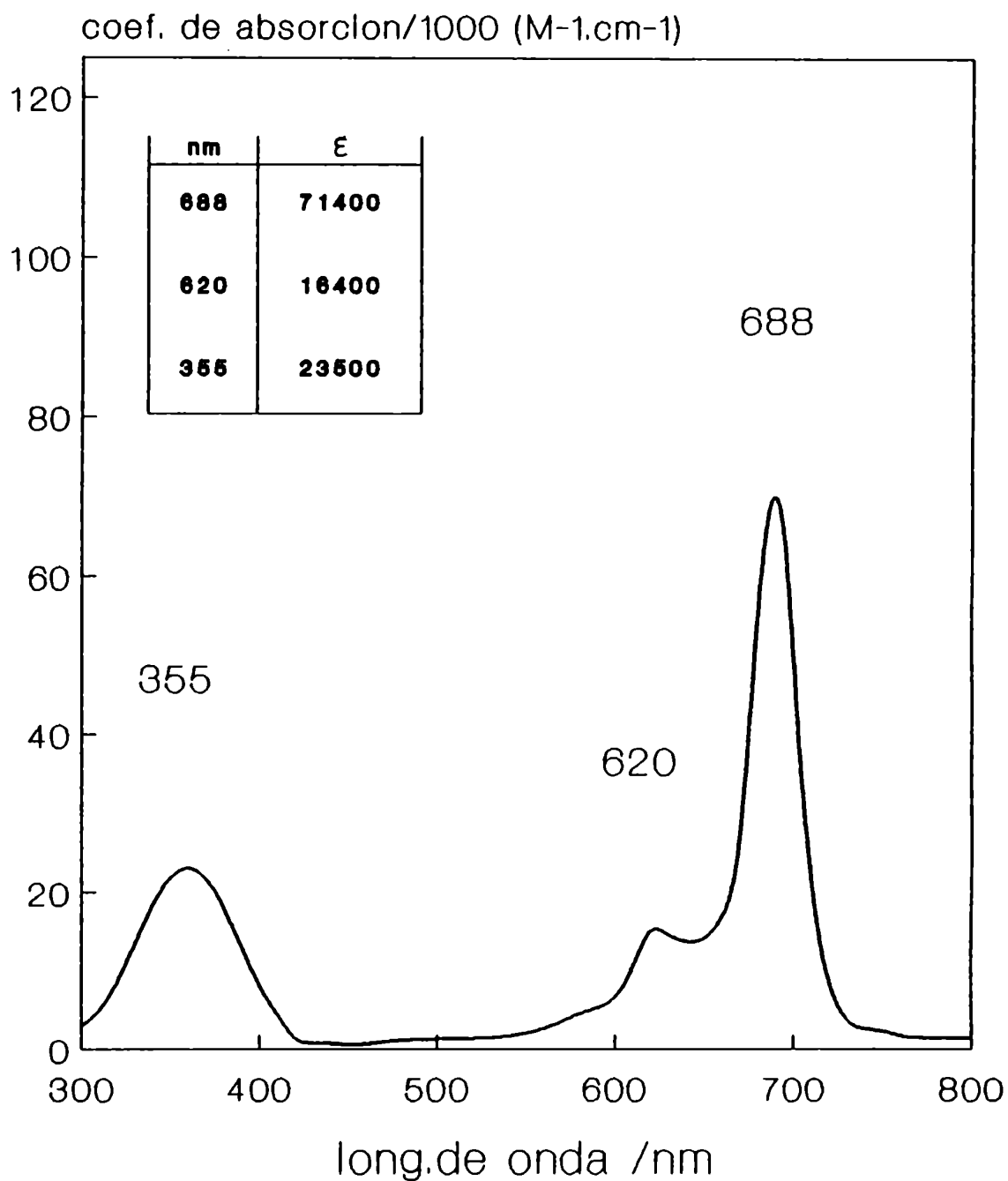
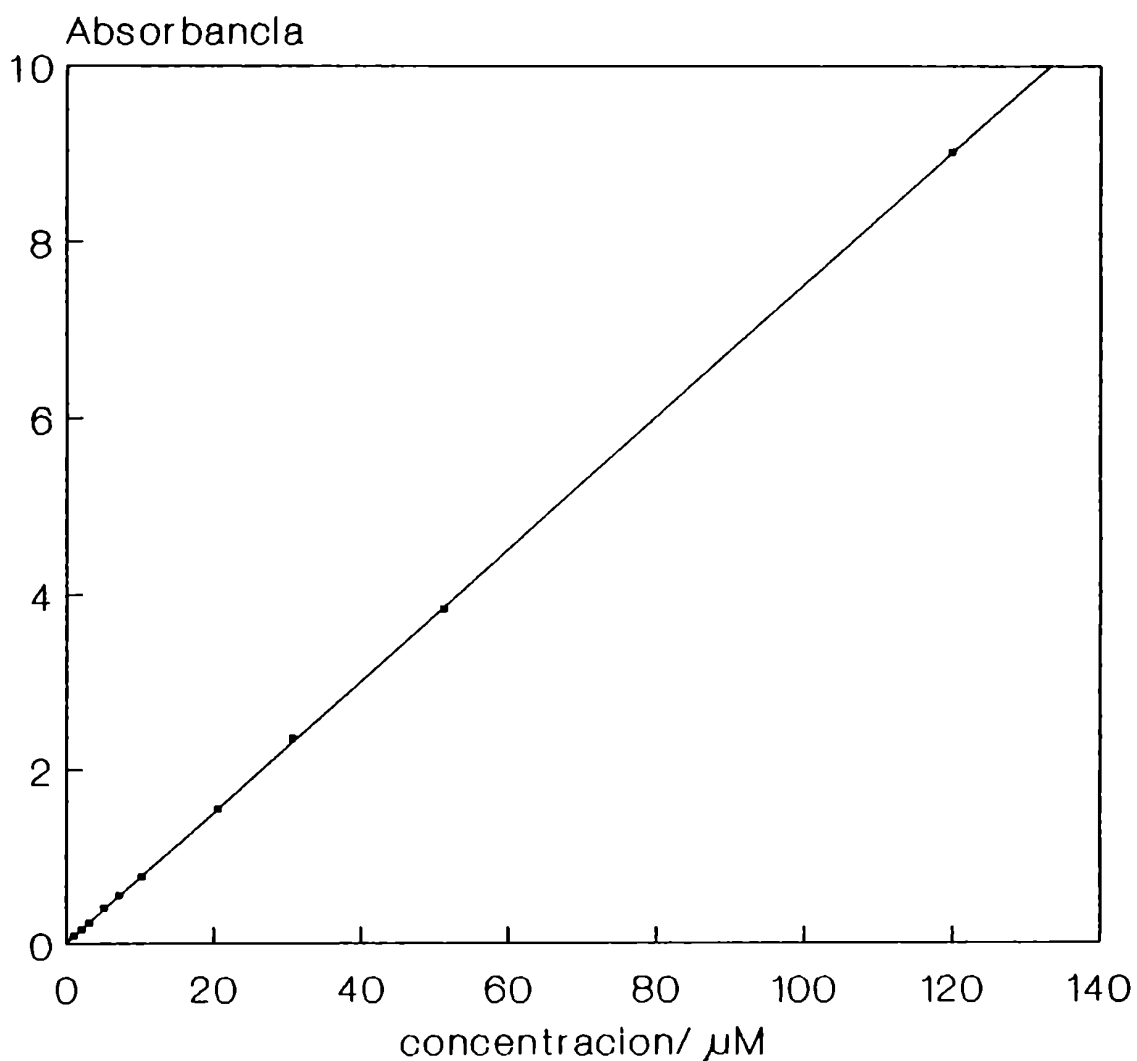


Figura 32
AITCPC en DMSO. Absorbancia a 688 nm en
función de la concentración



Los valores de A se refirieron todos a un paso óptico de 1 cm, pero para $A > 1.5$ se usó celda de 1 mm en la medición.

Figura 33
AITCPC en DMF. Espectro UV-visible

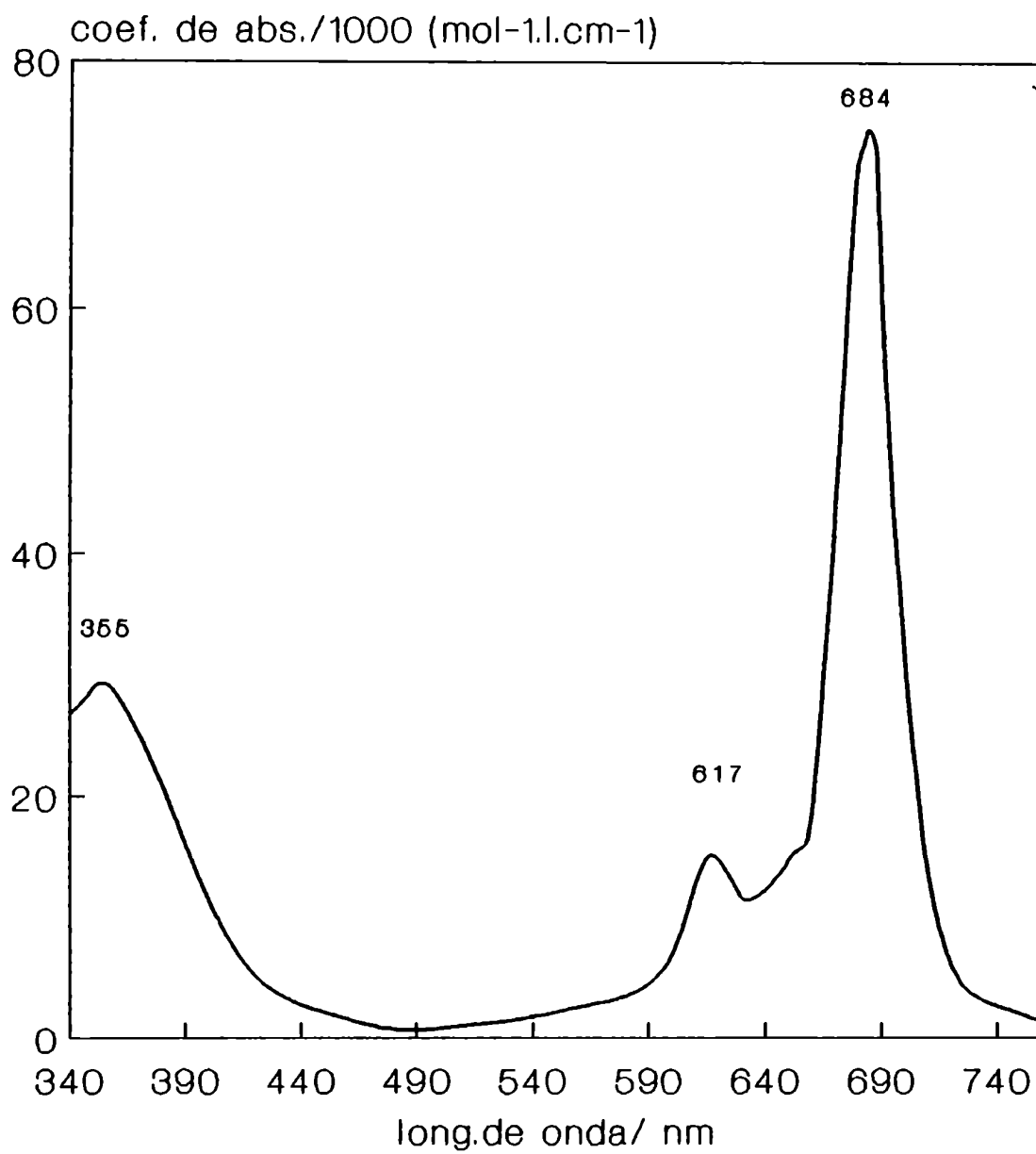


Figura 34
AITCPC en NaOH 0.2 N.
Espectro UV - visible

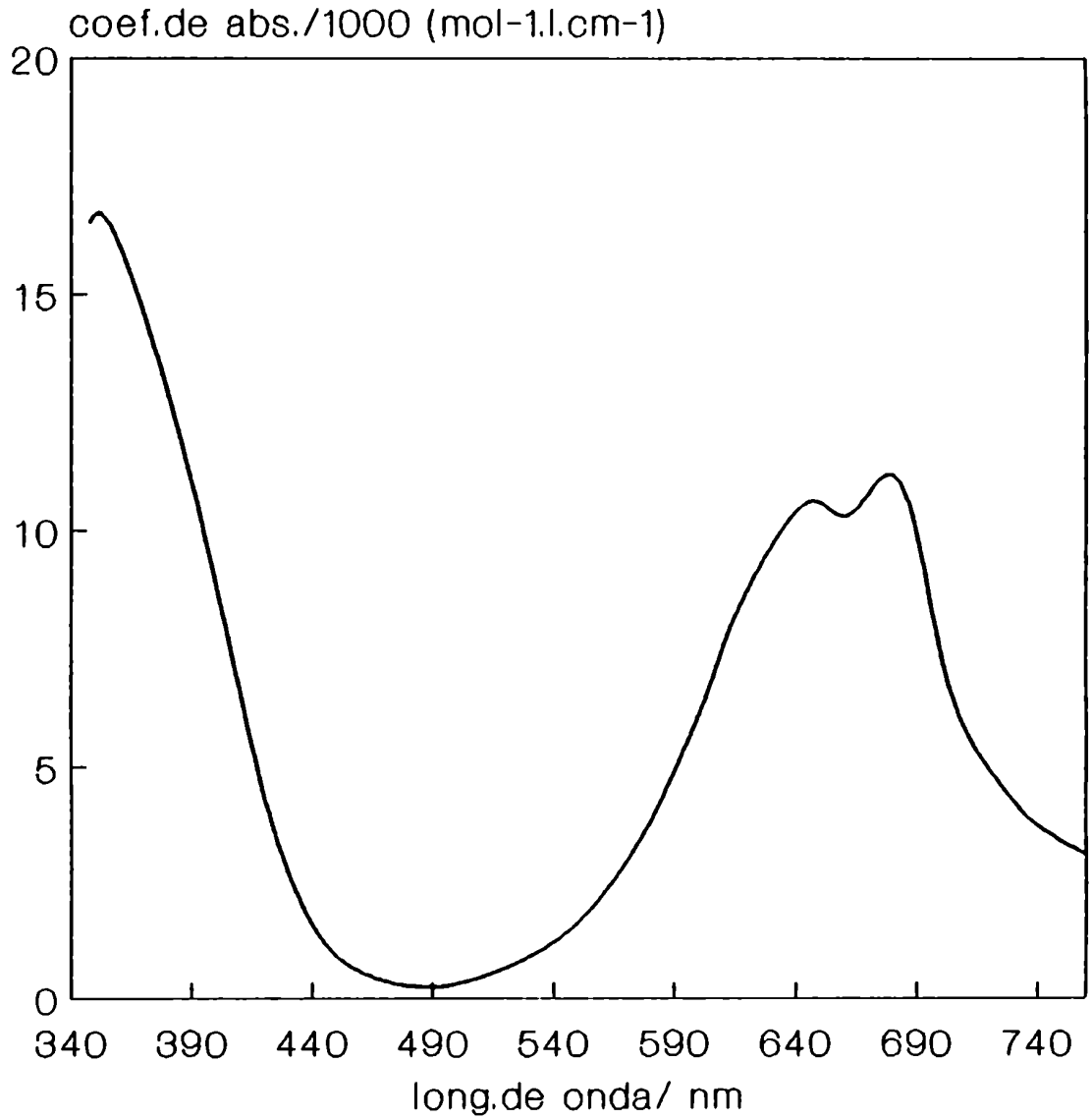


Figura 36
Espectro de absorción. AITCPC en DMSO
Infrarrojo cercano

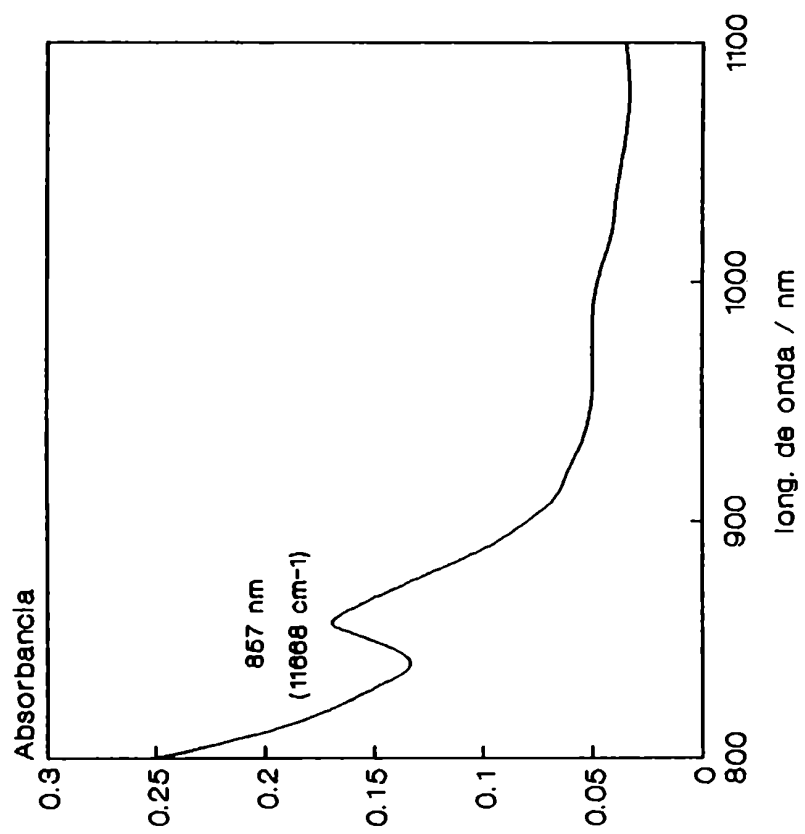


Tabla 4

Máximos de absorción en el UV-visible para AlTCPC en DMSO y en DMF

$\lambda_{\text{máx.}}$		asignación
DMF	DMSO	
684 nm	688 nm	$a_{1u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*)_{(0-0)}$
652 nm	$\cong 656$ nm	$a_{1u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*)$ sobretono vibracional
617 nm	620 nm	$a_{1u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*)$ sobretono vibracional
355 nm	355 nm	$a_{2u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*)$ (con contribución de $n \rightarrow \pi^*$)

En cuanto a la banda que aparece a 857 nm, no resulta sencilla su asignación. Por su forma, ubicación e intensidad podría asignarse a absorción singlete - triplete. Sin embargo, en este caso, no existe efecto de ion paramagnético como en el caso de Cu(II) ni de átomo pesado importante y resulta dudoso que éste sea el caso. Además, si se toma como referencia el valor de 1.2 eV para la energía del triplete de la cloroaluminotetrasulfoftalocianina (Darwent, J.R. et al. (1982)), de existir absorción singlete - triplete ésta debería aparecer aproximadamente a 1033 nm. En consecuencia, se deja esta banda sin asignar. A energías menores (1400 a 1600 cm^{-1}) aparecen unas bandas anchas (no indicadas en la figura) que podrían corresponder a sobretonos vibracionales de estiramientos C-H (de los bencenos) y O-H (Fielding, P.E. and Mac Kay, A.G. (1975) ($\bar{\nu}$ fundamental_{C-H(aromático)} = 3030-3080 cm^{-1} y $\bar{\nu}$ fundamental_{O-H} = 2500-3500 cm^{-1})).

La banda Q corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (ver 5.1) y es esperable que su posición se modifique con la polaridad del solvente. El estado π^* es más polar que el estado fundamental π y la interacción con

solventes polares reduce la diferencia de energía ($\pi \rightarrow \pi^*$) desplazando a la banda hacia mayores longitudes de onda. Esto es lo que ocurre al pasar de DMF (constante dieléctrica = 36,1) a DMSO que es ligeramente más polar (constante dieléctrica = 45,0) (Gutmann, V. (1968)). En nuestro caso resulta que la estabilización del primer estado excitado con respecto al fundamental en DMSO es entre 80 y 90 cm^{-1} respecto de DMF.

El espectro obtenido en solución acuosa (NaOH) comparado con el obtenido para dímeros de otras ftalocianinas (ver CuTCPc y ECuTCPc) conduce a suponer que en medio acuoso las moléculas se encuentran fuertemente agregadas.

8.2 Generación de $^1\text{O}_2$.

8.2.1. Introducción

Según lo visto en la sección anterior, AlTCPc no muestra dimerización en solventes orgánicos. Esta es una característica interesante, ya que como se ha visto en el caso de CuTCPc y de ECuTCPc, los agregados resultan inactivos fotoquímicamente al ser iluminados en el rojo. El hecho de permanecer como monómeros permitiría entonces mantener una buena fotoactividad aún a concentraciones altas de colorante. En lo que sigue a continuación se determina la capacidad de generar $^1\text{O}_2$ por AlTCPc en función de la concentración.

8.2.2 Reactivos

- DMSO Mallinckrodt
- 1, 3 difenilisobenzofurano (DPBF) Aldrich
- O_2 AGA calidad A equivalente a calidad 4 bandas

8.2.3. Experimentos y resultados

Se realizaron experiencias de fotólisis estacionaria usando DPBF como monitor de $^1\text{O}_2$ (ver 5.3) para soluciones de AlTCPc en DMSO saturadas con O_2 . La concentración de AlTCPc se varió entre 1 y 20 μM y se irradió a 688 y a 620 nm. Los resultados obtenidos para Φ_{Δ} función de la concentración se muestran en la figura 36.

Puede así informarse un valor promedio:

$$\Phi_{\Delta} = 0.35 \pm 0.01$$

independiente de la concentración en el rango estudiado.

AlTCPC no se blanquea durante la irradiación.

8.2.4 Discusión

La constancia en los valores de Φ_{Δ} en función de la concentración está de acuerdo con el hecho de que la única especie presente en la solución es la monomérica.

8.2.5 Conclusiones

Comparando el valor de Φ_{Δ} obtenido para AlTCPC con el de CuTCPC y la independencia del primero con la concentración, se concluye que AlTCPC es mejor fotosensibilizador.

8.3. Fluorescencia

8.3.1. Espectros de excitación y de emisión fluorescente.

8.3.1.1. Experimentos y resultados

Una solución de AlTCPC en DMSO emite radiación fluorescente cuando se la excita con radiación UV (350 nm) y visible (620-688 nm).

Los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorómetro Perkin Elmer, modelo LS5.

Los espectros de excitación y de emisión fluorescentes obtenidos en función de la longitud de onda se muestran en las figuras 37 y 38 respectivamente.

El espectro de excitación se obtuvo fijando el valor de la longitud de onda de emisión alrededor de 695 nm y haciendo un barrido en la longitud de onda de excitación. Se obtuvieron espectros de emisión fluorescente excitando a 350 nm (28571 cm^{-1}), 620 nm (16129 cm^{-1}) y 688 nm (14534 cm^{-1}). En los tres casos se observa un máximo principal de emisión a 698

Figura 36
Rendimiento cuántico de formación de
oxígeno singlete para AITCPC en DMSO

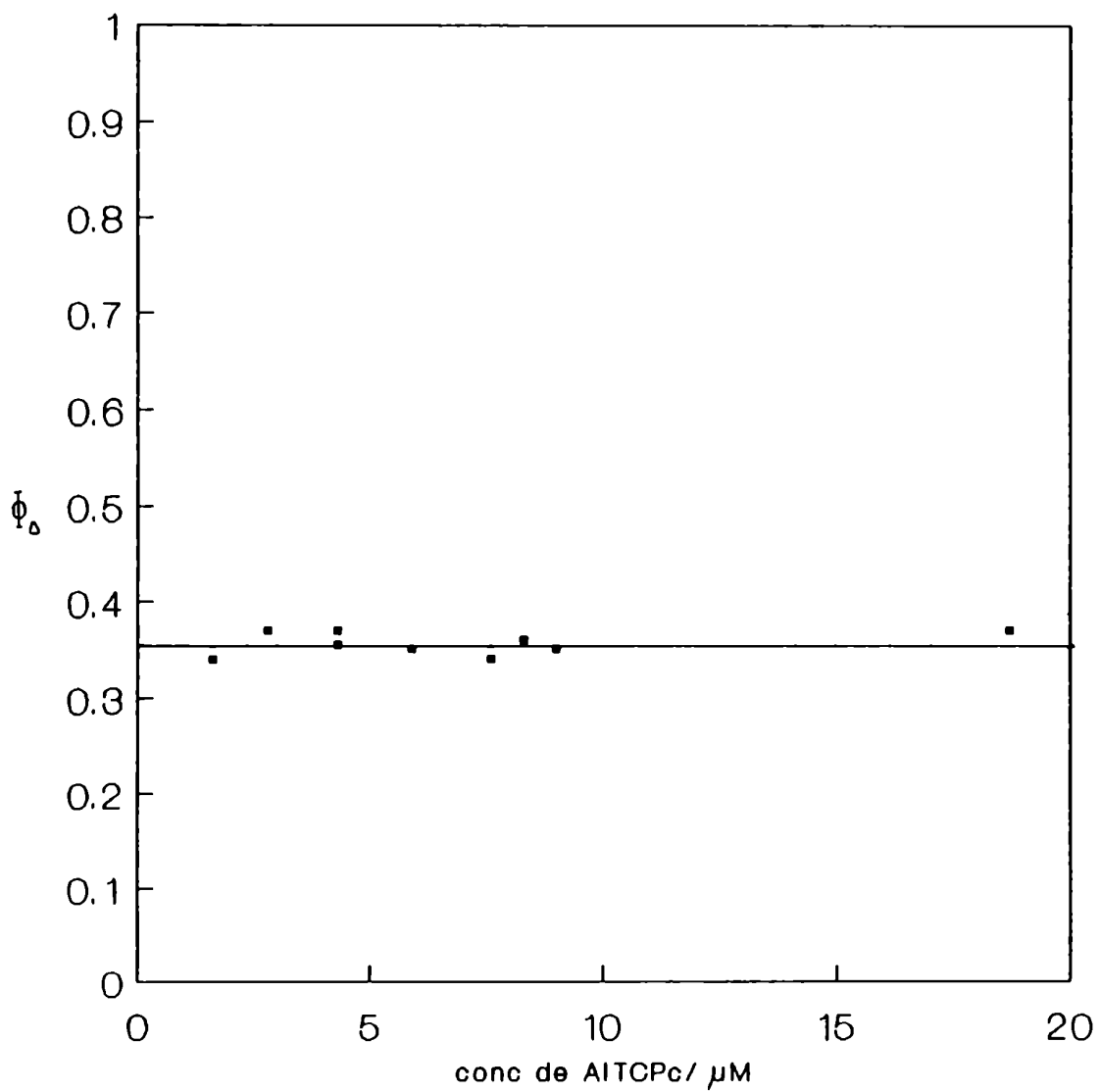


Figura 37
Espectro de excitación. AITCPC en DMSO

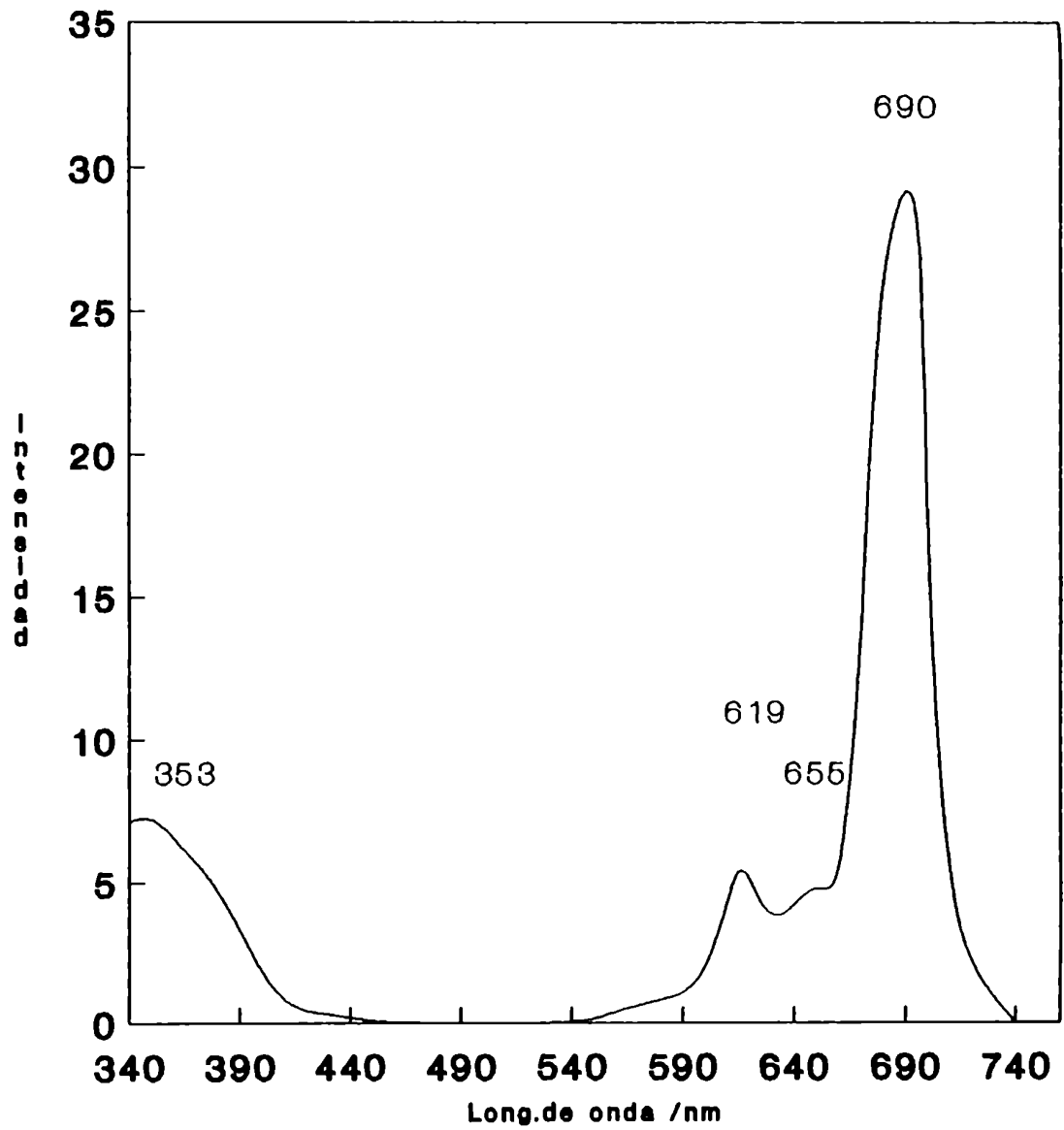
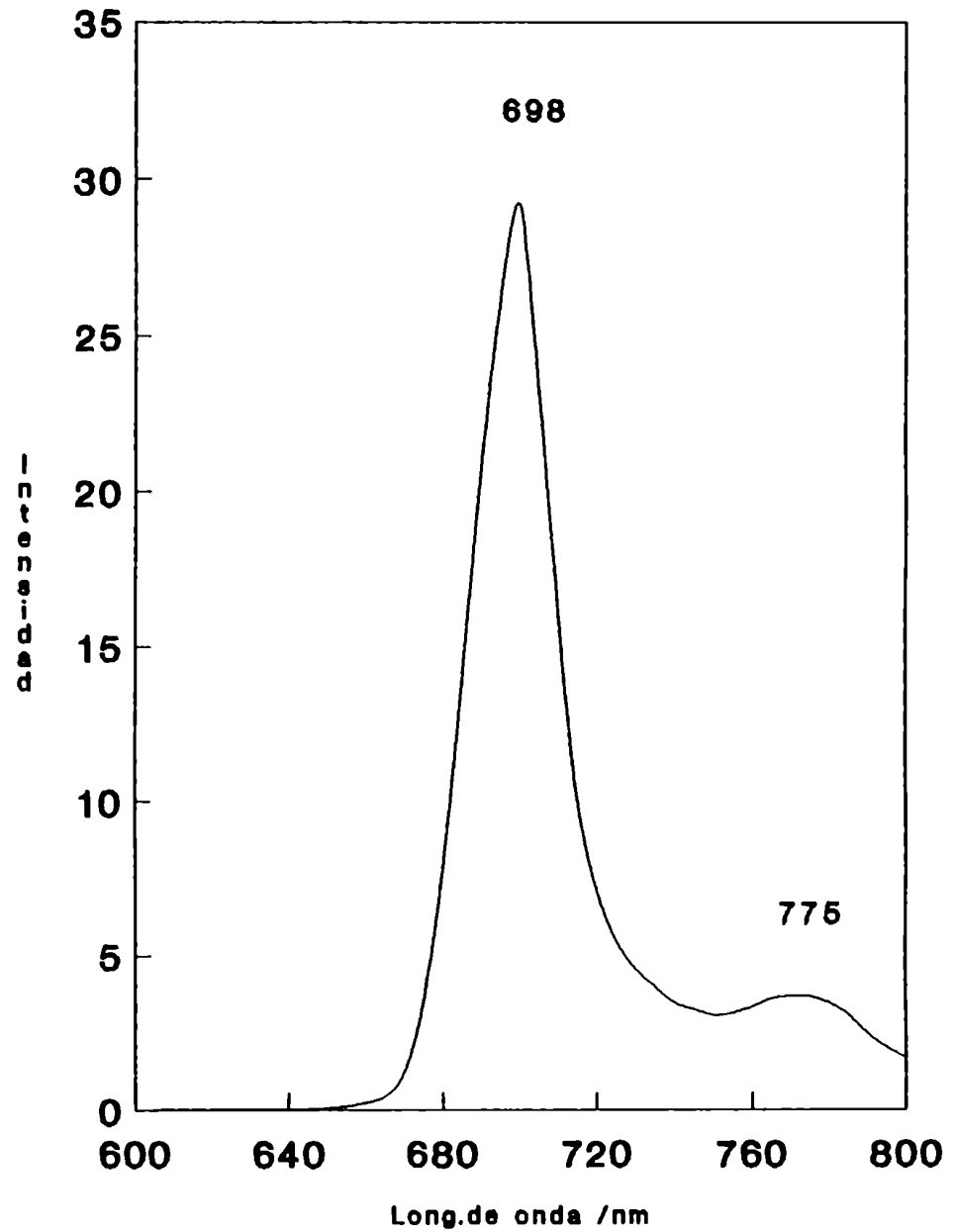


Figura 38
Espectro de emisión fluorescente
AITCPc en DMSO



Espectro corregido

nm y otro a 775 nm. El espectro de emisión fue corregido teniendo en cuenta el factor de respuesta del detector en función de la longitud de onda.

8.3.1.2. Discusión

Como es esperable, el espectro de excitación fluorescente es prácticamente coincidente con el de absorción (fig 31). Sin embargo, en el primero, se ve mejor resuelta una banda que aparece alrededor de los 655 nm y que en el caso del espectro de absorción sólo se insinúa como un hombro superpuesto sobre la banda más intensa (0-0).

Al excitar en la banda Q, la absorción de luz conduce a una transición desde el estado fundamental singulete del colorante (S_0) a alguno de los niveles vibracionales del primer estado excitado singulete (S_1) (ver 5.1). Se considera que la absorción de luz de 14534 cm^{-1} corresponde a una transición $S_0(v=0) \rightarrow S_1(v'=0)$, el hombro ($\sim 15270 \text{ cm}^{-1}$) a $S_0(v=0) \rightarrow S_1(v'=1)$ y la de 16129 cm^{-1} a $S_0(v=0) \rightarrow S_1(v'=2)$; mientras que la excitación en el UV conduce a la población del segundo estado excitado: $28571 \text{ cm}^{-1} \quad S_0(v=0) \rightarrow S_2(v')$.

Al excitar en la banda de Soret se observa también emisión a 698 y 775 nm, lo que implica que el estado S_2 se desactiva a S_1 por conversión interna rápida y desde allí tiene lugar la transición radiativa hacia el estado fundamental en la que se emite la fluorescencia (Figura 39).

En la figura 40 se graficaron los espectros de absorción y de emisión fluorescente en función de la frecuencia de la radiación para permitir su comparación y análisis. Se observa un corrimiento de Stokes (Δ) de 208 cm^{-1} (ver fig. 38). Otra observación es que las separaciones entre los máximos de fluorescencia ($14326 - 12903 = 1423 \text{ cm}^{-1}$) es similar a la separación entre los máximos de absorción ($16129 - 14534 = 1595 \text{ cm}^{-1}$) (figura 41). Los espectros de absorción y de emisión fluorescente se comportan como imágenes especulares uno de otro, lo que indica que los espaciamentos entre los niveles vibracionales de los estados fundamental y excitado son aproximadamente iguales.

8.3.2. Rendimiento cuántico de fluorescencia. Determinación por el método de la Lente Térmica.

Figura 39

Diagrama de Jablonsky representando las transiciones correspondientes a la absorción de luz y a la emisión fluorescente para AITCPC

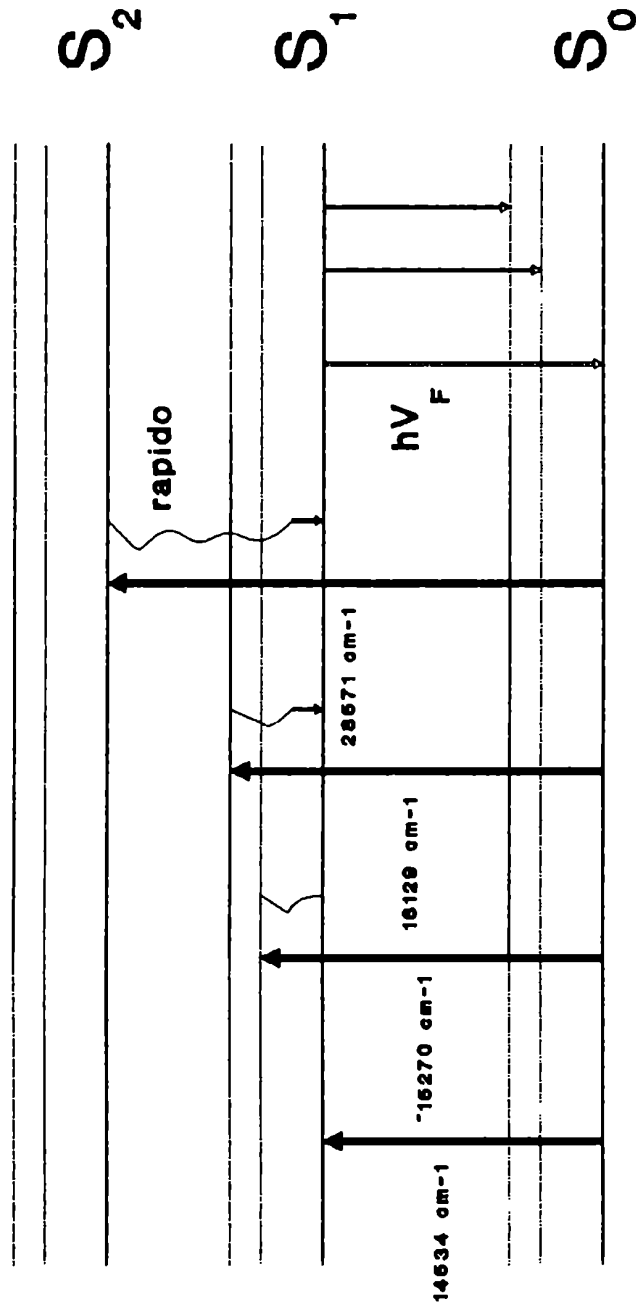


Figura 40
Espectros de absorcion y de emision
AITCPC en DMSO

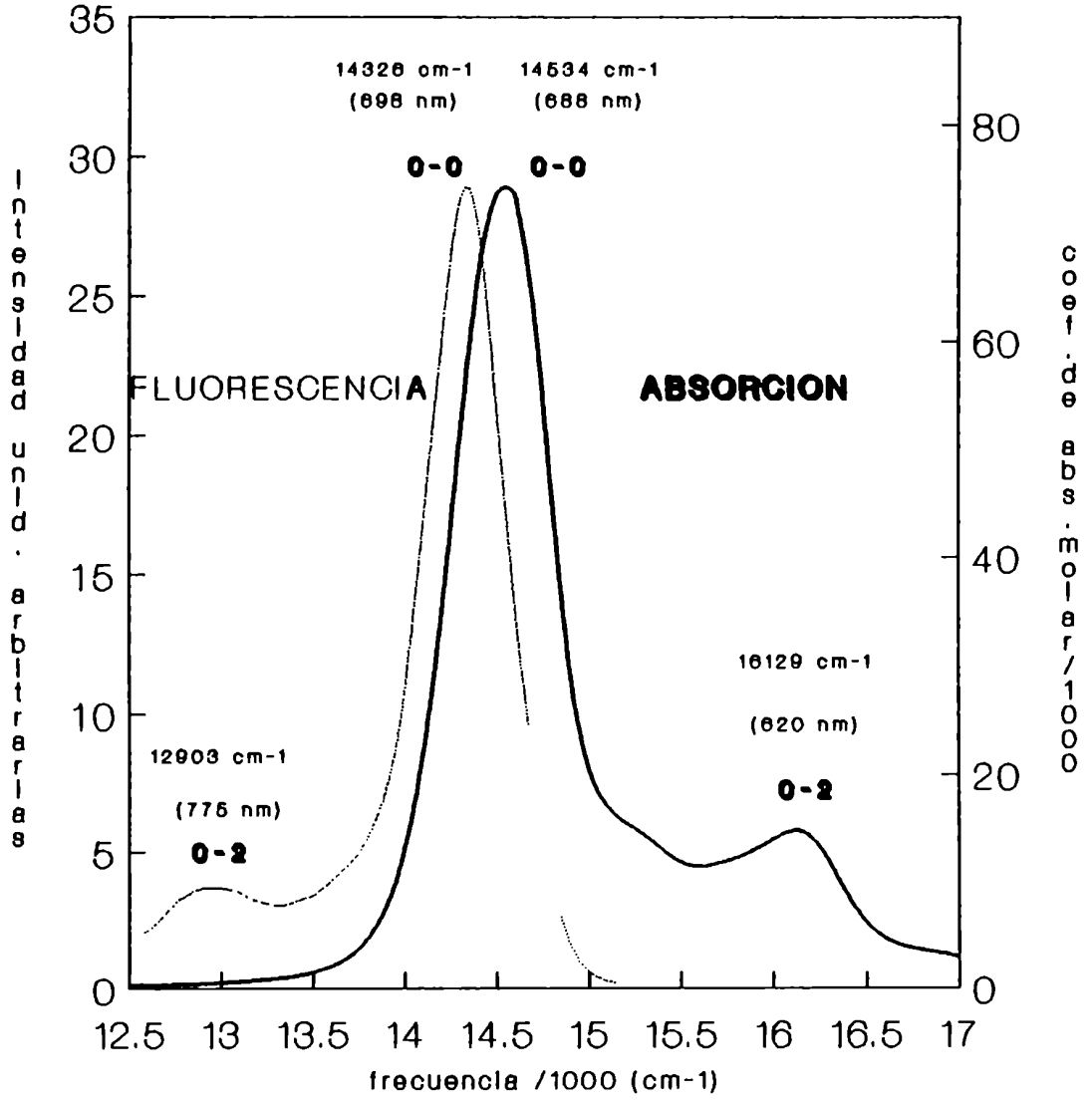
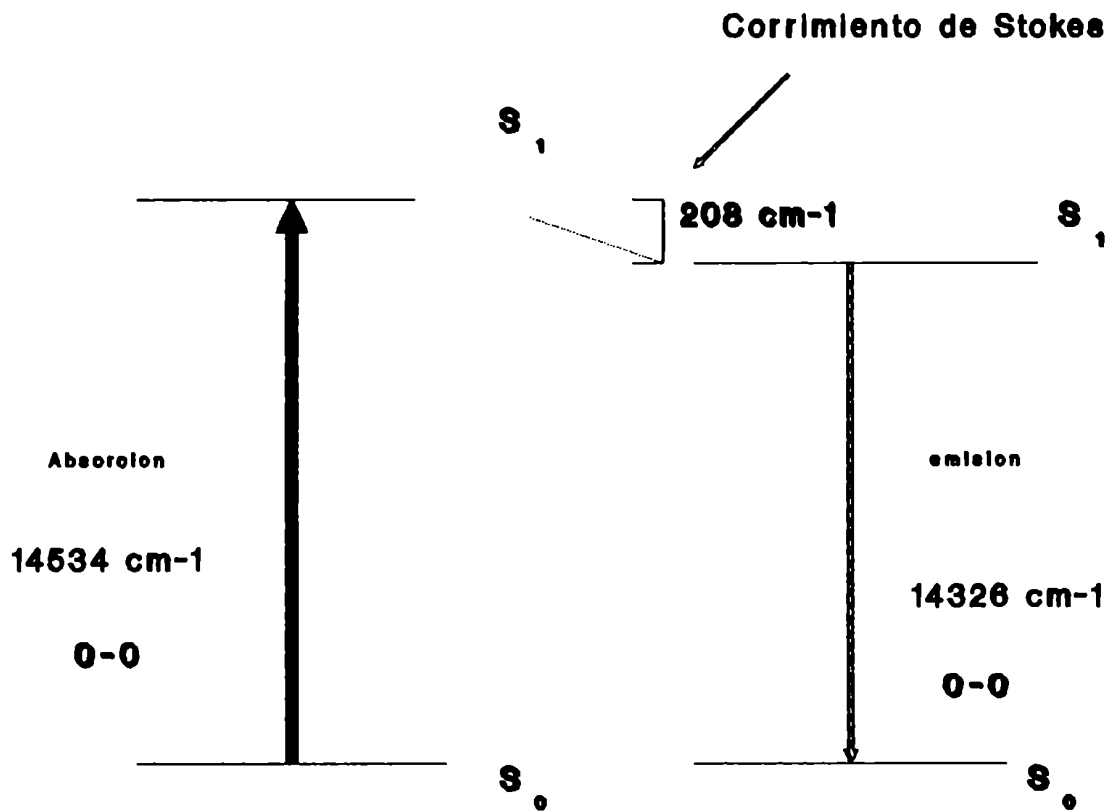


Figura 41

Corrimiento de Stokes. AITCPC en DMSO



8.3.2.1. Reactivos

AlTCPC

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Mallinckrodt

DMSO Mallinckrodt

8.3.2.2. Experimentos y resultados

Para las determinaciones de rendimiento cuántico de fluorescencia se utilizó el dispositivo experimental y las consideraciones generales descriptas en la sección 5.4.

En nuestras experiencias en lugar de detectar como señal la variación de la fotocorriente se obtuvo la variación de fotovoltaje en función del tiempo. Dado que el fotodiodo da una señal aún en ausencia de luz (V_{oscuro}), se calculó I (ver expresión (5.4.8) en la sección 5.4) como:

$$I = \frac{V_0 - V_\infty}{V_\infty - V_{\text{oscuro}}}$$

donde V_0 , V_∞ y V_{oscuro} son los voltajes dados por el fotodiodo a $t=0$, ∞ y en ausencia de luz respectivamente (figura 14).

Se realizaron dos series de medidas, una para soluciones de AlTCPC en DMSO y otra para soluciones de CuCl_2 (patrón no luminiscente) en DMSO. Para las distintas concentraciones de las soluciones se determinó el valor de I y de θ en función de γ según lo descrito en 5.4. Para cada valor de absorbancia, se obtuvo el valor de I como promedio de varias determinaciones. En el apéndice al final del capítulo se detallan los resultados obtenidos para una experiencia tipo. Dentro de cada experiencia se mantuvieron idénticas condiciones del dispositivo experimental tanto para la muestra de colorante como para la referencia.

En la figura 42 se representan los valores de θ en función de γ . Teniendo en cuenta la relación de pendientes obtenida, se calculó el rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) como (ver ec. 5.4.11):

$$\Phi_f = (1 - P_{\text{AlTCPC}} / P_{\text{CuCl}_2}) \cdot \lambda_f / \lambda_1$$

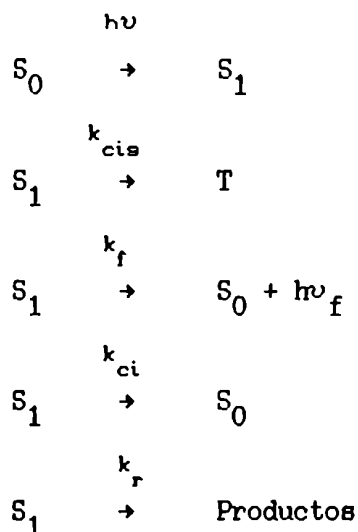
utilizando $\lambda_f = 698 \text{ nm}$ y $\lambda_1 = 632.8 \text{ nm}$, resultó:

$$\Phi_f = 0.42 \pm 0.02$$

para ALTCPc en DMSO.

8.3.2.3 Estimación del tiempo de vida del singulete

Una molécula que se excita por absorción de luz a un estado singulete excitado, puede sufrir una serie de procesos:



El tiempo de vida del estado singulete excitado ($\tau_f =$ tiempo al cual la concentración de S_1 decae a $1/e$ de su concentración inicial) es:

$$\tau_f = 1 / (k_{cis} + k_f + k_{ci} + k_r + \dots), \text{ ie. } \tau_f = 1 / \sum k_i$$

con k_i constantes de velocidad de procesos a través de los cuales desaparece el estado S_1 .

La emisión espontánea de luz, que es un proceso al azar, obedece una cinética de primer orden y la constante de velocidad de este proceso es el coeficiente de Einstein: $A_{u \rightarrow l}$ (número de veces por segundo que un estado excitado emite un fotón). Si el decaimiento del singulete excitado al estado fundamental fuera exclusivamente por emisión radiativa, el tiempo de vida del singulete (en este caso denominado τ^0) estaría dado por:

$$1 / A_{u \rightarrow l} = \tau^0; \quad A_{u \rightarrow l} = k_f$$

Dado que el rendimiento cuántico de fluorescencia es :

$$\Phi_f = k_f \cdot [S_1] / I_a = k_f / \sum k_i$$

la relación entre el tiempo de vida de fluorescencia real y τ^0 es:

$$\tau_f = \Phi_f \cdot \tau^0$$

La relación entre la intensidad de la absorción y τ^0 para moléculas está dada por la expresión de Strickler y Berg (Strickler , S.J. and Berg, R.A.(1962)):

$$A_{u \rightarrow l} = 1/\tau^0 = 2.880 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1} \cdot (g_l/g_u) \cdot \int \epsilon \, d\nu \quad (8.3.1)$$

donde,

$A_{u \rightarrow l}$: coeficiente de probabilidad de transición de Einstein o la constante de velocidad para la emisión espontánea desde un estado superior u a uno inferior l.

n: el índice de refracción del medio.

g_l y g_u : degeneraciones de los niveles inferior y superior respectivamente.

ϵ : coeficiente de absorción molar (función de la frecuencia de la luz).

τ^0 : inversa de la constante de velocidad para la emisión y representa el tiempo de vida del estado u si el único mecanismo de desactivación del singlete es la emisión espontánea al estado l.

$\langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1}$ es la inversa del valor medio de $\bar{\nu}^{-3}$ en el espectro de fluorescencia y se calcula como:

$$\langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int I(\bar{\nu}) \, d\bar{\nu}}{\int \bar{\nu}^{-3} I(\bar{\nu}) \, d\bar{\nu}} \quad (8.3.2)$$

donde $I(\bar{\nu})$ corresponde a la intensidad en el espectro de emisión fluorescente.

Las integraciones se extienden sobre toda la banda de absorción electrónica considerada.

Para el cálculo del tiempo de vida del singulete de AlTCPC en DMSO se consideró la banda Q del espectro de absorción con sus satélites vibracionales, absorción que corresponde a la transición electrónica $a_{1u} \rightarrow e_g$ (ver 5.1). Dado que e_g es un estado doblemente degenerado y a_{1u} no degenerado se utilizó un valor de 1/2 para el cociente g_l/g_u . Como índice de refracción de la solución se utilizó el del solvente a 25°C, $n_{\text{DMSO}} = 1.4765$ (Merck Index). El valor de $\langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1}$ se obtuvo a partir del espectro de emisión en función del número de onda utilizando la expresión 8.3.2. Finalmente, $\int \epsilon \, d\ln\bar{\nu} = \int \epsilon/\bar{\nu} \, d\bar{\nu}$ se obtuvo por integración sobre toda la banda Q de los valores de $\epsilon/\bar{\nu}$ en función de $\bar{\nu}$.

El valor obtenido resultó :

$$\tau^0 \cong 20 \text{ ns}$$

Teniendo en cuenta el valor de $\Phi_f = 0.42$, se obtiene:

$$\tau_f = \Phi_f \cdot \tau^0 \cong 8 \text{ ns}$$

8.3.2.4. Discusión

Los valores obtenidos para Φ_f y para τ_f son comparables a los presentados en literatura para otras de ftalocianinas de aluminio (Brannon, J.H. and Magde, D., (1980); Darwent, J.R. et al.(1982); Davila, J. and Harriman, A.,(1989) y ver capítulo 10 : Discusión general).

8.3.2.5. Conclusiones

El hecho de que AlTCPC emita como fluorescencia un 42% de la luz absorbida cuando se la irradia en el visible muestra una capacidad fluorescente interesante que podría ser aprovechada en un potencial uso de este compuesto en la detección y delimitación de tumores.

Apéndice

Generación de 1O_2

El detalle del tratamiento usado en todas las experiencias de fotólisis estacionaria puede verse en el apéndice al final del capítulo 6 para una experiencia tipo.

A continuación se resumen las condiciones generales y los resultados de las experiencias de fotólisis estacionaria para AlTCPC. Los resultados finales se mostraron en la figura 36.

DMSO puro

$\lambda_{\text{irradiacion}} / \text{nm}$	[AlTCPC] / μM	Φ_{Δ}
688	1.6	0.340 ± 0.005
688	2.8	0.370 ± 0.005
688	4.3	0.355 ± 0.005
688	4.3	0.370 ± 0.005
688	5.9	0.350 ± 0.005
688	7.6	0.340 ± 0.005
688	8.3	0.360 ± 0.005
688	9.0	0.350 ± 0.005
620	18.7	0.370 ± 0.005

Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia por el método de
la LENTE TERMICA

Experimento tipo

AlTCPC en DMSO

(1) $A_{632.8\text{nm}} = 0.0148 \pm 0.0004$

V_{oscuro}/V	V_{∞}/V	$(V_{\infty} - V_{\text{oscuro}})/V$	$(V_0 - V_{\infty})/V$	I
0.056	3.570	3.500	0.405	0.116
0.054	3.320	3.270	0.455	0.139
0.054	3.440	3.390	0.425	0.125
0.054	3.670	3.620	0.475	0.131
0.053	3.710	3.660	0.475	0.130
0.053	3.730	3.680	0.445	0.121
0.052	3.760	3.710	0.405	0.109
0.053	3.760	3.710	0.410	0.111
0.050	3.630	3.580	0.450	0.126
0.052	3.580	3.530	0.425	0.120

$\gamma = 1 - 10^{-A} = 0.0335 \pm 0.0009$; $I = 0.12 \pm 0.01$; $\theta = 0.12 \pm 0.01$

(2) $A_{632.8\text{nm}} = 0.0220 \pm 0.0001$

V_{oscuro}/V	V_{∞}/V	$(V_{\infty} - V_{\text{oscuro}})/V$	$(V_0 - V_{\infty})/V$	I
0.018	3.580	3.560	0.705	0.198
0.024	3.300	3.280	0.660	0.201
0.025	3.580	3.560	0.700	0.197
0.027	3.700	3.670	0.700	0.191
0.028	3.770	3.740	0.700	0.187
0.030	3.720	3.690	0.660	0.179
0.031	3.650	3.620	0.650	0.180
0.032	3.520	3.490	0.655	0.188
0.034	3.330	3.300	0.660	0.200

$\gamma = 1 - 10^{-A} = 0.0494 \pm 0.0004$; $I = 0.19 \pm 0.01$; $\theta = 0.18 \pm 0.01$

(3) $A_{632.8\text{nm}} = 0.0300 \pm 0.0002$

V_{oscuro} / V	V_{∞} / V	$(V_{\infty} - V_{\text{oscuro}}) / V$	$(V_0 - V_{\infty}) / V$	I
0.025	3.580	3.550	0.910	0.256
0.026	3.230	3.200	0.900	0.281
0.025	3.230	3.200	0.875	0.273
0.028	3.560	3.530	0.900	0.255
0.028	3.210	3.180	0.850	0.267
0.029	3.300	3.270	0.860	0.263
0.030	3.530	3.500	0.890	0.254

$\gamma = 1 - 10^{-A} = 0.0667 \pm 0.0004$; $I = 0.26 \pm 0.01$; $\theta = 0.24 \pm 0.01$

(4) $A_{632.8\text{nm}} = 0.0379 \pm 0.0002$

V_{oscuro} / V	V_{∞} / V	$(V_{\infty} - V_{\text{oscuro}}) / V$	$(V_0 - V_{\infty}) / V$	I
0.020	3.400	3.380	1.110	0.328
0.020	3.400	3.380	1.150	0.340
0.020	3.500	3.480	1.190	0.342
0.030	3.400	3.370	1.150	0.341
0.030	3.320	3.290	1.105	0.336
0.030	3.320	3.290	1.175	0.357
0.030	3.160	3.130	1.150	0.367
0.030	3.260	3.230	1.195	0.370

$\gamma = 1 - 10^{-A} = 0.0836 \pm 0.0004$; $I = 0.35 \pm 0.02$; $\theta = 0.30 \pm 0.02$

CuCl₂ en DMSO

(1) $A_{632.8\text{nm}} = 0.0115 \pm 0.0002$

Voscuro/ V	V ∞ / V	(V ∞ -Voscuro)/V	(V ₀ - V ∞) /V	I
0.020	3.400	3.380	0.550	0.162
0.020	3.140	3.120	0.500	0.160
0.020	3.150	3.130	0.510	0.163
0.020	3.300	3.280	0.525	0.160
0.020	3.300	3.280	0.590	0.180
0.020	3.300	3.280	0.500	0.152
0.020	3.340	3.320	0.460	0.139
0.020	3.450	3.430	0.455	0.133
0.020	3.450	3.430	0.450	0.131
0.020	3.200	3.180	0.500	0.157

$\gamma = 1 - 10^{-A} = 0.0261 \pm 0.0005$; $I = 0.15 \pm 0.02$; $\theta = 0.14 \pm 0.02$

(2) $A_{632.8\text{nm}} = 0.0187 \pm 0.0002$

Voscuro/ V	V ∞ / V	(V ∞ -Voscuro)/V	(V ₀ - V ∞) /V	I
0.020	2.930	2.910	0.810	0.278
0.020	3.160	3.140	0.850	0.270
0.020	3.000	2.980	0.850	0.285
0.020	3.000	2.980	0.900	0.302
0.020	3.110	3.090	0.850	0.275
0.020	3.170	3.150	0.890	0.282

$\gamma = 1 - 10^{-A} = 0.0424 \pm 0.0002$; $I = 0.28 \pm 0.01$; $\theta = 0.25 \pm 0.01$

$$(3) \quad A_{632.8\text{nm}} = 0.0278 \pm 0.0002$$

V_{oscuro} / V	V_{∞} / V	$(V_{\infty} - V_{\text{oscuro}}) / V$	$(V_0 - V_{\infty}) / V$	I
0.020	2.860	2.840	1.400	0.492
0.020	2.850	2.830	1.350	0.476
0.020	2.800	2.780	1.200	0.431
0.020	3.190	3.160	1.250	0.395
0.020	3.110	3.080	1.350	0.437
0.020	3.230	3.200	1.250	0.390

$$\gamma = 1 - 10^{-A} = 0.0620 \pm 0.0004 ; \quad I = 0.44 \pm 0.04 ; \quad \theta = 0.37 \pm 0.03$$

$$(4) \quad A_{632.8\text{nm}} = 0.0555 \pm 0.0002$$

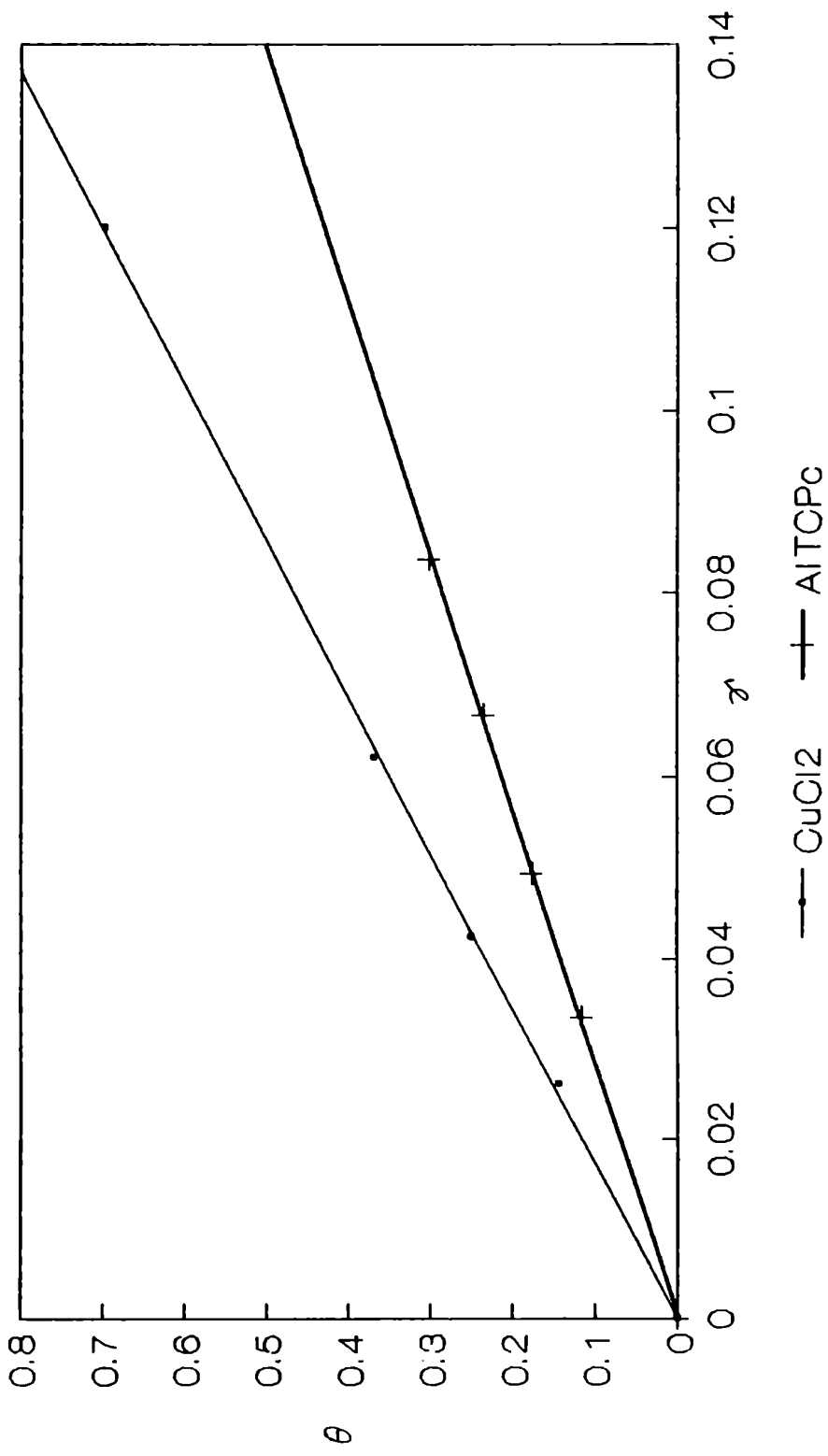
V_{oscuro} / V	V_{∞} / V	$(V_{\infty} - V_{\text{oscuro}}) / V$	$(V_0 - V_{\infty}) / V$	I
0.020	2.130	2.110	1.910	0.904
0.020	2.040	2.020	2.050	1.013
0.020	2.100	2.080	1.950	0.937
0.020	2.100	2.080	1.975	0.949
0.020	2.150	2.130	1.925	0.904
0.020	2.190	2.170	2.050	0.946

$$\gamma = 1 - 10^{-A} = 0.1200 \pm 0.0004 ; \quad I = 0.94 \pm 0.04 ; \quad \theta = 0.70 \pm 0.02$$

El gráfico de θ en función de γ se muestra en la figura 42 (para el tratamiento de datos consultar la sección 5.4).

Se realizó otra experiencia de lente térmica análoga a la recién presentada. Los valores de rendimiento cuántico de fluorescencia obtenidos en los dos experimentos se promediaron para dar el resultado final que se informa en 8.3.2.2.

Figura 42
Lente térmica.
Experimento tipo



9. CoTCPc

9.1 Espectroscopía UV-visible e IR cercano

9.1.1 Experimentos y resultados

9.1.1.1 Espectros

Se obtuvieron los espectros de absorción en la zona UV-visible para soluciones diluídas de Co(II)TCPC en DMSO ($c \leq 1 \mu\text{M}$). Para la región del IR cercano, en cambio, se utilizó una solución relativamente concentrada ($7.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Se observan máximos a 300 nm (33333 cm^{-1}) y 332 nm (30120 cm^{-1}) en la zona UV y a 603 nm (16583 cm^{-1}) y 666 nm (15015 cm^{-1}) en la zona visible (figura 43).

En el IR cercano aparece una banda a 971 nm (10298 cm^{-1} , $\epsilon = 580 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) cuya intensidad es alrededor de dos órdenes de magnitud menor que las bandas intensas que aparecen en el visible (figura 44a).

El agregado de CN^- a la solución azul de Co(II)TCPC en DMSO provoca una variación espectral que se muestra en las figuras 45 y 44b, cambiando el color de la solución a verde. Aparece un corrimiento hacia energías menores de la banda Q con incremento en la intensidad. Aparece una banda alrededor de 430-440 nm. En la zona UV se incrementa la absorción alrededor de 285 nm. En cuanto a la región del IR cercano, aparece un pico a mayor energía que en el Co(II)TCPC ($\lambda_{\text{máx}} = 831 \text{ nm}$, $\epsilon \cong 680 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (ver figura 44b).

El agregado a la solución de Co(II)TCPC en DMSO de especies tales como NH_3 , Cl^- , SCN^- también muestran como resultado una variación espectral análoga a la obtenida con CN^- pero el efecto es menos acentuado, sobre todo en el caso del Cl^- . Agregar Br^- o I^- no produce cambios.

9.1.1.2 Determinación de la estructura del complejo entre CoTCPC y CN^- .

Usando el método de la relación molar (Ayres, G.H. (1970)) se determinó la composición del complejo que forma la ftalocianina de Co con el CN^- .

Para una reacción de formación de complejo:

Figura 43
CoTCPC, 1 μ M en DMSO
Espectro UV - visible

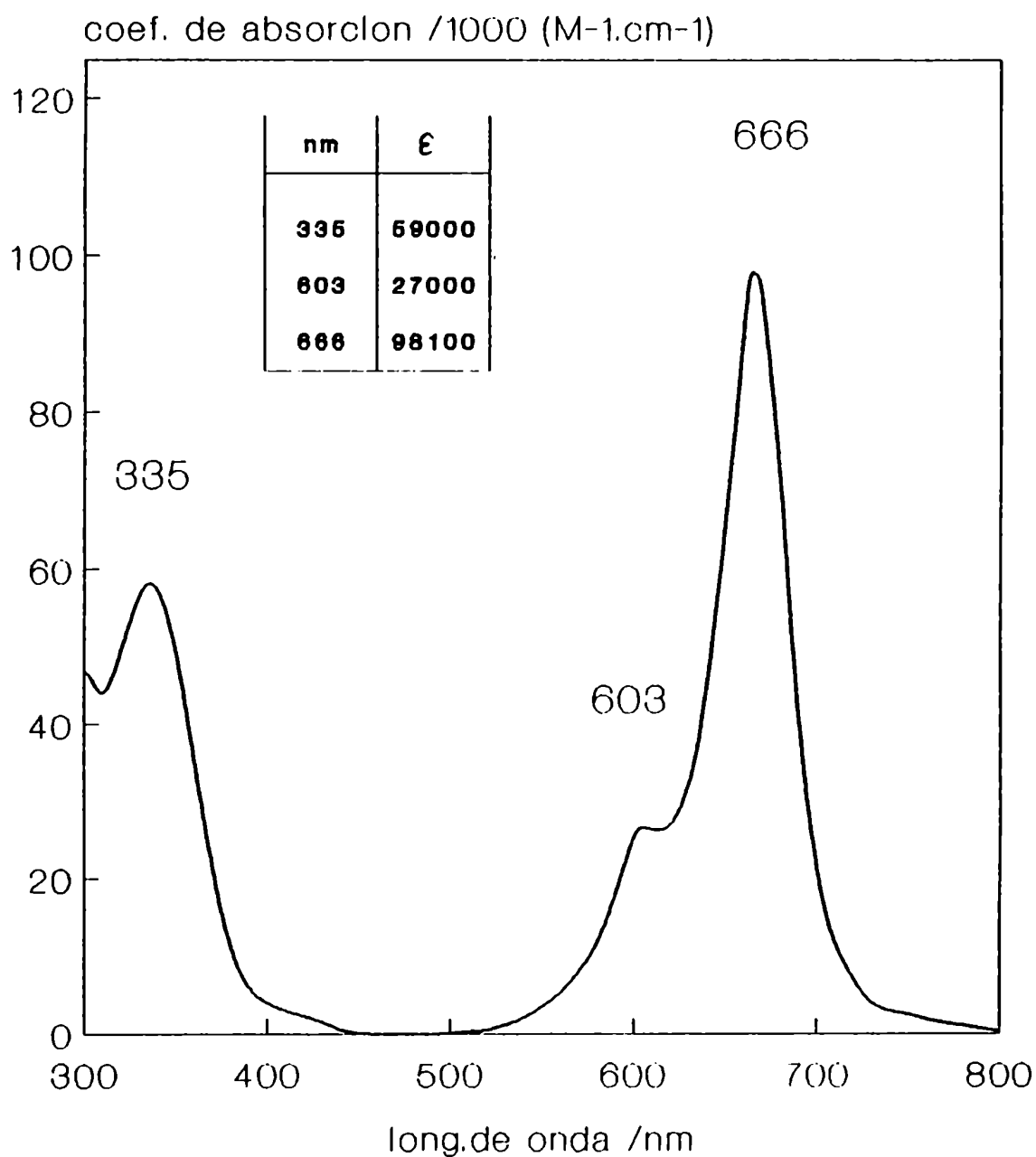


Figura 44a
Co(II)TCPc en DMSO
Espectro de absorción. IR cercano

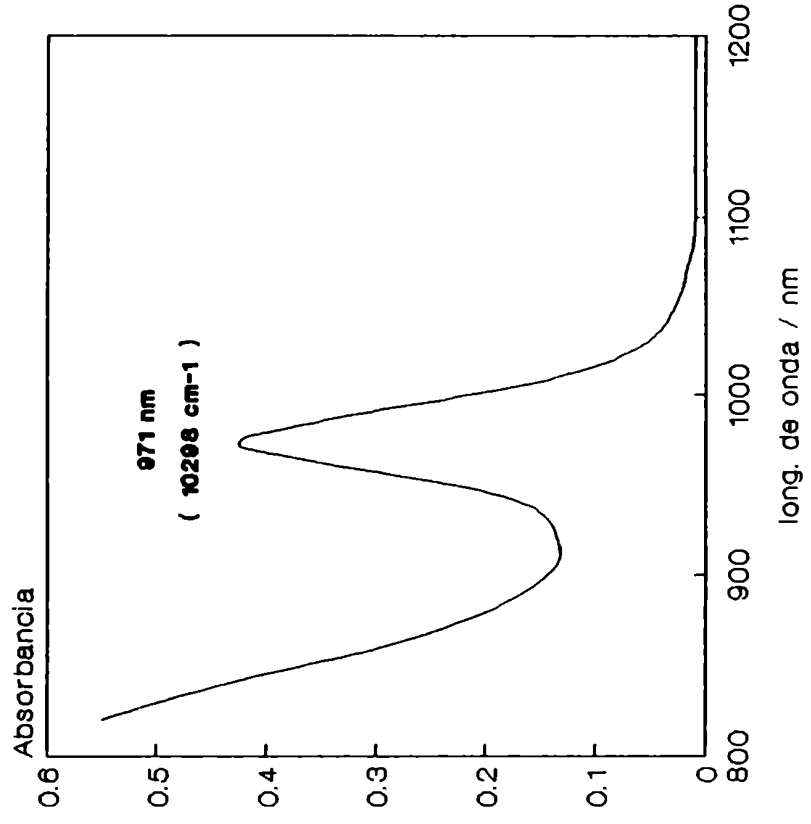
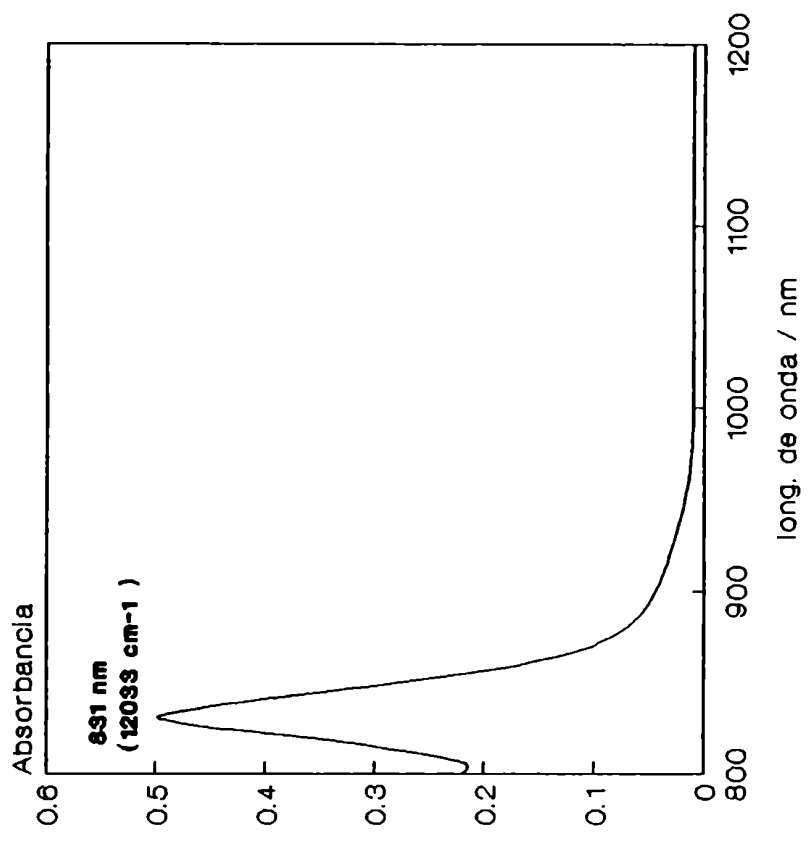


Figura 44b
Co(III)TCPc en DMSO
Espectro de absorción. IR cercano



**Figura 45. Ftalocianinas de Co.
Espectros UV - visible.**

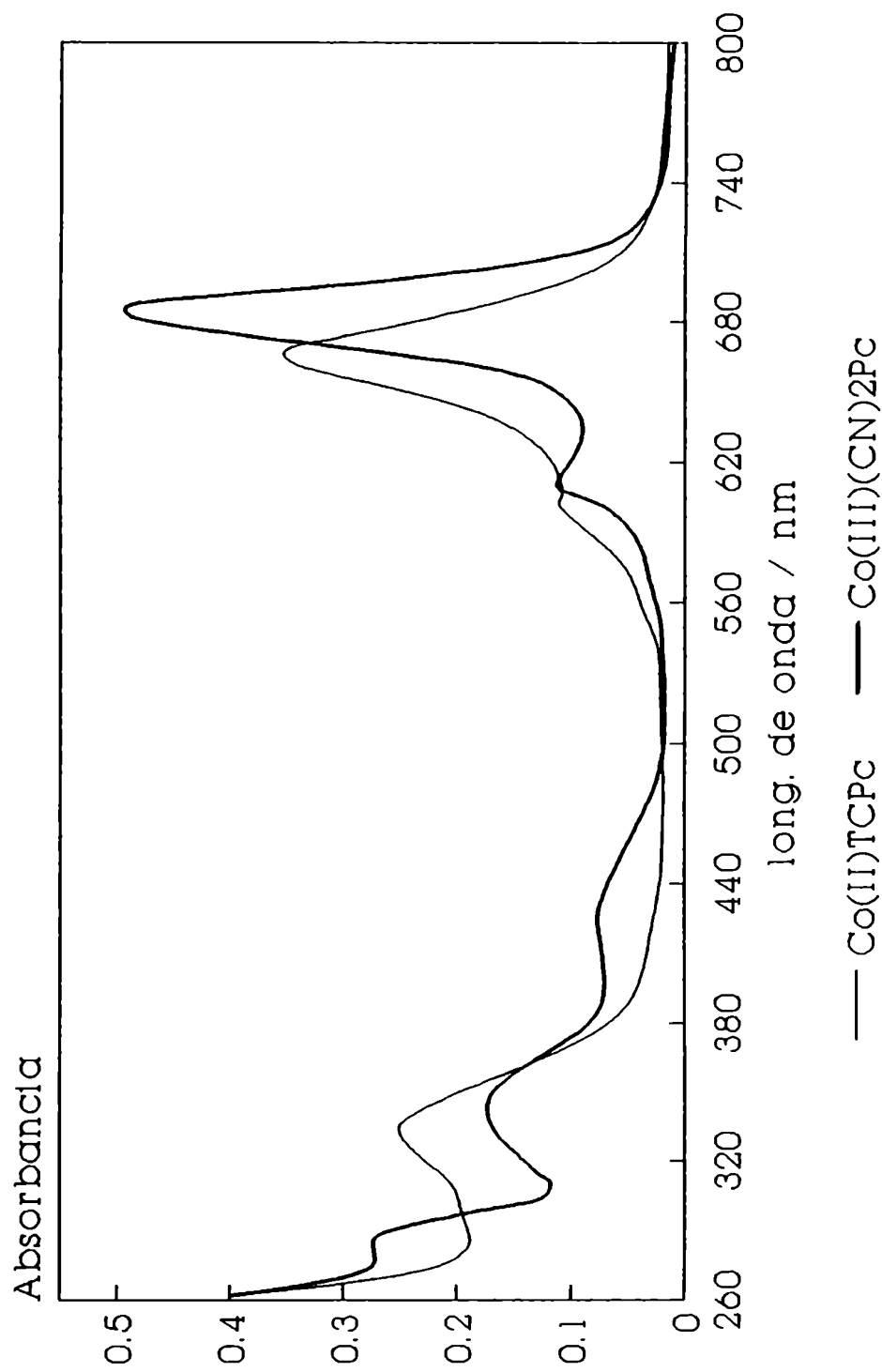
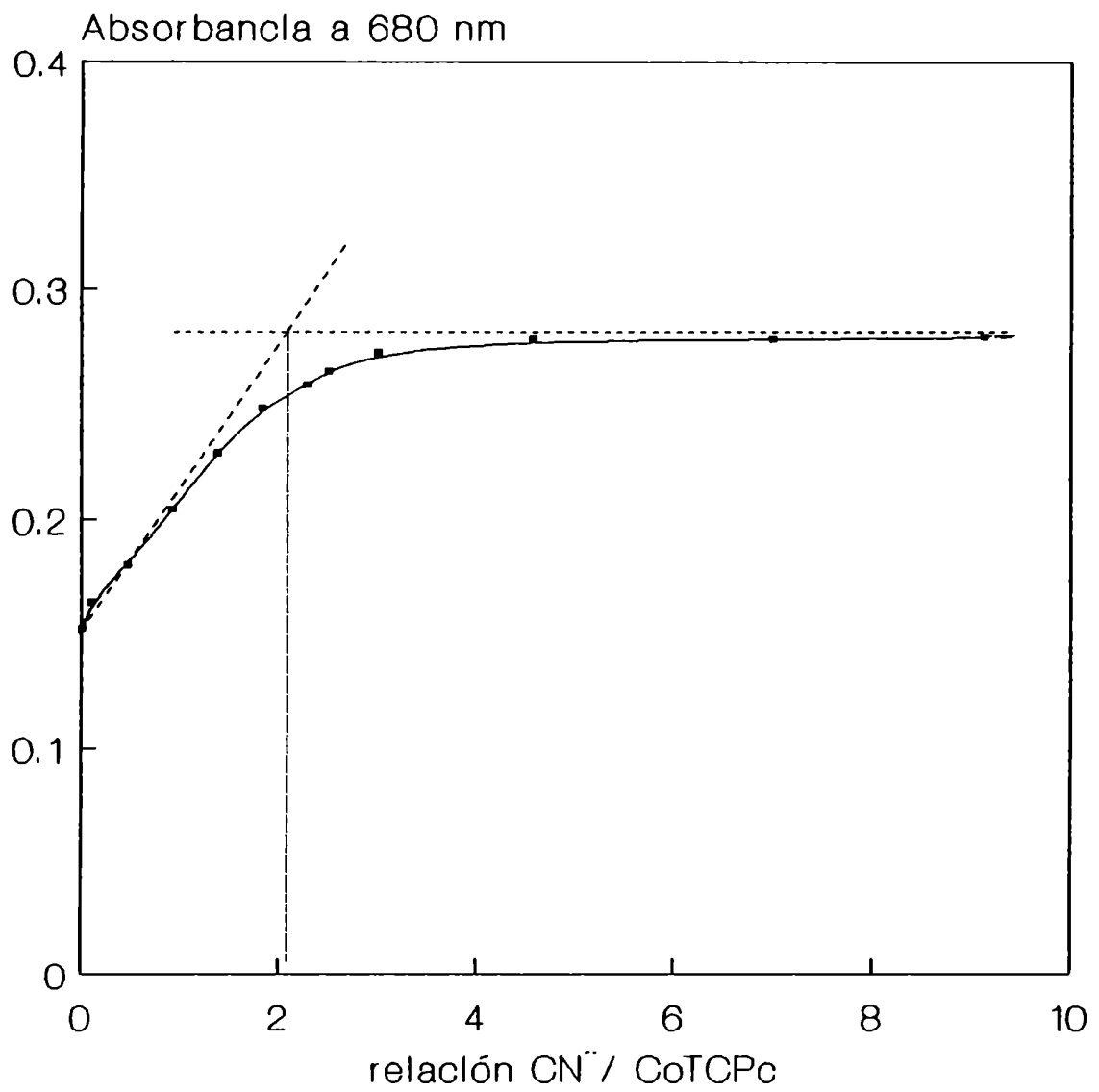


Figura 46
Método de la relación molar
Ftalocianina de Co con CN^-





puede demostrarse que si el complejo formado está muy poco disociado, la representación gráfica de la absorbancia en función de la relación molar L/M, en series de soluciones en las que se mantiene [M] constante y [L] varía, da lugar a una línea recta hasta un punto que corresponde a la relación molar estequiométrica del complejo. A partir de ese punto, cambia la pendiente y la absorbancia no varía más por agregado de L. Si el complejo está disociado en forma apreciable, en lugar de aparecer en el gráfico una discontinuidad aguda, aparece una curvatura apreciable. En este caso, si se extrapolan los tramos iniciales y finales de la curva, se obtiene la intersección de dos rectas que da la relación molar correspondiente a la estequiometría del complejo.

Se preparó, entonces una serie de soluciones en las que se mantuvo constante la concentración de CoTCPc y se varió la concentración de CN^- . Se midió la absorbancia a 680 nm de las soluciones resultantes. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 46. Se obtiene la relación 2:1 para $CN^- / CoTCPc$.

9.1.2 Discusión

El espectro obtenido en presencia de complejantes es similar al publicado por Day, P. et al. (1968) para $Co(III)CH_3Pc^{(1)}$ y al publicado por Nevin, W.A. et al. (1987) para la generación electroquímica de $Co(III)TNPc(-2)$ por oxidación de $Co(II)TNPc(-2)$ y a los de $Co(III)(X)_2Pc(-2)$ para $x = OH, F, Cl$ o Br .

Los potenciales redox de las porfirinas y ftalocianinas dependen en general de factores tales como la naturaleza del complejo, de sus cadenas laterales, del ion central, de los ligandos axiales, del apareamiento iónico, del solvente y de la agregación (Zecevic, S. et al. (1985)). El potencial de la cupla $Co(III)/Co(II)$, en particular, es muy sensible a trazas de aniones que puedan coordinar al átomo de Co (Nevin, W.A. et al. (1987)). La cupla $Co(III)TSPc(-2)/Co(II)TSPc(-2)$, por ejemplo, es muy sensible a la presencia o ausencia de ligandos axiales debido a que $Co(III)TSPc(-2)$ es muy inestable en ausencia de un donador fuerte (ya sea

(1) ver listado de compuestos

un solvente o un anión). Así por ejemplo, el agua es un ligando relativamente débil hacia Co(II) y Co(III) y el potencial de la cupla Co(III)TSPc(-2)/ Co(II)TSPc(-2) es bastante positivo (mayor a 0.0 v vs. ECS). En medio alcalino, el ion OH⁻ actuaría como un buen contraión y ligando axial del ion central estabilizando al Co(III) (Zecevic, S. et al. (1985)).

De lo anterior surge que la variación espectral encontrada frente al agregado de complejantes se debe a la oxidación de Co(II) a Co(III), favorecida por la presencia de CN⁻ como ligandos axiales.

Así, el complejo entre CoTCPc y CN⁻ puede escribirse Co(III)(CN)₂TCPc(2-). Hanack, M. et al. (1987) informaron la obtención de un diciano complejo de ftalocianina de Co octasustituida y también Bush, D.H. et al. (1964) obtuvieron Co(III)(CN)₂Pc por tratamiento de Co(II)Pc con CN⁻ en presencia de O₂.

Las bandas más intensas que aparecen en el UV-visible se asignan en forma similar a otras ftalocianinas metálicas (ver 5.1 y Tabla 5).

La banda que aparece para Co(III)(CN)₂TCPc a \cong 430 nm no es una banda de transferencia de carga sino que debe ser una transición del ligando ftalocianinato (Stillman, M.J. and Thomson, A.J. (1974)).

Co(II) es un ion d⁷, correspondiendo la configuración electrónica para los electrones d en una simetría plana cuadrada D_{4h} a: [b_{2g} (3d_{xy})]² [e_g (3d_{xz}, 3d_{yz})]⁴ [a_{1g} (3d_{z²} + 4s)]¹ (Taube, R. (1974)).

Co(II)TCPc tiene así un electrón no apareado y el estado fundamental es un doblete (²E) (Fielding, P.E. and Mac Kay, A.G. (1975)). Como el nivel e_g (del metal) está lleno, sólo pueden observarse transiciones de transferencia de carga ligando → metal del tipo LMCT3 (ver figura 7).

La banda que aparece en el IR cercano a 971 nm (10298 cm⁻¹ \cong 1.28 eV) para Co(II)TCPc presenta un coeficiente de absorción algo bajo para ser considerada LMCT y es muy similar en cuanto a forma, posición e intensidad a bandas que aparecen en esa zona para ftalocianinas de Mn, Cr y de Cu que también tienen S = 1/2. Estas bandas fueron asignadas en la literatura como trip-multipletes (Lever, A.B.P. et al. (1981)).

Tabla 5
Máximos de absorción en el UV-visible para ftalocianinas de Co
CoTCPc

$\lambda_{\text{máx}}$	asignación
666 nm	$a_{1u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*) (0-0)$
603 nm	$a_{1u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*)$ sobretono vibracional
332 nm	$a_{2u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*)$ con contribuciones de $n \rightarrow \pi^*$
300 nm	

Co(III)(CN) ₂ TCPc	
$\lambda_{\text{máx}}$	asignación
$\cong 682$ nm	$a_{1u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*) (0-0)$
$\cong 615$ nm	$a_{1u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*)$ sobretono vibracional
$\cong 350$ nm	$a_{2u} \rightarrow e_g (\pi \rightarrow \pi^*)$ con contribuciones de $n \rightarrow \pi^*$
$\cong 338$ nm	
$\cong 285$ nm	

Al pasar de Co(II)TCPc (d^7) a Co(III)(CN)₂TCPc (d^6) desaparece el pico a 971 nm y aparece otro a 831 nm ($12033 \text{ cm}^{-1} \cong 1.49 \text{ eV}$) de forma e intensidad análogas, lo que hace suponer que es la misma transición que se ha desplazado hacia energías mayores. Es difícil asignar esta banda, la que en principio parece tratarse de una transferencia de carga $L(\text{Pc}^{2-}) \rightarrow \text{metal}$ o bien absorción $S \rightarrow T$ (favorecida por efecto de átomo pesado).

Para Fe(II)Pc ($S=1$), que es también d^6 , se encuentra una banda a 833

nm. Esta fue identificada como transferencia de carga por Stillman and Thomson (1974) pero Gouterman, M. (1978) prefiere su asignación a trip-multipletes.

La analogía entre la banda a 831 nm para $\text{Co(III)(CN)}_2\text{TCPc}$ y la de 833 nm para Fe(II)Pc debe hacerse de todos modos con cuidado pues pese a ser en los dos casos iones centrales d^6 , Fe(II)Pc posee $S=1$ mientras que para $\text{Co(III)(CN)}_2\text{TCPc}$ es esperable $S=0$ debido al campo fuerte de los CN^- .

9.2 Reacciones de oxidación

9.2.1. Ensayos espectroscópicos

Con el objetivo de determinar el rendimiento cuántico de formación de $^1\text{O}_2$ para CoTCPc en DMSO se procedió a realizar experiencias de irradiación estacionaria en presencia de difenilisobenzofurano tal como se hizo para CuTCPc , ECuTCPc y AlTCPc siguiendo los lineamientos expuestos en la sección 5.3.

En este caso se observó que CoTCPc es ineficiente como sensibilizador de la formación de $^1\text{O}_2$. Espectros UV-visible de las muestras de CoTCPc fotolizadas en presencia de DPBF y O_2 mostraron una disminución de los picos a 603 y 666 nm en función del tiempo. Para analizar este hecho se realizó una serie de ensayos de los que se obtuvieron las siguientes evidencias experimentales:

I) Se irradió una solución de CoTCPc ($6 \mu\text{M}$) y DPBF ($100\mu\text{M}$) en DMSO saturada en O_2 en un tren de fotólisis equipado con lámpara de tungsteno ($250 \text{ W} - 24 \text{ V}$) más un filtro de corte ($\lambda > 595 \text{ nm}$). Se observó disminución de absorbancia a 417 (91%), 603 (65%) y a 666 (65%) nm (fig. 47a).

II) Una solución de CoTCPc en DMSO saturada en O_2 mantenida en oscuridad no presenta cambios en el espectro.

III) Las soluciones de CoTCPc en DMSO no presentan cambios a 603 y a 666 nm por burbujeo de O_2 y/o de N_2 .

IV) Una solución de CoTCPc ($7 \mu\text{M}$) en DMSO saturada en O_2 y sometida a irradiación con $\lambda > 595 \text{ nm}$ no presenta cambios a 603 y 666 nm.

CoTCPC + DPBF + luz

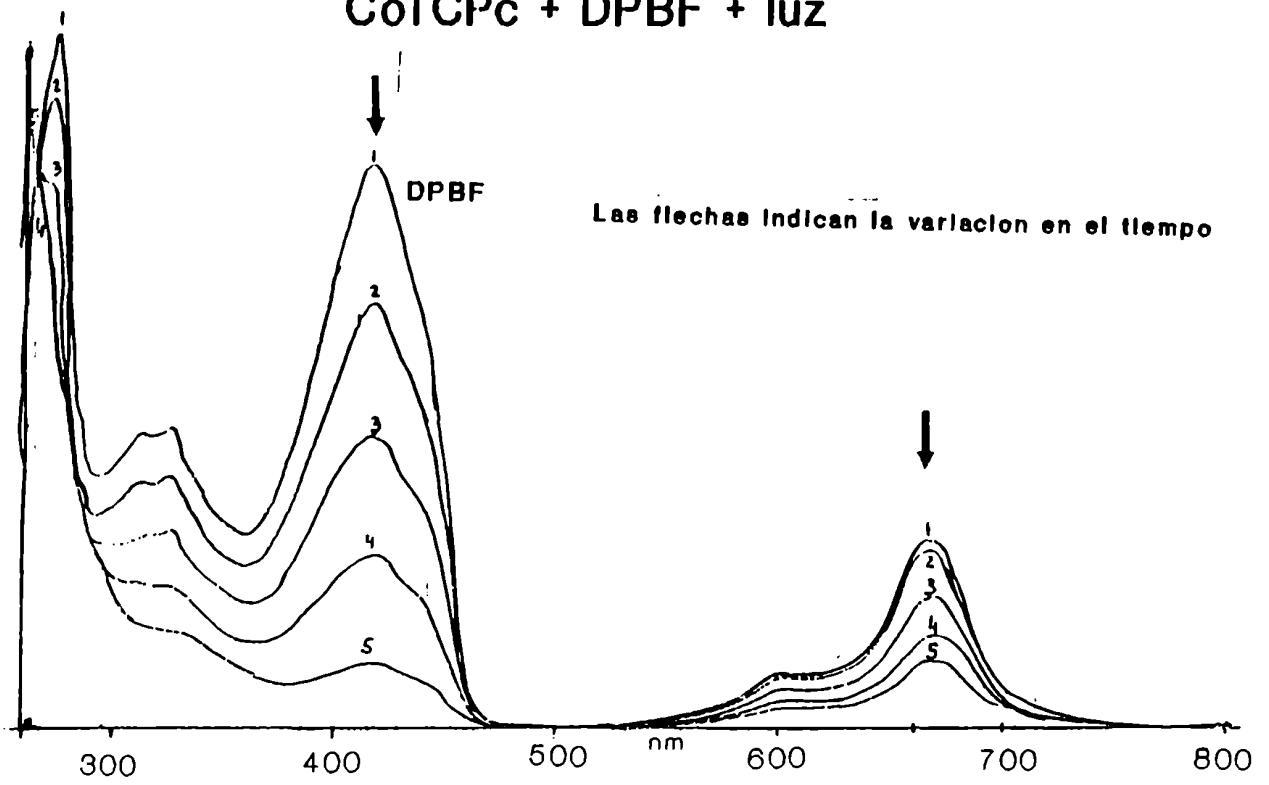
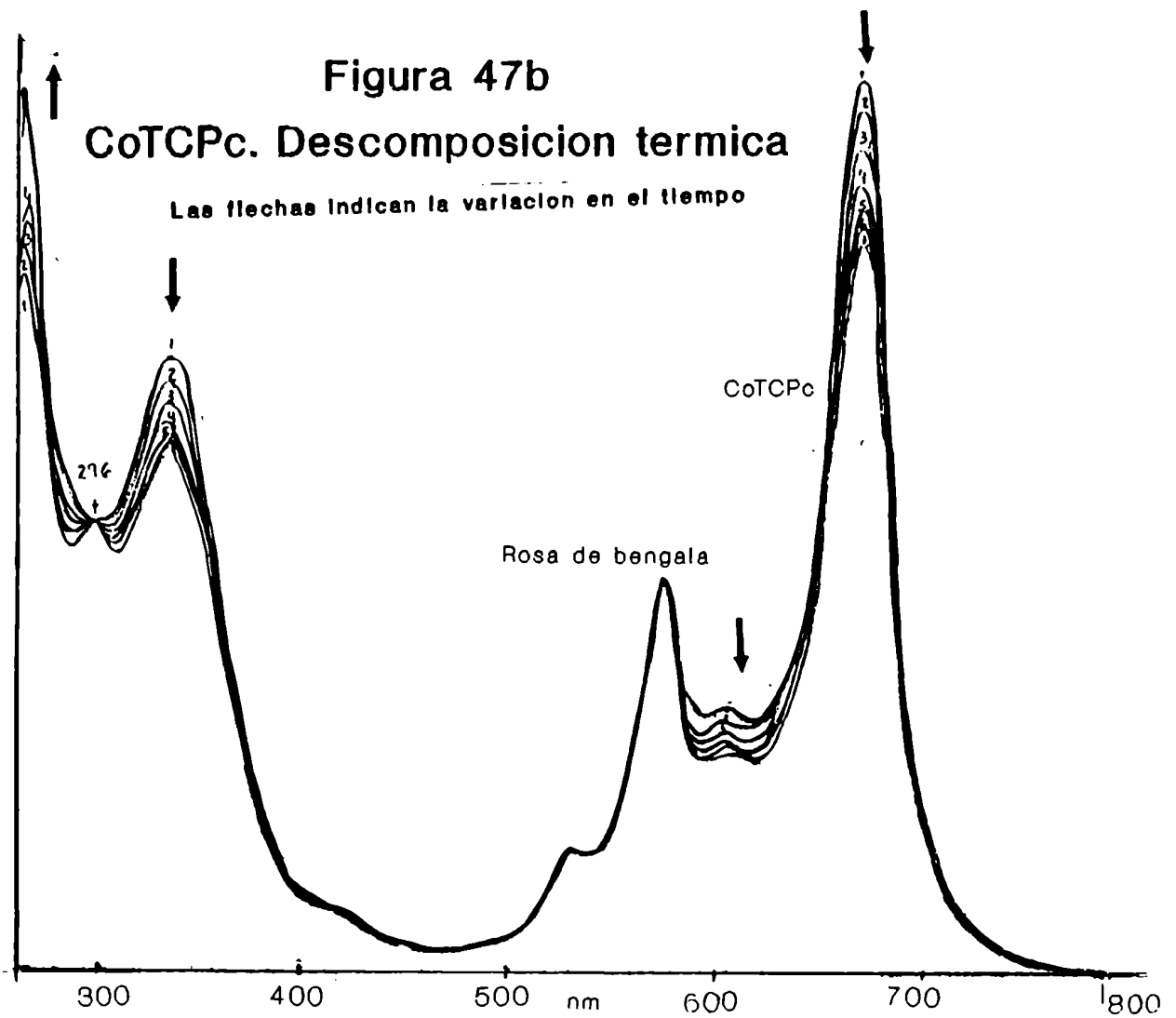


Figura 47b

CoTCPC. Descomposicion termica

Las flechas indican la variacion en el tiempo



V) Una solución de CoTCPc (7 μM) y DPBF (100 μM) en DMSO saturada en argón no presenta cambios en su espectro después de ser sometida a irradiación con $\lambda > 595 \text{ nm}$.

VI) Se preparó una solución de Rosa de Bengala (colorante que posee un rendimiento cuántico de formación de $^1\text{O}_2$ muy alto) y DPBF en DMSO saturada en O_2 . Se irradió con $\lambda > 505 \text{ nm}$ hasta completa desaparición del DPBF. A la solución resultante se le agregó CoTCPc (concentración final $\cong 30 \mu\text{M}$) y se la mantuvo en la oscuridad. Se registraron espectros en función del tiempo (figura 47b). Se observa una disminución de un 20% en los máximos de absorbancia a 603 y 666 nm y un aumento (30%) a 260-262 nm.

VII) Una solución de Rosa de Bengala (Absorbancia a 570 nm: 0.9) y DPBF ($\cong 100 \mu\text{M}$) en DMSO saturada en O_2 se irradió con $\lambda > 505 \text{ nm}$ hasta completa desaparición de DPBF. Se mantuvo en la oscuridad durante 120 minutos, se agregó entonces CoTCPc a la solución (hasta una concentración de $\cong 30 \mu\text{M}$). No se observó variación en los máximos de absorbancia.

9.2.2. Ensayos cromatográficos

Una mezcla de CoTCPc descompuesta, proveniente de la reacción entre ésta y un producto de oxidación del DPBF se inyectó en un cromatógrafo líquido de alta presión (Shimadzu, con bombas LC -6A y detección UV visible).

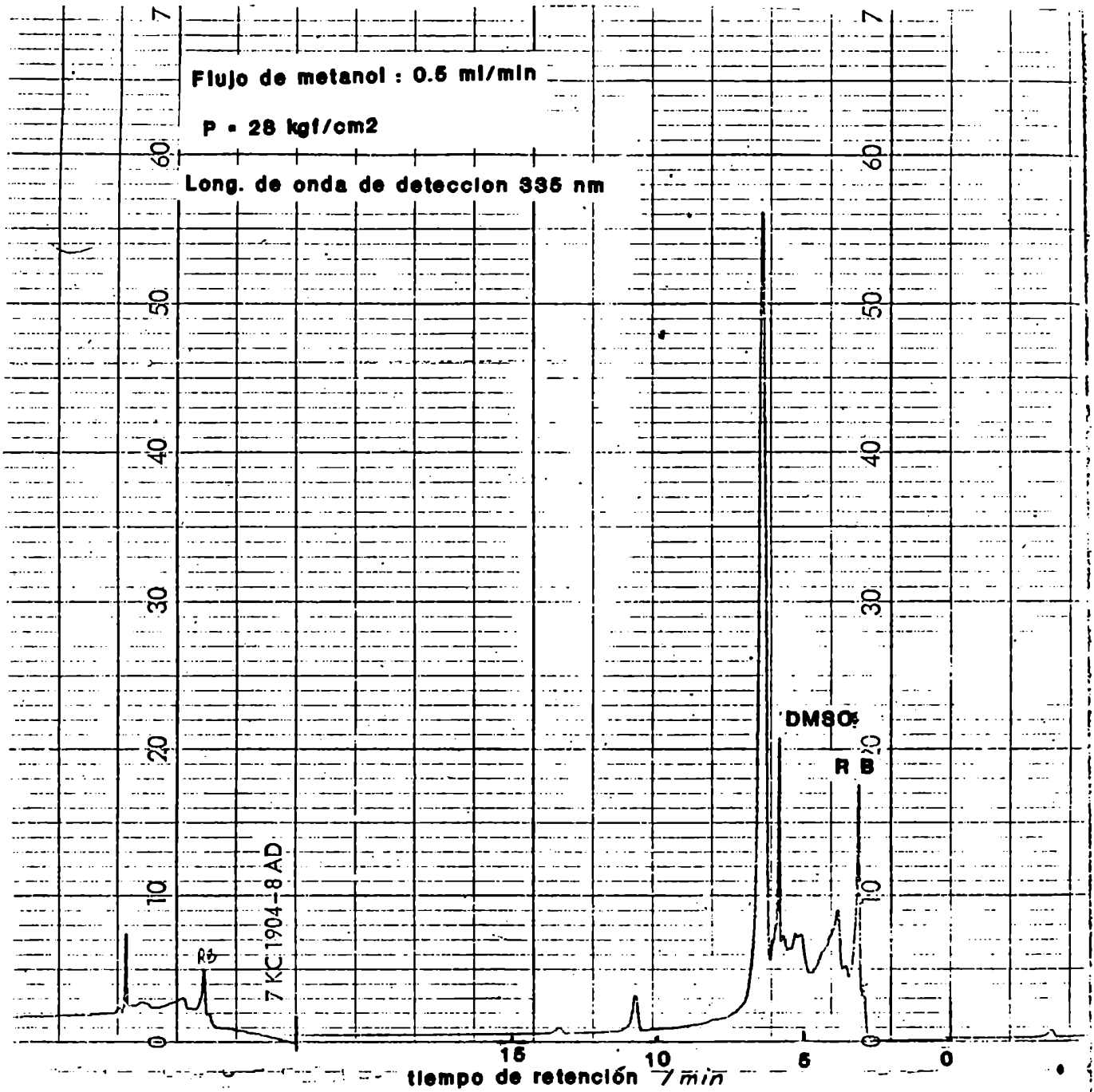
La mezcla a inyectar se obtuvo irradiando con luz ($\lambda > 505 \text{ nm}$) una muestra que contenía CoTCPc, rosa de bengala y DPBF en presencia de O_2 . Se trabajó en condiciones tales que la desaparición de CoTCPc fuera completa. Se utilizó una columna RP 18, $25 \times 4.6, 5 \mu$ y los compuestos eluidos se detectaron por absorción UV-visible a distintas longitudes de onda. Uno de los cromatogramas obtenidos se muestra en la figura 48.

Del análisis de los cromatogramas surgieron dos conclusiones:

1) No aparecen otros compuestos que absorban en el visible distintos del rosa de bengala (cromatogramas con longitud de onda de selección en el visible muestran sólo el pico correspondiente al rosa de bengala).

2) Detectando la absorción UV de los eluidos se observa la aparición de

Figura 48
Productos de descomposicion de CoTCPc
HPLC



un gran número de picos atribuibles a la degradación de CoTCPc.

Nota: Se realizaron varios ensayos cromatográficos y estudios de tiempos de retención para identificar la naturaleza de los picos (por ejemplo: rosa de bengala + DMSO; rosa de bengala + DPBF + DMSO + luz; etc.).

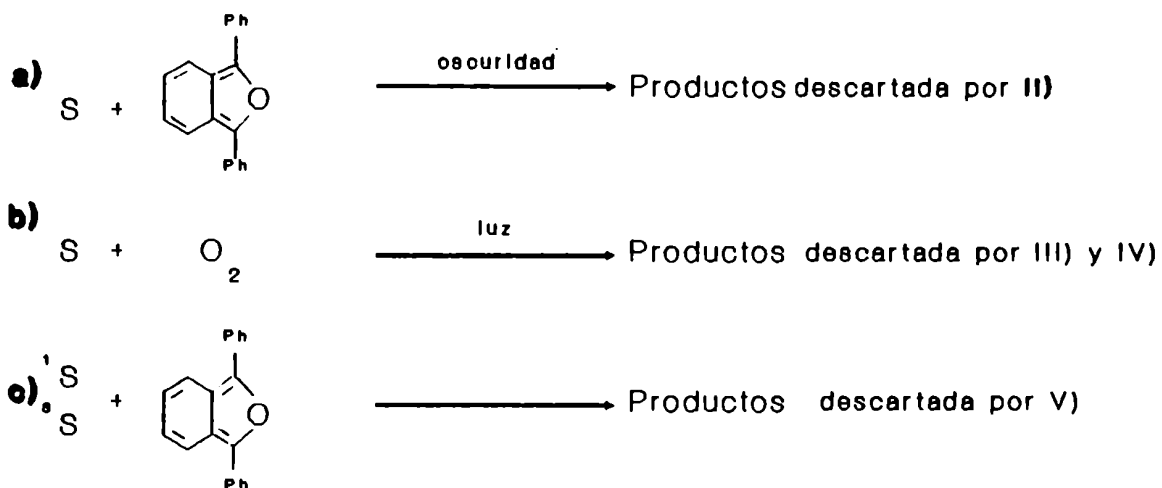
9.2.3. Discusión

CoTCPc desaparece en presencia de DPBF, O_2 y luz en las experiencias de fotólisis estacionaria realizadas con el objeto de estimar el rendimiento cuántico de formación de 1O_2 para CoTCPc. Esto indica que CoTCPc se ve involucrado en una reacción química.

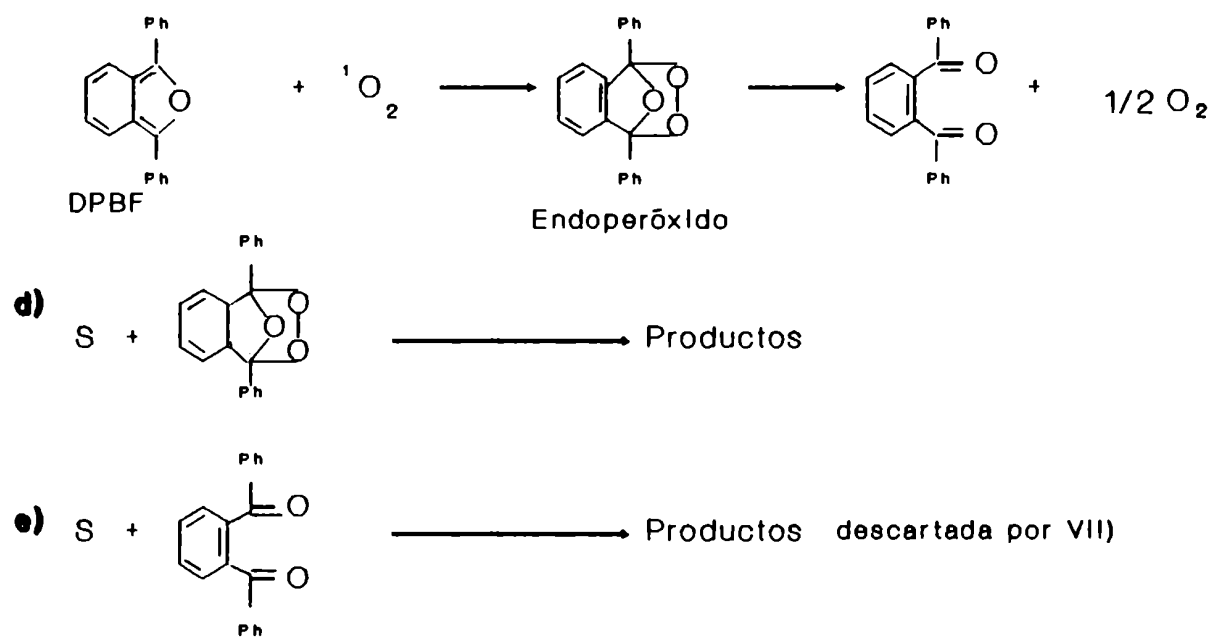
CoTCPc no reacciona térmicamente con DPBF en DMSO (según resultados del ensayo N° II). Tampoco ocurre reacción entre CoTCPc y O_2 en presencia o en ausencia de luz pues de ocurrir deberían aparecer cambios espectrales en los ensayos III y IV. Luego, se deduce que la reacción ocurre entre CoTCPc y DPBF o algún producto de oxidación del DPBF. El hecho de que en ausencia de O_2 la reacción no ocurre inclina a suponer que CoTCPc reacciona con un producto de oxidación del DPBF y no directamente con éste. La experiencia N° VI se diseñó precisamente para generar 1O_2 (con un colorante eficiente como sensibilizador como es el rosa de bengala) que oxide completamente al DPBF. Se aseguró así, que no exista DPBF pero sí sus productos de oxidación. Al encontrarse que CoTCPc reacciona en la oscuridad con esta mezcla se deduce que efectivamente la ftalocianina estudiada se descompone en presencia de productos oxidados del DPBF. Finalmente, la experiencia N° VII permite observar que la reacción ocurre entre CoTCPc y un producto intermedio y no estable de oxidación del DPBF. Datos de bibliografía (Dufraisse, Ch. et Ecary, S. (1946); Adams, D.R. and Wilkinson, F. (1972); Nanni, E.J. et al. (1981)) sobre la oxidación estudiada del DPBF permiten suponer que ese compuesto es un endoperóxido. Las posibles reacciones que involucran la desaparición de CoTCPc y los motivos ya expuestos por los cuales se descartan algunas de ellas se presentan en forma de resumen en la figura 49.

Los ensayos cromatográficos, por otro lado, indican que no se generan especies que absorban en el visible. Sólo aparecen especies que absorben en el UV. Este hecho unido al alto número de picos que aparece indicaría una degradación total del anillo de la ftalocianina que conduce a

Figura 49 .Descomposición de CoTCPC Reacciones posibles



y conociendo de bibliografía:



S = CoTCPC

Los supraíndices 1 y 3 se refieren a estados singulete y triplete excitados respectivamente

fragmentos pequeños. Este hecho concuerda con lo observado por Zalts, A. (comunicación personal) para otras ftalocianinas carboxiladas que sufren degradación al ser tratadas con oxidantes tales como Br_2 .

9.2.4 Conclusiones

CoTCPc no es sensibilizador en la formación de $^1\text{O}_2$.

Las características de reactividad de CoTCPc son muy diferentes a las de las otras ftalocianinas estudiadas: CuTCPc, ECuTCPc y AlTCPc, ya que estos últimos compuestos muestran marcada estabilidad en las experiencias de irradiación con luz visible en presencia de DPBF y O_2 . La primera, en contraposición, reacciona con un producto de oxidación del DPBF, lo que lleva a la fragmentación de su molécula.

10. DISCUSSION GENERAL

10.1 Espectroscopía. Comparación con porfirinas y otras ftalocianinas

Los espectros de las metaloftalocianinas son similares en cuanto al origen de las bandas a los de sus parientes: las porfirinas. Estas presentan también las bandas Q (500-600 nm, $S_0 \rightarrow S_1$), B o banda de Soret (380-420 nm, $S_0 \rightarrow S_2$) y otras bandas (N, L, M entre 215 y 325 nm), todas correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Las diferencias fundamentales que se encuentran para las ftalocianinas es una banda Q mucho más intensa y la banda de Soret más ancha debido a contribuciones $n \rightarrow \pi^*$ donde n son orbitales no ligantes de los nitrógenos puente, ausentes en las porfirinas.

La oxidación del ion central produce cambios espectrales en las metaloporfirinas como ocurre en las ftalocianinas. En particular, la oxidación de Co(II)TPP a Co(III)TPP provoca corrimiento del espectro visible hacia el rojo como sucede en el caso estudiado en nuestro trabajo para la oxidación de Co(II)TCPc a Co(III)TCPc. Es interesante comparar estos resultados con la oxidación de Ag(II)OEP a Ag(III)OEP en la que se produce un corrimiento espectral hacia el azul. Co(II) es d^7 y el electrón desapareado se ubica en el $a_{1g}(d_{z^2})$; Ag(II) en cambio es d^9 y el electrón desapareado se ubica en el $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ (ver fig.7). Así, cuando el electrón eliminado es d_{z^2} causa desplazamiento hacia el rojo y si es $d_{x^2-y^2}$ hacia el azul al pasar de estado de oxidación II a III (Gouterman, M. (1978)).

La aparición de estados trip-multipletes, que justifica absorciones en el IR cercano de metaloftalocianinas ha sido estudiada también en metaloporfirinas. El efecto de pasar de una porfirina a una metaloporfirina con un electrón del metal desapareado se muestra en el siguiente diagrama de energías (Gouterman, M. (1978)):



Los estados excitados del anillo se vuelven dobletes y cuartetos (trip-dobletes y trip-cuartetos) y ahora la absorción ${}^2S_0 \rightarrow {}^2T_1$ es permitida por spin. En la tabla 6 se resumen transiciones correspondientes a absorción singulete triplete para metaloftalocianinas.

Tabla 6				
compuesto		ν (cm^{-1})	energía/eV	Referencia
ECuTCPc en tolueno	d^9	9132	1.13	este trabajo
CuTCPc en DMSO	d^9	9216	1.14	este trabajo
Cu(II)TSPc en DMSO	d^9	9250	1.15	Lever, A.B.P et al. (1981)
Co(II)(Py) ₂ Pc en piridina	d^7	10245	1.27	
Co(II)TCPc en DMSO	d^7	10298	1.28	este trabajo
Mn(III)OAc(t-Bu) ₄ Pc en DMF	d^4	10670	1.32	Lever, A.B.P et al. (1981)
Cr(III)TSPcNa ₃ en DMF	d^3	10965	1.36	
Mn(II)(Et ₃ N) ₂ Pc en DMF	d^5	11600	1.44	
Fe(II)Pc*	d^6	12004	1.49	Gouterman, M. (1978)
Co(III)TCPc [⊕] en DMSO	d^6	12033	1.49	este trabajo
Ni(II)TSPc	d^8	no absorbe en esta región espectral		Lever, A.B.P et al. (1981)

* Stillman, M.J. and Thomson, A.J. (1974) la asigna a transferencia de carga.

⊕ Asignación a absorción singulete - triplete discutible.

Resulta interesante también, comparar los coeficientes de absorción molar de ftalocianinas carboxiladas con las de ftalocianinas sin sustituir y con otros sustituyentes (tabla 7).

tabla 7

compuesto	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Referencia
PcH ₂ (cloronaftaleno)	698 665	160000 150000	Lever, A.B.P. (1965)
CuPc (cloronaftaleno)	678	219000	Lever, A.B.P. (1965)
CuTCPc (DMSO)	680	107000	Gaspard, S. et al. (1979) y este trabajo
ECuTCPc (tolueno)	685	137500	este trabajo
AlClPc (cloronaftaleno)	680	126000	Darwent, J.R. et al. (1982)
AlTSPc (Sc. aq. Alcalina)	675	158000	Darwent, J.R. et al. (1982)
AlTCPc (DMSO)	688	71400	este trabajo
CoPc (cloronaftaleno)	672	155000	Lever, A.B.P. (1965)
CoTCPc (DMSO)	666	98100	este trabajo
ZnPc (cloronaftaleno)	681	224000	Lever, A.B.P. (1965)
ZnTSPc (Sc. aq. alcalina)	690	295000	Darwent, J.R. et al. (1982)

En general, se observa que las ftalocianinas carboxiladas poseen coeficientes de absorción molar menores que los de las ftalocianinas sin sustituir. En las sulfonadas, por el contrario, se observan mayores intensidades de absorción.

10.2 Solubilidad y agregación

Para comprender las características de solubilidad y de agregación de las ftalocianinas estudiadas es recomendable revisar antes, qué factores influyen en la disolución de éstas en un solvente.

Recordemos, que en un proceso de disolución, el primer paso puede considerarse una reacción entre el soluto A y el solvente donador D (reacción de solvatación):



La "fuerza" del solvente como donador es un factor decisivo en esta reacción y puede estimarse a través de lo que se conoce como número donador. El número donador hacia un determinado soluto es una propiedad molecular del solvente, que expresa "la cantidad total de interacción con una molécula aceptora, incluyendo las contribuciones por interacción dipolo-dipolo o ion-dipolo y por efecto ligante causado por la disponibilidad del par electrónico" (Gutman, V. (1968)).

Así, la capacidad de "disolver" de un solvente está relacionada con :

- su naturaleza química.
- su constante dieléctrica.
- consideraciones estéricas.
- su número donador.

Las ftalocianinas sustituidas con grupos polares muestran mejor solubilidad y menores constantes de agregación en solventes orgánicos de alta constante dieléctrica (Monahan, A.R. et al. (1972)). Para las ftalocianinas sustituidas con grupos carboxilo es esperable entonces,

que un solvente de alta constante dieléctrica sea efectivo en la disolución. Sin embargo, se observa que esto sólo no es suficiente sino que hace falta un solvente con alto N° donador que sea capaz de coordinar al ion central de forma tal que la fuerza de solvatación supere a las fuerzas de interacción colorante-colorante que tienden a la agregación del mismo. El DMSO que es uno de los solventes que mejores condiciones reúne para lograr esta disolución muestra alta constante dieléctrica y alto N° donador (ver tabla 8 extraída de Gutman, V. (1968)).

Se ha demostrado (Drago, R.S. & Purcell, K.F. (1965)) que el átomo de oxígeno del DMSO es el donador hacia muchos iones metálicos de la primera serie de transición y es probable que en la disolución de ftalocianinas metálicas sea él el que actúa como ligante favoreciendo el estado monomérico en solución.

Tabla 8

Número donador y constante dieléctrica de ciertos solventes

Solvente	N° donador	Constante dieléctrica
cloruro de sulfurilo	0.1	10.0
cloruro de tionilo	0.4	9.2
cloruro de acetilo	0.7	15.8
cloruro de benzóilo	2.3	23.0
nitrometano	2.7	35.9
nitrobenceno	4.4	34.8
benzonitrilo	11.9	25.2
acetonitrilo	14.1	38.0
acetona	17.0	20.7
acetato de etilo	17.1	6.0
agua	18.0	81.0
éter dietílico	19.2	4.3
tetrahidrofurano	20.0	7.6
dimetilformamida	26.6	36.1
N-N dimetilacetamida	27.8	38.9
dimetilsulfóxido	29.8	45.0
piridina	33.1	12.3
hexametilfosforamida	38.2	20.0

Fuente: Gutman, V. (1968).

El agregado de agua trae como consecuencia una disminución de la solubilidad, disminución de las fuerzas de solvatación frente a las de interacción colorante-colorante y un consecuente incremento de la agregación (ver sección 6.2 y R.M. Negri et al. (1991)).

Las propiedades donoras del DMSO son mucho menores que las de ligandos fuertes tales como CN^- , son del orden de la de los ligandos Cl^- pero son mucho más altas que las de Br^- y I^- (Gutman, V.(1968)). Por esta razón no se forman complejos con I^- y Br^- con CoTCPc en DMSO y sólo débilmente con Cl^- .

En NaOH los grupos COOH forman sales $\text{COO}^- \text{Na}^+$ y el colorante se disuelve por solvatación de esos iones por moléculas de agua. Sin embargo, los anillos (hidrófobos) de las unidades monoméricas interactúan fuertemente entre sí y la agregación en ese medio es importante.

10.3 Generación de $^1\text{O}_2$.

Para obtener un valor alto de Φ_{Δ} , es necesario que el colorante produzca triplete eficientemente (alto Φ_{cis} o Φ_{T}) y que ese triplete viva un tiempo suficientemente alto (τ_{T} alto) como para que ocurra la transferencia de energía al O_2 antes de que se desactive (ver ec. 6.3.1).

La introducción de un átomo pesado o de un ion paramagnético favorece el cruce entresistemas aumenta Φ_{T} y acorta τ_{T} . El τ_{T} de la ftalocianina de Cu(II) (ion d^9 , $S = 1/2$) sin sustituir, por ejemplo, es de 35 ns y su $\Phi_{\text{T}} > 0.7$ (Darwent, J.R. et al. (1982), mientras que para una cloroaluminio (III) ftalocianina $\tau_{\text{T}} = 500 \mu\text{s}$ y $\Phi_{\text{T}} = 0.4$. Esto explica que las ftalocianinas de cobre dan valores de Φ_{Δ} menores que las de Al pues pese a que las primeras producen triplete con muy alta eficiencia éste vive unas 14000 veces menos que el de las de Al.

Para Co(II)TCPc, el hecho de no producir $^1\text{O}_2$ es coherente con el de no existir emisión fosforescente a bajas temperaturas ($\Phi_{\text{p}} < 0.0005$) (Maillard, P. et al. (1980)).

La incapacidad de generar $^1\text{O}_2$, tal como se ha encontrado para Co(II)TCPc es una propiedad que puede tener aplicación en el uso de

estas sustancias como "fotoestabilizadores" para proteger polímeros de la acción de la luz. En este caso el colorante "estabilizaría" disipando eficientemente la luz absorbida (Adamczyk, A. and Wilkinson, F. (1974)).

Por otro lado, de los compuestos estudiados, AlTCPc es el que presenta mejor capacidad como fotosensibilizador en la formación de 1O_2 . Esta propiedad, unida a su menor tendencia a la agregación, sugiere que este compuesto es interesante para ensayar su posible aplicación en la terapia fotodinámica de tejidos cancerosos.

10.4 Fluorescencia

De las ftalocianinas estudiadas sólo AlTCPc es fluorescente. En la tabla 9 se comparan parámetros fotofísicos y fotoquímicos obtenidos para AlTCPc con los de otras ftalocianinas de Al.

Tabla 9

compuesto	Φ_f	τ_f /ns	τ^0 /ns	Φ_Δ	Ref.
AlTCPc en DMSO	0.42±0.02	$\cong 8_{(S-B)}$	$\cong 20$	0.35	este trabajo
AlClSPc en agua	0.44±0.03	5.3±0.2		0.34±0.05	Davila, J. et al. (1989)
AlClPc en 1 Cl-naftaleno	0.58±0.04	6.8±0.6	11.7 _(exp.) 9.5 _(S-B)		Brannon, J.H. et al. (1980)
AlClPc en etanol	0.52				Ambroz, M. et al. (1991)
AlClTSPc en etanol	0.51	5.0			
en buffer fosfato 0.1 M	0.37				

Tao Shen et al (1989) estudiaron la fluorescencia de ftalocianinas sin sustituir de Mg, Zn, Cd, Fe, Co, Cu, Pd y Pt. Para las últimas

cuatro no observaron emisión fluorescente y para las cuatro primeras encontraron una correlación entre la fluorescencia y la electronegatividad del metal central: a mayor electronegatividad, menor fluorescencia. Estos autores estudiaron también el efecto de distintos sustituyentes en los anillos aromáticos y concluyen que todo cambio estructural que aumenta la densidad electrónica en el sistema conjugado tiende a aumentar Φ_f . Esta observación es extendible a los resultados obtenidos en nuestro caso, ya que se observa que al agregar grupos COOH con efecto atractor de electrones (cte. de Hammett positiva $\sigma = 0.38$) a los anillos disminuye Φ_f con respecto al valor de ClAlPc sin sustituir.

Los dímeros de ftalocianinas no sólo son inactivos fotoquímicamente al ser irradiados en la banda Q, sino que además no fluorescen (ver por ejemplo el caso de ZnTCPc (Negri, R. et al. (1991)). La ausencia de emisión fluorescente puede explicarse por el incremento en la población del triplete según lo predice la teoría excitónica (ver 5.2).

El presente trabajo de tesis aporta información espectroscópica UV-visible e IR cercano de derivados de ftalocianinas, algunos de los cuales no habían sido sintetizados con anterioridad. El análisis de las bandas en el IR cercano es un tema relativamente poco desarrollado en bibliografía, vinculado estrechamente con las propiedades fotoconductoras de estos compuestos en esta zona del espectro. Los resultados informados aquí complementan los publicados en literatura y en algunos casos refuerzan las asignaciones realizadas. Los estudios fotoquímicos ponen en clara evidencia la inactividad de los dímeros en participar en la transferencia de energía hacia el O_2 (tema que últimamente ha sido objeto de mucha discusión). Por primera vez se explica la ineficiencia de los agregados en base al modelo excitónico vibrónico y se discute porqué dímeros de otros tipos de sensibilizadores, contrariamente, muestran una efectividad incrementada como fotosensibilizadores.

11. RESUMEN

Se informan las características espectroscópicas en la región UV-visible e IR cercano de los siguientes derivados de ftalocianinas:

- Tetracarboxiftalocianinato de cobre (II) (CuTCPc).
- Tetrakis(pentiloxycarbonil)ftalocianinato de cobre (II) o éster amílico de CuTCPc (ECuTCPc).
- Tricarboximonoamida ftalocianinato de hidroxialuminio (III) (AlTCPc).
- Dicarboxidiamida ftalocianinato de cobalto (II) (Co(II)TCPc).
- Dicarboxidiamida ftalocianinato de diciano cobalto (III) Co(III)(CN)₂ TCPc.

Se estudiaron equilibrios de agregación de los colorantes a fin de contar con información que permitiera evaluar diferencias de comportamiento entre monómeros y agregados en experiencias fotoquímicas de transferencia de energía.

CuTCPc dimeriza en mezclas DMSO-agua, aumentando el grado de agregación con el contenido de agua ($K_d = 3.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ (DMSO-agua 95% P/P) y $1.3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ (DMSO-agua 91% P/P). Los valores de K_d y los espectros obtenidos para el monómero y dímero en mezclas DMSO-agua, se compararon con los publicados en DMSO ($K_d = 9.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$; Gaspard, S. et al. (1979)).

ECuTCPc dimeriza en tolueno ($K_d = 1.1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$). Se obtuvo también en este caso, el espectro del monómero y del dímero.

De los espectros del monómero y del dímero de CuTCPc y de ECuTCPc puede inferirse un acercamiento cofacial de las unidades monoméricas en el agregado.

AlTCPc no presenta indicios de agregación en DMSO en un rango de concentraciones de 1 a 120 μM .

Se determinaron valores de $\Phi_{\Delta M}$ y $\Phi_{\Delta D}$ para los colorantes por fotólisis estacionaria usando DPBF como monitor de $^1\text{O}_2$. Se encontró en todos los casos que los dímeros u otros agregados superiores son ineficientes en la

fotosensibilización al ser irradiados en la banda Q. En cuanto a los monómeros, su capacidad como sensibilizadores sigue el orden ^{*}: AlTCPc > CuTCPc \cong ECuTCPc \gg CoTCPc, ($\Phi_{\Delta M} \text{ AlTCPc} = 0.35$ (DMSO); $\Phi_{\Delta M} \text{ CuTCPc} = 0.18$ (DMSO puro), 0.13 (95% DMSO-agua), 0.10 (91% DMSO-agua); $\Phi_{\Delta M} \text{ ECuTCPc} = 0.36$ (tolueno); $\Phi_{\Delta M} \text{ CoTCPc} \cong 0$ (DMSO).

De los compuestos estudiados AlTCPc es el único que fluoresce con un rendimiento del 42% determinado por el método de lente térmica estacionaria. El valor de τ^0 , estimado por Strickler y Berg, resultó ser de 20 ns y el de τ_f de 8 ns.

Co(II)TCPc, por su lado, presenta menor estabilidad química que los otros, tal como lo muestra su degradación térmica en presencia de endoperóxidos. Es también fácilmente oxidado a Co(III)TCPc en DMSO cuando el ion Co se coordina a ligandos tales como CN^- , NH_3 , NO_2^- , SCN^- y Cl^- .

* En el que se tuvo en cuenta la concentración de O_2 en los distintos solventes.

12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Achar, B.N., Fohlen, G.M. and Parker, J.A., *J. Polym. Sci.*, vol. 21 (1983) 589.
- Achord, J.M. and Hussey, C.L., *Anal. Chem.*, vol 52 (1980) 601.
- Adamczyk, A., Wilkinson, F., *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.18 (1974) 1225.
- Adams, D.R. and Wilkinson, F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* , vol.68 (1972) 586.
- Ambroz, M., Beeby, A., Mac Robert, A.J., Simpson, M.S.C., Svensen, R.K. and Phillips, D., *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, vol. 9 (1991) 87.
- Anderson, A.A., Parrish, J.A., In *The Science of Photomedicine* (Edited by J.D. Regan and J.A. Parrish, Plenum Press, New York) (1982) pp 147.
- Ayres, G.H., en *Analisis Químico Cuantitativo*, Harper & Row Publishers Inc (1970).
- Bartrop, J.A. and Coyle, J.D., In *Principles of Photochemistry* (Edited by J. Wiley & sons) (1978).
- Barrett, P.A., Dent, C.E. and Linstead, R.P., *J. Chem. Soc.* (1936) 1719.
- Basu, S., *Ind. J. Phys.*, vol. 28 (1954) 511.
- Basu, S., Rohatgi - Mukherjee, K.K. and López Arbeloa, I., *Spectrochim. Acta*, vol. 42A (1986) 1355.
- Battino, R. (volume editor), *IUPAC Solubility Data Series. Vol. 5 Oxygen and Ozone* (1981).
- Ben - Hur, E. and Rosenthal, I., *Int. J. Rad. Biol.* vol.47 (1985) 145.
- Ben - Hur, E. and Rosenthal, I., *Photochem. Photobiol.* vol 42 (1985 b) 129.

- Bowers, P.G. and Porter, G., *Proc. R. Soc. London Ser.A*, vol. 296 (1967) 435.
- Brannon, J.H. and Magde, D., *J. Phys. Chem.*, vol.82 (1978) 705.
- Brannon, J.H. and Magde, D., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102 (1980) 62.
- Brasseur, N., Ali, H., Autenrieth, D., Langlois, R. and van Lier, J.E., *Photochem. Photobiol.*, vol 42 (1985) 515.
- Brasseur, N., Ali, H., Langlois, R. and van Lier, J.E., *Photochem. Photobiol.*, vol 46 (1987) 739.
- Braun, A.M., Maurette, M.T. et Oliveros, E. In "*Technology photochimique*" *Presses polytechniques romandes, CH-1015 Lausanne* (1986).
- Brina, R., Colins, G.E., Lee, P. A. and Armstrong N.R., *Anal. Chem.* vol 62 (1990) 2357.
- Brouillard, R.E., *U.S. Pat. 2, 647, 127* (July 28, 1953) .Abstract.
- Brown, S.G., Tralan, C.J., Coleridge Smith, P.D., Akcemir, D. and Wieman T.V., *Br. J. Cancer*, vol 54(1986) 43.
- Buck, T., Preussner, E. and Wöhrle, D., *J. Mol. Cat.*, vol 53 (1989) L17.
- Busch, D.H., Weber, J.H., Williams, D.H. and Rose, N.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 86 (1964) 5161.
- Clark, T. in *A Handbook of Computatinal Chemistry*, ed. by John Wiley & Sons, Inc. (1985).
- Cowie, J.M.G. and Toporowski, P.M., *Can. J. Chem.*, vol.39 (1961) 2240.
- Chan, W.S., Svensen, R., Phillips, D and Hart, I.R., *Br. J. Cancer* , vol 53 (1986) 255.
- Dann, A.J., Hoshi, H. and Maruyama, Y., *J. Appl. Phys.*, vol.67 (1990) 1371.

- Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A. Porter, G. and Richoux, M.C., *Coord. Chem. Rev.*, vol. 44 (1982) 83.
- Darwent, J.R., Mc Cubbin I. and Phillips, D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* (1982 b) 347.
- Davies, D.G. In *"The Porphyrins"*, Dolphin, D., Ed. 1978, vol V, p.127.
- Davila, J. and Harriman, A., *Photochem. Photobiol.*, vol. 50 (1989) 29.
- Davydov, A.S. in *Theory of Molecular Excitons* (traducido por Kasha, M. y Oppenheimer, M. Jr.) McGraw - Hill, New York (1962).
- Day, P., Hill, A.O. and Price, M.G., *J. Chem. Soc. (A)*, vol. 1 (1968) 90.
- Dougherty, I.J., *An overview of the status of photoradiation therapy. In Porphyrin Localization and Treatment of tumors* (Edited by D.R. Doiron and C.J. Gomer .Liss, New York) (1984) p 75.
- Drago, R.S. and Purcell, K.F. in *Non aqueous solvent systems*, ed. by T.C. Waddington (1965).
- Dufraisse, Ch. et Ecary, S., *Comptes Rendus*, vol.223 (1946) 735.
- Edwards, L. and Gouterman, M., *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 33 (1970) 292.
- Engels, S.A., Johanson, J., Svanberg, S. and Svanberg, K., *Anal. Chem.* (1990) 19A.
- Felton, R.H., In *"The Porphyrins"*, Dolphin, D., Ed. 1978, vol V, p. 53.
- Fielding, P.E. and Mac Kay, A.G., *Aust. J. Chem.*, vol.28 (1975) 1445.
- Fornasiero, D. and Kurucsev, T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 82 (1986) 15.
- Fulton, R.L. and Gouterman, M., *J. Chem. Phys.*, vol. 35 (1961) 1059.
- Gál, M.E., Kelly, G.R. and Kurucsev, T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 3 (1973) 395.

- Gaspard, S., Verdaguer, M. and Viovy, R., *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, vol. 69 (1972) 1740.
- Gaspard, S. and Viovy, R., *J. Chim. Phys.*, vol. 76 (1979) 571.
- Gianneschi, L.P. and Kurucsev, T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 11 (1976) 2095.
- Gianneschi, L.P., Cant, A. and Kurucsev, T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 5 (1977) 665.
- Gouterman, M. In "The Porphyrins", Dolphin, D.; Ed. 1978, vol. III.
- Gutman, V. in *New Pathways in Inorg. Chem.*, Ed. E.A. Eubworth, A.G. Maddock & A.G. Sharpe, Cambridge Univ. Press (1968) 65.
- Hanack, M., Beck, A. Lehmann, H., *J. Synth. Org. Chem.*, vol. 8 (1987) 703.
- Harriman, A. and Richoux, M.C., *J.S.C. Faraday II*, vol. 76 (1980) 1618.
- Harrison, S.E., *J. Chem. Phys.*, vol. 50 (1969) 4739.
- Hong, A.P., Boyce, S.D. and Hoffmann, M.R., *Env.Sc.& Tech.*, vol. 23 (1989) 533.
- Hush, N.S. and Woolsey, I.S., *Mol. Phys.*, vol.21 (1971) 465.
- Kanezaki, E., Yamanouchi, H. and Kanda, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 154 (1988) 351.
- Kasha, M., *Rev. Modern Phys.*, vol. 31 (1959) 162.
- Kasha, M., *Rad. Res.*, vol.20 (1963) 55.
- Kasha, M. in *Physical Processes in Radiation Biology* ed. by Augenstein, L. (1964).
- Kasha, M., Rawls, H.R. and Ashraf El - Bayoumi, M., *Pure & Appl. Chem.*,

vol. II (1965) 371.

Kenney, M.E., *J. Inorg. & Nucl. Chem.* (1959) 167.

Kuhn, H., *J. Chem. Phys.*, vol. 17 (1949) 1198.

Lever, A.B.P., *Adv. Inorg. Chem. & Radiochem.*, vol.7 (1965) 27.

Lever, A.B.P., in *Inorganic Electronic Spectroscopy*, (1968) Elsevier .

Lever, A.B.P., Pickens S.R., Minor, P.C., Licoccia, S., Ramaswamy, B.S. and Magnell, K., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103 (1981) 6800.

Liao, M.S. and Kuo, K.T. *Jour. Polym. Science. Part A Polymer Chem.*, vol. 28 (1990) 2349.

Linstead, R.P., *J. Chem. Soc.*(1934) 1016.

López Arbeloa, I., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* , vol.77 (1981) 1725.

López Arbeloa, I. and Ruiz Ojeda, P., *Chem. Phys. Lett.*, vol.87 (1982) 556.

Magde, D., Brannon, J.H. Cremers, T.L. and Olmsted, J., *Phys. Chem.*, vol. 83 (1979) 696.

Maillard, P., Krausz, P., Giannotti, C. and Gaspard, S., *J. Organometallic. Chem.*, vol. 197 (1980) 285.

Mc Clure, D.S. in *Electronic Spectra of molecules and Ions in Crystals*. Academic Press, New York (1959).

Mc Hugh, A.J., Gouterman, M. and Weiss, C., Jr. *Theor. Chim. Acta*, vol.24 (1972) 346.

Merck Index of chemicals and drugs, publicado por Merck & Co., Inc., Stecher, P.G. (editor) (1960).

Mew, D., Wat, C.K., Towers, G.H.N. and Levy, J.G., *J. Immunol.*, vol.130 (1983) 1473.

- Monahan, A.R. and Blossey, D.F., *J. Phys. Chem.*, vol. 74 (1970) 4014.
- Monahan, A.R., Germano, N.J. and Blossey, D.F., *J. Phys. Chem.*, vol. 75 (1971) 1227.
- Moser, F.H. and Thomas, A.L., *The Phthalocyanines. Volume 1. Manufacture and Applications* (1983), CRC Press, INC.
- Musser, M.E. and Dahlberg, S.C., *Surf. Sci.*, vol 100 (1980) 605.
- Nanni, E.J., Jr, Birge, R. R., Hubbard, L.M., Morrison, M.M. and Sawyer, D.T., *Inorg. Chem.*, vol. 20 (1981) 737.
- Negri, R.M., Zalts A. San Román, E.A., Aramendía, P. and Braslavsky, S.E., *Photochem. Photobiol.*, vol. 53 (1991) 317.
- Nevin, W.A., Hempstead, M.R., Liu, W., Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., *Inorg. Chem.*, vol.26 (1987) 570.
- Orti, E., Brédas, J.L. and Clarisse, C., *J. Chem. Phys.*, vol.92 (1990) 1228.
- Oseroff, A.R, Ohuoha, D., Hasan, T., Bommer, J.C. and Yarmush, M.L., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 83 (1986) 8744.
- Oseroff, A.R., Ara, G., Ohuoha, D., Aprille, J., Bommer, J.C., Yarmush, M.L., Foley, J. and Cincotta, L, *Photochem. Photobiol.*, vol. 46 (1987) 83.
- Philippe, R. et Jambon, C., *J. Chim. Phys.*, vol.71 (1974) 1041.
- Prausnitz, J.M. In *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*". Prentice - Hall, Inc. (1969).
- Rager, A., Gompf, B., Dürselen, L., Mockert, H., Schmeisser, D. and Göpel, W., *J. Mol. Electronics* (1989) 227.
- Ruiz Ojeda, P. , Katime Amashta, I.A., Ochoa, J.R. and López Arbeloa, I., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.2* (1988), vol.84, 1.

Sandorfy, C., In *"Electronic Spectra and Quantum Chemistry"*, Ed. by Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J (1964).

Schaffer, A.M. and Gouterman, M., *Theor. Chim. Acta* , vol. 25 (1972) 62 y vol. 30 (1973) 9 .

Schott, M., *J. Chem. Phys.*, vol. 44 (1966) 429.

Sharp, J.H. and Lardon, M., *J. Phys. Chem.*, vol. 72 (1968) 3230.

Sharp, J.H. and Abkowitz, M., *J. Phys. Chem.*, vol. 77 (1973) 477.

Shirai, H., *Makrom. Chemie*, vol. 178 (1977) 1889.

Shirai, H., Maruyama, A., Kobashayi, K. and Hojo, N., *Makrom. Chemie*, vol.181 (1980) 575.

Shirai, H., Hanabusa, K., Kitamura, M. and Masuda, E., *Makrom. Chemie*, vol. 185 (1984) 2537.

Silver, J., Lukes, P.J., Hey, P.K. and O'Connor, J.M., *Polyhedron*, vol.8 (1989) 1631.

Simpson, W.T. and Peterson, D.L., *J. Chem. Phys.*, vol. 26 (1957) 588.

Sharp, J.H. and Abkowitz, M., *J. Phys. Chem.*, vol. 77 (1973) 477.

Sonoda, M., Murali Krishna , C. and Riesz, P., *Photochem. Photobiol.*, vol 46 (1987) 625.

Spikes, J. D. and Bommer, J.C., *Int. J. Rad. Res.*, vol 50 (1986) 41.

Stillman, M.J. and Thomson, A.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol.5 (1974) 790.

Strickler, S.J. and Berg, R.A., *J. Phys. Chem.*, vol.37 (1962) 814.

Tao Shen, Zhen-li Yuan & Hui-jun Xu, *Dyes and Pigments*, vol.11 (1989) 77.

Taube, R., *IUPAC Pure & Applied Chem.*, vol. 38 (1974) 427.

Vogel, A. in *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry including Qualitative Organic Analysis*, N. York, Longman (1978).

Wagner, J.R., Ali, H., Langlois, R. Brasseur, N. and van Lier, J.E., *Photochem. Photobiol.*, vol. 45 (1987) 587.

Warman, J.M., De Haas, M.P., Van der Pol, J.F. and Drenth, W., *Chem. Phys. Letters*, vol 164 (1989) 581.

Weber, J.H. and Busch, D.H., *Inorg. Chem.*, vol.4 (1965) 469.

Wegner, E.E. and Adamson, A.W., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 88 (1966) 394.

Wöhrle, D., Schmidt, V., Schumann, B., Yamada, A. and Shigehara, K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1987) 975.

Zecevic, S., Simic Glavaski, B. Yeager, E., Lever, A.B.P. and Minor, P.C., *J. Electroanal. Chem.*, vol.196 (1985) 339.