

Tesis de Posgrado

Reacciones de transferencia de electrones y de fotosensibilización inducidas por ftalocianinas en medios microheterogéneos

Daraio, Marta Edit

1992

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:

Daraio, Marta Edit. (1992). Reacciones de transferencia de electrones y de fotosensibilización inducidas por ftalocianinas en medios microheterogéneos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2528_Daraio.pdf

Cita tipo Chicago:

Daraio, Marta Edit. "Reacciones de transferencia de electrones y de fotosensibilización inducidas por ftalocianinas en medios microheterogéneos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2528_Daraio.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES Y DE
FOTOSENSIBILIZACION INDUCIDAS POR FTALOCIANINAS
EN MEDIOS MICROHETEROGENEOS

MARTA EDIT DARAIO

*Tesis
2528
ej. 2.*

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Químicas

- 1992 -

A mi esposo

A mis hijos

Deseo expresar mi agradecimiento:

- A mis compañeros, por el agradable clima de trabajo que han contribuído a crear
- Al Grupo de Química Analítica, que ha puesto a mi disposición sus equipos de medición y sus laboratorios
- Al Dr. Eduardo J. Quel, Director del CEILAP (CITEFA -CONICET), donde he realizado las medidas resueltas en tiempo
- A la Dra. Silvia E. Braslavsky, directora de este trabajo, quien me ha brindado la oportunidad de realizar mi tesis en el Grupo de Fotoquímica, por su colaboración y apoyo.
- Al Dr. Enrique San Román, co-director de esta tesis, por su orientación , estímulo y valiosos aportes.
- Al Dr. Pedro F. Aramendía, quien me ha ayudado y alentado continuamente, tanto en la parte experimental como a través de innumerables e instructivas discusiones .

Este trabajo de tesis ha sido realizado en el Laboratorio de Fotoquímica del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires, en el período comprendido entre 1987 y 1992.

La tarea de investigación tuvo como directora a la Dra. Silvia E. Braslavsky, fue co-dirigida por el Dr. Enrique San Román y contó con la constante colaboración del Dr. Pedro F. Aramendía.

La financiación para este trabajo provino de la Universidad de Buenos Aires, del CONICET y de la Fundación Volkswagenwerk.

NOTA PRELIMINAR

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

Carboxilated Zinc-Phthalocyanines. II. Dimerization and singlet molecular oxygen sensitization in hexadecyltrimethylammonium bromide micelles. M. E. Daraio, P. F. Aramendía, E. San Román, S. E. Braslavsky, Photochem. Photobiol. vol. 54, 367-373 (1991).

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	absorbancia
C_o	concentración total de colorante
f	fracción del volumen total ocupada por las micelas
f_r	fracción de singuletes excitados del sensibilizador que decaen radiativamente
F	fracción de tripletes del sensibilizador que dan 1O_2 por transferencia de energía
I_a	número de fotones absorbidos por unidad de tiempo y volumen
I_Δ	intensidad de la señal estacionaria de fosforescencia de 1O_2
If	intensidad de fluorescencia
i_M	fracción de I_a absorbida por el monómero
K	constante de partición entre micelas y agua (unidades de M^{-1})
K_d	constante de dimerización aparente (a una dada concentración de detergente)
K_{dm}	constante de dimerización intramicelar
k_d	constante de velocidad para el decaimiento de 1O_2 ($= k_{rad} + k_{NR}$)
k'_d	inversa del tiempo de vida de 1O_2
k_{d3}	constante de velocidad para la desactivación de una molécula excitada triplete en ausencia de desactivante Q y de oxígeno ($= k_{fosf} + k'_{isc}$)
K_e	relación de equilibrio entre las concentraciones de 1O_2 en fase micelar y acuosa (adimensional)
k_{ext}, k_{int}	constantes unimoleculares de decaimiento (radiativo y no radiativo) de 1O_2 fuera y dentro de la micela, respectivamente

k_f	constante de velocidad para la desactivación radiativa de 1S_1
k_{fosf}	constante de velocidad para la desactivación radiativa de 3S_1
k_{ic}	constante de velocidad para el proceso de conversión interna $^1S_1 \rightarrow ^1S_0$
k_{isc}	constante de velocidad para el proceso de cruce intersistema $^1S_1 \rightarrow ^3S_1$
k'_{isc}	constante de velocidad para el proceso de cruce intersistema $^3S_1 \rightarrow ^1S_0$
k_{NR}	constante de desactivación de 1O_2 por interacción con el solvente
k_{O_2}	constante de velocidad para la desactivación de 3S_1 por 3O_2 ($= k_p + k_{TE}$)
k_p	constante de velocidad para la desactivación de 3S_1 por 3O_2 sin producir 1O_2
k_q	constante de velocidad para la desactivación de 3P_c en una micela que contiene una molécula de 3O_2 (s^{-1})
k'_q	constante bimolecular para la desactivación de 1O_2 por Q
k_Q	constante pseudobimolecular
k_{qM}, k_{qD}	constantes de velocidad para la desactivación de 1O_2 por monómeros y dímeros del colorante en estado fundamental
k_R	constante de velocidad para la reacción entre DPBF y 1O_2 ($M^{-1} s^{-1}$)
k_R^m	constante de velocidad para la reacción intramicelar de una molécula de DPBF con 1O_2 (s^{-1})
K_Δ	constante de partición de 1O_2 entre micelas y agua (M^{-1})

k_r	constante de velocidad para la desactivación de 1S_1 en una micela que contiene una molécula de desactivante
k_{rad}	constante de velocidad para la desactivación radiativa de 1O_2
k_{rt}	constante de velocidad para la desactivación de 3S_1 en una micela que contiene una molécula de desactivante
k_{TE}	constante de velocidad para la transferencia de energía de 3S_1 a 3O_2
k_o	inversa del tiempo de vida de 1S_1 en ausencia de desactivante Q
k_3	inversa del tiempo de vida de 3S_1 en ausencia de desactivante Q
k_+	constante de velocidad para la entrada de una molécula de desactivante a la micela ($M^{-1} s^{-1}$)
k_+^u	constante de velocidad para la entrada de una molécula de 1O_2 a la micela (s^{-1})
k_-	constante de velocidad para la salida de una molécula de desactivante de la micela (s^{-1})
\bar{n}	número medio de ocupación micelar
N	número de agregación del detergente
1O_2	estado excitado $^1\Delta_g$ del oxígeno molecular
3O_2	oxígeno molecular en estado fundamental
P_M, P_D	constantes de partición entre micelas y agua, para monómero y dímero, respectivamente (adimensional)
1S_0	sensibilizador en estado fundamental
jS_1	sensibilizador en el estado excitado más bajo de multiplicidad j
S_Δ	eficiencia de producción de 1O_2 en la desactivación de 3S_1 por 3O_2

v_{Δ}	velocidad de producción de 1O_2
V_M	volumen molar de las micelas
α	eficiencia de desactivación de 3S_1 por una molécula de desactivante que se encuentra dentro de la micela
α_r	eficiencia de desactivación de 1S_1 por una molécula de desactivante que se encuentra dentro de la micela
β	$= 1 - \alpha$
ϵ_M, ϵ_D	coeficientes de absorción molar de monómero y dímero, respectivamente
ϵ_r	constante dieléctrica relativa del solvente
η	viscosidad
λ	longitud de onda (nm)
$\bar{\nu}$	número de onda (cm^{-1})
τ	tiempo de vida de un estado excitado
τ_r	tiempo de vida radiativo
τ_o	tiempo de vida de un estado excitado en ausencia de desactivante
τ_{os}, τ_{ot}	τ_o de singulete y triplete, respectivamente
ϕ_{Δ}	rendimiento cuántico global de producción de 1O_2
$\phi_{\Delta M}, \phi_{\Delta D}$	ϕ_{Δ} de monómero y dímero, respectivamente
ϕ_{isc}	rendimiento cuántico de formación de triplete

INDICE

I.	INTRODUCCION	
I.1	Introducción	1
I.2	Objetivos	5
II.	SINTESIS Y REACTIVOS	
II.1	Síntesis de ftalocianina tetracarboxilada de zinc (ZnTCPc)	6
II.1.1	Reactivos empleados	6
II.1.2	Síntesis	6
II.1.3	Purificación	7
II.1.4	Análisis	7
II.2	Reactivos	10
II.2.1	Reactivos usados en Capítulo III	10
II.2.2	Reactivos usados en Capítulo IV	11
II.2.3	Reactivos usados en Capítulo V	11
III.	DIMERIZACION	
III.1	Introducción	12
III.2	Parte experimental	13
III.2.1	Incorporación de ftalocianinas tetracarboxiladas a micelas	13
III.2.2	Métodos	13
III.3	Resultados	14
III.3.1	Dimerización de ZnTCPc en CTAB 0,1 M	14
III.3.2	Dimerización en otras concentraciones de CTAB	19
III.3.3	Dimerización en CTAC	20
III.4	Discusión	21
IV.	GENERACION DE OXIGENO SINGULETE. Parte I	
IV.1	Introducción	26

IV.2	Parte experimental	29
IV.2.1	Métodos	29
IV.2.1.1	Irradiación	29
IV.2.1.2	Actinometría	30
IV.3	Resultados	31
IV.4	Discusion	36
V.	DESACTIVACION DE ESTADOS EXCITADOS DE ZnTCPc POR QUINONAS COMO ACEPTORES DE ELECTRONES	
V.1	Introduccion	38
V.2	Desactivacion del singulete	41
V.2.1	Parte experimental	41
V.2.1.1	Métodos	41
V.2.2	Resultados y discusion	41
V.2.2.1	Distribución de las moléculas en el medio micelar	41
V.2.2.2	Estimación del tiempo de vida del singulete	47
V.2.2.3	Tratamiento de resultados	50
V.3	Desactivacion del triplete	57
V.3.1	Parte experimental	57
V.3.1.1	Equipo de detección estacionaria de oxígeno singulete	57
V.3.1.2	Mediciones	59
V.3.1.3	Señal estacionaria de fosforescencia de 1O_2	61
V.3.2	Tratamiento de resultados	62
V.3.3	Resultados y discusion	67
V.3.4	Tiempo de vida de 1O_2 en presencia de quinonas	71
VI.	GENERACION DE OXIGENO SINGULETE. Parte II	
VI.1	Introduccion	74
VI.2	Generacion de 1O_2	74
VI.3	Medicion de 1O_2 por blanqueo de DPBF	78
VI.4	Discusion	81

VII. RESUMEN	83
APENDICE 1	86
APENDICE 2	89
APENDICE 3	91
REFERENCIAS	95

CAPITULO I

1.1 - INTRODUCCION

Las ftalocianinas (Pc) tienen una estructura constituida por cuatro unidades isoindol unidas por átomos de nitrógeno (ver Fig.2.1). Diversos metales pueden ser complejados en el anillo central en lugar de los dos hidrógenos presentes en las Pc libres de metal. Asimismo, el anillo bencénico de las unidades isoindol admite el agregado de distintos grupos funcionales.

Con excepción de algunas sustituidas en el anillo, las Pc son insolubles en agua y en los solventes orgánicos usuales. Estos colorantes azules y verdes encuentran aplicación como pigmentos en tintas, pinturas, telas, plásticos, etc. También son utilizados como catalizadores y como semiconductores (Moser y Thomas, 1983).

Las Pc han sido objeto de numerosos estudios particularmente debido a su uso potencial como sensibilizadores para almacenamiento de energía solar (Darwent et al., 1982 a y b) y terapia fotodinámica (PDT) de tumores malignos (Ben-Hur et al., 1985; Ben-Hur y Rosenthal, 1985; Reddi y Jori, 1988; Varnes et al., 1990). Su fuerte absorción de radiación en la región de 650-700 nm (ámbito espectral de alta penetración en la piel), la selectiva retención en tumores (Spikes, 1986) y su alta estabilidad química y fotoquímica hacen de estos compuestos sensibilizadores potencialmente útiles para PDT. El daño del tejido tumoral en este tipo de terapia involucra la oxidación de ciertas moléculas por oxígeno molecular singulete (1O_2) (Weishaupt et al., 1976). En consecuencia resulta importante determinar la capacidad de las Pc para generar esa especie reactiva por transferencia de energía desde algún estado excitado del sensibilizador.

La desactivación de estados excitados de los colorantes ocurre según dos mecanismos generales, llamados Tipo I y Tipo II (Frimer, 1985). La generación fotosensibilizada de $^1\text{O}_2$ requiere que el estado triplete del sensibilizador sea eficientemente desactivado por oxígeno en estado fundamental, proceso que caracteriza al mecanismo Tipo II. En cambio, la desactivación de un sensibilizador por un sustrato mediante un mecanismo Tipo I involucra la producción de radicales libres o de iones radicales por transferencia de hidrógeno o de un electrón, respectivamente.

El estudio de las Pc como sensibilizadores plantea el problema de evitar la agregación, ya que aún a muy bajas concentraciones se forman dímeros o agregados superiores, inactivos fotoquímicamente. La inhibición de la agregación puede lograrse, al menos en cierto ámbito de concentración de colorante, utilizando solventes orgánicos o trabajando en medio microheterogéneo, particularmente en micelas (Darwent et al., 1982b, Zhu et al., 1985) o liposomas (Valduga et al., 1988).

Las micelas son partículas de dimensiones coloidales formadas por la agregación de moléculas de detergente en solución acuosa. Su formación tiene lugar en un estrecho ámbito de concentración de detergente, alrededor de la concentración micelar crítica (CMC). Una solución micelar es ópticamente transparente. Sin embargo, es un sistema heterogéneo a nivel microscópico: una región hidrofóbica de dimensiones de 20-30 Å, constituida por el interior de las micelas, está separada de la fase acuosa por una capa formada por los grupos polares de las moléculas de detergente. Estas dos regiones de las micelas iónicas difieren también en potencial electrostático. Por ejemplo, el interior de una micela catiónica es unos 100 mV más positivo que la fase acuosa .

Los grupos iónicos de los detergentes y una parte de los contraiones forman una capa compacta (de Stern) en la superficie micelar, en la cual se neutraliza el 60-75% de la carga micelar.

Los restantes contraiones forman una capa difusa (de Gouy-Chapman). Se estima que hay unas 10 a 12 moléculas de agua unidas por cada ión de detergente, de modo que la superficie micelar está muy hidratada. El agua penetra en parte en el interior micelar (Martens y Verhoeven, 1981; Menger y Boyer, 1980).

Las micelas son estructuras dinámicas en equilibrio con monómeros y otras formas de agregados en solución. La distribución de tamaño micelar puede variar según la concentración de detergente, temperatura, presencia de aditivos, etc. Sin embargo, las formas predominantes son pequeñas micelas esféricas a baja concentración, y micelas más grandes en forma de varilla a alta concentración. Esto depende del detergente. Así, a concentraciones cercanas a 0,1M, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio forma micelas tipo varilla, mientras que el cloruro de la misma sustancia tiende a formar micelas que mantienen su forma globular esférica al crecer la concentración (Reiss-Husson y Luzzati, 1964; Almgren et al., 1979b).

Los resultados de estudios fotoquímicos realizados en solventes homogéneos son difíciles de extrapolar a un medio celular. Los sistemas micelares pueden considerarse un modelo accesible aunque sobresimplificado de estructuras biológicas, por ejemplo membranas. La similitud reside en que las interacciones responsables de la estabilidad de las micelas, fuerzas opuestas de repulsión entre grupos polares y de asociación entre cadenas hidrocarbonadas, son similares a aquellas que estabilizan los bioagregados (Lindig y Rodgers, 1980).

Las micelas iónicas pueden, en principio, usarse como mediadores para lograr separación de carga inducida por luz, por ejemplo en una reacción del tipo $D + A + h\nu \rightarrow [D^+ A^-] \rightarrow D^+ + A^-$ entre especies intramicelares A y D. En una micela catiónica, la eficiencia de ese proceso dependerá críticamente de las velocidades relativas de eyección de D^+ y de transferencia de

electrones intramicelar de A^- a D^+ . Este último proceso es termodinámicamente favorable y puede ocurrir muy rápidamente. La velocidad de eyección de D^+ dependerá del grado de interacción hidrofóbica de esa especie con la micela (Grätzel, 1989). Estas características del medio micelar han permitido lograr eficiente separación de carga en varios sistemas (Wolff y Grätzel, 1977; Waka et al., 1978).

Como consecuencia de la microheterogeneidad del medio, el tratamiento cinético de las reacciones que involucran sustratos micelizados debe considerar la distribución de los reactivos en los agregados micelares. Durante las últimas décadas, se desarrollaron tratamientos cinéticos que tienen en cuenta estas características y proveen modelos adecuados para interpretar las observaciones experimentales (Infelta, Grätzel y Thomas, 1974; Tachiya, 1975; Yekta et al., 1979; Tachiya, 1982; Grätzel, 1989). En los próximos capítulos se aplicarán algunos de estos modelos y se desarrollarán otros.

Como sensibilizador en las reacciones fotoquímicas estudiadas se eligió Pc de zinc en base al efecto conocido de este metal sobre las propiedades fotoquímicas de los tetrapirroles cíclicos: alto rendimiento cuántico de formación de triplete, largo tiempo de vida de ese estado excitado (Valduga et al., 1988) e importante rendimiento cuántico de fluorescencia, lo que permite seguir por esa vía las reacciones del singulete (Negri et al., 1991; T. Shen et al., 1989).

La ftalocianina de zinc con sustituyentes carboxilos es soluble en agua sólo en medio alcalino, pero en estas condiciones se encuentra fuertemente agregada. Esta molécula puede incluirse en micelas acuosas, donde alcanza una concentración de monómero suficiente para realizar estudios fotoquímicos.

I.2 - Objetivos

En este trabajo se realiza un estudio de propiedades fotofísicas y fotoquímicas de una ftalocianina tetracarboxilada de zinc , dicarboxidiamida ftalocianinato de Zn(II) (ZnTCPc), en micelas de hexadeciltrimetilamonio.

Los aspectos tratados son:

- síntesis de ZnTCPc, caracterización del producto y solubilización en medio micelar acuoso.
- equilibrio de dimerización y espectro de absorción de las especies presentes en micelas.
- reacción de producción de oxígeno singulete sensibilizada por monómeros y dímeros de esta Pc, por transferencia de energía desde el triplete excitado a oxígeno molecular en estado fundamental.
- desactivación de estados excitados singulete y triplete de ZnTCPc por transferencia de electrones a quinonas. En el caso del estado triplete se establece una competencia entre la desactivación por un mecanismo tipo I (Pc - quinonas) y tipo II (Pc - oxígeno), ya que no se excluyó el oxígeno disuelto en las experiencias.

CAPITULO II

SINTESIS Y REACTIVOS

II.1 - SINTESIS DE ZnTCPC

II.1.1 - Reactivos empleados

Acetato de zinc (Timper) p.a.

Acido clorhídrico p.a.

Anhidrido Trimelítico (proviesto por Alba S.A.)

Cloruro de Amonio (Analar) p.a.

Hidróxido de Sodio p.a.

Molibdato de amonio (Mallinckrodt) p.a.

Nitrobenceno (Fluka)

Urea (Merck)

II.1.2 - Síntesis

Se usó el método original de Weber y Busch (1965) para la producción de tetrasulfoftalocianinas metálicas, en una versión modificada, similar a la utilizada para la síntesis de la ftalocianina tetracarboxilada de cobre (Lagorio et al., 1989).

Anhidrido trimelítico (0,0352 mol), cloruro de amonio (0,0168 mol), urea (0,2 mol), molibdato de amonio (8 micromoles), acetato de zinc (0,0096 mol) y 8 mL de nitrobenceno fueron calentados por 5 horas a 185 C. El sólido resultante fue tratado con metanol y lavado hasta eliminación del nitrobenceno.

Con este procedimiento la ftalocianina se obtiene como tetraamida (Shirai et al., 1980), la cual fue luego hidrolizada en medio básico, haciéndola hervir con 250 mL de NaOH (0,1 M). El producto disuelto fue filtrado y reprecipitado con ácido clorhídrico. El proceso de síntesis fue llevado a cabo en dos

mezclas similares.

II.1.3 - Purificación

La purificación se llevó a cabo mediante sucesivas disoluciones en NaOH y reprecipitaciones con HCl. El sólido se sometió a extracciones con etanol absoluto en Soxhlet, durante 4 horas. Este producto se redisolvió en NaOH y se reprecipitó con HCl, repitiendo este proceso de disolución-precipitación hasta obtener un sobrenadante incoloro (~ 15 veces). El sólido se lavó con agua caliente hasta reacción negativa de cloruros (ensayo con AgNO_3 en medio nítrico). Finalmente el producto se secó con lámpara infrarroja y se conservó en presencia de P_2O_5 , bajo vacío.

II.1.4 - Análisis

El análisis elemental de los productos de ambas síntesis, realizados en dos laboratorios diferentes (UMYMFOR, Universidad de Buenos Aires y BELLER, Göttingen, Alemania) dieron como resultado: C: 53,1 y 53,3%; H: 4,1 y 3,5% y N: 17,9 y 18,9%.

Los valores calculados para una ftalocianina tetracarboxilada son: C: 57,4% ; H: 2,1% y N: 14,9%. El valor alto para N y el valor bajo para C, sugieren una hidrólisis parcial de los grupos amida durante el tratamiento con NaOH.

El producto se disolvió en NaOH y se tituló por retorno con HCl, resultando 2,05 grupos carboxilos libres por molécula.

Teniendo en cuenta los resultados de la titulación, los valores calculados para una diamida dihidratada son: C: 54,9%; H: 2,9% y N: 17,8%, que coinciden dentro del error experimental con los obtenidos por análisis elemental.

En consecuencia, el compuesto fue identificado como la

diamida de la ftalocianina tetracarboxilada de zinc. Esto no excluye la posibilidad de tener también mono-, tri- y tetraamida, tanto como el compuesto tetracarboxílico y sus posibles isómeros constitucionales, dando la diamida como un promedio (Fig. 2.1). Sin embargo, la muestra se comportó como un sólo compuesto, con un equilibrio de agregación simple. Los intentos de obtener un grado mayor de hidrólisis de las amidas en medio más fuertemente básico llevaron a la destrucción del producto.

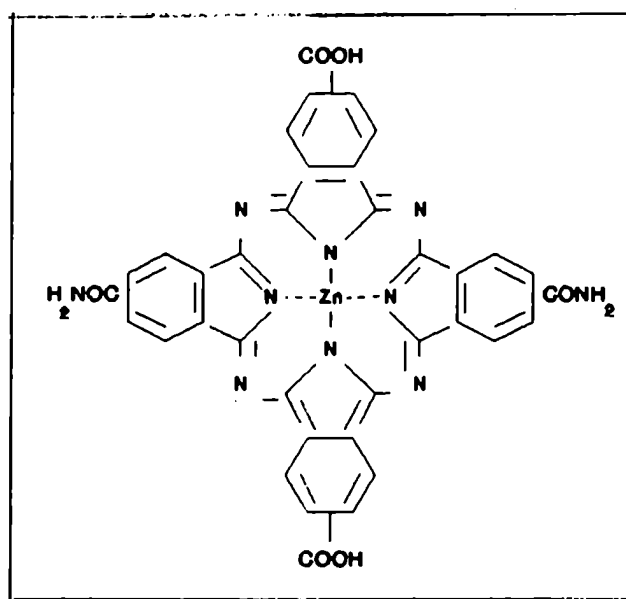


Figura 2.1. Estructura de ZnTCPC.

Las mediciones de $^1\text{H-NMR}$ de 400 MHz en DMSO-d_6 dieron bandas anchas no resueltas en la región aromática (6,5-10 ppm), que pueden provenir de una mezcla de isómeros.

La espectroscopía IR no permitió diferenciar los grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{CONH}_2$. Se hicieron medidas IR con la ftalocianina tetracarboxilada de cobre y su tetraamida con resultados similares.

El análisis usando $^{13}\text{C-NMR}$ no fue posible por problemas de escasa solubilidad. Esta baja solubilidad también impidió el análisis por HPLC y/o separación por columna de las varias amidas posibles (mono, di, tri y tetra) y de los posibles

isómeros constitucionales.

El análisis por Rayos X no se pudo realizar dado que las muestras eran policristalinas.

Después del procedimiento de purificación se obtuvo un coeficiente de absorción ϵ de $4,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 685 nm, en dimetilsulfóxido, para los productos de las dos síntesis. Ulteriores recristalizaciones no produjeron incremento de este valor.

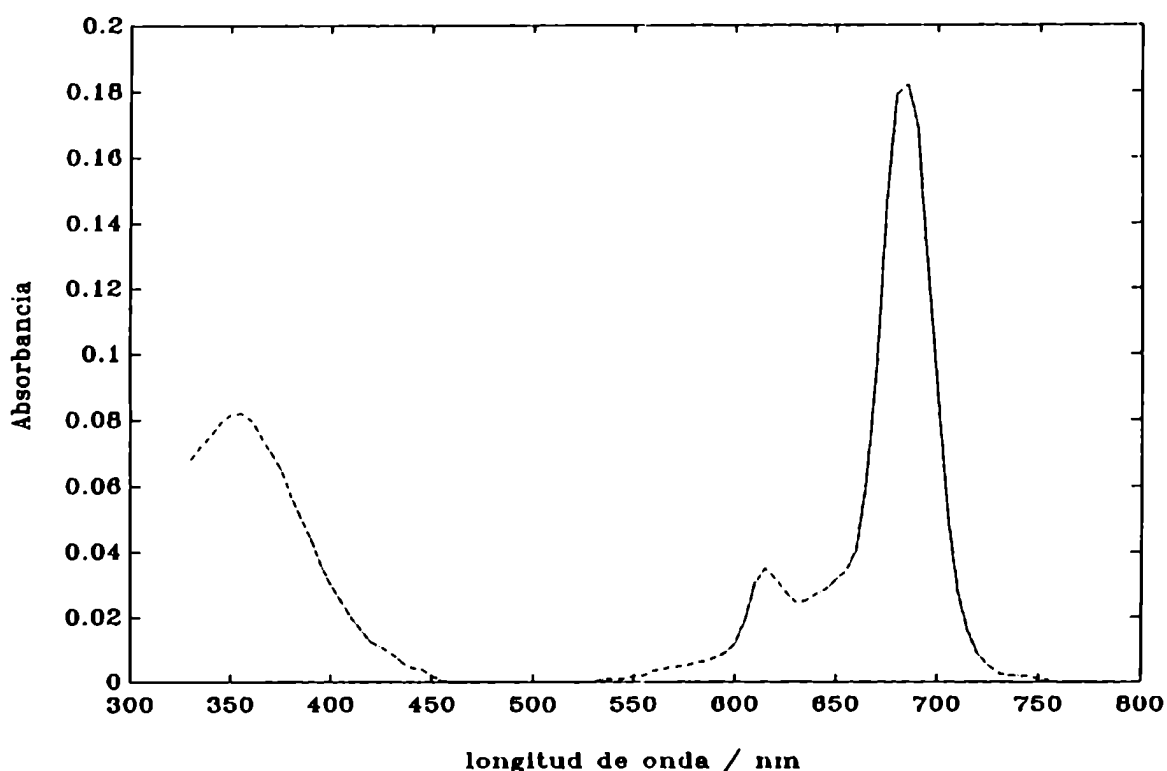


Figura 2.2. Espectro de absorción de ZnTCPc $1 \mu\text{M}$ en DMSO, camino óptico = 4,00 cm.

La Fig. 2.2 muestra el espectro de ZnTCPc en DMSO, en una concentración donde el colorante está como monómero. El valor de ϵ obtenido es algo bajo cuando se lo compara con $\epsilon = 1,6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para la ftalocianina de zinc (Valduga et al., 1987). Sin embargo, un decrecimiento similar se observa para otras

ftalocianinas tetracarboxiladas, que presentan un coeficiente de absorción molar (ϵ) menor que las correspondientes ftalocianinas sin carboxilar (ver Tabla 2.1).

Tabla 2.1

Pc	solvente	$\epsilon^*/M^{-1}cm^{-1}$	Referencias
Al(HSO ₄)Pc	Etanol	1,6 . 10 ⁵	Lever (1965)
Al(OH)TCPc	DMSO	7,1 . 10 ⁴	Lagorio (1991) Lagorio et al.(1992)
CoPc	1ClNaftaleno	1,5 . 10 ⁵	Lever (1965)
CoTCPc	DMSO	9,8 . 10 ⁴	Lagorio (1991)
	CTAC 0,15 M	1,0 . 10 ⁵	Este trabajo
CuPc	1ClNaftaleno	2,1 . 10 ⁵	Lever (1965)
CuTCPc	DMSO	1,1 . 10 ⁵	Gaspard (1979)
ZnPc		1,6 . 10 ⁵	Valduga (1987)
ZnTCPc	DMSO, CTAB 0,1M	4,4 . 10 ⁴	Este trabajo

* coeficiente de absorción (a la longitud de onda de máxima absorción) correspondiente al monómero.

II.2 - REACTIVOS

A continuación se detallan los reactivos ,ordenados según los capítulos en que son utilizados por primera vez.

II.2.1 - Capitulo III

ZnTCPc: la muestra fue caracterizada como la diamida de la ftalocianina tetracarboxilada de zinc (ver II.1).

CoTCPc: sintetizada análogamente a la ZnTCPc y caracterizada igualmente como diamida.

CuTCPc: ftalocianina de cobre con los cuatro grupos carboxilos libres (Lagorio et al., 1989).

Al(OH)TCPc: monoamida de la ftalocianina tetracarboxilada de hidroxaluminio (Lagorio et al., 1992).

Dimetilsulfóxido (DMSO, Mallinckrodt; las soluciones stock de las ftalocianinas fueron preparadas en este solvente).

Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, Mallinckrodt y Kodak).

Cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAC, Kodak).

Dodecilsulfato de sodio (SDS, Kodak).

Dodecilsulfato de litio (LiDS, Kodak).

NaOH y HCl calidad para análisis.

H₂O purificada por un sistema Millipore (Milli-Q).

II.2.2 - Capítulo IV

1,3-difenilisobenzofurano (DPBF ; Aldrich).

Reineckato de potasio (Aldrich).

II.2.3 - Capítulo V

Las quinonas ensayadas fueron: p-benzoquinona (BQ), metil-p-BQ (MeBQ), 2,6-dimetil-p-BQ (diMeBQ), tetrametil-p-BQ (DQ), 2,6-diCloro-p-BQ (Cl₂BQ) y tetracloro-p-BQ (Cl₄BQ), purificadas por sublimación al vacío.

En las experiencias dinámicas de detección de ¹O₂ se utilizó 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina Aldrich y tolueno Merck p.a.

CAPITULO III

DIMERIZACION

III.1 - INTRODUCCION

Las ftalocianinas tienen tendencia a formar agregados oligoméricos (Reynolds y Kolstad, 1976; Moser y Thomas, 1983), particularmente dímeros.

Aunque hay antecedentes de reacciones fotorredox para dímeros de sulfoftalocianinas de Co, Fe y Cu (Ferraudi, 1979), éstas sólo resultan de la absorción de fotones de longitud de onda menor que 400 nm y en general la agregación reduce la capacidad de sensibilización de las Pc en reacciones de transferencia de electrones (Darwent et al., 1982a,b).

También los dímeros son ineficientes o mucho menos eficientes que los monómeros para la fotoproducción de oxígeno singulete (Wagner et al., 1987; Lagorio, 1991; Lagorio et al., 1992).

La fluorescencia también se ve afectada por la agregación. Negri et al. (1991) observaron que los dímeros de ZnTCPc no son fluorescentes.

Cuando las Pc se incorporan a micelas, se reduce la formación de oligómeros (Darwent, 1980; Darwent et al., 1982b; Zhu et al., 1985) y aparecen las bandas características del monómero en la zona de 600-700 nm, siendo el monómero la especie más eficiente desde un punto de vista fotoquímico (Wu et al., 1985).

En consecuencia, para estudiar el comportamiento fotoquímico de ZnTCPc en micelas es necesario conocer el equilibrio de dimerización en ese medio.

III.2 - PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1 - INCORPORACION DE FTALOCIANINAS TETRACARBOXILADAS A MICELAS

Se registraron los espectros de absorción de soluciones obtenidas por agregado de Pc disuelta en DMSO a soluciones micelares. La aparición de las bandas características del monómero en el espectro de las Pc en medio microheterogéneo se tomó como criterio de inclusión total o parcial en la microfase, dado que en medio acuoso se encuentran fuertemente agregadas.

La incorporación de ZnTCPc se trata en detalle más adelante. Las otras Pc mostraron las siguientes características:

CuTCPc: El espectro de absorción en presencia de SDS, LiDS y CTAC en concentraciones 0,1M es igual al obtenido por Lagorio en NaOH diluido (Tesis, 1991). Estas soluciones no son estables y al cabo de unas horas el colorante precipita, indicando la no incorporación a las micelas.

Al(OH)TCPc: El espectro de absorción en CTAC 0,1M es similar al obtenido en NaOH 0,2M (Lagorio, 1991) y conduce a suponer que no hay incorporación a las micelas.

CoTCPc: Se observó la destrucción de agregados en presencia de micelas de SDS y CTAC, siendo este último detergente el que permitió obtener una mayor proporción de monómero (ver Dimerización en CTAC). Sin embargo, esta Pc no fluoresce ni genera 1O_2 (Lagorio, 1991).

III.2.2 - METODOS

Para el estudio del equilibrio de dimerización de la ZnTCPc, el colorante disuelto en DMSO fue agregado a soluciones

acuosas de CTAB. Las concentraciones finales fueron $1,6 \cdot 10^{-8}$ a 10^{-5} M en ZnTCPc, 0,020 a 0,100 M en CTAB y menos que 2% (v/v) en DMSO. Probablemente el DMSO actúa como un agente complejante para esta Pc, como lo hace con ZnPc (Kobashayi et al., 1968). El DMSO facilita la disolución de la ZnTCPc en agua. A través de todo el trabajo, el término ZnTCPc se refiere al complejo con DMSO.

Las soluciones micelares de ZnTCPc fueron estables por días y se obtuvo el mismo espectro de absorción independientemente de la secuencia y velocidad de mezclado de CTAB acuoso y Pc en DMSO.

Los espectros de absorción fueron medidos en un espectrofotómetro Zeiss DMR11 con un compartimiento termostaticable para la celda (termostato Lauda RC6), usando cubetas con caminos ópticos de 10, 40 y 100 mm.

El pH de las soluciones fue ajustado por agregado de HCl o NaOH para mantener la fuerza iónica lo suficientemente baja como para prevenir cambios en las micelas (Turro y Yekta, 1978; Lianos y Zana, 1980).

III.3 - RESULTADOS

III.3.1 - Dimerización de ZnTCPc en CTAB 0,1 M

La Fig.3.1 muestra espectros de absorción de ZnTCPc a diferentes concentraciones de detergente.

Por comparación con los espectros conocidos de monómeros, dímeros y agregados superiores de diferentes ftalocianinas (Reynolds y Kolstad, 1976; Moser y Thomas, 1983) el espectro en agua fue asignado a agregados de ZnTCPc. Los espectros en soluciones acuosas más diluidas ($3,6 \cdot 10^{-7}$ M y $2,0 \cdot 10^{-7}$ M) son similares al de línea llena de la Fig. 3.1, con máximos en 640 y

700 nm. La relación entre las absorbancias en ambas longitudes de onda se mantuvo constante al decrecer la concentración, sin aparición de la banda a 690 nm, característica del monómero.

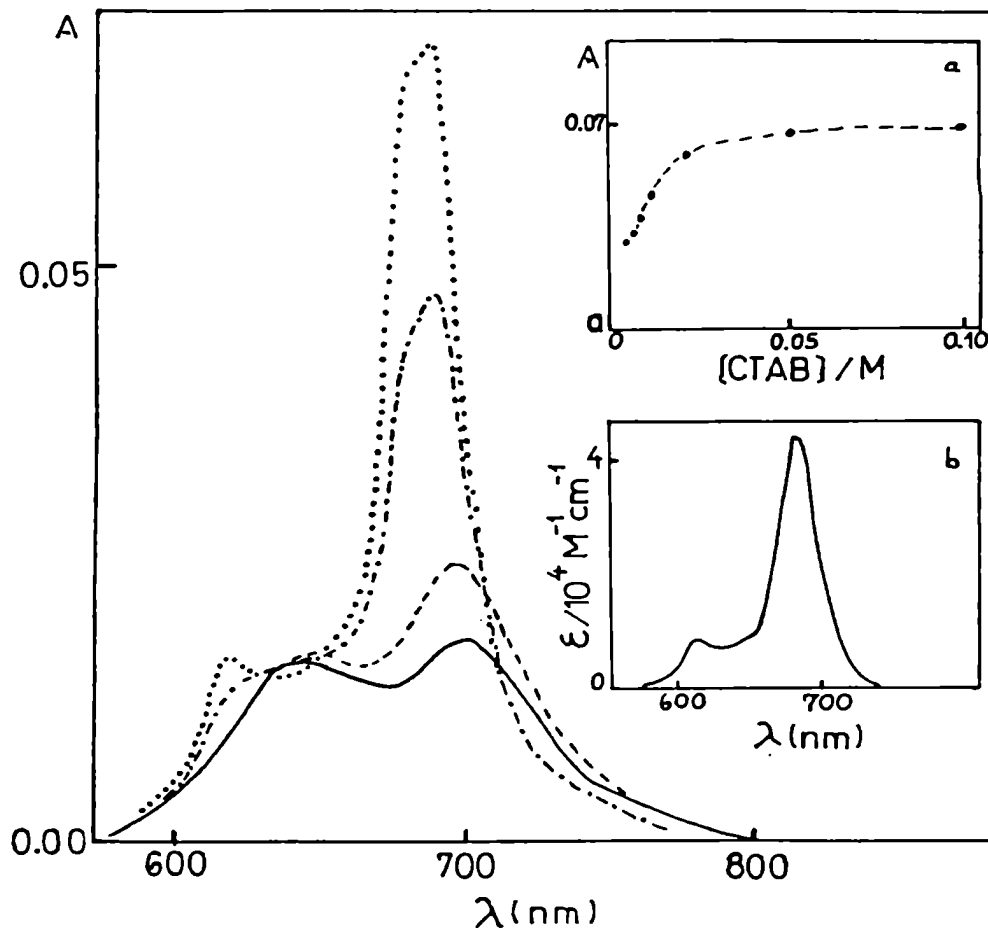


Figura 9.1. Espectros de absorción de ZnTCPc 2,55 μM en: (-) agua; (- -) CTAB 0,5 mM; (- . -) CTAB 0,010 M y (. . .) CTAB 0,100 M. Recuadro: a) absorbancia a 690 nm como función de la concentración de CTAB; b) espectro del monómero en DMSO.

El agregado de CTAB a una solución acuosa de ZnTCPc (Fig.3.1) induce la aparición de la banda del monómero (690 nm). Comportamientos espectrales muy similares han sido observados para hematoporfirina en soluciones micelares y se asignaron a la monomerización de la porfirina debido a su inclusión en la micela (Sconfienza et al., 1980).

Por agregado de CTAB, aún por debajo de la concentración micelar crítica (CMC = 0,92 mM ; Kalyanasundaram, 1987), el

espectro de ZnTCPc se modifica respecto del obtenido en agua. Al llegar a una concentración de CTAB de 0,1M, el espectro permanece prácticamente constante y es similar al obtenido en DMSO y piridina (Negri et al., 1991).

La Fig.3.2 muestra espectros de absorción de ZnTCPc en CTAB 0,1M a varias concentraciones de colorante. Se observa un punto isosbético localizado en 710 nm y aparecen dos regiones isosbéticas entre 635 y 650 nm y entre 600 y 605 nm. A medida que baja la concentración de Pc, el espectro se asemeja al espectro del monómero de la Fig.3.1.

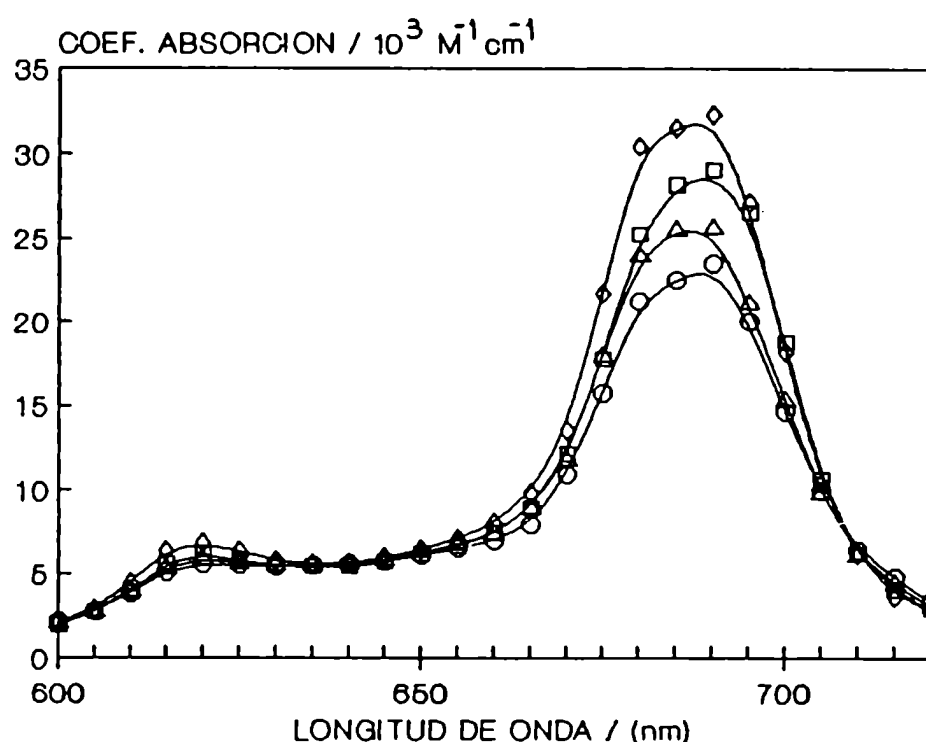


Figura 3.2. Espectros de absorción de ZnTCPc en CTAB 0,100 M, a diferentes concentraciones de ZnTCPc: (◊) 0,05 μM; (◻) 1,9 μM; (Δ) 3,9 μM y (○) 8,7 μM.

Suponiendo que solamente están presentes monómeros y dímeros, podemos escribir la ecuación de balance de masa como:

$$C_0 = [M] + 2 [D] \quad (3.1)$$

donde C_0 es la concentración total de colorante y M y D

significan monómero y dímero, respectivamente. La ecuación (3.1) vale independientemente de la distribución de cada especie entre fase acuosa y micelar.

La absorbancia total A, a una dada longitud de onda, con un camino óptico de 1 cm, suponiendo que vale la ley de Lambert-Beer para M y D (las únicas especies absorbentes), está dada por la ecuación (3.2) :

$$A = [\epsilon_M [M] + \epsilon_D [D]] \quad (3.2)$$

donde ϵ_M y ϵ_D son los coeficientes de absorción molar para monómero y dímero, respectivamente.

La constante de dimerización aparente (a una dada concentración de detergente) se expresa como:

$$K_d = [D] / [M]^2 \quad (3.3)$$

Con las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) se puede expresar A como función de C_o , K_d , ϵ_M y ϵ_D , de igual modo que Yang et al.(1985):

$$A = [\epsilon_M [M] + \epsilon_D ((C_o - [M]) / 2)] \quad (3.4)$$

donde

$$[M] = [(1 + 8 K_d C_o)^{1/2} - 1] / 4 K_d \quad (3.5)$$

Se tomaron los espectros de absorción de series de soluciones de ZnTCPc en CTAB, en el ámbito de 10^{-7} a 10^{-5} M en colorante. Los valores de absorbancia a 690 nm fueron ajustados a las ec.(3.4) y (3.5) usando un programa de cuadrados mínimos no lineales para obtener como parámetros K_d y ϵ_D en CTAB 0,1M a 30°C, (condiciones de irradiación para el estudio de fotoproducción de oxígeno singulete). Se eligieron las medidas a 690 nm (máximo de absorción) para tener una menor dispersión en el ajuste (ver Apéndice 3).

El coeficiente de absorción del monómero a 690 nm, tomado de la absorbancia de la solución más diluida ($1,6 \cdot 10^{-8} \text{M}$) a 30°C , medido usando una celda de 100 mm de paso óptico fue $\epsilon_M = (4,4 \pm 0,4) \cdot 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

El espectro completo del monómero no pudo ser obtenido en esta forma debido a limitaciones de sensibilidad. Por ello se adoptó un procedimiento diferente. El espectro de una solución $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ de ZnTCPc en CTAB 0,1M se registró a temperaturas crecientes ($30 - 80^\circ\text{C}$) hasta que a partir de 70°C no se observaron más cambios, indicando una disociación completa de los dímeros. El coeficiente de absorción molar a 690 nm así obtenido tuvo el valor arriba citado. Entonces, el espectro de alta temperatura fue considerado como el verdadero espectro del monómero y resultó igual al obtenido en solventes orgánicos como DMSO, salvo un pequeño corrimiento al rojo del máximo de absorción ($\cong 5 \text{nm}$). Este mismo corrimiento se observó en el espectro del monómero de CoTCPc, con un máximo de absorción en 666 nm en DMSO y en 674 nm en micelas de CTAC, pero con igual valor de $\epsilon = 1,0 \cdot 10^5 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

El espectro del monómero de ZnTCPc fue utilizado junto con K_D en el cálculo del espectro del dímero (Fig.3.3) según la ec.(3.4).

El espectro del dímero mostrado en la Fig.3.3 es un promedio de los valores obtenidos en la forma descrita a partir de espectros de la mezcla monómero-dímero. El espectro del dímero en medio microheterogéneo resultó ser el mismo que el del dímero de esta Pc en dimetilformamida (Negri et al., 1991).

La invariancia del espectro del dímero calculado a partir de distintos espectros de absorción, así como la existencia de puntos isobélicos al variar la concentración de Pc en CTAB 0,1M, apoyan la validez de la hipótesis inicial: que sólo están presentes monómeros y dímeros en esas condiciones.

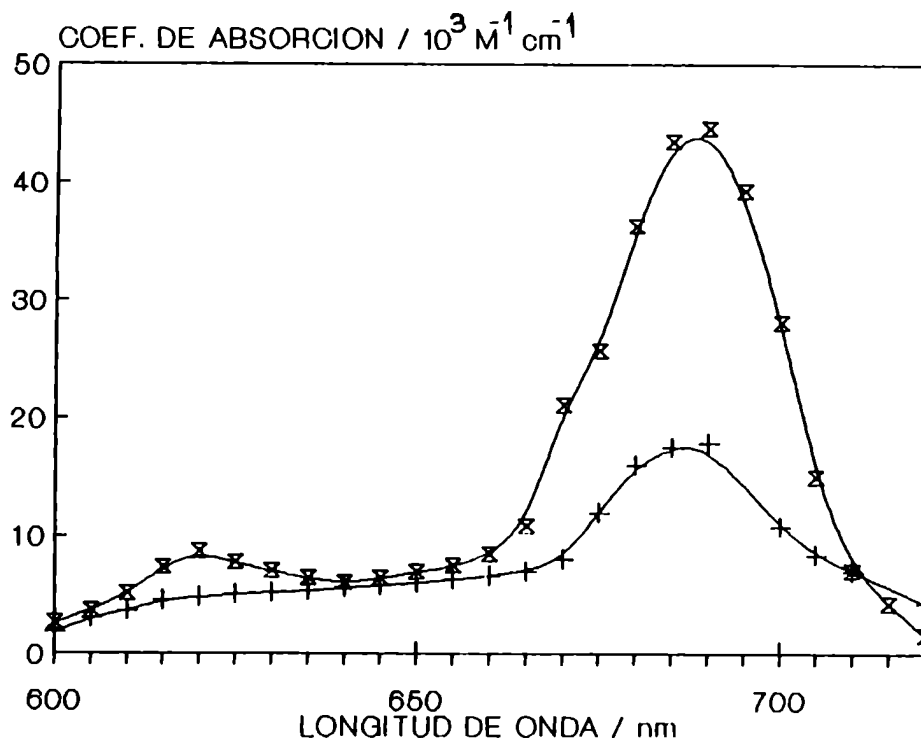


Figura 9.9. Espectros del monómero (X) y del dímero (+). El espectro del dímero se representa en moles de monómero.

Para concentraciones de ZnTCPc superiores a $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ se observaron desviaciones mayores en el ajuste, las cuales fueron interpretadas como la formación de agregados mayores.

En CTAB 0,1M a 30°C , se obtuvo el valor de la constante de dimerización $K_d = (8,6 \pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$.

III.3.2 - Dimerización de ZnTCPc a otras concentraciones de CTAB

Se registraron los espectros de absorción para series de soluciones de ZnTCPc en el ámbito 10^{-7} a 10^{-5} M , en CTAB 0,047 - 0,040 - 0,032 - 0,026 - 0,023 y 0,020 M, a 30°C .

Del mismo modo que lo descrito para 0,1M, se calculó K_d

y el espectro del dímero a cada concentración de detergente. El espectro del dímero coincidió dentro del error experimental con el obtenido en CTAB 0,1 M.

Las constantes de dimerización aparentes obtenidas figuran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Constantes de dimerización de ZnTCPc en CTAB, a 30°C.

[CTAB] / M	K_d / M^{-1}
0,100	$(8,6 \pm 0,5) 10^5$
0,047	$(2,5 \pm 0,3) 10^6$
0,040	$(3,5 \pm 0,2) 10^6$
0,032	$(3 \pm 1) 10^6$
0,026	$(5 \pm 1) 10^6$
0,023	$(8 \pm 1) 10^6$
0,020	$(1,8 \pm 0,2) 10^7$

III.3.3 - Dimerización en CTAC

En este detergente se observa una leve disminución de la constante de dimerización de ZnTCPc comparado con CTAB, en iguales condiciones de concentración de ftalocianina y surfactante. Suponiendo que el espectro de monómero y dímero en la micela son iguales en ambos detergentes catiónicos, se puede estimar un valor para la constante de dimerización de ZnTCPc en CTAC 0,1 M, a temperatura ambiente $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$: $K_d = 1,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. Este valor no es afectado sensiblemente por la presencia de sustancias no cargadas (ver Tabla 5.7 en V.3.1.2).

Este valor es similar al obtenido para la ftalocianina tetracarboxilada de cobalto (CoTCPc) en CTAC 0,15M a 30°C, cuya $K_d = 1,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$.

III.4 - DISCUSION

La constante de dimerización aparente, K_d , dada por la ec. (3.3) relaciona las concentraciones totales de monómero y dímero en solución. Análogamente se puede definir una constante de dimerización en la seudofase micelar, K_{dm} :

$$K_{dm} = \{D\}_m / \{M\}_m^2 \quad (3.6)$$

donde las concentraciones expresadas con llaves están referidas al volumen de la fase indicada por el subíndice (m:micelar).

Por otra parte, las especies monómero y dímero están sujetas a un equilibrio de partición entre la seudofase micelar y el agua. Las constantes de partición para monómero y dímero, respectivamente, son:

$$P_M = \{M\}_m / \{M\}_w \quad P_D = \{D\}_m / \{D\}_w \quad (3.7)$$

w : fase acuosa

Las concentraciones totales de monómero y dímero están dadas por los siguientes balances de masa:

$$[D] = f \{D\}_m + (1-f) \{D\}_w \quad (3.8)$$

$$[M] = f \{M\}_m + (1-f) \{M\}_w \quad (3.9)$$

La fracción del volumen total ocupada por las micelas, f , es igual a $V_M \cdot [Mic]$, siendo V_M el volumen molar de la micela. La concentración micelar, $[Mic]$, se relaciona con la concentración y con la CMC del CTAB por $[Mic] = ([CTAB] - CMC) / N$, donde se ha tomado $N=60$ como el número medio de agregación micelar (Kalyanasundaram, 1987).

De las ec.(3.6) a (3.9) resulta:

$$K_d = K_{dm} (f + (1-f) P_D^{-1}) / (f + (1-f) P_M^{-1})^2 \quad (3.10)$$

Dado que para micelas acuosas es $f \ll 1$ (en CTAB 0,1M $f \cong 0,03$), resulta:

$$K_d = K_{dm} (V_M [\text{Mic}] + P_D^{-1}) / (V_M [\text{Mic}] + P_M^{-1})^2 \quad (3.11)$$

Si la Pc se encuentra totalmente incorporada a las micelas, es decir que las especies monómero y dímero tienen fuerte afinidad por la fase micelar (P_D y $P_M \gg (V_M [\text{Mic}])^{-1}$), la ec.(3.11) se reduce a:

$$K_d = (K_{dm} / V_M) \cdot [\text{Mic}]^{-1} \quad (3.12)$$

En consecuencia, en el ámbito de concentración de detergente en que la Pc está completamente asociada a las micelas, K_d debe ser proporcional a $[\text{Mic}]^{-1}$.

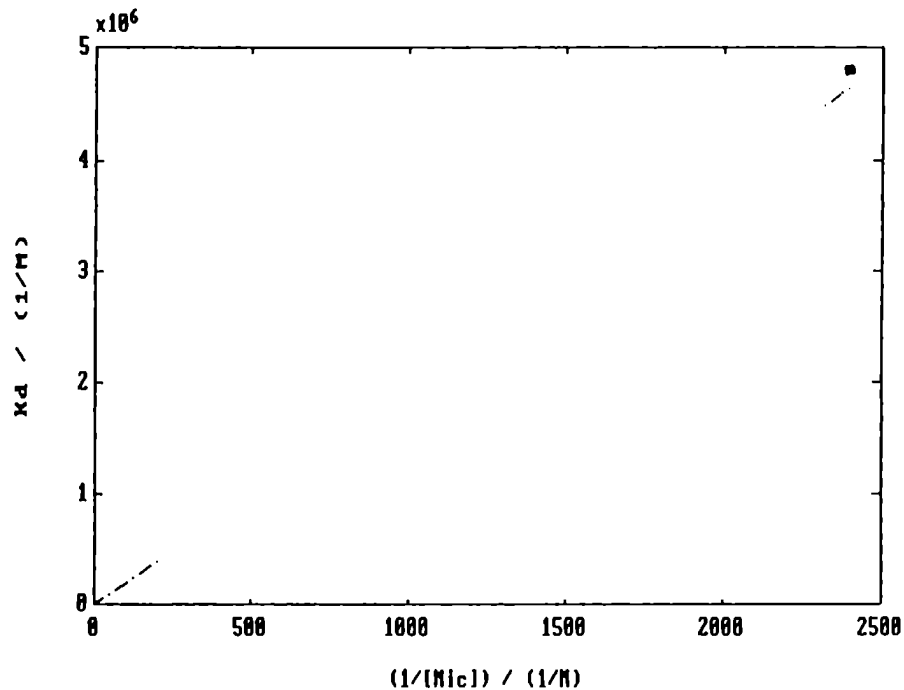


Figura 3.4. Constante de dimerización aparente de ZnTCPc en CTAB, como función de la inversa de la concentración micelar.

La Fig.3.4 muestra la proporcionalidad entre K_d y $[Mic]^{-1}$ para concentraciones de CTAB mayores que 0,026 M. La linealidad está de acuerdo con que $\cdot ZnTCPC$ está completamente incorporada a la fase micelar y que monómeros y dímeros coexisten en la micela. La falta de evidencia de monómeros en agua y la diferencia entre los espectros en agua y en micelas a la misma concentración de colorante (ver Fig.3.1) también avalan esta conclusión.

A concentraciones de CTAB del orden de 0,1 M, con $[Mic]=1,65 \cdot 10^{-3} M$, la dimerización en la micela no es despreciable y de la Fig.3.4 resulta un valor de $(K_{dm}/V_M) = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^3$. Tomando $V_M \cong 20 M^{-1}$, K_{dm} resulta de magnitud comparable a la constante de dimerización obtenida para $ZnTCPC$ en dimetilformamida con 20% de agua ($1,1 \cdot 10^4 M^{-1}$, Negri et al., 1991). Para ftalocianinas con fuerte tendencia a la agregación, el medio micelar no evita completamente la dimerización, como fue observado con $PdPc$ en CTAC (Darwent et al., 1982b).

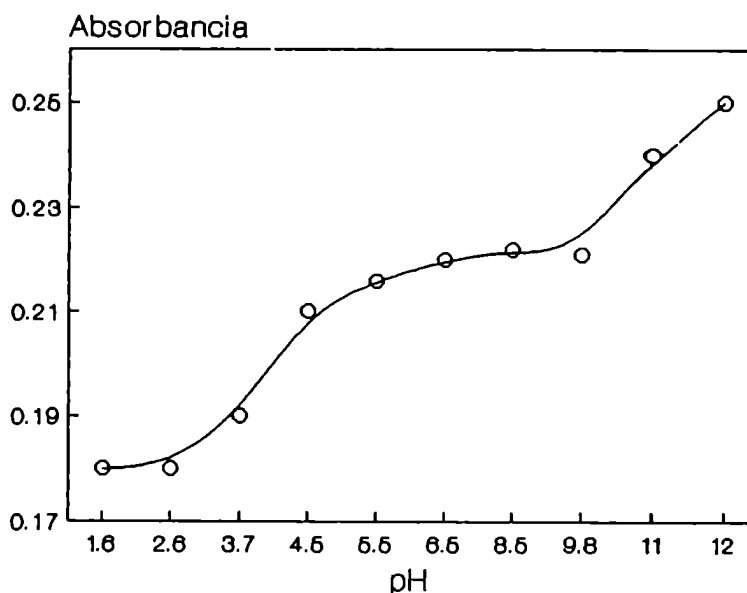


Figura 3.5. Absorbancia a 690 nm de $ZnTCPC$ $9,2 \mu M$ en CTAB $0,100 M$, a distintos pH.

La Fig.3.5 muestra la absorbancia a 690 nm de soluciones 9,2 μM de ZnTCPc en CTAB 0,1M, en función del pH. Los saltos observados están relacionados con cambios en la carga media de la Pc. En el ámbito de pH 5,5 - 10, donde los valores de absorbancia son independientes del pH, se puede suponer que la Pc está negativamente cargada.

Los cambios espectrales observados en la Fig.3.1 para $[\text{CTAB}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ respecto de agua sugieren que existe interacción entre moléculas monoméricas de surfactante o agregados débilmente organizados y la Pc, probablemente debido a atracción coulombica entre especies con carga opuesta e inducción de micelización.

Dado que las micelas de CTAB tienen una carga periférica positiva, se desarrolla una atracción coulombica con la Pc, favoreciendo que los extremos cargados de las moléculas de colorante se unan a la superficie micelar.

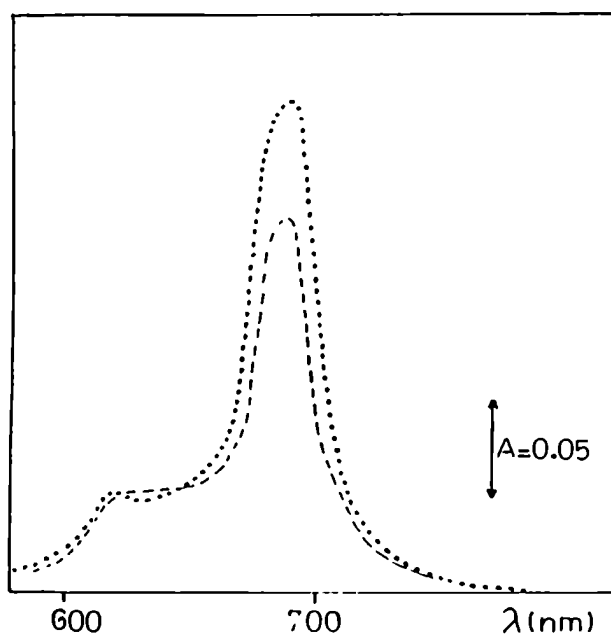


Figura 3.6. Espectros de absorción de ZnTCPc 2,9 μM en (...) CTAB 0,100 M y (-) SDS 0,100 M. Camino óptico = 4,00 cm.

Experimentos realizados con micelas negativamente cargadas (SDS) muestran que en este medio hay una mayor proporción de dímero que en CTAB (Fig.3.6). Sin embargo, a pesar de la repulsión electrostática la dimerización decrece en magnitud al ir de agua a fase micelar. Esto indica que la afinidad de la Pc por las micelas tiene una componente hidrofóbica y no es sólo atribuible a interacciones iónicas. Ese efecto hidrofóbico debe estar presente también en micelas de CTAB.

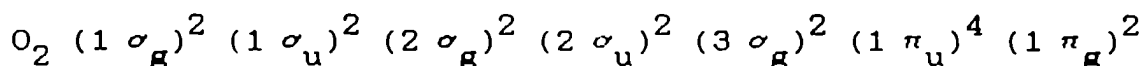
CAPITULO IV

GENERACION DE OXIGENO SINGULETE

Parte I

IV.1 - INTRODUCCION

La configuración electrónica de la molécula de oxígeno en estado fundamental es la siguiente:



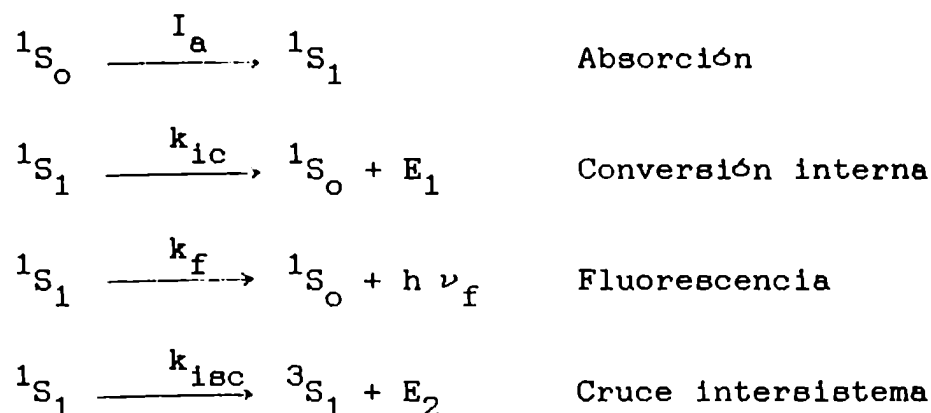
El orbital ocupado más alto es el $(1 \pi_g)$ doblemente degenerado y tiene solamente dos electrones. De acuerdo con la regla de Hund los 2 electrones que ocupan los $1 \pi_g$ lo hacen con spin paralelo en el estado fundamental, resultando así un estado triplete, $^3\Sigma_g^-$. Dado que las moléculas orgánicas en estado fundamental generalmente son singuletes, este hecho protege a los organismos vivos de su reacción con oxígeno.

Los dos primeros estados excitados del oxígeno son estados singulete: $^1\Delta_g$ con un exceso de energía de $94,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$ y $^1\Sigma_g^+$ con un exceso de energía de $156,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$ respecto del estado fundamental (Herzberg, 1950).

Su carácter singulete y su largo tiempo de vida, determinado por el hecho de que la transición radiativa al estado fundamental $^3\Sigma_g^-$ es prohibida por spin, paridad y momento angular, hace del oxígeno singulete $^1\Delta_g$ una especie reactiva hacia los sustratos orgánicos. El tiempo de vida del mismo varía de $4 \mu\text{s}$ en H_2O a $10^5 \mu\text{s}$ en $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ (Braun et al., 1986; Schmidt y Brauer, 1987). Además, la constante de velocidad para la desactivación radiativa, k_{rad} , también depende del solvente y su valor puede variar en un factor mayor que 20 (Scurlock y Ogilby, 1987).

Aunque $O_2(^1\Sigma_g^+)$ también puede producirse fácilmente, su tiempo de vida en fase condensada es extremadamente corto (del orden de 10^{-12} s) y rápidamente decae por conversión interna al estado $^1\Delta_g$, que es la especie excitada más estable. En lo que sigue, al hablar de oxígeno singulete (1O_2) se entenderá el estado excitado $^1\Delta_g$ del oxígeno molecular.

La técnica más ampliamente usada para generar 1O_2 en solución es la producción fotosensibilizada, que involucra dos pasos fotofísicos: la formación del triplete del sensibilizador y su desactivación por oxígeno en estado fundamental (3O_2). El primer proceso está incluido en el siguiente mecanismo general:



donde 1S_0 representa el sensibilizador en estado fundamental

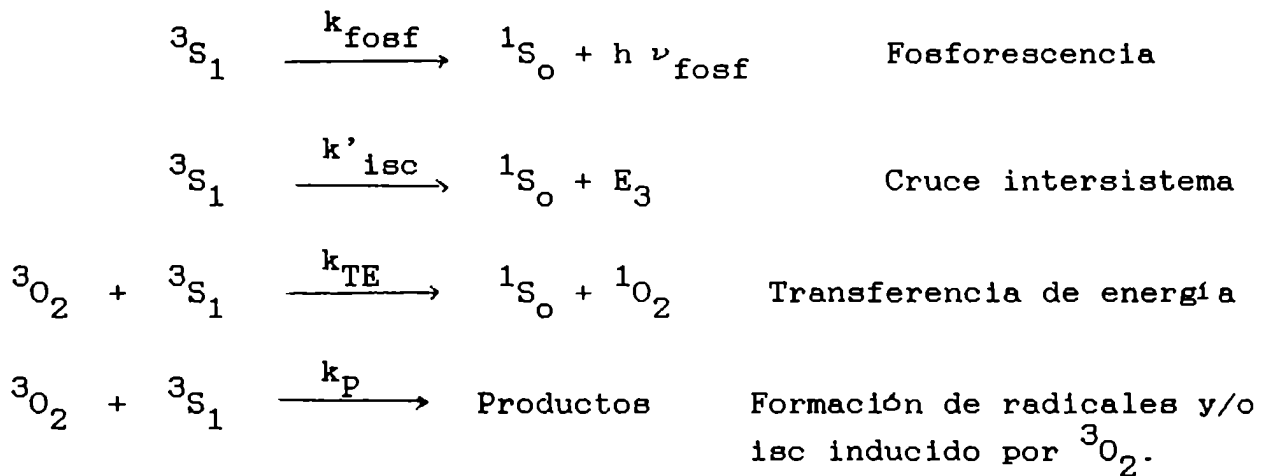
jS_1 representa el sensibilizador en el estado excitado más bajo de multiplicidad j

y E_i es la energía liberada en la reacción

El rendimiento cuántico de formación de triplete, ϕ_{isc} , está determinado por la siguiente relación de constantes correspondientes a los distintos caminos de desactivación de 1S_1 :

$$\phi_{isc} = k_{isc} / (k_{ic} + k_f + k_{isc}) \quad (4.1)$$

Los procesos de desactivación de 3S_1 son generalmente los siguientes:



Llamando S_Δ a la eficiencia de producción de 1O_2 por desactivación de 3S_1 en ausencia de Q (desactivante del triplete), resulta:

$$S_\Delta = k_{TE} [^3O_2] / ((k_{TE} + k_P) [^3O_2] + k_{fosf} + k'_{isc}) \quad (4.2)$$

Para estados triplete con tiempos de vida en ausencia de oxígeno mayores que algunos μs y para concentraciones de oxígeno del orden de 1 mM, se cumple:

$$(k_{fosf} + k'_{isc}) \ll (k_{TE} + k_P) [^3O_2]$$

Esta condición es válida para muchos colorantes y en particular para ZnTCPC, cuyo tiempo de vida de triplete en ausencia de oxígeno es de unos 400 μs (valor medido en DMSO; P. Aramendía, comunicación personal). Con esta consideración y llamando $(k_{TE} + k_P) = k_{O_2}$ se obtiene:

$$S_\Delta = k_{TE} / k_{O_2} \quad (4.3)$$

donde k_{O_2} es la constante de velocidad para la desactivación del triplete del colorante por oxígeno en estado fundamental. S_Δ es una constante para el sensibilizador en un medio determinado.

El mecanismo de desactivación de estados triplete por oxígeno ha sido estudiado por varios autores (Gijzeman et al., 1973a y b; Dzhangarov y Salokhiddinov, 1981). Aunque en los primeros trabajos se consideró que para colorantes con energías de 3S_1 menores que 15000 cm^{-1} es $S_{\Delta} = 1$ (Gijzeman et al., 1973a), en bibliografía hay numerosos valores de S_{Δ} menores que la unidad (Garner y Wilkinson, 1977; Gorman et al., 1978; Gorman y Rodgers, 1986; Redmond y Braslavsky, 1988).

Ciertas Pc son eficientes en la fotogeneración sensibilizada de oxígeno singulete molecular (Wu et al., 1985; Langlois et al., 1986; Reddi y Jori, 1988), que es la especie considerada activa en provocar daño celular en la terapia fotodinámica del cáncer. Esta capacidad de algunas ftalocianinas ha sido estudiada en medio homogéneo (Spikes y Bommer, 1986; Valduga et al., 1988; Lagorio et al., 1989; Wu et al., 1985) y en algunos medios microheterogéneos (Valduga et al., 1988; Nonell et al., 1990).

En esta parte del trabajo se presentan resultados sobre la fotoproducción de 1O_2 por ZnTCPC en micelas de CTAB y se evalúa la capacidad de sensibilización de los monómeros y los dímeros.

IV.2 - PARTE EXPERIMENTAL

IV.2.1 - METODOS

IV.2.1.1 - Irradiación

La formación de 1O_2 se siguió mediante el uso de un monitor (difenilisobenzofurano, DPBF) que desaparece por reacción con oxígeno singulete (Adams y Wilkinson, 1972).

Las soluciones de DPBF, que es insoluble en agua, fueron

preparadas en CTAB 0,1M por agitación de cristales de DPBF en una solución micelar caliente, protegida de la luz, hasta disolución total. Para calcular la concentración de la solución stock de DPBF se usó el coeficiente de absorción a 415 nm , $\epsilon = 22000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Lindig y Rodgers, 1979).

Para estudios de irradiación, se agregó al DPBF micelizado la cantidad deseada de ZnTCPc a partir de una solución stock en DMSO y se diluyó con CTAB 0,1M, siendo la concentración final de DMSO < 2% (v/v).

Para fotolizar, se colocaron 3 mL de solución micelar equilibrada con aire, conteniendo ZnTCPc en el rango 1 - 16 μM y DPBF entre 20 y 100 μM , en una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico. La solución fue irradiada a 690 nm bajo agitación. La luz de una lámpara de tungsteno-halógeno de 250 W fue filtrada a través de un monocromador sintonizado a 690 nm (ancho de banda 12 nm) y un filtro de corte (GG 400, Schott Mainz). La temperatura fue mantenida en $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$.

La concentración de DPBF fue seguida midiendo la absorbancia a 415 nm en función del tiempo de irradiación en la misma celda de fotólisis, usando un espectrofotómetro UV-Visible (Varian, Cary 2300). Se usó como referencia una solución de ZnTCPc de igual concentración en CTAB 0,1M para compensar la absorbancia de ZnTCPc a 415 nm.

Durante los tiempos de irradiación no se observó consumo de la Pc y el blanqueo térmico del DPBF fue despreciable.

Se obtuvieron datos cinéticos, ya sea de la dependencia temporal del decaimiento de la concentración de DPBF en una sola corrida o a partir de velocidades iniciales (ver más abajo).

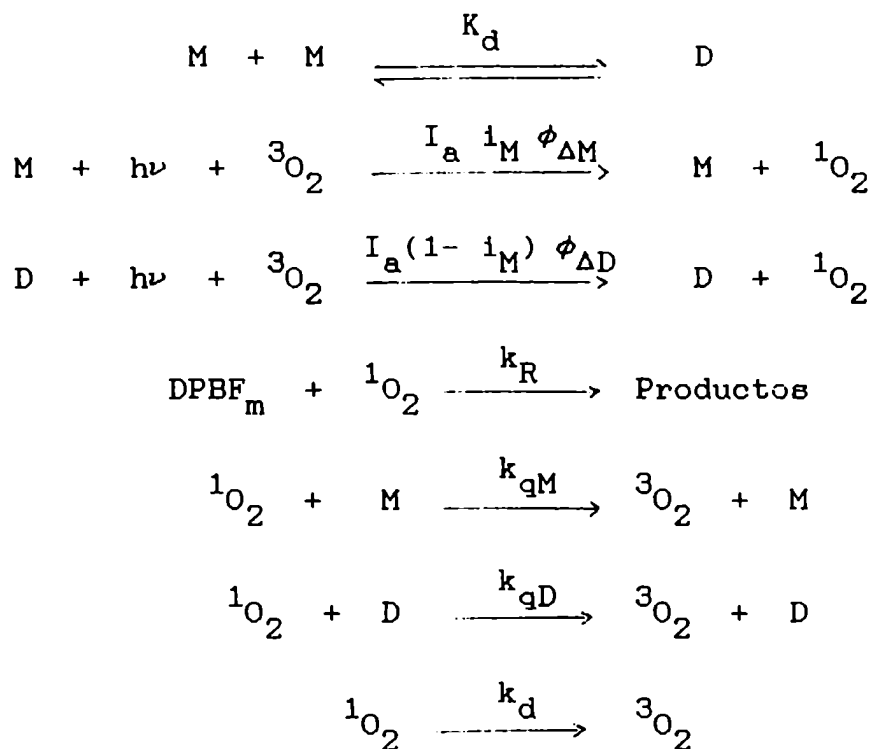
IV.2.1.2 - Actinometría

Para medir el flujo luminoso, se usó un medidor de poten-

cia (Spectra Physics 404), sobre el cual se enfocó el haz de irradiación. Para obtener el flujo de luz incidente absoluto fue necesario realizar una calibración. Se realizaron actinometrías con sal de Reinecke (Wegner y Adamson, 1966) a 600 y 633 nm. A ambas longitudes de onda, se obtuvo el mismo factor $f = 1,55 \pm 0,05$ para la relación entre el flujo luminoso incidente en la cubeta determinado por actinometría y la lectura del medidor de potencia. Debido a la respuesta plana del medidor entre 500 y 900 nm, se usó el mismo factor a 690 nm, donde el Reineckato de potasio no absorbe significativamente. A 690 nm un valor típico de energía incidente en la cubeta fue $I_0 = 0,68 \text{ mW}$.

IV.3 - RESULTADOS

El mecanismo de fotoproducción de $^1\text{O}_2$ por transferencia de energía desde el estado triplete más bajo de ZnTCPC al $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, que tiene en cuenta la existencia de monómero y dímero (M y D), es el siguiente:



donde DPBF_m significa DPBF micelizado y k_d corresponde al

decaimiento natural de $^1\text{O}_2$ en solución.

La constante de decaimiento k_d es igual a la suma de las constantes asociadas a los procesos de decaimiento por emisión de fosforescencia (k_{rad}) y por desactivación térmica debido a interacciones con el solvente (k_{NR}).

Los potenciales redox para las cuplas O_2/O_2^- (-0,78 v vs ECS; Kavarnos y Turro, 1986) y $\text{ZnPc}^+ / ^3\text{ZnPc}$ (-0,44 v vs ECS; Darwent et al., 1982a) permiten suponer que la formación de superóxido en ese medio es ineficiente. Ben-Hur et al. (1985) determinaron rendimientos cuánticos de generación de O_2^- para distintas ftalocianinas en DMSO y hallaron que en el caso de ZnPc $\phi_{\text{O}_2^-}$ vale $9,26 \cdot 10^{-6}$. Por esta causa se descarta el proceso de transferencia de carga al oxígeno.

Usando condiciones de estado estacionario y teniendo en cuenta el equilibrio entre monómeros y dímeros y la constancia de la concentración de sensibilizador y oxígeno, se obtiene la siguiente expresión para la inversa de la velocidad de consumo de DPBF, V^{-1} :

$$\begin{aligned} V^{-1} &= - (d[\text{DPBF}]/dt)^{-1} \\ &= (1 + \alpha / [\text{DPBF}]) / I_a \phi_{\Delta} \end{aligned} \quad (4.4)$$

donde:

$$\alpha = (k_{qM} [M] + k_{qD} [D] + k_d) / k_R \quad (4.5)$$

$$\phi_{\Delta} = i_M \phi_{\Delta M} + (1 - i_M) \phi_{\Delta D} \quad (4.6)$$

$$i_M = \epsilon_M [M] / (\epsilon_M [M] + \epsilon_D [D]) \quad (4.7)$$

ϕ_{Δ} es el rendimiento cuántico global para la producción de $^1\text{O}_2$, $\phi_{\Delta M}$ y $\phi_{\Delta D}$ son los rendimientos cuánticos para la producción de oxígeno singulete por M y D, respectivamente, I_a es el flujo fotónico total absorbido por unidad de volumen e i_M es la

fracción de I_a absorbida por el monómero.

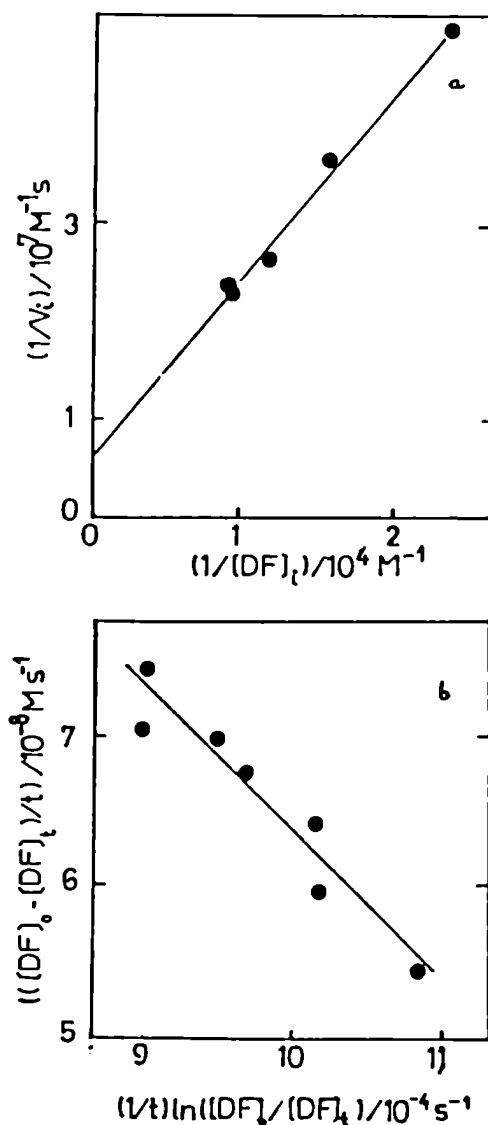


Figura 4.1. Fotooxidación sensibilizada de DPBF por ZnTCPC en CTAB: (a) análisis de velocidades iniciales para ZnTCPC $5,62 \mu\text{M}$ (ver ec. 4.4), (b) método integral para ZnTCPC $15,6 \mu\text{M}$ y DPBF inicial $92 \mu\text{M}$ (ver ec. 4.8).

Un gráfico de V^{-1} en función de $[\text{DPBF}]^{-1}$ da como ordenada al origen $(I_a \phi_\Delta)^{-1}$ y α como la relación pendiente/ordenada. Los valores de $I_a \phi_\Delta$ fueron utilizados luego con los datos de I_a para obtener ϕ_Δ en función de la concentración del sensibilizador (ver Apéndice 3).

Alternativamente, la integración de la ecuación (4.4) resulta en (Lagorio et al., 1989):

$$([\text{DPBF}]_0 - [\text{DPBF}]_t) / t = I_a \phi_{\Delta} - (\alpha / t) \ln([\text{DPBF}]_0 / [\text{DPBF}]_t) \quad (4.8)$$

Se utilizaron ambos métodos, diferencial e integral (ecuaciones (4.4) y (4.8)) para la evaluación de los valores de ϕ_{Δ} y α . La Fig.4.1 muestra resultados típicos.

La linealidad obtenida usando ambos métodos (Fig.4.1a y b) sugiere que la existencia de otra reacción de blanqueo del DPBF (Foote, 1984) es poco importante en este sistema, dado que en ese caso sería esperable una dependencia más compleja de V con $[\text{DPBF}]$.

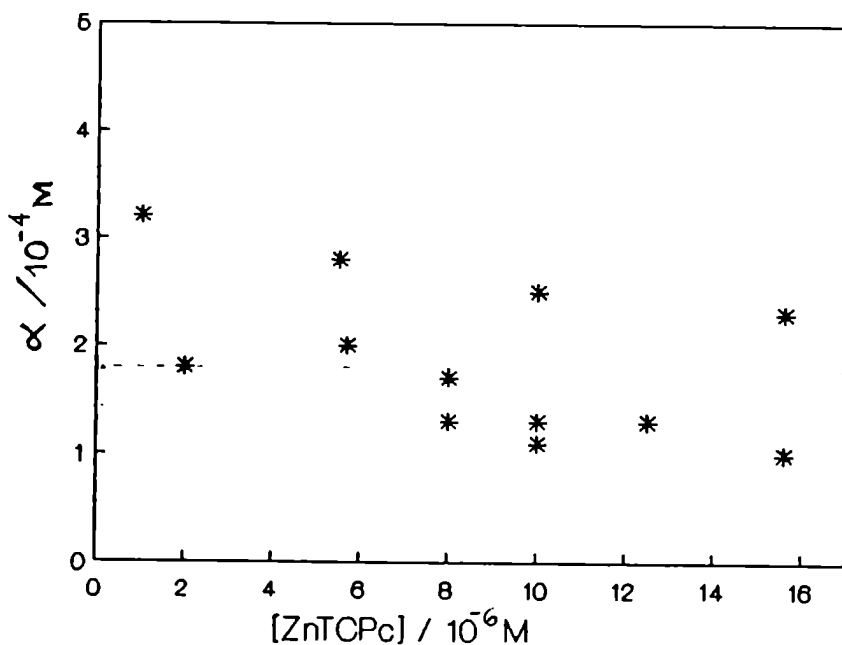


Figura 4.2. α en función de la concentración de ZnTCPc.

La Fig.4.2 muestra que α sólo decrece levemente con la concentración de ZnTCPc en el ámbito 1-16 μM . De esta leve variación y por el ámbito de concentración del colorante, la desactivación del $^1\text{O}_2$ por Pc no puede competir eficientemente con su decaimiento natural ($k_q \ll 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Si tomamos como

valor medio de $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $k_d = 2,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Lindig y Rodgers, 1979) se puede estimar un valor para la constante de reacción $k_R \geq 1,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

ϕ_Δ puede reescribirse como:

$$\phi_\Delta = \phi_{\Delta D} + i_M (\phi_{\Delta M} - \phi_{\Delta D}) \quad (4.9)$$

La misma ecuación fue deducida y aplicada por Bennett et al (1989) para el análisis de los resultados para porfirina c.

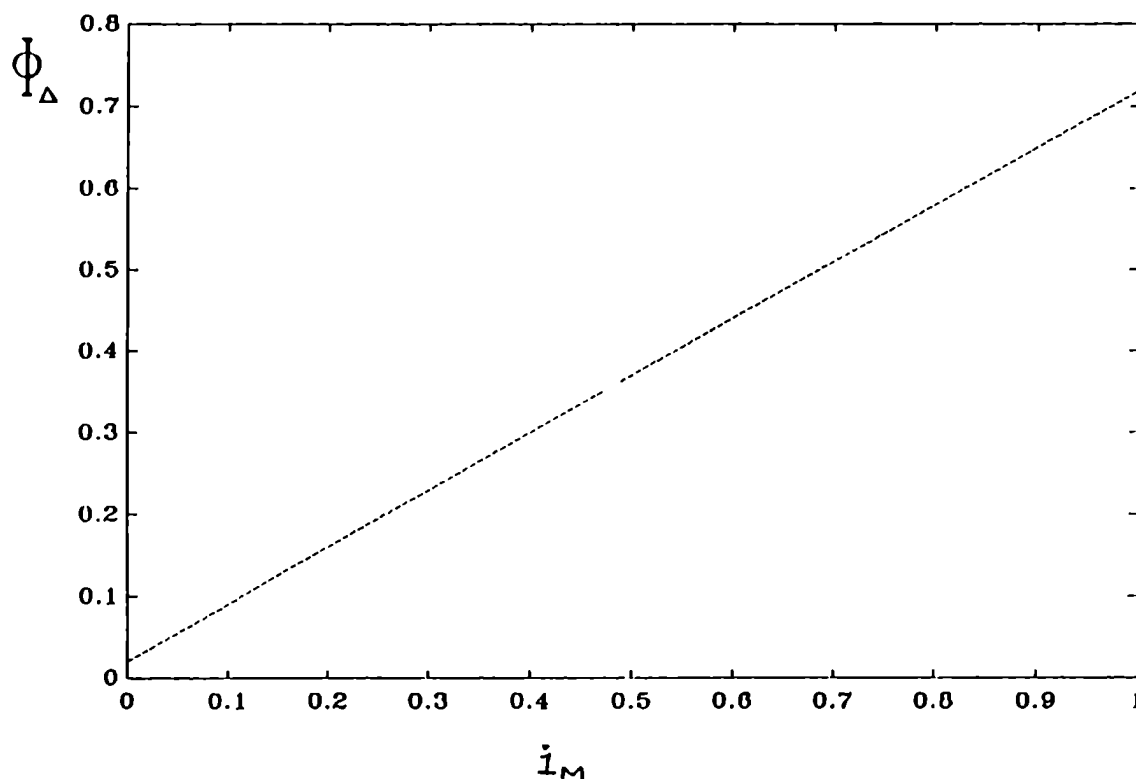


Figura 4.9 Dependencia del rendimiento cuántico global de producción de oxígeno singulete, ϕ_Δ , con la fracción de luz absorbida por el monómero, i_M .

La fracción de luz absorbida por el monómero, i_M , se varió modificando la concentración de Pc y fue calculada para cada concentración de ZnTCPC con los valores conocidos de K_d , ϵ_M y ϵ_D a 690 nm. Otra forma de variar i_M es modificar la longitud de onda de irradiación (Lagorio, 1991; Bennet et al. 1989) pero esto requiere diferencias significativas entre los espectros de

absorción de monómero y dímero, lo cual no es el caso de ZnTCPc en micelas.

A partir de la Fig.4.3 se calcularon los rendimientos cuánticos individuales de generación de $^1\text{O}_2$ por monómeros y dímeros:

$$\phi_{\Delta M} = 0,7 \pm 0,1 \quad \text{y} \quad \phi_{\Delta D} < 0,1$$

IV.4 - DISCUSION

Aún a las mayores concentraciones usadas de ZnTCPc y DPBF en CTAB 0,1M, sólo 1 micela en 16 contiene DPBF y 1 en 100 micelas tiene una molécula de Pc. Suponiendo que la ocupación de una micela por DPBF o por ZnTCPc son eventos independientes, la probabilidad de que una micela contenga a ambos es menor que 1 en 1000. Es claro que el oxígeno singulete debe difundir a través del agua y penetrar en una micela ocupada por DPBF. La habilidad del $^1\text{O}_2$ de difundir desde una micela (su sitio de formación) a través de la fase acuosa y entrar en otra conteniendo un sustrato atacable ha sido documentada por varios autores (Gorman et al., 1976; Miyoshi y Tomita, 1979). El tiempo de vida de $^1\text{O}_2$ en solución acuosa es de 4 μs ; considerando un coeficiente de difusión de $2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, en $1\mu\text{s}$ puede difundir una distancia media de 1000 Å (Lindig y Rodgers, 1981). Tomando el número de agregación de las micelas de CTAB igual a 60, cuando la concentración de detergente es 0,1M la distancia media entre micelas resulta de unos 100 Å.

Para ZnPc en liposomas, Valduga et al.(1988) obtuvieron $\phi_{\Delta} = 0,7$. Usando detección resuelta en tiempo de la fosforescencia de $^1\text{O}_2$ se determinó $\phi_{\Delta} = 0,5 \pm 0,1$ (Nonell et al., 1990).

Para el derivado tetrasulfonado de ZnPc, Keir et al. (1987) encontraron $\phi_{\Delta} = 0,36$ en metanol monodeuterado.

Los monómeros de ZnTCPc en varios solventes tienen un rendimiento cuántico de fluorescencia $\phi_f = 0,32 \pm 0,04$ (Negri et al., 1991), de modo que $\phi_{\Delta M} \leq 0,7$. El valor obtenido, $0,7 \pm 0,1$, está de acuerdo dentro del error indicado con los datos publicados previamente para ftalocianinas de zinc, excepto para el derivado tetrasulfonado. Por otra parte, para el monómero de ZnTCPc en dimetilformamida se determinó $\phi_{\Delta} = 0,71 \pm 0,08$ (A. Zalts, comunicación personal, 1992), que coincide con el valor hallado en este trabajo.

El hecho de que en micelas de CTAB los monómeros de ZnTCPc sensibilicen la producción de 1O_2 con mayor eficiencia que los dímeros está de acuerdo con datos previamente publicados sobre la fotoactividad de sulfoftalocianinas (Harriman y Richoux, 1980). Para CuTCPc en DMSO, Lagorio (1991) encontró el mismo comportamiento de monómeros y dímeros, resultando $\phi_{\Delta M} = 0,18$ y $\phi_{\Delta D} = 0,02$. Para el éster amílico de la CuTCPc en tolueno, el mismo autor informó $\phi_{\Delta M} = 0,36$ y $\phi_{\Delta D} = 0,035$. Dado que los dímeros de las Pc son muy ineficientes como fotosensibilizadores, Wu et al. (1985), Harriman y Richoux (1980) y Bowers y Porter (1967) sugirieron que la energía de excitación es rápidamente disipada por los dímeros que se disocian a monómeros en estado fundamental. Además, Lagorio (1991) sugiere que la ineficiencia de los dímeros para la transferencia de energía se debe a la existencia de acoplamiento vibrónico entre los estados electrónicos. Este acoplamiento es el que probablemente proporciona una vía eficiente de desactivación de los estados excitados hacia el estado fundamental.

El rendimiento cuántico global de producción de 1O_2 , ϕ_{Δ} , a una dada concentración de colorante y detergente se puede calcular a partir del espectro de absorción, usando los valores de K_{dm}/V_M (ver III.4), $\phi_{\Delta M}$ y $\phi_{\Delta D}$.

CAPITULO V

DESACTIVACION DE ESTADOS EXCITADOS DE ZnTCPc POR QUINONAS COMO ACEPTORAS DE ELECTRONES

V.1 - INTRODUCCION

Se realizó un estudio de la desactivación de estados excitados de ZnTCPc en micelas de CTAC por sustancias capaces de sufrir transferencia electrónica desde esta Pc.

Condiciones que debe cumplir el desactivante Q

No debe reaccionar con Pc en estado fundamental.

- Debe ser soluble en medio micelar (esto excluye el estudio de aniones pesados, como ferricianuro y antraquinona sulfonato, que en las concentraciones requeridas forman compuestos insolubles con el catión hexadeciltrimetilamonio).

Dicha solubilidad debe superar un cierto valor. Por ejemplo, en el caso del antraceno la concentración que se alcanza en CTAC 0,1M no es suficiente para desactivar al singulete de ZnTCPc, dado el potencial redox poco favorable.

- La energía del estado excitado más bajo de Q debe ser mayor que la energía del estado excitado de Pc, para que la desactivación no ocurra por transferencia de energía.

Sandros (1964) mostró que la constante de velocidad para la transferencia de energía desde un donador excitado triplete a un aceptor en estado fundamental ($k_{D_T \rightarrow A}$) se relaciona con la constante de velocidad para la transferencia de energía desde el aceptor triplete al donador en estado fundamental ($k_{A_T \rightarrow D}$) según:

$$(k_{D_T \rightarrow A} / k_{A_T \rightarrow D}) = \exp [\Delta E_T / k T]$$

donde $\Delta E_T = E_{D_T} - E_{A_T}$ es la diferencia de energía de excitación electrónica entre donador y aceptor, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Esta ecuación predice que para $\Delta E_T < 0$ disminuye marcadamente la transferencia de energía desde el donador excitado al aceptor, alejándose la constante del valor difusional.

El potencial redox de la cupla Q / Q^- debe ser mayor (o no mucho menor) que el de Pc^+ / Pc^* , de modo que la transferencia electrónica sea favorable desde el punto de vista termodinámico.

La ecuación de Rehm y Weller (1970) se usa para calcular la energía libre en la desactivación por transferencia electrónica

$$\Delta G = [E_{(D^+/D)} - E_{(A/A^-)} - (e^2 / \epsilon_r d)] - E_{D^*}$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica del solvente y d es la distancia entre los iones de donador y aceptor que forman el par luego de la transferencia electrónica (inicialmente A se supone sin carga). Esta ecuación supone que el cambio de entropía que acompaña la formación del par ion-radical a partir de los reactivos y el asociado con la excitación de D son despreciables. Esta suposición es razonable para ZnTCPC debido al pequeño corrimiento de Stokes (ver Fig.5.3). Si se considera que las micelas se comportan como un solvente con constante dieléctrica similar al etanol ($\cong 25$) y que la distancia entre los iones en el par es de unos 7 Å, resulta $e^2 / \epsilon_r d = 0,08$ eV, que en principio puede despreciarse frente a los otros términos de la ecuación anterior.

Para la reacción $Pc^* + Q \rightarrow Pc^+ + Q^-$ la condición de espontaneidad es:

$$E_{(Pc^+/Pc)} - E_{(Q/Q^-)} - E^* < 0 \quad (5.1)$$

donde $E_{(Pc^+/Pc)}$ y $E_{(Q/Q^-)}$ representan los potenciales redox para

la reducción monoelectrónica de Pc^+ y de Q , respectivamente y E^* es la energía del estado excitado $,Pc^*$, respecto del estado fundamental.

Se ve que cuanto mayor sea la energía del estado excitado involucrado menor será el umbral de E_{Q/Q^-} que se deberá superar.

Para ZnPc, Darwent et al. (1982) dan los siguientes valores:

$$E_{Pc^+/Pc} = 0,68 \text{ V vs ECS} ; E_{^3Pc} = 1,13 \text{ eV} ; E_{^1Pc^*} = 1,83 \text{ eV}$$

En consecuencia, para la desactivación oxidativa de $^1Pc^*$ debe cumplirse:

$$E_{(Q/Q^-)} > -1,15 \text{ V vs ECS} \quad (5.2)$$

y para la desactivación oxidativa de 3Pc :

$$E_{(Q/Q^-)} > -0,45 \text{ V vs ECS} \quad (5.3)$$

siendo estos valores aproximados, debido a la diferencia de solvente.

Estas condiciones imponen significativas restricciones a la elección de Q , dado que las energías de los estados excitados de ZnTCPc son relativamente bajas comparadas con las de otros sensibilizadores.

En esta parte del trabajo se utilizaron p-benzoquinonas como aceptores de electrones: benzoquinona (BQ), metilbenzoquinona (MeBQ), 2,6-dimetilbenzoquinona (diMeBQ) y tetrametilbenzoquinona (DQ).

V.2 - DESACTIVACION DEL SINGULETE

V.2.1 - PARTE EXPERIMENTAL

El estudio de la desactivación del estado singulete de la ZnTCPC se realizó mediante medidas de fluorescencia estacionaria.

Las quinonas utilizadas producen una disminución de la intensidad de fluorescencia de ZnTCPC. Sin embargo, se observó que no hay cambios en los espectros de excitación y emisión de fluorescencia de ZnTCPC por agregado de Q y que no existe blanqueo de Pc ni de Q.

V.2.1.1 - Métodos

Las mediciones de fluorescencia se llevaron a cabo con un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS-5, a temperatura ambiente (23 ± 2)°C, en soluciones en equilibrio con aire. La longitud de onda de excitación se mantuvo en 618 nm y la de emisión en 694 nm.

En todos los casos se dejó transcurrir al menos 48 horas entre la preparación de la solución de detergente y su utilización en un experimento. Grätzel y Thomas (1973) observaron una dependencia de la eficiencia de inhibición de fluorescencia con el tiempo de estacionamiento de la solución y asignaron este efecto a un aumento de la viscosidad en el interior micelar.

V.2.2 - RESULTADOS Y DISCUSION

V.2.2.1 - Distribución de las moléculas en el medio micelar

El análisis de los resultados obtenidos en micelas requiere una evaluación de la partición de donador y aceptor entre la solución acuosa y la pseudofase micelar.

En lo que respecta a ZnTCPc, las experiencias realizadas muestran que se encuentra completamente asociada a las micelas (ver Dimerización). Esta Pc, con su carga negativa y su estructura hidrofóbica tendrá una alta afinidad por la pseudofase micelar.

Para la benzoquinona y sus derivados, que presentan carácter hidrofóbico e hidrofílico, fue necesario determinar su constante de asociación a las micelas. Para ello se utilizó el método de Encinas y Lissi (1982), que permite obtener constantes de asociación a partir de datos de intensidad de fluorescencia estacionaria.

Este tratamiento considera que la relación entre la intensidad de fluorescencia en ausencia de desactivante, I_{f_0} y la obtenida a una dada concentración de desactivante Q, I_f , está determinada sólo por la concentración promedio de Q en la pseudofase (dada por \bar{n} , el número medio de ocupación micelar). Esta relación entre I_{f_0}/I_f y \bar{n} es independiente del mecanismo de desactivación, del tiempo de residencia del quencher dentro de la micela y de la estadística de distribución de Q.

La constante de partición se define como:

$$K = [Q]_m / ([Q]_w \cdot [Mic]) \quad (5.4)$$

donde $[Q]_m$ y $[Q]_w$ representan la concentración (referida al volumen total) de Q en micelas y en agua, respectivamente y $[Mic]$ es la concentración total de micelas. Además se cumple:

$$[Q]_m + [Q]_w = [Q]_T \quad (5.5)$$

$$y \quad [Q]_m = \bar{n} \cdot [Mic] \quad (5.6)$$

siendo $[Q]_T$ la concentración total (analítica) de Q en el sistema.

De las ecuaciones precedentes resulta:

$$[Q]_T = (\bar{n} / K) + \bar{n} \quad [\text{Mic}] \quad (5.7)$$

Un gráfico de $[Q]_T$ en función de $[\text{Mic}]$ a I_{fo}/I_f constante permite evaluar \bar{n} y K, para cada valor de I_{fo}/I_f

Estas constantes de partición de Q entre micelas y agua serán utilizadas luego en el ajuste de los datos de fluorescencia para hallar la constante de desactivación de *Pc por Q. Una molécula como ZnTCPc (diámetro $\cong 15 \text{ \AA}$) incluida en una micela de CTAC (diámetro $\cong 30 \text{ \AA}$) probablemente deforme la micela o afecte su estructura en alguna medida (Mukerjee, 1980). Las constantes de asociación quinona/CTAC fueron determinadas en presencia de ZnTCPc como molécula fluorescente

La constante de dimerización de ZnTCPc a una dada concentración de CTAC no varía significativamente por la presencia de quinonas (ver V.3.1.2). En todas las experiencias de fluorescencia la concentración analítica de Pc se mantuvo igual a $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. En consecuencia, a una dada concentración de CTAC, la absorción debida al dímero a la longitud de onda de excitación no afecta los resultados porque se mantiene constante (el dímero actúa de filtro interno) y además sólo el monómero fluoresce (Negri et al., 1991). Por ejemplo, en CTAC 0,1 M la fracción de luz absorbida por el monómero, i_M , calculada según la ec. (4.7) es igual a 0,79.

En el caso de Cl_2BQ y Cl_4BQ no se observó inhibición de la fluorescencia en el ámbito de concentraciones en que son solubles, lo que impidió obtener información sobre el reparto por esta vía.

Las figuras 5.1 y 5.2 muestran resultados típicos.

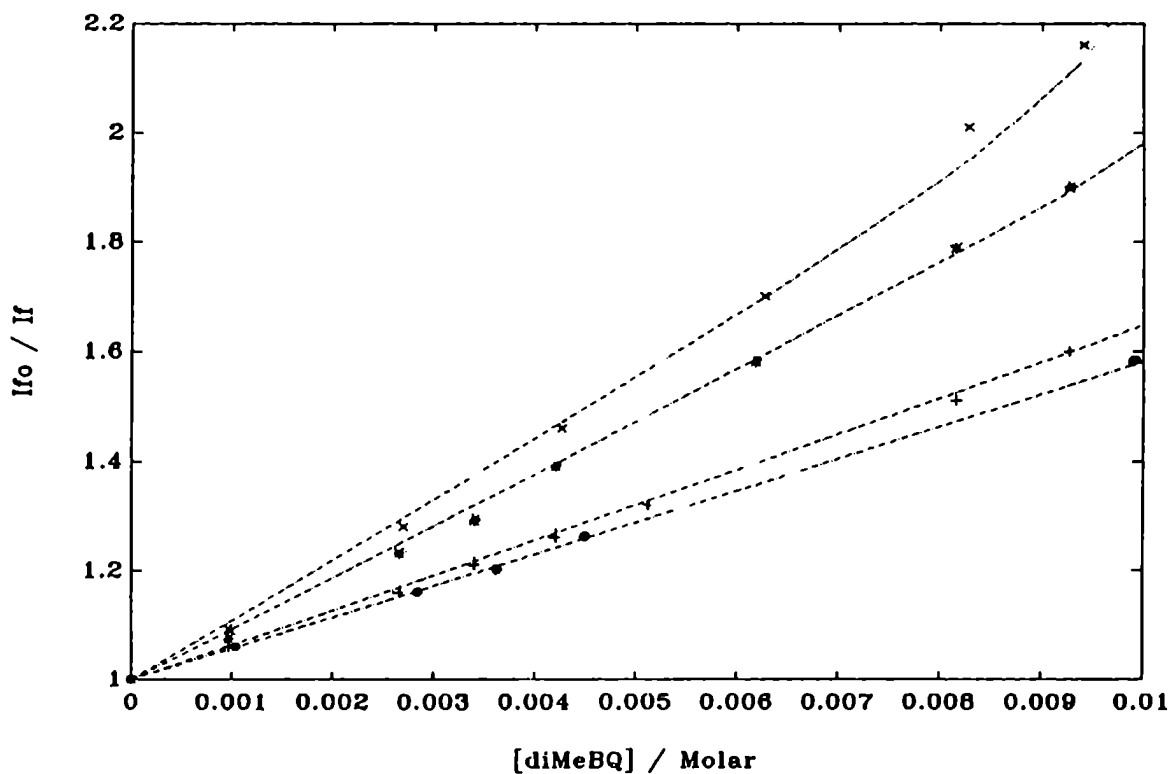


Figura 5.1. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la fluorescencia de ZnTCPc por diMeBQ en CTAC. Concentración del detergente: (●) 0,100 M; (+), 0,080 M; (*) 0,050 M; (x) 0,033 M. Las líneas punteadas son el ajuste según la ec. (5.13).

Representacion segun ec. de Encinas y Lissi

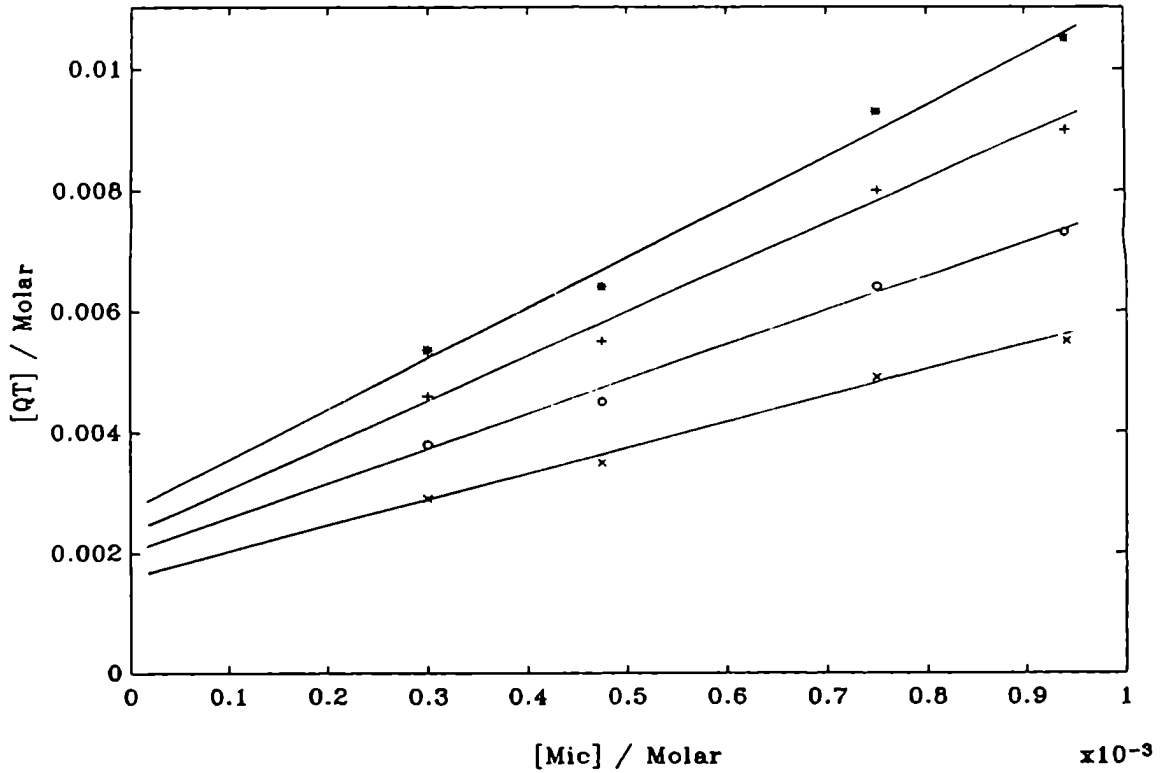


Figura 5.2. Datos experimentales de la Fig. 5.1 representados según la ec. (5.7). Valores de (I_{fo}/I_f) : (x) 1,9; (o) 1,4; (+) 1,5; (*) 1,6.

Tabla 5.1. Valores de la constante de partición

diMeBQ		MeBQ	
\bar{n}	$K / 10^3 M^{-1}$	\bar{n}	$K / 10^3 M^{-1}$
4,2	$2,6 \pm 0,4$	3,9	$1,7 \pm 0,6$
5,7	$2,8 \pm 0,5$	4,9	$1,7 \pm 0,5$
7,2	$3,0 \pm 0,6$	5,9	$1,6 \pm 0,5$
8,4	$3,1 \pm 0,6$	6,2	$1,4 \pm 0,4$

Tabla 5.1. Continuación

BQ		DQ	
\bar{n}	$K / 10^2 M^{-1}$	\bar{n}	$\ddagger K / 10^3 M^{-1}$
1,5	$4,6 \pm 1,6$	2,7	8 ± 2
2,7	$5,6 \pm 1,7$	3,7	9 ± 3
3,2	$4,9 \pm 1,8$	4,6	8 ± 3
3,5	$4,4 \pm 1,2$	6,2	7 ± 2

\ddagger En bibliografía existe una dispersión bastante grande del valor de K en SDS: 4 a $9 \cdot 10^3 M^{-1}$ (estimado de Levstein et al., 1991b) ; $1,3 \cdot 10^4 M^{-1}$ (Hubig et al., 1986) ; $9 \cdot 10^3 M^{-1}$ (Almgren et al., 1979).

Parece haber una ligera dependencia de K con \bar{n} , que es esperable para \bar{n} grandes (Encinas y Lissi, 1982). Las constantes de reparto se tomarán con un valor promedio en el ámbito de \bar{n} que corresponda.

Las constantes de reparto obtenidas se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Constantes de partición en CTAC.

	BQ	MeBQ	diMeBQ	DQ
K (M^{-1})	$5 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3$
%incorporado #	32	60	72	88

(#) $[Q]_m / [Q]_T$, en CTAC 0.1 M.

En todos los casos se tomó como número de agregación micelar $N_{CTAC} = 105$ (Kalyanasundaram, 1987).

V.2.2.2 - Estimación del tiempo de vida del singulete de ZnTCPC

La Fig.5.3 muestra los espectros de fluorescencia y de absorción de ZnTCPC en DMSO, en concentraciones donde el colorante está presente como monómero. El espectro de emisión presenta un máximo en 694 nm, independiente de la longitud de onda de excitación. El mismo espectro de emisión fue obtenido en piridina, dimetilformamida (DMF) y en mezclas DMF/H₂O (Negri et al., 1991).

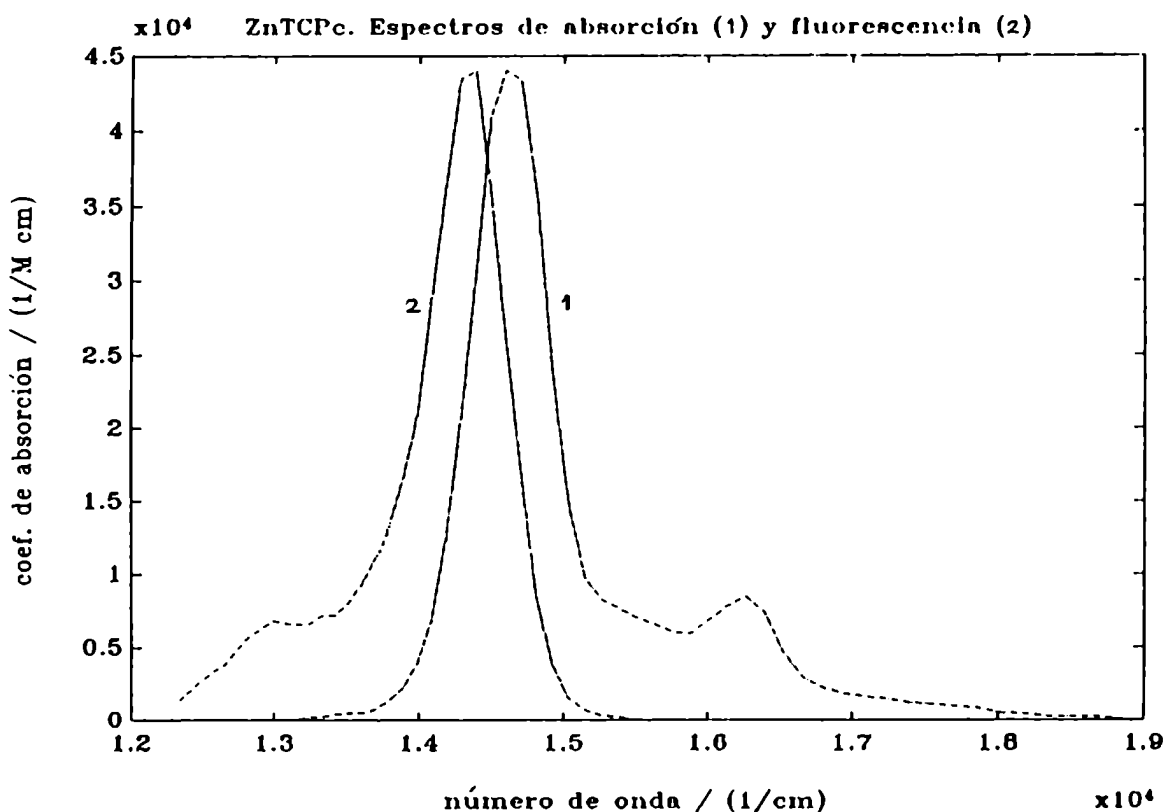


Figura 5.3. Espectros de absorción y fluorescencia de ZnTCPC en DMSO. (1) ZnTCPC 1,0 μ M ; (2) ZnTCPC 2,3 μ M.

La relación entre la intensidad de absorción y τ_r para moléculas está dada por la expresión de Strickler y Berg (1962):

$$\tau_r^{-1} = 2,880 \cdot 10^{-9} \cdot \eta^2 \cdot \langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1} \cdot (g_l / g_u) \cdot \int \epsilon \, d\ln \bar{\nu}$$

donde:

$A_{u \rightarrow l}$: coeficiente de Einstein de emisión espontánea

n : índice de refracción del medio

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

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

τ_r : tiempo de vida "radiativo".

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

La deducción de esta expresión supone que la transición considerada es fuertemente permitida ($\epsilon \geq 8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y que el cambio de configuración en el estado excitado no es grande. Estas condiciones permiten considerar solamente el término de orden cero en el desarrollo en serie de la integral del momento de transición electrónico. El pequeño corrimiento de Stokes que se observa para ZnTCPc (ver Fig.5.3) permite suponer el cumplimiento de la segunda condición. $\langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1}$ se calculó como:

$$\langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1} = \left(\int I(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \right) / \left(\int \bar{\nu}^{-3} I(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \right)$$

donde $I(\bar{\nu})$ corresponde a la intensidad en el espectro corregido de emisión fluorescente en función del número de onda, entre $1,23 \cdot 10^4$ y $1,55 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Las integraciones se extienden sobre toda la banda de absorción electrónica entre $1,32 \cdot 10^4$ y $1,87 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Para el cálculo del tiempo de vida del singulete excitado de ZnTCPc en DMSO se consideró la zona del espectro de absorción que corresponde a la transición entre los niveles $a_{1u}(\pi)$ y $e_g(\pi^*)$, o sea la banda Q (transición 0-0) y las bandas secundarias que corresponden a transiciones a distintos niveles vibracionales del primer estado electrónico excitado. Dado que

el nivel e_g de una ftalocianina metálica (simetría D_{4h}) es un estado doblemente degenerado y a_{1u} no es degenerado, se usó 1/2 como valor de la relación g_l/g_u .

El valor de $\int \epsilon \, d\ln\bar{\nu} = \int (\epsilon/\bar{\nu}) \, d\bar{\nu}$ se obtuvo por integración sobre toda la banda Q de los valores de $(\epsilon/\bar{\nu})$ en función de $\bar{\nu}$.

Teniendo en cuenta que $n_{\text{DMSO}}(25^\circ\text{C}) = 1,4765$ (Merck Index), $\phi_f = 0,32$ (Negri et al., 1991) y que $\tau = \tau_r \cdot \phi_f$ se puede estimar como tiempo de vida del singulete de ZnTCPc 13 ns. Sin embargo, mediante mediciones resueltas en tiempo se obtuvo para ZnTCPc un tiempo de vida del singulete de 3,1 ns (E. San Román, comunicación personal). Este valor es el mismo que el informado para ZnPc-COOH por Xu et al., (1992).

La Tabla 5.3 presenta datos comparativos.

Tabla 5.3

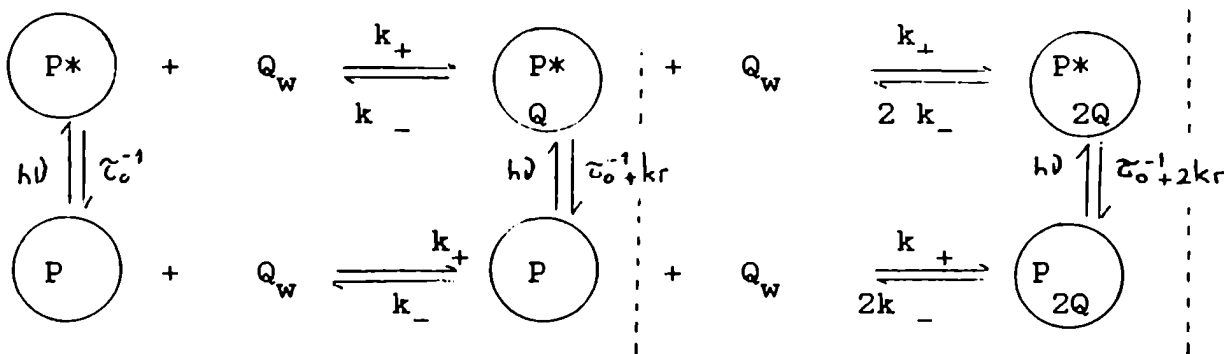
compuesto	ϕ_f	$\epsilon_M / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	τ_r / ns
Al(OH)TCPc (DMSO)	0,42 ^a	$7,1 \cdot 10^4$ ^a	20 ^a (calc.) 12 ^j (exp.)
AlClPc (1ClNaft.)	0,58 ^b	$2,1 \cdot 10^5$	11,7 ^b (exp) 9,5 ^b (calc)
ZnTCPc (DMSO)	0,32 ^c	$4,4 \cdot 10^4$ ^d	40 ^d (calc.) 10 ^j (exp.)
ZnPc	0,30 ^e	$1,6 \cdot 10^5$ ^g	12,7 ^{e,f}
ZnTSPc (H ₂ O)	0,32 ^h	$3,0 \cdot 10^5$ ^h	9,1 ^h
ZnPc-COOH	0,23 ⁱ	--	13,5 ⁱ

donde: Al(OH)TCPc: monoamida de la ftalocianina tetracarboxilada de hidroxialuminio. AlClPc: ftalocianina de cloroaluminio. 1ClNaft.: 1-Cloronaftaleno. ZnTSPc: tetrasulfoftalocianina de zinc.

a) Lagorio, Tesis (1991); b) Brannon et al. (1980); c) Negri et al. (1991); d) este trabajo; e) Vincett et al. (1971); f) Gradyushko et al. (1970); g) Valduga et al. (1987); h) Harriman et al. (1980); i) Xu et al. (1992), quienes midieron 3,1 ns como tiempo de vida del singulete; j) E. San Román, medidas resueltas en tiempo (comunicación personal), τ_r obtenido usando ϕ_f .

V.2.2.3 - Tratamiento de resultados

Un esquema general para el análisis de resultados de luminiscencia obtenidos en soluciones micelares es el siguiente (Yekta et al., 1979):



donde: τ_o : tiempo de vida del estado luminiscente en ausencia de desactivante Q ($= k_o^{-1}$)

Q_w : Q solubilizado en agua

k_+ : constante bimolecular de velocidad para la entrada de una molécula Q en la micela

k_- : constante unimolecular de velocidad para la salida de Q de una micela que contiene una molécula Q

k_r : constante unimolecular de velocidad para la desactivación de una molécula excitada en una micela que contiene una molécula Q.

El esquema sigue hacia la derecha para números de ocupación mayores.

De acuerdo con este modelo general, Infelta et al. (1974) y Tachiya (1975) dedujeron la siguiente expresión para la concentración total $P^*(t)$ de una molécula excitada al tiempo t :

$$P^*(t) = P^*(t=0) \exp \left\{ - \left[t/\tau + \bar{n} \alpha_r^2 (1 - \exp(-(k_- + k_r) t)) \right] \right\} \quad (5.8)$$

$$\text{donde: } \tau^{-1} = k_o + \alpha_r k_- \bar{n} = k_o + \alpha_r k_+ [Q]_w \quad (5.9)$$

\bar{n} : número medio de ocupación micelar = $[Q]_m / [Mic]$
 $\alpha_r = k_r / (k_r + k_-)$ es la eficiencia de desactivación de la molécula excitada por una molécula Q que se encuentra dentro de la micela y $(k_+ / k_-) = K$.

En el modelo de Tachiya se supone cumplimiento de la estadística de Poisson, lo que lleva a hacer las siguientes consideraciones:

- no hay límite al número de moléculas solubilizadas en una dada micela
- k_+ no varía con el número de moléculas incorporadas presentes
- las constantes de velocidad de salida de Q y de desactivación de P^* en una micela con número de ocupación q ($k_-(q)$ y $k_r(q)$, respectivamente) son directamente proporcionales al número de moléculas Q habitantes de esa micela, es decir $k_-(q) = q k_-$, $k_r(q) = q k_r$.

La fracción de moléculas que decaen radiativamente, f_r , se puede hallar por integración de la ec.(5.8):

$$f_r = k_f \int_0^{\infty} [P^*(t) / P^*(t=0)] dt \quad (5.10)$$

donde k_f es la constante de velocidad de decaimiento radiativo.

En condiciones de irradiación estacionaria la intensidad de fluorescencia I_f es igual a $I_a \cdot f_r$. Adimensionalizando variables y reordenando, se puede obtener la relación entre la intensidad de fluorescencia en presencia (I_f) y en ausencia de quencher (I_{f_0}):

$$(I_f/I_{f_0}) = (\tau/\tau_{0B}) \exp(-\bar{n} \alpha_r^2) \int_0^1 \exp(\bar{n} \alpha_r^2 \beta^{(k_r + k_-) \tau}) d\beta \quad (5.11)$$

donde $\beta = \exp[-t/\tau]$ y τ_{0B} es el tiempo de vida del singulete en ausencia de quencher. Desarrollando el integrando en serie de potencias de $(\bar{n} \alpha_r^2)$ e integrando término a término resulta:

$$(I_f/I_{f_0}) = (\tau/\tau_{0B}) \exp(-\bar{n} \alpha_r^2) \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n} \alpha_r^2)^q / (1 + (k_r + k_-) q \tau) q!) \quad (5.12)$$

que es la ecuación publicada por Tachiya (1982), (ver Yekta et al. (1979), la ec. (21) contiene un error tipográfico: dentro de la sumatoria donde dice τ_0 debe decir τ).

El tratamiento puede ser considerablemente simplificado si se supone que la salida de Q es poco importante en la escala de tiempos del decaimiento del estado excitado. Imponiendo las condiciones $\bar{n} k_- \ll k_0$ y $k_- \ll k_r$ se obtiene:

$$I_f/I_{f_0} = \exp(-\bar{n}) \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{0B}) q!) \quad (5.13)$$

El ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones (5.12) y (5.13) se realizó mediante un programa de optimización no lineal (Moler, 1986), tomando como parámetros k_r y k_- ó bien k_r , respectivamente. Se halló el valor de los parámetros que minimiza la suma de las diferencias cuadráticas entre los valores de I_{f_0}/I_f experimentales y calculados. La minimización según el test de χ^2 resultó equivalente dado que la desviación standard es aproximadamente la misma para todos los datos.

Se tomó $\tau_{0B} = 3.1$ ns para el ajuste de datos. Se calculó \bar{n} teniendo en cuenta la concentración de micelas, la concentración total de Q y la constante de reparto de Q obtenida anteriormente.

Los datos fueron ajustados por ambos modelos (ecs.(5.12) y (5.13)). Se observa que el ajuste según la ec.(5.12) conduce a un valor de $k_- \ll k_r$, aún en el caso del desactivante menos hidrofóbico (BQ). En este límite, la suma de los errores cuadráticos se hace muy poco sensible al valor de k_- . Cabe destacar que las dos ecuaciones llevan al mismo valor de k_r . Por lo tanto se adoptó el modelo más simple (ec.(5.13)) que describe adecuadamente los datos experimentales.

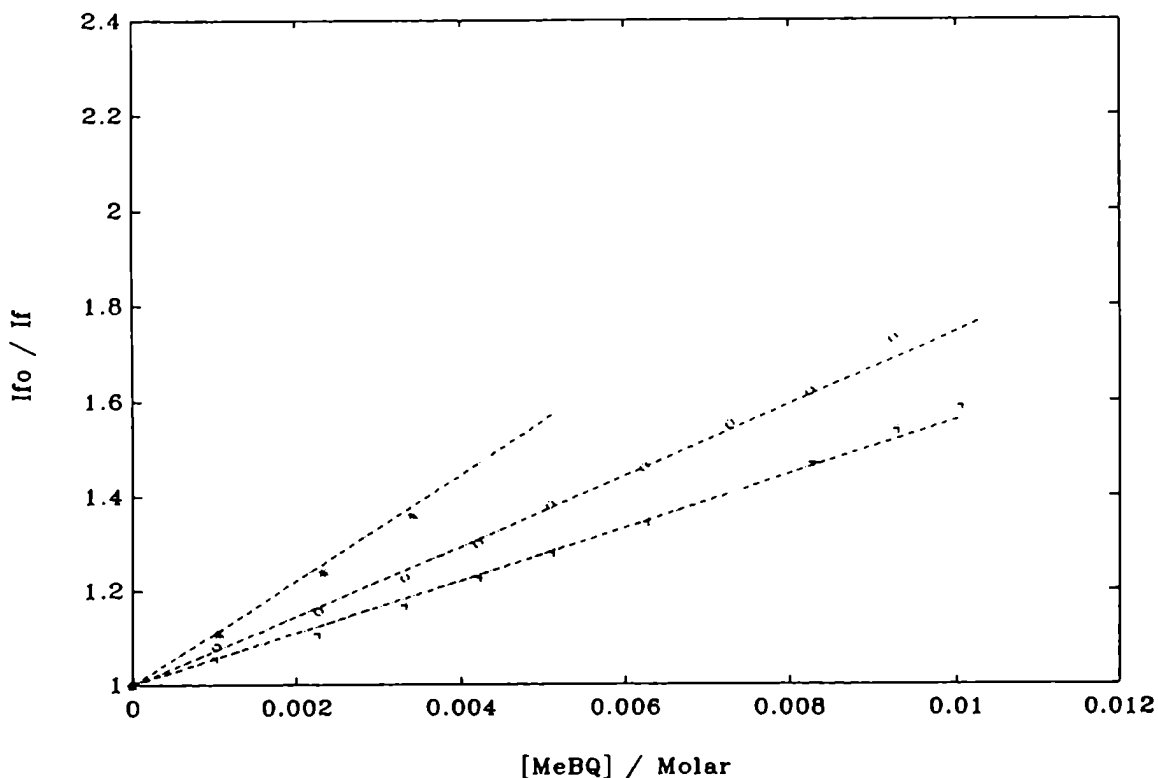


Figura 5.4. Inhibición de fluorescencia de ZnTCPc por MeBQ. Concentración micelar: (+) 0,100 M; (O) 0,050 M; (*) 0,027 M. Las líneas punteadas son los valores ajustados según la ec. 5.13.

Si las consideraciones anteriores son válidas, los valores de k_r no deben depender de la concentración de micelas

(ver Tabla 5.4). El tipo de ajuste obtenido se muestra en las Fig. 5.4-5.6 y los valores más probables de k_r están dados en la Tabla 5.5.

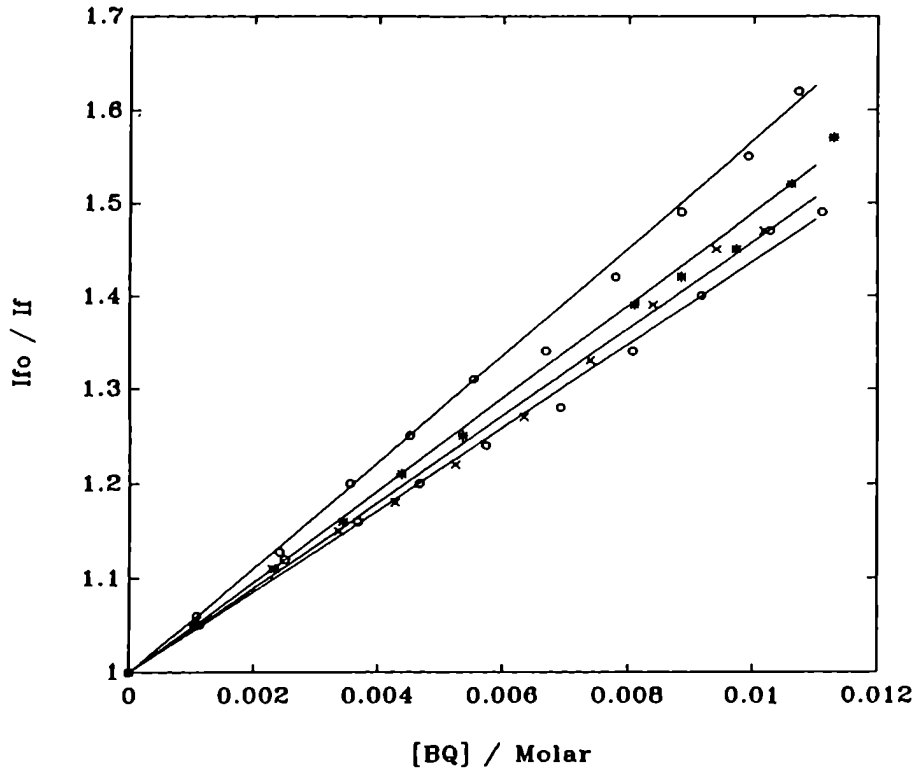


Figura 5.5. Inhibición de fluorescencia de ZnTCPC por BQ. Concentración micelar: (o) 0,100 M; (x) 0,080 M; (*) 0,050 M; (o) 0,029 M. Las líneas son los valores ajustados según la ec. 5.19.

Tabla 5.4. Valores de k_r / s^{-1} para la desactivación del singulete de ZnTCPC por quinonas.

[CTAC]/M	BQ	MeBQ	diMeBQ	DQ
0,100	$4,7 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$
0,080		$3,2 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$
0,067	$4,1 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$	--	
0,050	$4,3 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$
0,033	$4,7 \cdot 10^7$	--	$2,5 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$
0,027	$4,7 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^7$	--	--

Tabla 5.5. Desactivación del singulete de ZnTCPC por quinonas.

Q	K(M ⁻¹)	k _r (s ⁻¹)	k _Q (M ⁻¹ s ⁻¹) [‡]	E _{Q/Q⁻} [#]
BQ	5 10 ²	4,7 10 ⁷	8,0 10 ⁸	- 0,50
MeBQ	1,6 10 ³	3,2 10 ⁷	5,4 10 ⁸	- 0,58
diMeBQ	2,8 10 ³	2,7 10 ⁷	4,6 10 ⁸	- 0,66
DQ	~ 8 10 ³	1,9 10 ⁷	3,2 10 ⁸	- 0,84

‡ Constante pseudobimolecular, puede emplearse para evaluar las características de las micelas como medio de reacción. Valores calculados considerando volumen molar de las micelas de CTAC = 17 L/mol (Encinas et al., 1989)

en voltes versus electrodo de calomel saturado (ECS), en acetonitrilo (Patai, 1974)

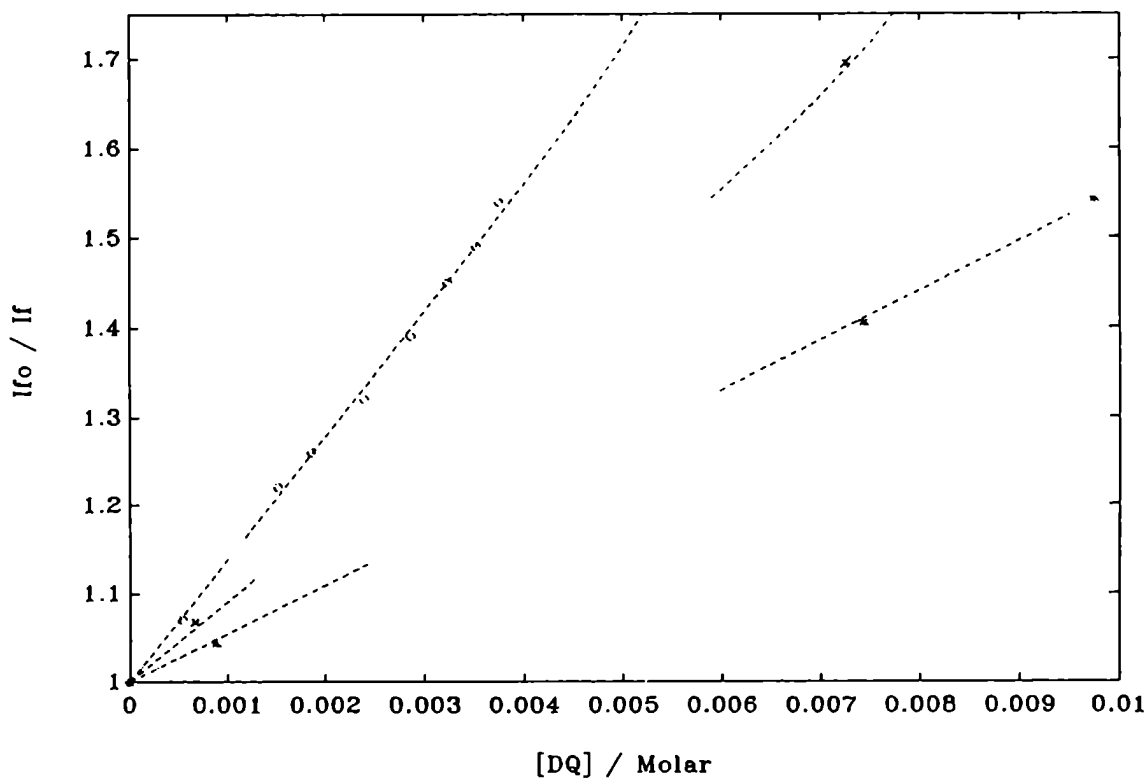


Figura 5.6. Inhibición de fluorescencia de ZnTCPC por DQ. Concentración micelar: (*) 0,100 M; (x) 0,050 M; (o) 0,033 M. Ajuste según la ec. (5.13).

El mecanismo de desactivación de $^1\text{Pc}^*$ por Q por transferencia de energía puede descartarse considerando las energías de los estados excitados de Pc y Q (ver Tabla 5.6).

Tabla 5.6

	$^1\text{ZnPc}^*$	$^3\text{ZnPc}^*$	$^3\text{BQ}^*$	$^1\text{BQ}^*$
Energía (eV)	1,83 ^a	1,13 ^a	2,24 ^b	>2,24

a) Darwent et al., 1982a; b) Ohno et al., 1983

En la quinta columna de la Tabla 5.5 se muestran los potenciales redox correspondientes a la cupla Q/Q^- . Los valores de potencial son los correspondientes a la reducción monoeléctrica de la quinona en acetonitrilo.

Un factor que debe considerarse es el cambio en el potencial redox de las especies por asociación con la micela. Este cambio puede estimarse a partir de las constantes de distribución K_D y K_D^- para la forma oxidada y reducida, respectivamente y el valor del potencial redox en solución homogénea, mediante un razonamiento termodinámico (Almgren et al., 1979a):

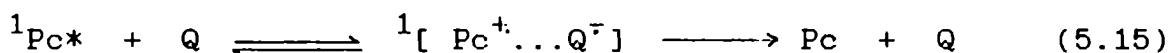
$$E^{\circ}(\text{D}_m / \text{D}_m^-) = E^{\circ}(\text{D} / \text{D}^-) + (RT/F) \ln (K_D^- / K_D) \quad (5.14)$$

donde el subíndice m indica fase micelar. Para DQ en SDS estos autores obtienen $K_D = 9300 \text{ M}^{-1}$ y para DQ^- estiman $K_D^- = 15 \text{ M}^{-1}$. Por lo tanto la ec.(5.14) predice que la asociación con las micelas de SDS hará decrecer el poder oxidante de DQ en unos 165 mV.

Para las quinonas en CTAC, la especie Q^- estará estabilizada respecto de Q, lo cual hará incrementar su potencial de reducción, haciendo más favorable la transferencia de electrones. Este efecto lo supondremos aproximadamente igual para todas

las quinonas estudiadas y quiere decir que $E_{(Dm/Dm^-)}$ difiere en una constante de $E_{(D/D^-)}$.

Todas las quinonas que figuran en la Tabla 5.5 tienen un potencial que cumple la condición de espontaneidad (ver ec. (5.2)). Sin embargo, al decrecer el potencial de reducción de Q se observa una disminución de k_p , lo que sugiere que el proceso es una interacción por transferencia de carga del tipo:



En este sistema no se observa fotorreacción; el proceso predominante debe ser la vuelta al estado fundamental. En el caso de desactivación del singulete, el proceso ${}^1[Pc^+ \dots Q^-] \rightarrow Pc + Q$, que es permitido por spin, generalmente ocurre más rápido que la separación de iones (Gouterman y Holten, 1977; Haselbach et al., 1988).

V.3 - DESACTIVACION DEL TRIPLETE

Este estudio se llevó a cabo por un método competitivo, midiendo la fosforescencia del oxígeno singulete en condiciones estacionarias, en sistemas ZnTCPc / CTAC / D₂O / Q / O₂.

En el caso más general, Q puede producir desactivación de 1O_2 y de los estados excitados singulete y triplete de ZnTCPc. Si la desactivación de 1O_2 por Q es despreciable (ver V.3.4) y además se conoce el efecto de Q sobre el singulete excitado, la variación de la concentración estacionaria de 1O_2 con la concentración de Q dará información sobre la desactivación del triplete de la ftalocianina.

V.3.1 - PARTE EXPERIMENTAL

V.3.1.1 - Equipo de detección estacionaria de oxígeno singulete

Por irradiación estacionaria con una lámpara de tungsteno (250 W) de una solución conteniendo ZnTCPc y CTAC en D₂O, se obtuvo una población estacionaria de moléculas de ¹O₂. El uso de agua deuterada se fundamenta en el mayor tiempo de vida del ¹O₂ en ese medio lo que aumenta considerablemente la señal, como se verá luego.

La luz de la lámpara se hizo pasar por un filtro Schott KG5 para remover las componentes de longitud de onda > 900 nm y por un filtro de corte OG515 para impedir la absorción de luz por las quinonas. El haz fue focalizado en una cubeta de 1 cm x 0,4 cm de cuarzo, conteniendo la solución a irradiar. A 90° del haz de excitación un sistema de lentes enfocó el haz emergente de la cubeta en un detector de Ge (Judson, 5 mm de diámetro; Iu et al., 1987) , previo paso por un filtro de corte de silicio y por un filtro de interferencia centrado en 1,27 μ (62% de transmitancia en el máximo, ancho de banda 80 nm).

A los efectos de recuperar la señal del ruido, se empleó un amplificador lock-in (Stanford SR 530). Para ello, el haz de excitación fue modulado con un chopper mecánico (Stanford SR 540). La mejor relación señal-ruido se obtuvo para frecuencias de modulación de ~ 230 Hz.

La salida del diodo de Ge fue preamplificada antes de entrar al amplificador lock-in (Stanford SR 530).

La señal de referencia para el amplificador lock-in provino del mismo chopper: un par diodo emisor IR-fotodiodo fue usado para generar una onda cuadrada.

Finalmente, la señal de salida del amplificador lock-in se envió a un registrador x-t (Siemens C 1011), como se indica en la Fig.5.7 .

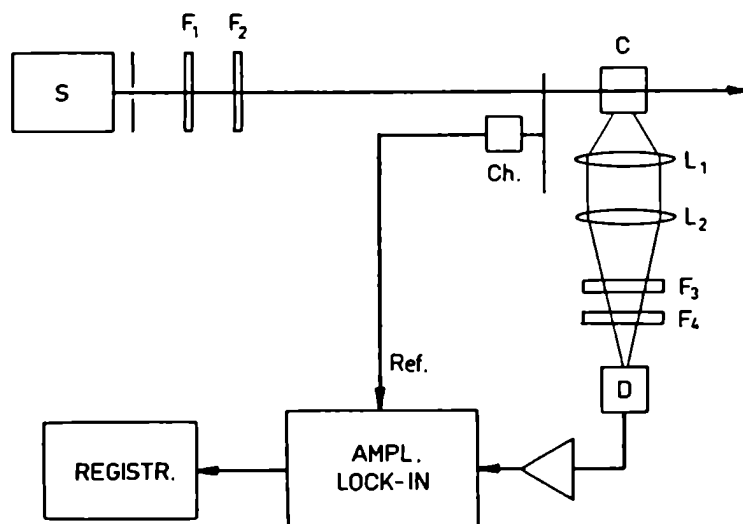


Figura 5.7. Esquema del equipo de detección estacionaria de $^1\text{O}_2$.

V.3.1.2 - Mediciones

Los datos obtenidos en experiencias a temperatura ambiente, variando la concentración de Q se trataron según Stern-Volmer.

En cada experiencia fue necesario evaluar la señal existente en ausencia de $^1\text{O}_2$, atribuible en su mayor parte a luz dispersa y en alguna medida a detección de fluorescencia de ZnTCPc. Hay dos formas de obtener una $[^1\text{O}_2]$ que tienda a cero: impidiendo su formación mediante el agregado de quinona o desactivando esa especie excitada con un quencher eficiente, como NaN_3 . Se registraron las señales en presencia de NaN_3 y de quinona, aumentando la concentración de ésta hasta señal constante. En ambos casos se obtuvieron señales comparables, que en cada experiencia se tomaron como nivel "cero".

En todos los casos se utilizó ZnTCPc $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ en CTAC 0.1 M para tener una proporción constante de monómero en las distintas experiencias. La constante de dimerización de ZnTCPc

en CTAC 0,1M ($K_d = 1,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$) no es afectada apreciablemente por la presencia de quinonas, como se muestra en la Tabla 5.7:

Tabla 5.7. Constante de dimerización (K_d) de ZnTCPC en CTAC 0,1M en presencia de sustancias Q no cargadas

	[Q] / mM	$K_d / 10^5 \text{ M}^{-1}$
BQ	1,1	1,7
	10,7	1,4
MeBQ	5	1,9
"	10	1,1
diMeBQ	40	2,0
DQ	6	1,9
Cl ₂ BQ	0,9	1,7
Cl ₂ BQ	4	1,9
Cl ₄ BQ	0,4	1,7
Antraceno	2,8	1,7

Las constantes de la Tabla 5.7 han sido estimadas a partir de espectros de absorción, utilizando los valores de ϵ_M y ϵ_D obtenidos en el Capítulo III.

En condiciones de irradiación policromática, se puede estimar la fracción de luz absorbida por el monómero, i_M , como el cociente entre la absorción integrada del monómero y la absorción integrada total. La absorción integrada correspondiente al monómero se tomó proporcional al producto de la concentración de monómero y el área bajo la curva ϵ_M versus longitud de onda (ver Fig. 3.3). La absorción del dímero se calculó análogamente. La absorción integrada total se obtuvo como la suma de las correspondientes a monómero y dímero, suponiendo señal luminosa "plana", es decir:

$$i_M = \int \epsilon_M [M] d\lambda / \left(\int (\epsilon_M [M] + \epsilon_D [D]) d\lambda \right)$$

Así resulta $i_M \cong 0,6$, es decir que el 40% de la luz es absorbida por los dímeros, inactivos para la producción de 1O_2 ($\phi_{\Delta D} < 0,1$). En consecuencia, al igual que en el caso de la fluorescencia, los dímeros sólo producen un efecto de filtro interno.

V.3.1.3 - Señal estacionaria de fosforescencia de 1O_2

La intensidad de la señal, I_{Δ} , es directamente proporcional a la concentración estacionaria de oxígeno singlete, $[^1O_2]_e$. La constante de proporcionalidad incluye:

- la constante de velocidad para la desactivación radiativa del estado excitado del oxígeno, k_{rad}
- factores instrumentales, como la fracción de fotones emitidos que son colectados por el detector, la respuesta del detector y el factor de amplificación, que pueden ser incluidos en una constante C.

Con estas consideraciones, resulta:

$$I_{\Delta} = C \cdot k_{rad} \cdot [^1O_2]_e = C \cdot k_{rad} \cdot I_a \cdot \phi_{\Delta} \cdot \tau_{\Delta} \quad (5.16)$$

donde I_a : número de fotones absorbidos por unidad de tiempo y volumen

ϕ_{Δ} : rendimiento cuántico global de producción de 1O_2 por ZnTCPc en ese medio

τ_{Δ} tiempo de vida del 1O_2 en las condiciones experimentales

Si se mantienen constantes : la geometría y los parámetros instrumentales, la potencia de la lámpara, el solvente y las concentraciones de Pc y de CTAC, se puede asegurar que C, k_{rad} e I_a no varían. En el caso general, la variación de I_{Δ} con Q refleja la variación de ϕ_{Δ} y/o τ_{Δ} . Teniendo en cuenta que:

$$\phi_{\Delta} = \phi_{isc} S_{\Delta} k_{O_2} [{}^3O_2] \tau_t \quad (5.17)$$

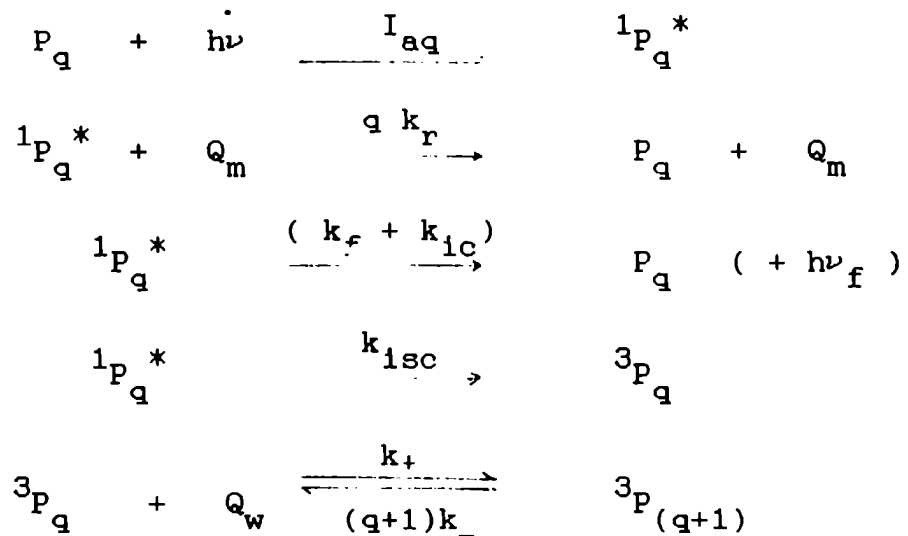
donde ϕ_{isc} es el rendimiento cuántico de formación de triplete en las condiciones experimentales, τ_t es el tiempo de vida de ese estado triplete y S_{Δ} corresponde a la expresión de la ec. (4.3), resulta:

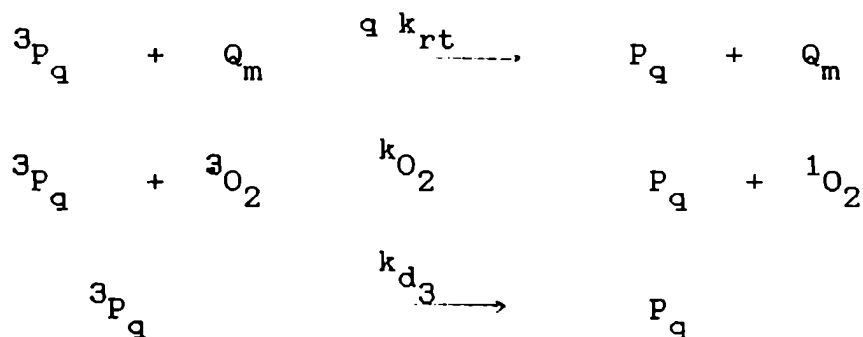
$$I_{\Delta} = C k_{rad} I_a \phi_{isc} k_{TE} [{}^3O_2] \tau_t \tau_{\Delta} \quad (5.18)$$

Una fracción de tripletes produce 1O_2 . Si 1O_2 no es desactivado por Q (lo que disminuiría τ_{Δ}) y se conoce el efecto de Q sobre ${}^1P_q^*$ (que hace decrecer ϕ_{isc}), la fosforescencia observada, I_{Δ} , será una medida de la población estacionaria de tripletes. Se tiene así un medio para estudiar el efecto de Q sobre la desactivación de estados tripletes.

V.3.2 - TRATAMIENTO DE RESULTADOS

A modo de extensión del modelo utilizado en la desactivación del singulete, se pueden plantear los siguientes pasos:





donde:

- P_q : ftalocianina en una micela con q moléculas Q
- I_{aq} : velocidad de absorción de luz por P_q
- k_r : constante de velocidad para la desactivación de ${}^1P_q^*$ en una micela que contiene una molécula Q ($q=1$)
- k_{ic} : constante de velocidad para el proceso de conversión interna
- k_f : constante de velocidad para la desactivación radiativa de ${}^1P^*$
- k_{isc} : constante de velocidad para el proceso de cruce al triplete
- $k_{ic} + k_f + k_{isc} = k_o$ en V.2.2.3
- k_{rt} : k_r para el triplete
- k_{O_2} : constante de velocidad para la desactivación de 3P por oxígeno en estado fundamental
- k_{d3} : constante de velocidad para la desactivación de 3P en ausencia de Q y de 3O_2 . Valor medido en DMSO: 2500 s^{-1} (P. Aramendía, comunicación personal).

Las suposiciones que este tratamiento implica son :

- Q se encuentra repartido entre micelas y fase acuosa
- ZnTCPC está en las micelas
- Q permanece dentro de las micelas durante el tiempo en que ocurren los procesos de desactivación del singulete
- Q se distribuye según la estadística de Poisson
- Q_w no produce desactivación de los estados excitados de ZnTCPC
- Q no desactiva al oxígeno singulete

- La producción de superóxido (O_2^-) por ZnTCPc es despreciable frente a la de 1O_2 .

La última consideración se fundamenta en datos bibliográficos. Si bien se sabe que BQ y 2,5-diterbutil-BQ reaccionan con O_2^- (Gassmann et al., 1983), se puede suponer que la formación de superóxido en experiencias con ZnTCPc como sensibilizador será ineficiente (Ben-Hur et al., 1985). La validez de la anteúltima suposición fue verificada experimentalmente (ver V.3.4).

Como se discutió anteriormente (V.3.1.3), la relación entre las señales estacionarias de fosforescencia de 1O_2 en presencia y en ausencia de Q, $I_{\Delta} / I_{\Delta 0}$, puede ser usada como una medida de la relación entre las poblaciones respectivas de tripletes, si se conoce el efecto de Q sobre el singulete (como es el caso, ver V.2.2.3).

En V.2.2.3 se mostró que k_- no puede competir con los procesos de desactivación del singulete, comportándose por lo tanto las micelas como compartimientos estancos en esa escala de tiempos (ns). Sin embargo, los procesos del triplete ocurren en los μs , por lo que la entrada y salida de desactivante de la micela no debe descartarse a priori.

En presencia de desactivante Q, la concentración total de tripletes en estado estacionario se puede obtener según la siguiente expresión de balance para la población:

$$[{}^3P]_e = I_a \phi_{isc} \int_0^{\infty} ([{}^3P(t)] / [{}^3P(t=0)]) dt \quad (5.19)$$

donde la integral es una medida de la evolución temporal del estado excitado.

Para emplear la ecuación anterior es necesario obtener $[{}^3P(t)]$. El modelo fotofísico usado para calcular el decaimiento del triplete se describe a continuación.

Antes de la excitación, Q se encuentra distribuido según la estadística de Poisson. Para un pulso de excitación, la población inicial del singulete mantendrá la misma distribución, si se supone razonablemente que el coeficiente de absorción no depende de q y que la absorción de luz es instantánea comparada con todos los otros procesos. En la escala de tiempo de los ns, se puebla el triplete por cruce desde el singulete. Sin embargo, debido a que Q desactiva el singulete con una velocidad proporcional al número de desactivantes presentes en cada micela, la población inicial del triplete ya no tendrá una distribución de Poisson, lo que lleva a una evolución temporal distinta a la del singulete, descrita por la ec. (5.8).

Dado que los procesos de formación y decaimiento del triplete ocurren en escalas de tiempo muy diferentes, se puede calcular la población inicial del triplete según la siguiente expresión :

$$\begin{aligned}
 [{}^3P(0)] &= k_{isc} \int_0^{\infty} [{}^1P^*(t)] dt = \\
 &= k_{isc} [{}^1P^*(0)] \tau_{os} e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os})^q) \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

donde se usó la ec. (5.8).

En el caso en que Q no desactive el singulete ($q k_r \ll \tau_{os}^{-1}$), esta ecuación predice una distribución de Poisson para la población a tiempo cero del triplete.

Como se deduce en el Apéndice 1, con un tratamiento similar al de Tachiya (1975) y la condición inicial (5.20) se obtiene una expresión para $[{}^3P(t)]$, que reemplazada en la ec.(5.19), conduce a la siguiente ecuación para la concentración de tripletes en condiciones de irradiación estacionaria (ec.(A1.11)):

$$[{}^3\text{P}]_e = I_a k_{isc} \tau_{os} e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os})^q) \cdot I_q$$

$$\text{con } I_q = \int_0^{\infty} (\alpha e^{-\gamma t} + \beta)^q \exp[-(k_3 + \alpha \bar{n} k_-)t - \bar{n} \alpha \beta (e^{-\gamma t} - 1)] dt \quad (5.21)$$

donde: k_3^{-1} : tiempo del vida del triplete en ausencia de Q
 $k_3 = k_{d_3} + k_{O_2} [{}^3O_2] \cong 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ estimado en base al valor conocido de $k_{d_3} (2500 \text{ s}^{-1})$, con $[{}^3O_2] \cong 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (Murov, 1973) y $k_{O_2} \cong 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Lindig y Rodgers, 1979; Redmond y Braslavsky, 1988).

$$\gamma = k_- + k_{rt}$$

$$\alpha = k_{rt} / \gamma \quad \beta = 1 - \alpha = k_- / \gamma$$

α y k_{rt} tienen para el triplete el mismo significado que α_r y k_r para el singulete

En (5.21) los dos únicos parámetros de ajuste son k_- y k_{rt} , ya que los demás son conocidos.

La relación entre las concentraciones de tripletes, con irradiación estacionaria, en presencia y ausencia de Q será:

$$([{}^3\text{P}]_e / [{}^3\text{P}]_{e,o}) = [{}^3\text{P}]_e k_3 / I_a k_{isc} \tau_{os} \quad (5.22)$$

La expresión general (5.22) puede simplificarse bajo diferentes condiciones:

- 1) En el caso particular en que $k_- \ll k_{rt}$ y $\bar{n} k_- \ll k_3$ (las micelas se comportan como "compartimientos estancos") resulta:

$$([\text{}^3\text{P}]_e / [\text{}^3\text{P}]_{e,o}) = e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_{rt} \tau_{ot})^q) (1 + q k_r \tau_{os})^q \quad (5.23)$$

Esta ecuación también se deduce directamente a partir del mecanismo propuesto (V.3.2) imponiendo la condición de que Q no entre ni salga de las micelas mientras ocurre la desactivación del triplete (ver Apéndice 2).

ii) Para β pequeño ($\beta \ll 1$), es decir cuando la reacción es importante ($k_{rt} \gg k_-$), desarrollando el integrando en serie de potencias y despreciando los términos en β^2 , se obtiene :

$$([\text{}^3\text{P}]_e / [\text{}^3\text{P}]_{e,o}) = k_3 e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} [(\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os}) (\mu + \gamma q) q!].$$

$$\{1 + \beta [(q \gamma / (\mu + \gamma (q-1))) + (\bar{n} \gamma / (\mu + \gamma (q+1)))]\} \quad (5.24)$$

siendo $\mu = k_3 + \bar{n} k_-$

iii) Análogamente, para $\alpha \ll 1$, es decir $k_{rt} \ll k_-$, será:

$$([\text{}^3\text{P}]_e / [\text{}^3\text{P}]_{e,o}) = e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} [(\bar{n})^q A_q / (1 + q k_r \tau_{os})^q q!]$$

con $A_q = \{1 + \alpha [((\bar{n}-q) \gamma / (k_3 + \gamma)) - (\bar{n} k_- / k_3)]\} \cong$

$$\cong \{1 + k_{rt} [((\bar{n}-q) / (k_- + k_3)) - (\bar{n} / k_3)]\} \quad (5.25)$$

V.3.3 - RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos obtenidos con BQ y MeBQ pueden tratarse convenientemente con la ec. (5.24), utilizando el programa de optimización no lineal mencionado anteriormente (Moler, 1986), con k_{rt} y k_- como parámetros ajustables. La figura 5.8 muestra los resultados para MeBQ, superpuestos al comportamiento que predice la ec.(5.24) con $k_{rt} = 2,36 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ y $k_- = 2,58 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Esta misma ecuación describe los resultados para BQ, siendo en este caso $k_{rt} = 3,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ y $k_- = 1,0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

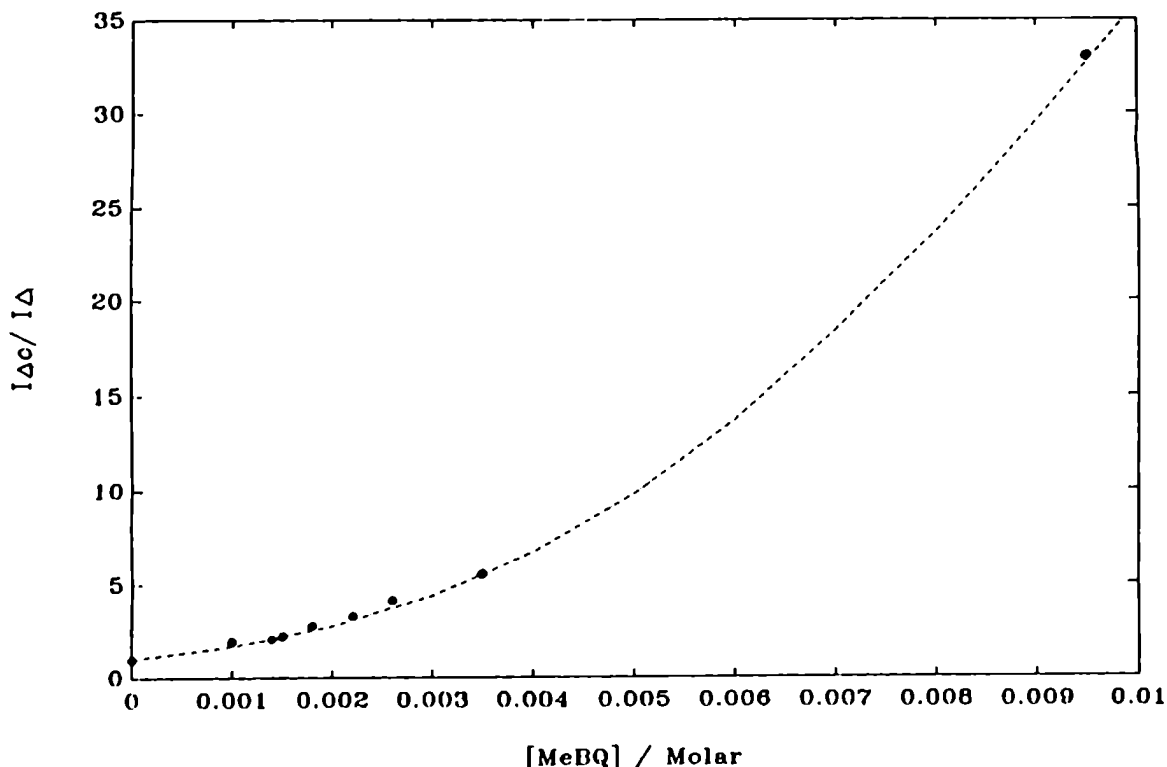


Figura 5.8. Gráfico de Stern-Volmer para MeBQ y ajuste según la ec. 5.24, con $k_{rt} = 2,96 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ y $k_- = 2,58 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

En el caso de diMeBQ, se observa que los valores de $I_{\Delta o} / I_{\Delta}$ (Fig.5.9a) son coincidentes con los obtenidos por inhibición de la fluorescencia (Fig.5.9b). En consecuencia, si la detección estacionaria de $^1\text{O}_2$ sólo refleja la desactivación del singulete de ZnTCPc, se puede suponer que la desactivación del triplete por Q será muy ineficiente. En la figura 5.9a se muestran los datos y la representación según la ec.(5.25) con $k_{rt} = 1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, máximo valor que describe los datos experimentales. Dentro de estas condiciones, el ajuste resultó insensible al valor de k_- , por lo que no se pudo obtener información sobre esta constante.

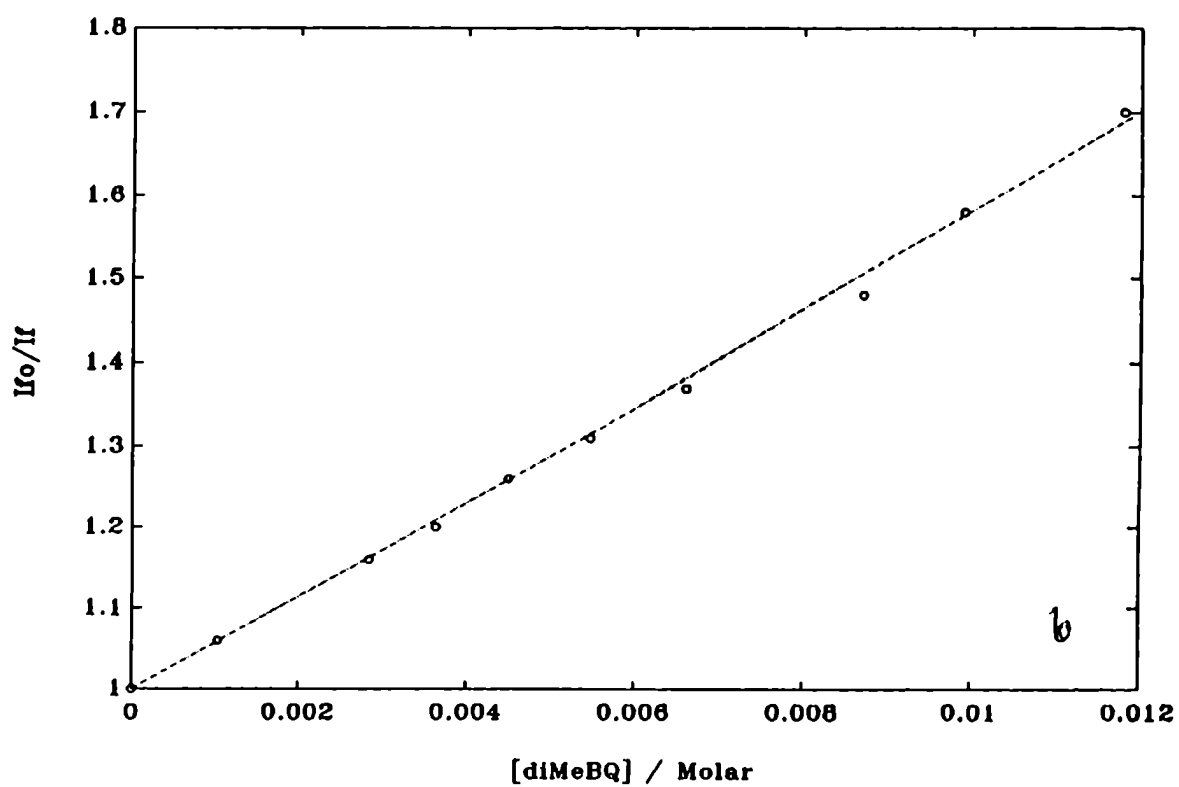
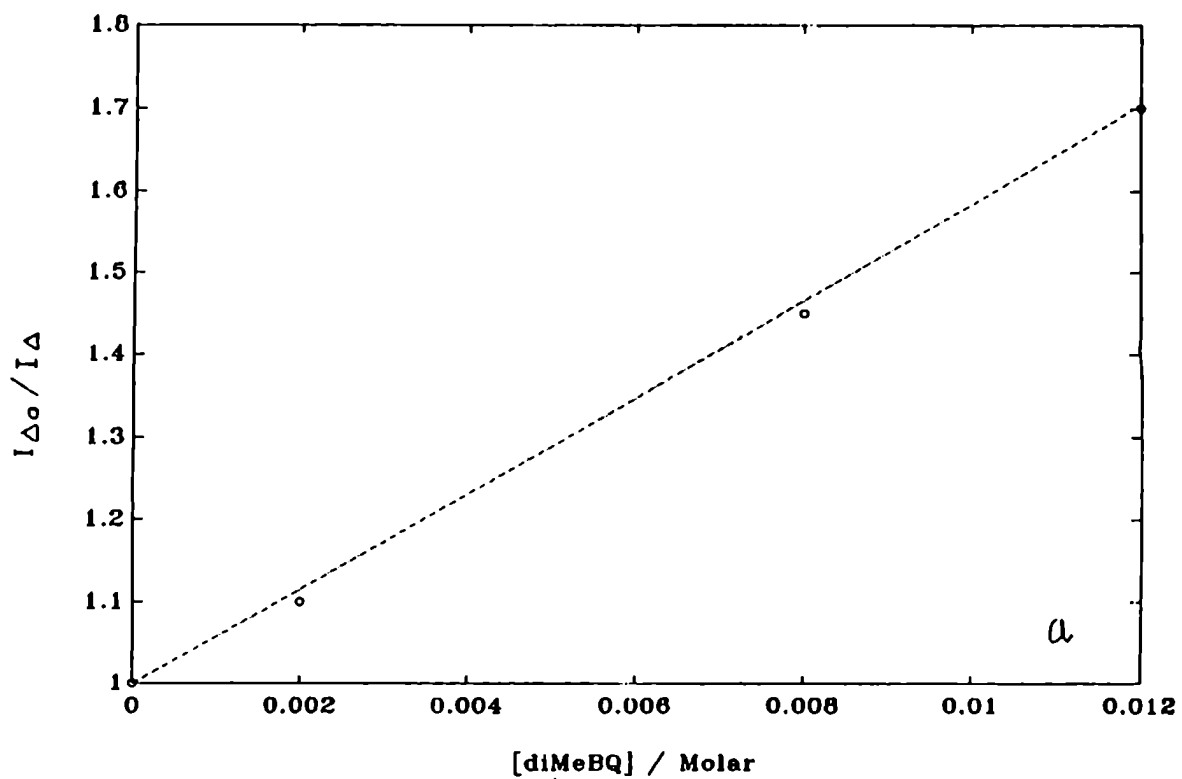


Figura 5.9. diMeBQ: a) Datos experimentales de detección estacionaria de $^1\text{O}_2$. b) Inhibición de la fluorescencia por diMeBQ.

Los datos experimentales para MeBQ y diMeBQ pueden ser ajustados con la ec. (5.23), con el mismo valor de k_{rt} mencionado anteriormente en cada caso. Sin embargo, por tratarse de un estado triplete, en principio cabe suponer que $\bar{n} k_-$ puede ser del orden de k_3 , en consecuencia se trataron los datos según las ecs.(5.24) y (5.25), respectivamente.

La Tabla 5.8 resume los resultados:

Tabla 5.8. Desactivación del triplete de ZnTCPc por quinonas

Q	$k_{rt} (s^{-1})$	$k_- (s^{-1})$	$E_{Q/Q\cdot^-}$ (v vs. ECS)
BQ	$3,6 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^6$	- 0,50
MeBQ	$2,4 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^4$	- 0,58
diMeBQ	$\leq 1 \cdot 10^2$		- 0,66

Como se vio anteriormente, para que la transferencia de electrones desde el triplete de ZnTCPc sea espontánea, se debe cumplir:

$$E_{Q/Q\cdot^-} > -0,45 \text{ v vs. ECS}$$

De la Tabla 5.8 se ve que k_{rt} disminuye a medida que decrece el potencial de reducción de Q, lo que está de acuerdo con un mecanismo de desactivación por transferencia de electrones del tipo:



En este sistema el proceso predominante debe ser la vuelta al estado fundamental, favorecida por la retención de $Q\cdot^-$ debida a la carga positiva de la micela, como ha sido propuesto para la fotooxidación reversible de tetrafenilporfirina de zinc por

p-benzoquinona en CTAC (Levstein et al., 1991a). También hay experiencias que indican que el anión radical de la tetrametilbenzoquinona permanece atrapado en micelas de CTAC, lo que da como resultado una baja probabilidad de escape del par iónico (Levstein et al., 1991b). El movimiento de Q^- es inhibido por el potencial electrostático positivo del interior micelar.

V.3.4 - Tiempo de vida de 1O_2 en presencia de quinonas

Gassmann et al. (1983) informan que BQ y 2,5-diterbutil-BQ son desactivantes muy ineficientes del 1O_2 , con una constante bimolecular de $2900 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente. A fin de confirmar experimentalmente la validez de la sexta suposición del tratamiento anterior (V.3.2) para las quinonas empleadas en este trabajo, se realizaron medidas de fosforescencia de 1O_2 resueltas en el tiempo.

Equipo utilizado:

Se utilizó un laser continuo de Nd-YAG (Microcontrol 904) operado en modo Q-switch y doblado en frecuencia (532 nm). La duración del pulso fue de 90 ns FWHM y se operó con una repetición de 100 pulsos por segundo, con una energía de 200 μJ por pulso.

A 90° del haz de excitación, la luminiscencia emergente de la cubeta se hizo incidir sobre el detector de Ge usado en V.3.1.1, previo paso por los mismos filtros allí descritos. La señal fue amplificada y digitalizada (500 puntos) en un osciloscopio Hewlett Packard 54502A, donde se promediaron 2048 pulsos. Los datos fueron transferidos a una computadora para su posterior análisis.

Mediciones:

Preparacion de muestras: Se usó como sensibilizador 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina (H₂TPP) en tolueno, con una absorbancia de 0,6 a 532 nm. La solución stock de la quinona en estudio se preparó en tolueno con idéntica concentración de sensibilizador que la solución sin quinona. En tolueno, una misma muestra dió señal reproducible en dos experiencias sucesivas.

Caracterizacion de la señal: En un sistema donde ¹O₂ puede decaer por interacción con el solvente o por desactivación por Q, el perfil temporal de ¹O₂ está dado por la ecuación:

$$[{}^1\text{O}_2] = [{}^1\text{O}_2]_{t=0} \exp(- (k_d + k'_q [Q]) t) \quad (5.26)$$

siempre que [Q] no cambie apreciablemente durante el decaimiento de ¹O₂. Esta suposición puede hacerse cuando $[{}^1\text{O}_2]_{t=0} \ll [Q]$. Una absorbancia de 0,6 a 532 nm corresponde a una concentración de H₂TPP de $1,5 \cdot 10^{-4}$ M, que establece una cota superior para la concentración inicial de ¹O₂. En todas las experiencias [Q] ≥ 10⁻² M, de modo que vale la ec. (5.26).

Análisis de datos: Los datos fueron tratados con el programa de optimización no lineal (Moler, 1986) para obtener el parámetro $\tau_\Delta = (k_d + k'_q [Q])^{-1}$, ajustándolos a la función $A \exp(-t/\tau_\Delta) + B$. Se descartaron los primeros 30 puntos a partir del origen de tiempos para evitar tomar señales espúreas debidas principalmente a dispersión del pulso laser. La figura 5.10 muestra una señal promediada típica.

Resultados:

El tiempo de vida de ¹O₂ en tolueno en ausencia de Q, $\tau_{\Delta,0}$, resultó igual a $(30 \pm 1) \mu\text{s}$, valor coincidente con el de literatura (Scurlock y Ogilby, 1987; Braun et al., 1986).

La concentración de quinonas no pudo elevarse más allá de 0,1 M debido a limitaciones de solubilidad y también a la

disminución de la señal, causada probablemente por la desactivación del triplete de H_2TPP . Para las señales más pequeñas se promediaron varias series de mediciones. Las concentraciones máximas utilizadas fueron 0,16 M (BQ), 0,10 M (MeBQ) y 0,10 M (diMeBQ). En todos los casos se obtuvo $\tau_{\Delta} = (30 \pm 1,5) \mu s$.

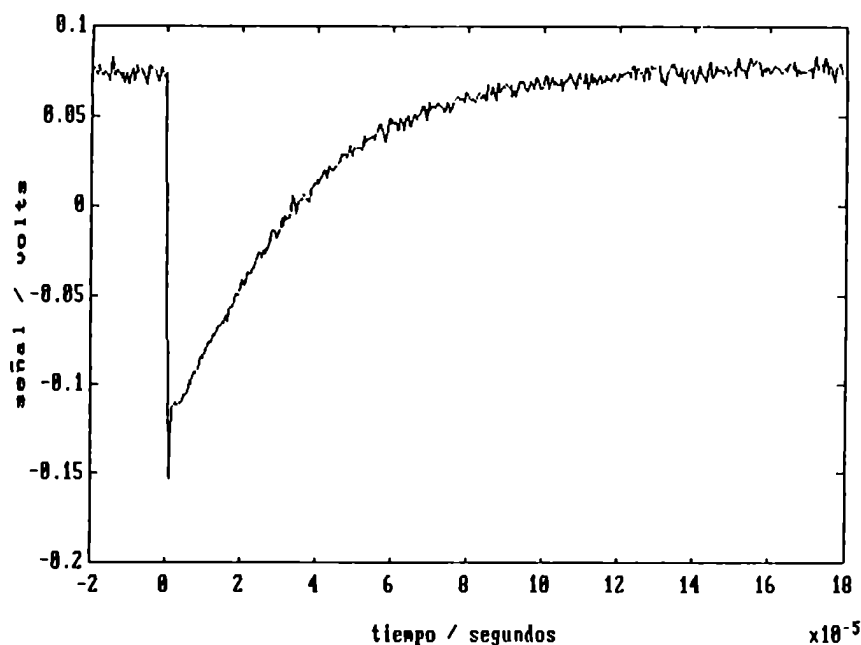


Figura 5.10. Señal promediada de fosforescencia de oxígeno singulete, producido por H_2TPP en tolueno.

A partir de estos resultados se puede calcular una cota superior para el valor de la constante bimolecular de desactivación, k'_q . Si τ_{Δ} no varía por agregado de Q en ese ámbito de concentración, $k'_q [Q] \ll (30 \mu s)^{-1}$, entonces puede estimarse $k'_q < 10^5 M^{-1} s^{-1}$.

Esta cota muestra la validez de la suposición realizada en V.3.2, donde no se tuvo en cuenta la desactivación de 1O_2 por Q al considerar los factores que afectan I_{Δ} . Dentro del ámbito de [Q] empleado en las experiencias estacionarias (hasta $10^{-2} M$) y teniendo en cuenta que en CTAC/ D_2O es $\tau_{\Delta,0} \cong 60 \mu s$ (Lindig y Rodgers, 1979) resulta $k'_q [Q] \tau_{\Delta,0} \leq 0,06$. En consecuencia, τ_{Δ} puede considerarse constante en las experiencias de detección estacionaria de 1O_2 .

CAPITULO VI

GENERACION DE OXIGENO SINGULETE

Parte II

VI.1 - INTRODUCCION

El tratamiento realizado en el capítulo IV considera la solución micelar como un solvente homogéneo. Queda por analizar ahora cómo afecta la microheterogeneidad del medio al estudio de la producción fotosensibilizada de $^1\text{O}_2$.

El desarrollo siguiente muestra que los valores de rendimiento cuántico de formación de $^1\text{O}_2$ (ϕ_Δ) obtenidos en la Parte I (Cap. IV) no se modifican al tener en cuenta el carácter microheterogéneo del sistema y que el tratamiento realizado es correcto.

La microheterogeneidad influye en dos aspectos:

- el $^3\text{O}_2$, repartido entre micelas y agua, reacciona con ^3Pc en micelas (paso de producción de $^1\text{O}_2$)
- el $^1\text{O}_2$, repartido entre micelas y agua, reacciona con difenil-isobenzofurano (DPBF) en micelas (etapa de medición de $^1\text{O}_2$).

IV.2 - GENERACION DE $^1\text{O}_2$

La ecuación que da la velocidad de producción de $^1\text{O}_2$ en medio homogéneo de acuerdo con el mecanismo de la sección IV.1 y con la ec.(4.3) es:

$$v_\Delta = I_a \phi_{isc} S_\Delta k_{O_2} [^3\text{O}_2]_T / (k_{d_3} + k_{O_2} [^3\text{O}_2]_T) \quad (6.1)$$

Debe demostrarse que en medio microheterogéneo se obtiene la misma dependencia funcional de v_{Δ} con $[^3\text{O}_2]_{\text{T}}$. Para ello, hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

i) El número promedio de moléculas de oxígeno en una micela (\bar{n}_{O_2}) es considerablemente menor que la unidad.

Para $^1\text{O}_2$ en CTAB, Lee y Rodgers (1983) encontraron que la relación de equilibrio (K_e) entre las concentraciones en fase micelar y acuosa vale 4:

$$K_e = 4 = \{^1\text{O}_2\}_m / \{^1\text{O}_2\}_w \quad (6.2)$$

donde las concentraciones expresadas con llaves se refieren al volumen de cada fase.

La fracción de volumen micelar, $f = V_m/V_T$, para CTAB 0,1M, calculada tomando el volumen molar del CTAB como $0,365 \text{ L.mol}^{-1}$ (Corkill et al., 1967) resulta igual a 0,036. Por lo tanto, tomando 60 como número de agregación del CTAB, la constante de reparto en unidades de M^{-1} puede estimarse como :

$$K_{\Delta} = ([^1\text{O}_2]_m / [^1\text{O}_2]_w [\text{Mic}]) \cong 90 \text{ M}^{-1} \quad (6.3)$$

donde las concentraciones expresadas con corchetes se refieren al volumen total.

Suponiendo que tanto la variación de energía interna como la variación de entropía asociadas a la distribución de oxígeno entre fase acuosa y micelar sean iguales para $^1\text{O}_2$ y $^3\text{O}_2$, se pueden suponer iguales sus constantes de reparto. Tomando la solubilidad del oxígeno en agua (en equilibrio con aire) como $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (Murov, 1973), resulta $\bar{n}_{\text{O}_2} \cong 0,02$. Esta estimación permite despreciar la ocupación múltiple de las micelas por oxígeno.

ii) Según se discute en detalle en el capítulo V y teniendo en

cuenta que $^3\text{O}_2$ no desactiva significativamente el singulete de Pc (Negri et al., 1991), puede expresarse la concentración de tripletes al tiempo t utilizando la ec.(5.8):

$$^3\text{Pc}(t) = ^3\text{Pc}(t=0) \exp \left\{ - \left[(t/\tau) + \bar{n}_{\text{O}_2} \alpha^2 (1 - \exp(-(k_- + k_q) t)) \right] \right\} \quad (6.4)$$

En esta ecuación:

\bar{n}_{O_2} : número medio de ocupación micelar por oxígeno

k_- : constante de velocidad para la salida de $^3\text{O}_2$ de una micela que contiene una molécula de $^3\text{O}_2$ (s^{-1})

k_q : constante de velocidad para la desactivación de ^3Pc en una micela que contiene una molécula de $^3\text{O}_2$ (s^{-1})

$\alpha = k_q / (k_- + k_q)$ es la eficiencia de desactivación de ^3Pc por una molécula de $^3\text{O}_2$ que se encuentra dentro de la micela

τ : tiempo de vida de ^3Pc a tiempos relativamente largos después de una excitación pulsada

$$\tau^{-1} = k_{d_3} + \alpha \bar{n}_{\text{O}_2} k_- = k_{d_3} + \alpha k_+ [^3\text{O}_2]_w$$

La fracción de tripletes que dan $^1\text{O}_2$ por transferencia de energía es, análogamente a la ec.(5.10):

$$F = S_{\Delta} \alpha \bar{n}_{\text{O}_2} k_- \int_0^{\infty} ([^3\text{Pc}(t)] / [^3\text{Pc}(t=0)]) dt \quad (6.5)$$

(notar que $\alpha \bar{n}_{\text{O}_2} k_-$ es la constante de velocidad pseudounimolecular promedio de desactivación de ^3Pc por oxígeno, tal como surge de la expresión de τ).

La velocidad de producción de $^1\text{O}_2$ en condiciones de irradiación estacionaria es:

$$v_{\Delta} = I_a \phi_{isc} F \quad (6.6)$$

$$v_{\Delta} = I_a \phi_{isc} S_{\Delta} \alpha \bar{n}_{O_2} k_- \tau \exp[-\bar{n}_{O_2} \alpha^2] \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n}_{O_2} \alpha^2)^q / (1 + \tau(k_- + k_q)q)q!) \quad (6.7)$$

donde: ϕ_{isc} es el rendimiento cuántico para la formación de 3P_c

La constante de velocidad con que 3O_2 (y probablemente 1O_2) sale de las micelas de CTAB, k_- , ha sido evaluada por Turro (1979) como del orden de 10^7 s^{-1} . Considerando que $\bar{n}_{O_2} \cong 0,02$ y $\alpha \leq 1$ se puede expandir la exponencial de la ec. (6.7) en serie y tomar sólo los dos primeros términos de la sumatoria (es decir se considera que sólo existen micelas con una o ninguna molécula de oxígeno):

$$\begin{aligned} \exp[-\bar{n}_{O_2} \alpha^2] \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n}_{O_2} \alpha^2)^q / (1 + \tau(k_- + k_q)q)q!) &\cong \\ &\cong (1 - \bar{n}_{O_2} \alpha^2) (1 + (\bar{n}_{O_2} \alpha^2 / (1 + \tau(k_- + k_q)))) \end{aligned}$$

que con una aproximación del orden del 1% o mejor, es igual a la unidad. O sea:

$$\begin{aligned} v_{\Delta} &= I_a \phi_{isc} S_{\Delta} \alpha \bar{n}_{O_2} k_- \tau = \\ &= I_a \phi_{isc} S_{\Delta} \alpha k_+ [^3O_2]_w / (k_{d_3} + \alpha k_+ [^3O_2]_w) \end{aligned} \quad (6.8)$$

coincidente con la expresión en un medio homogéneo (ec.(6.1)), haciendo $\alpha k_+ [^3O_2]_w = k_{O_2} [^3O_2]_T$. Luego,

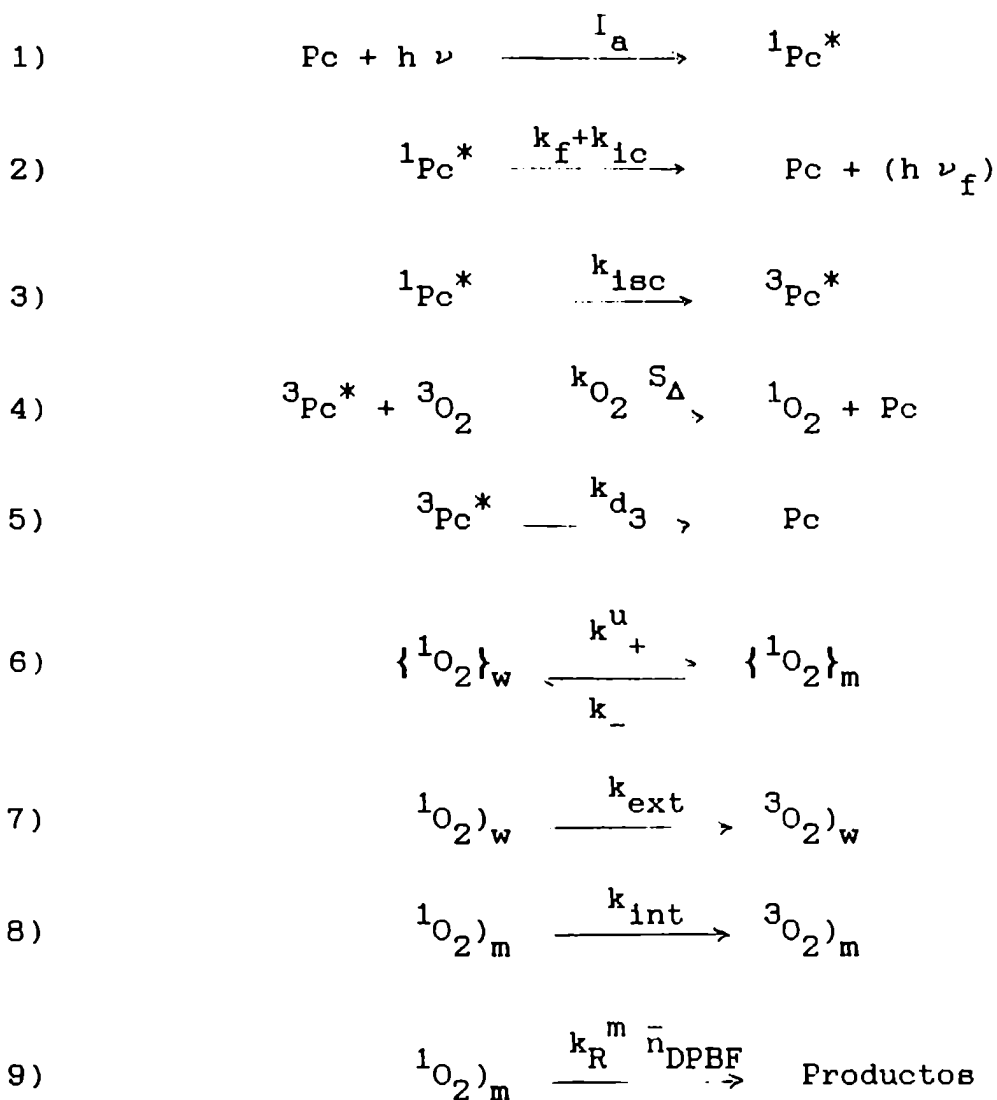
$$k_{O_2} = \alpha k_+ / (1 + K_{\Delta} [\text{Mic}]) \quad (6.9)$$

donde K_{Δ} es la constante de reparto de 3O_2 entre micelas y agua.

VI.3 - MEDICION DE 1O_2 POR BLANQUEO DE DPBF

En cuanto al reparto de 1O_2 y a su reacción con DPBF puede hacerse el siguiente razonamiento para demostrar que la expresión de la velocidad de blanqueo de DPBF considerando el medio microheterogéneo es del mismo tipo que la hallada en el tratamiento simplificado del Capítulo IV (ec.(4.4)).

El mecanismo de la sección IV.3 puede reescribirse de la siguiente forma:



donde: los subíndices w y m se refieren a fase acuosa y micelar, respectivamente; Pc y DPBF se encuentran en micelas

I_a : número de fotones absorbidos por unidad de tiempo y de volumen

$k_f; k_{ic}$: constante de velocidad para la desactivación del singulete de Pc por fluorescencia y conversión interna, respectivamente

k_{isc} : constante de velocidad para la desactivación de $^1Pc^*$ por cruce intersistema

k_{d_3} : constante de velocidad para la desactivación de 3Pc en ausencia de oxígeno

k_+^u, k_- : constantes unimoleculares de entrada y salida de 1O_2 de la fase micelar. La constante bimolecular k_+ (cap.V) se relaciona con k_+^u según :

$$k_+ = k_+^u f / ([Mic] (1-f))$$

k_{ext}, k_{int} : constantes unimoleculares de decaimiento radiativo y no radiativo de 1O_2 fuera y dentro de la micela, respectivamente.

k_R^m constante unimolecular intramicelar para la reacción de una molécula de DPBF con 1O_2

\bar{n}_{DPBF} : número promedio de moléculas de DPBF en una micela.

La concentración total de 1O_2 viene dada por:

$$[^1O_2]_T = f \{^1O_2\}_m + (1-f) \{^1O_2\}_w \quad (6.10)$$

$$[^1O_2]_T = (f + (1-f)/ K_e) \{^1O_2\}_m \quad (6.11)$$

En base al mecanismo, se calcula la constante de desactivación de 1O_2 de primer orden, k'_d :

$$k'_d = (- d[^1O_2]_T / dt) [^1O_2]_T^{-1} \quad (6.12)$$

Si se deriva la ecuación del balance de masas teniendo en

cuenta las ecuaciones 6 - 9 del mecanismo, se obtiene:

$$\begin{aligned} (d\{^1O_2\}_m / dt) &= k_+ \{^1O_2\}_w - (k_- + k_{int} + k_R^m \bar{n}_{DPBF}) \{^1O_2\}_m \\ (d\{^1O_2\}_w / dt) &= k_- \{^1O_2\}_m - (k_+ + k_{ext}) \{^1O_2\}_w \end{aligned} \quad (6.13)$$

Resulta (Rubio et al., 1985):

$$k'_d = ((1-f) k_{ext} + Ke f (k_{int} + k_R^m \bar{n}_{DPBF})) / ((1-f) + f Ke) \quad (6.14)$$

que puede escribirse:

$$k'_d = (D + C [DPBF]) / E$$

con $D = (1-f) k_{ext} + Ke f k_{int}$

$$C = Ke f k_R^m / [Mic]$$

y $E = (1-f) + f Ke = 1 + (Ke - 1) f$

La velocidad de consumo de DPBF es:

$$v = -(d[DPBF] / dt) = f k_R^m \{^1O_2\}_m \bar{n}_{DPBF} \quad (6.15)$$

Teniendo en cuenta que, en estado estacionario:

$$[^1O_2]_T = Ia \phi_\Delta / k'_d = E \{^1O_2\}_m / Ke \quad (6.16)$$

resulta la siguiente expresión para la inversa de la velocidad de blanqueo de DPBF:

$$v^{-1} = (Ia \phi_\Delta)^{-1} (1 + \alpha' / [DPBF]) \quad (6.17)$$

Esta ecuación es del mismo tipo que la ec.(4.1) obtenida en la Parte I considerando solvente homogéneo. Un gráfico de v^{-1} en función de $[DPBF]^{-1}$ da como ordenada al origen $(Ia \phi_\Delta)^{-1}$ y como

relación pendiente/ordenada $\alpha' = D [\text{Mic}] / K_e f k_R^m$.

VI.4 .- DISCUSION

En CTAB 0,1 M , $D \cong k_{\text{ext}} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Lee y Rodgers, 1983). Si $\alpha' = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (un típico valor experimental) se obtiene $k_R^m = 1,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Esta constante unimolecular corresponde a la reacción intramicelar $\text{DPBF} + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{productos}$.

En el tratamiento realizado en la Parte I, se obtuvo una constante de velocidad de segundo orden para la reacción de DPBF con ${}^1\text{O}_2$, k_R (global), que se relaciona con k_R^m usando la ec. (6.15) :

$$k_R = k_R^m K_e f / E [\text{Mic}] = k_R^m K_\Delta / (1 + K_\Delta [\text{Mic}]) \quad (6.18)$$

donde K_Δ es la constante de reparto de ${}^1\text{O}_2$ entre micelas y agua.

Se puede obtener una constante de velocidad pseudobimolecular asignando un volumen a las micelas. A pesar de ser un cálculo solamente aproximado, permite estimar las características de las micelas como medio de reacción. Tomando el volumen micelar del CTAB $V_M \cong 22 \text{ L mol}^{-1}$, resulta una constante bimolecular $V_M k_R^m \cong 3,5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La ecuación de Smoluchowsky puede usarse para calcular la constante de velocidad difusional en medio microheterogéneo (Lacowicz et al., 1979):

$$k_{\text{dif}} = 2 R T (r_{\text{O}_2} + r_{\text{DPBF}})^2 / 3 \eta r_{\text{O}_2} r_{\text{DPBF}} \quad (6.19)$$

donde R es la constante de los gases ($8,31 \cdot 10^7 \text{ erg / K mol}$), T es la temperatura , η es la microviscosidad del CTAB (viscosidad del interior micelar), r_{O_2} y r_{DPBF} son los radios de las moléculas de oxígeno y DPBF (0,06 y 0,3 nm, respectivamente). A 298 K y tomando $\eta_{\text{CTAB}} \cong 0,30 \text{ g/cm s}$ (Shinitzky et al., 1971; Emert et al., 1979) resulta:

$k_{\text{dif}} = 4,0 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cercano a lo estimado a partir del valor de k_{R}^{m} .

El tratamiento en micelas resulta equivalente al de un solvente puro, debido a que las experiencias de generación de $^1\text{O}_2$ fueron llevadas a cabo a concentraciones constantes de micelas y de oxígeno y al bajo número de ocupación de las micelas.

CAPITULO VII

RESUMEN

1) La síntesis de ZnTCPc realizada por un método ya utilizado en este laboratorio condujo, al contrario de lo que sucede en ese caso, a un producto con funciones amida sin hidrolizar. La realización de varias síntesis que dieron productos con análisis elementales similares y la posterior titulación ácido-base de los -COOH presentes, permitieron la caracterización de ZnTCPc.

2) Se encontró que la incorporación de ftalocianinas tetracarboxiladas a micelas varía según la molécula. En el caso de Al y Cu, no se halló evidencia de incorporación, mientras que Zn y Co se asociaron a las micelas iónicas dando una alta concentración de monómero. Teniendo en cuenta que CoTCPc no fluoresce y no genera 1O_2 se eligió estudiar el comportamiento fotoquímico de ZnTCPc.

3) El estudio de dimerización de ZnTCPc mostró que esta Pc, asociada a las micelas, está sujeta a un equilibrio monómero-dímero, ya que aún en medio micelar la constante de dimerización es apreciable. Se determinaron los espectros de absorción del monómero y del dímero en micelas, donde el monómero tiene un espectro similar al obtenido en solvente orgánico.

4) El estudio de la capacidad de fotogeneración de 1O_2 por ZnTCPc en CTAB permitió determinar los rendimientos cuánticos individuales de monómero y dímero. Los resultados muestran que los dímeros de ZnTCPc son prácticamente inactivos en la generación de 1O_2 .

En una etapa posterior, un análisis realizado teniendo en cuenta el carácter microheterogéneo del medio mostró la validez de los resultados obtenidos con un tratamiento global.

5) A través de mediciones de fluorescencia estacionaria se estudió el reparto de quinonas entre agua y micelas de CTAC con ZnTCPc incorporada. Las constantes de reparto resultaron lógicamente mayores a mayor hidrofobicidad de la quinona. Estas mismas experiencias, permitieron hallar las constantes de desactivación del singulete de ZnTCPc por quinonas, utilizando un modelo apropiado. Los resultados obtenidos son compatibles con una desactivación por transferencia de electrones, con predominio de la vuelta al estado fundamental.

6) Contando exclusivamente con técnicas estacionarias, para estudiar la desactivación del triplete se realizaron medidas de fosforescencia de $^1\text{O}_2$, con un equipo de detección estacionaria montado a tal fin en este laboratorio. Se trabajó en CTAC/D₂O, donde el $^1\text{O}_2$ tiene una constante de desactivación radiativa comparativamente baja, lo que planteó dificultades experimentales por la baja relación señal/ruido. Sin embargo, los datos obtenidos responden muy bien al modelo propuesto.

7) Se verificó que las quinonas empleadas no desactivan al $^1\text{O}_2$ en el ámbito de concentraciones usadas, mediante medidas de fosforescencia de $^1\text{O}_2$ resueltas en tiempo (realizadas en el laboratorio láser de CITEFA). Para el caso de benzoquinona, existen en bibliografía valores muy distintos de la constante de desactivación de $^1\text{O}_2$: $3,4 \cdot 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Koka y Song, 1978) y $2900 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Gassmann et al., 1983). En este trabajo se determinó que la constante de desactivación de $^1\text{O}_2$ por benzoquinona es $< 1 \cdot 10^5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

8) A fin de interpretar los resultados de 6), se generalizó el modelo de desactivación de moléculas excitadas en micelas, para el caso de desactivación conjunta de singulete y triplete. Se derivaron las ecuaciones que describen el comportamiento temporal del triplete y la concentración de tripletes en condiciones de irradiación estacionaria. Esta última ecuación permitió el ajuste de datos experimentales, a partir del cual se obtuvieron las constantes de desactivación del triplete (k_{rt}). La variación de

k_{rt} con el potencial redox de las quinonas sugiere que la desactivación del triplete de ZnTCPc ocurre a través de un mecanismo de transferencia de electrones a la quinona, sin fotorreacción neta.

APENDICE 1

Según el mecanismo propuesto en V.3.2, el decaimiento del estado triplete se expresa por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 (d[{}^3P_0(t)] / dt) &= k_- [{}^3P_1(t)] - (k_3 + k_+ [Q]_w) [{}^3P_0(t)] \\
 (d[{}^3P_q(t)] / dt) &= k_+ [Q]_w [{}^3P_{q-1}(t)] + (q+1)k_- [{}^3P_{q+1}(t)] \\
 &\quad - (k_3 + k_+ [Q]_w + q (k_- + k_{rt})) [{}^3P_q(t)] \quad q=1,2,\dots
 \end{aligned}
 \tag{A1.1}$$

con la condición inicial dada por la ec.(5.22):

$$\begin{aligned}
 [{}^3P(0)] &= \sum_{q=0}^{\infty} [{}^3P_q(t=0)] = \\
 &= k_{isc} [{}^1P^*(0)] \tau_{os} e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os})^q) \tag{A1.2}
 \end{aligned}$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales puede resolverse utilizando la función auxiliar:

$$F(t,R) = \sum_{n=0}^{\infty} R^n [{}^3P_n(t)] \tag{A1.3}$$

que permite reducir el problema a una sola ecuación diferencial en derivadas parciales de primer orden para F (Tachiya, 1975):

$$(\partial F / \partial t) = (k_- - (k_- + k_{rt}) R) (\partial F / \partial R) + (k_+ [Q]_w R - (k_3 + k_+ [Q]_w)) F \tag{A1.4}$$

La función F(t,R) es generatriz de las soluciones del sistema (A1.1), como:

$$[{}^3P_q(t)] = (1/q!) [\partial^q F(t,R) / \partial R^q]_{R=0}$$

y la población total del triplete se obtiene de F(t,1).

La solución general de (A1.1) es:

$$F(t,R) = \exp [-(k_3 + \alpha k_+[Q]_w) t + (k_+[Q]_w/\gamma) (R-\beta)] \cdot G(y(t,R)) \quad (A1.5)$$

donde la función $G(y)$ queda determinada por la condición a tiempo cero (A1.2), siendo $y(t,R) = y(0,R) e^{-\gamma t} = (R-\beta) e^{-\gamma t}$.

A partir de (A1.2) y (A1.3) se obtiene:

$$F(0,R) = k_{isc} [{}^1P^*(0)] \tau_{os} e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n}R)^q / q! (1 + q k_r \tau_{os})) \quad (A1.6)$$

Particularizando (A1.5) en $t=0$ e igualando con (A1.6), se halla la función G :

$$G(y(t,R)) = k_{isc} [{}^1P^*(0)] \tau_{os} e^{-\bar{n}} \left[\sum_{q=0}^{\infty} (\bar{n}(y(t,R)+\beta))^q / q! (1 + q k_r \tau_{os}) \right] \cdot \exp[-(k_+[Q]_w/\gamma) y(t,R)] \quad (A1.7)$$

Considerando que $[{}^3P(t)] = F(t,1)$ resulta:

$$[{}^3P(t)] = k_{isc} [{}^1P^*(0)] \tau_{os} e^{-\bar{n}} \left[\sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n}(\alpha e^{-\gamma t} + \beta))^q / q! (1 + q k_r \tau_{os})) \right] \cdot \exp [-(k_3 + \alpha k_+[Q]_w)t - \bar{n}\alpha\beta (e^{-\gamma t} - 1)] \quad (A1.8)$$

que describe la concentración de tripletes al tiempo t .

En condiciones de irradiación estacionaria debe cumplirse:

$$[{}^3P]_e = I_a \phi_{isc} \int_0^{\infty} ([{}^3P(t)] / [{}^3P(t=0)]) dt \quad (A1.9)$$

Análogamente a la ec. (5.10), ϕ_{isc} se puede expresar:

$$\phi_{isc} = (k_{isc} / [{}^1P^*(t=0)]) \int_0^{\infty} [{}^1P^*(t)] dt \quad (A1.10)$$

De (A1.9) y (A1.10) se obtiene la ecuación (5.21):

$$[{}^3P]_e = I_a k_{isc} \tau_{os} e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os})^q) I_q$$

$$\text{con } I_q = \int_0^{\infty} (\alpha e^{-\gamma t} + \beta)^q \exp[-(k_3 + \alpha \bar{n} k_-) t - \bar{n} \alpha \beta (e^{-\gamma t} - 1)] dt \quad (A1.11)$$

Esta ecuación se puede integrar numéricamente.

Otra forma para la (A1.11) se obtiene por desarrollo del binomio en el integrando:

$$[{}^3P]_e = I_a k_{isc} \tau_{os} e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os})^q) \sum_{j=0}^q \binom{q}{j} \alpha^j \beta^{q-j} I_j \quad (A1.12)$$

$$\text{donde } I_j = \int_0^{\infty} \exp[-(k_3 + \alpha \bar{n} k_-) t - \bar{n} \alpha \beta (e^{-\gamma t} - 1) - \gamma j t] dt$$

Las integrales I_j se pueden hallar desarrollando en serie de potencias en la variable $u = e^{-\gamma t}$ e integrando término a término:

$$I_j = (e^{\bar{n} \alpha \beta} / \gamma) \sum_{m=0}^{\infty} ((-\bar{n} \alpha \beta)^m / (\xi + j + m) m!) \quad (A1.13)$$

Finalmente se obtiene:

$$[{}^3P]_e = I_a (k_{isc} / \gamma) \tau_{os} e^{-\bar{n}} e^{\bar{n} \alpha \beta} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os})^q) \sum_{j=0}^q \binom{q}{j} \alpha^j \beta^{q-j} \sum_{m=0}^{\infty} ((-\bar{n} \alpha \beta)^m / (\xi + j + m) m!) \quad (A1.14)$$

siendo $\xi = (k_3 + \alpha \bar{n} k_-) / \gamma$

APENDICE 2

En condiciones de irradiación estacionaria se cumplen las siguientes ecuaciones:

$$(d[{}^3P_0]_e/dt) = k_{isc}[{}^1P_0^*]_e + k_-[{}^3P_1]_e - (k_3 + k_+[Q]_w) [{}^3P_0]_e = 0 \quad (A2.1)$$

$$(d[{}^3P_q]_e/dt) = k_{isc} [{}^1P_q^*]_e + k_+[Q]_w [{}^3P_{q-1}]_e + (q+1)k_- [{}^3P_{q+1}]_e - (k_3 + k_+[Q]_w + q(k_- + k_{rt})) [{}^3P_q]_e = 0 \quad q=1,2,\dots \quad (A2.2)$$

$$(d[{}^1P_q^*]_e/dt) = Ia_q - [{}^1P_q^*]_e (\tau_{os}^{-1} + q k_r) = 0 \quad (A2.3)$$

$$\text{siendo } Ia_q = Ia e^{-\bar{n}} (\bar{n})^q / q! \quad q=0,1,\dots$$

donde en (A2.3) se ha hecho la simplificación de suponer poco importantes los términos de intercambio intermicelar de desactivante, en la escala de tiempos del decaimiento del singulete. Con esta simplificación, (A2.3) permite obtener la concentración de singuletes en estado estacionario, en micelas que contienen q moléculas de desactivante:

$$[{}^1P_q^*]_e = Ia e^{-\bar{n}} \tau_{os} (\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os}) q! \quad (A2.4)$$

Si la misma aproximación se aplica a la ecuaciones del triplete, el tratamiento se simplifica considerablemente. Así resulta:

$$0 = k_{isc} [{}^1P_q^*]_e - (k_3 + q k_{rt}) [{}^3P_q]_e \quad (A2.5)$$

Sumando sobre q se obtiene:

$$[{}^3\text{P}]_e = I_a k_{isc} \tau_{os} \tau_{ot} e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os})^q (1 + q k_{rt} \tau_{ot}))$$

(A2.6)

En consecuencia, la relación entre las concentraciones de tripletes en presencia y en ausencia de desactivante, estará dada por la ec.(5.23):

$$([{}^3\text{P}]_e / [{}^3\text{P}]_{e,o}) = e^{-\bar{n}} \sum_{q=0}^{\infty} ((\bar{n})^q / (1 + q k_r \tau_{os}) (1 + q k_{rt} \tau_{ot})^q)$$

(A2.7)

APENDICE 3

Determinación del rendimiento cuántico de formación de 1O_2 .

ENSAYO TIPO

ZnTCPC $1,57 \cdot 10^{-5}$ M

CTAB 0,1 M

$\lambda_{\text{irradiación}}$: 690 nm

volumen irradiado: 3,0 mL

Ia (flujo de fotones absorbidos por unidad de tiempo y de volumen): $7,16 \cdot 10^{-7}$ Einstein \cdot s $^{-1}$ L $^{-1}$

Desaparición de DPBF en función del tiempo de irradiación

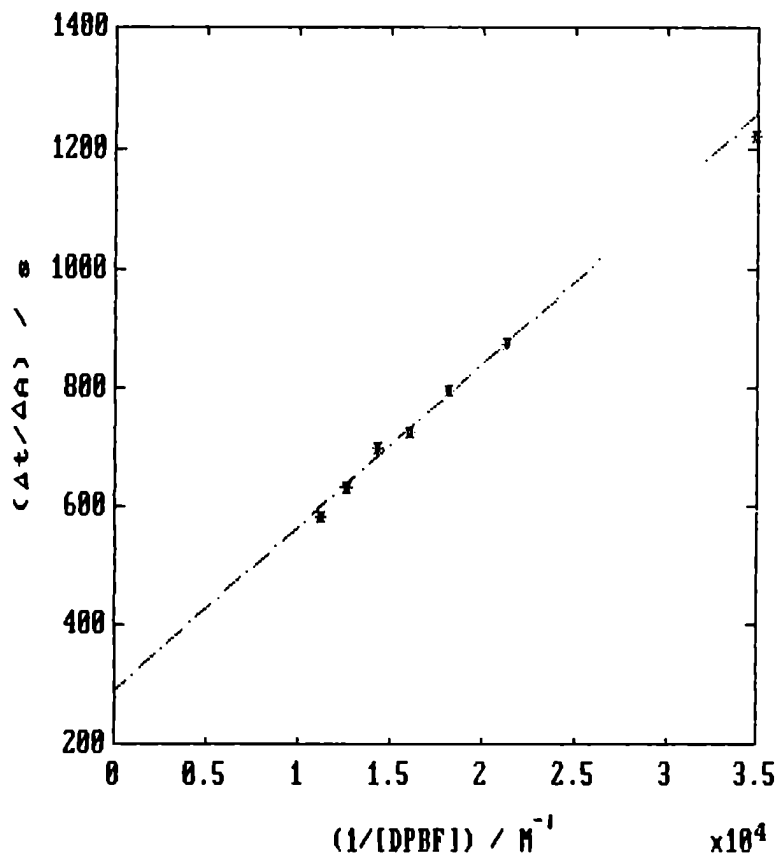
tiempo (minutos)	Absorbancia a 415 nm
0	2,02
1,5	1,876
4	1,626
6	1,460
8	1,280
10	1,128
13	0,916
16	0,760
21	0,512
26	0,366

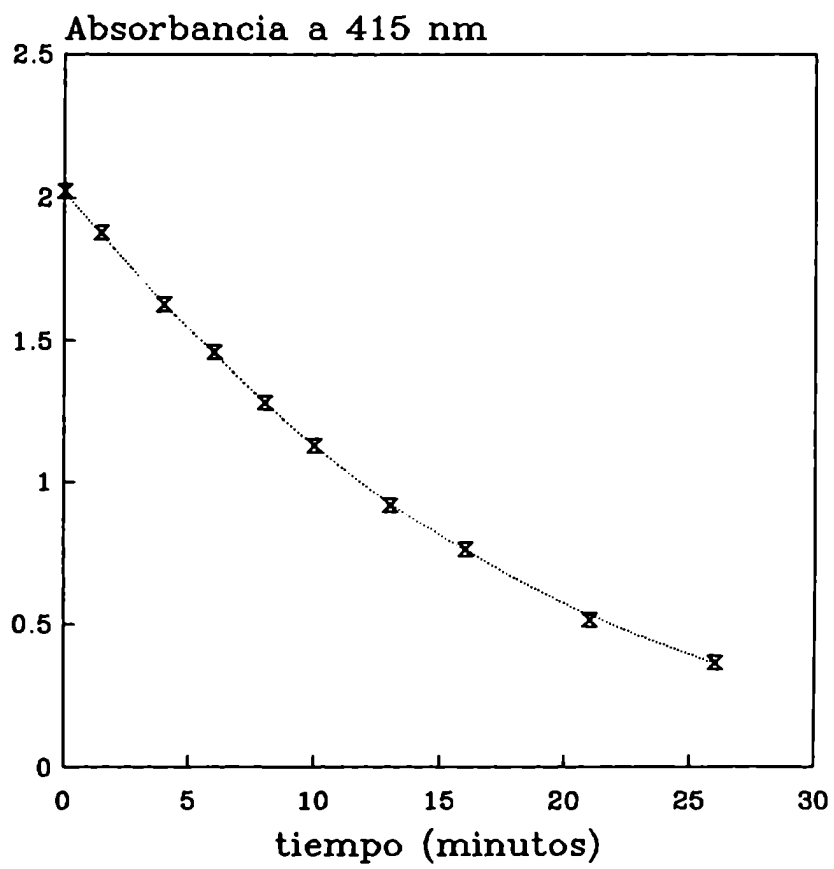
Tomando $v = \Delta[\text{DPBF}]/\Delta t$, con $\Delta[\text{DPBF}]$: variación de la concentración de DPBF en un intervalo de tiempo Δt , la ecuación (4.4) puede reescribirse:

$$\Delta t / \Delta A_{415} = (\epsilon_{415} \cdot b \cdot I_a \cdot \phi_{\Delta})^{-1} (1 + \alpha / [\text{DPBF}])$$

Se representa gráficamente $\Delta t / \Delta A_{415}$ en función de $1/[\text{DPBF}]$ y se obtiene ϕ_{Δ} de la ordenada al origen, tomando los valores de camino óptico $b = 1 \text{ cm}$ y $\epsilon_{415} = 22000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Se obtiene α de la relación pendiente/ordenada.

Para este ensayo se obtuvo : $\phi_{\Delta} = 0,23 \pm 0,02$ y
 $\alpha = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ M}$.





Ensayo tipo de determinación de la constante de dimerización (K_d) de ZnTCPc en CTAB, por ajuste no lineal de los datos de absorbancia versus concentración.

CTAB 0,1 M. (30±1)°C.

Concentración (mM) ZnTCPc	A_{690} (experim.)	A_{690} (calc)*
0,65	0,021	0,0216
1,30	0,038	0,0393
1,82	0,052	0,0525
2,33	0,064	0,0649
2,85	0,077	0,0773
3,37	0,090	0,0894
3,88	0,102	0,1010
4,40	0,113	0,1128
4,91	0,125	0,1241
5,55	0,139	0,1383
6,19	0,154	0,1522
6,83	0,166	0,1661
7,47	0,179	0,1798
8,10	0,193	0,1933
8,74	0,205	0,2068

Con el valor hallado de $\epsilon_M = 4,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y con los datos de las columnas 1 y 2 se realizó un ajuste no lineal a la ec.(3.4), con K_d y ϵ_D como parámetros.

Se obtuvo $K_d = 9,0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ y $(\epsilon_D/2) = 1,79 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

* absorbancia calculada con los valores de K_d y ϵ_D arriba mencionados y 1 cm como camino óptico.

REFERENCIAS

- Adams, D.R. y F. Wilkinson (1972), J. Chem. Soc. Faraday Trans 2 vol. 68, 586.
- Almgren, M., F. Grieser y J. K. Thomas (1979a), J. Phys. Chem. vol. 83, 3232.
- Almgren, M., J. E. Lofroth y R. Rydholm (1979b), Chem. Phys. Lett. vol. 63, 265.
- Ben-Hur, E., A. Carmichael, P. Riesz e I. Rosenthal (1985), Int. J. Radiat. Biol. vol. 48, 837.
- Ben-Hur, E. e I. Rosenthal (1985), Photochem. Photobiol. vol. 42, 129.
- Bennet, L. E., K. P. Ghiggino y R. W. Henderson (1989), J. Photochem. Photobiol. B: Biology vol. 3, 81.
- Bowers, P. G. y G. Porter (1967), Proc. R. Soc. London Ser. A vol. 296, 435.
- Brannon, J. H. y D. Magde (1980), J. Am. Chem. Soc. vol. 102, 62.
- Braun, A. M., M. Y. Maurette y E. Oliveros (1986), en "Technologie Photochimique", Presses polytechniques romandes, CH-1015, Lausanne.
- Corkill, J. M., J. F. Goodman y T. Walker (1967), Trans. Faraday Soc. vol. 63, 768.
- Darwent, J. R. (1980), J. Chem. Soc. Chem. Commun. 805.
- Darwent, J. R., P. Douglas, A. Harriman, G. Porter y M. C. Richoux (1982a), Coord. Chem. Rev. vol. 44, 83.

- Darwent, J.R., I. Mc Cubbin y G. Porter (1982b), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* vol. 78, 903.
- Dzhagarov, B.M. y K.I. Salokhiddinov (1981), *Opt. Spectrosc.* vol. 51, 466.
- Emert, J., C. Behrens, M. Goldenberg (1979), *J. Am. Chem. Soc.* vol. 101,
- Encinas, M.V., E. Guzmán y E.A. Lissi (1983), *J. Phys. Chem.* vol. 87, 4770.
- Encinas, M.V. y E.A. Lissi (1982), *Chem. Phys. Lett.* vol. 91, 55.
- Ferraudi, G. (1979), *Inorg. Chem.* vol. 18, 1005.
- Foote, C.S. (1984), "Progress in Clinical and Biological Research" vol. 170 (Ed. D. Doiron), p 3-18, Liss, N. York.
- Frimer, A.A. (1985), "Singlet Oxygen", CRC, Boca Raton, Florida.
- Garner, A. y F. Wilkinson (1977), *Chem. Phys. Lett.* vol. 45, 432.
- Gaspard, S. y R. Viovy (1979), *J. Chim. Phys.* vol. 76, 571.
- Gassmann, E., T.A. Jenny y A.M. Braun (1983), *Angewandte Chemie* vol. 22, 792.
- Gijzeman, O.L.J., F. Kaufman y G. Porter (1973a), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* vol. 69, 708.
- Gijzeman, O.L.J. y F. Kaufman (1973b), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* vol. 69, 721.
- Gorman, A.A., G. Lovering y M.A.J. Rodgers (1976), *Photochem. Photobiol.* vol. 23, 399.

- Gorman,A.A., G. Lovering y M.A.J.Rodgers (1978), J. Am. Chem. Soc. vol. 100, 4527.
- Gorman,A.A. y M.A.J.Rodgers (1986), J. Am. Chem. Soc. vol.108, 5074.
- Gouterman,M. y D. Holten (1977), Photochem. Photobiol. vol.25, 85.
- Gradyushko,A.T., A.N. Sevchenko, K.N. Solovyou y M.P. Tsvirko (1970), Photochem. Photobiol. vol. 11, 387.
- Grätzel,M. (1989), "Heterogeneous photochemical electron transfer", CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Grätzel,M. y J.K.Thomas (1973), J. Am. Chem. Soc. vol. 95, 6885.
- Harriman,A. y M.C.Richoux (1980), J.Chem.Soc. Faraday Trans.2 vol.76, 1618.
- Haselbach,E., E.Vauthey y P. Suppan (1988), Tetrahedron vol.44, 7335.
- Herzberg,G. (1950), "Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules", Van Nostrand, NY.
- Hubig,S.M., B.C.Dionne y M.A.J.Rodgers (1986), J. Phys. Chem. vol.90, 5873.
- Infelta,P.P., M.Grätzel y J.K.Thomas (1974), J. Phys. Chem. vol.78, 190.
- Iu,K.K., R.D.Scurlock y P.R.Ogilby (1987), J. Photochem. vol.37, 19.
- Kalyanasundaram, K. (1987), "Photochemistry in microheterogeneous

- systems", p 26, Academic Press, Orlando, FL.
- Kavarnos, G.J. y N.J. Turro (1986), Chem. Rev. vol.86, 401.
- Keir, W.F., E.J. Land, A.H. Mac Lennan, D.J. McGarvey y T.G. Truscott (1987), Photochem. Photobiol. vol.46, 587.
- Kobayashi, T., N. Uyeda y E. Suito (1968), J. Phys. Chem. vol.72, 2446.
- Koka, P. y P.S. Song (1978), Photochem. Photobiol. vol. 28, 509.
- Lagorio, M.G. (1991), Tesis, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
- Lagorio, M.G., L.E. Dicelio, E. San Román y S.E. Braslavsky (1989), J. Photochem. Photobiol. B: Biology vol.3, 615.
- Lagorio, M.G., L.E. Dicelio, E. San Román (1992), enviado para su publicación.
- Langlois, R., H. Ali, N. Brasseur, J.R. Wagner y J.E. van Lier (1986), Photochem. Photobiol. vol.44, 117.
- Lee, P.C. y M.A.J. Rodgers (1983), J. Phys. Chem. vol.87, 4894.
- Lever, A.B.P. (1965), Adv. Inorg. Chem. Radiochem. vol.7, 27.
- Levstein, P.R., H. van Willigen, M. Ebersole y F.W. Pijpers (1991a), Mol. Cryst. Liq. Cryst. vol.194, 123.
- Levstein, P.R. y H. van Willigen (1991b), Chem. Phys. Lett. vol.187, 415.
- Lianos, P. y R. Zana (1980), J. Phys. Chem. vol.84, 3339.

- Lindig, B.A. y M.A.J. Rodgers (1979), J. Phys. Chem. vol. 83, 1683.
- Lindig, B.A. y M.A.J. Rodgers (1980), Photochem. Photobiol. vol. 31, 617.
- Lindig, B.A. y M.A.J. Rodgers (1981), Photochem. Photobiol. vol. 33, 627.
- Martens, F.M. y J.W. Verhoeven (1981), J. Phys. Chem. vol. 85, 1773.
- Menger, F.M. y B. J. Boyer (1980), J. Am. Chem. Soc. vol. 102, 5936.
- Merck Index of chemicals and drugs (1960), Merck & Co., Inc., Stecher, P.G. (editor).
- Miyoshi, N. y G. Tomita (1979), Photochem. Photobiol. vol. 29, 527.
- Moler, C. (1986), software PC-MATLAB versión 3.5f, The Math Works, Inc., USA, 1989. Programa "fmins", que utiliza el algoritmo Simplex de Nelder - Mead.
- Moser, F.H. y A.L. Thomas (1983), "The Phthalocyanines", vol. I CRC Press, Boca Raton, FL.
- Mukerjee, P. (1980), Pure App. Chem. vol. 52, 1317.
- Murov, S.L. (1973), "Handbook of Photochemistry", p. 89, M. Dekker, Inc., N. York.
- Negri, R.M., A. Zalts, E. San Román, P.F. Aramendía y S.E. Braslavsky (1991), Photochem. Photobiol. vol. 53, 317.

- Nonell, S., S.E. Braslavsky y K. Schaffner (1990), Photochem. Photobiol. vol.51, 551.
- Ohno, T., S.Kato, A.Yamada y T.Tanno (1983), J. Phys. Chem. vol.87, 775.
- Patai, S. (1974), "The chemistry of the quinonoid compounds" Part 2, p.770, J.Wiley, N.York.
- Reddi, E. y G.Jori (1988), Rev. Chem. Intermediates vol.10, 241.
- Redmond, P.W. y S.E. Braslavsky (1988), Chem. Phys. Lett. vol.148, 523.
- Rehm, D. y A. Weller (1970), Isr. J. Chem. vol.8, 259.
- Reiss-Husson, F. y V.Luzzati (1964), J.Phys. Chem. vol.68, 3504.
- Reynolds, W.L. y J.J.Kolstad (1976), J. Inorg. Nucl. Chem. vol.38, 1835.
- Rubio, M.A., L.Araya y E.A.Lissi (1985), An. Asoc. Quím. Arg. vol.73, 301.
- Sandros, K. (1964), Acta Chem. Scand. vol.18, 2355.
- Schmidt, R. y H.D.Brauer (1987), J. Am. Chem. Soc. vol.109, 6976.
- Sconfienza, C., A. van de Vorst, G. Jori (1980), Photochem. Photobiol. vol.31, 351.
- Scurlock, R.D. y P.R.Ogilby (1987), J. Phys. Chem. vol.91, 4599.

- Shen,T., Zhen-li Yuan y Hui-Jun Xu (1989), Dyes and Pigments vol. 11, 77.
- Shinitzky,M., A.C.Dianoux, C.Gitler y G.Weber (1971), Biochemistry vol. 10, 2106.
- Shirai,H., A.Maruyama, K.Kobayashi, N.Hojo y K.Urushido (1980), Makromol. Chem. vol.181, 575.
- Spikes,J.D. (1986), Photochem. Photobiol. vol.43, 691.
- Spikes,J.D. y J.C.Bommer (1986), Int. J. Radiat. Biol. vol.50, 41.
- Strickler,S.J. y R.A.Berg (1962), J. Chem. Phys.vol.37, 814.
- Tachiya,M. (1975), Chem. Phys. Lett. vol.33, 289.
- Tachiya,M. (1982), J. Chem. Phys. vol.76, 340.
- Turro,N.J. y A. Yekta(1978), J. Am. Chem. Soc. vol.100, 5951.
- Turro,N.J., M.Aikawa y A. Yekta (1979), Chem. Phys. Lett. vol.64, 473.
- Valduga,G., S.Nonell, E.Reddi, G.Jori y S.E.Braslavsky (1988), Photochem. Photobiol. vol.48, 1.
- Valduga,G., E.Reddi y G.Jori (1987), J. Inorg. Biochem. vol.29, 59.
- Varnes,M.E., M.E.Clay, K.Freeman, A.R.Antunez y N.L.Oleinick (1990), Canc. Res. vol. 50, 1620.
- Vincett,P.S., E.M. Voight y K.E. Riekhoff (1971), J. Chem. Phys. vol. 55, 4131.

- Wagner, J.R., H.Ali, R.Langlois, N.Brasseur y J.E.van Lier (1987), Photochem. Photobiol. vol.45, 587.
- Waka, Y., Hamamoto, K. y N.Mataga (1978), Chem. Phys. Lett. vol.53, 242.
- Weber, J.H. y D.H.Busch (1965), Inorg. Chem. vol.4, 469.
- Wegner, E.E. y A.W.Adamson (1966), J. Am. Chem. Soc. vol.88, 394.
- Weishaupt, K.R., C.J.Gomer y T.J.Dougherty (1976), Can. Res. vol.36, 2326.
- Wolff, C. y M.Grätzel (1977), Chem. Phys. Lett. vol. 52, 542.
- Wu, S.K., H.C.Zhang, G.Z.Cui, D.N.Xu y H.J.Xu (1985), Act. Chim. Sinica vol.43,10.
- Xu, H., T.Shen, Q.Zhou, S.Shen, J.Liu, L.Li, S.Zhou, X.Zhang, Q.Yu, Z.Bi y X. Xiao (1992), J. Photochem. Photobiol. A: Chem. vol. 65, 267.
- Yang, Y.C., J.R.Ward y R.P.Seiders (1985), Inorg. Chem. vol.24, 1765.
- Yekta, A., M.Aikawa y N.J.Turro (1979), Chem. Phys. Lett.vol.63, 543.
- Zhu, Y.N., X.R.Xiao y H.J.Xu (1985), Photographic Sci. Photochem. vol.2, 48 (de Chem. Abstr. 132205a, vol.103).