

## Tesis de Posgrado

# Reacciones de transferencia de electrones de ftalocianinas en medio homogéneo : influencia del estado de agregación

Zalts, Anita

1995

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Zalts, Anita. (1995). Reacciones de transferencia de electrones de ftalocianinas en medio homogéneo : influencia del estado de agregación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2730\\_Zalts.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2730_Zalts.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Zalts, Anita. "Reacciones de transferencia de electrones de ftalocianinas en medio homogéneo : influencia del estado de agregación". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1995. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2730\\_Zalts.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2730_Zalts.pdf)

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.**

**REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES  
DE FTALOCIANINAS EN MEDIO HOMOGÉNEO.  
INFLUENCIA DEL ESTADO DE AGREGACIÓN.**

**ANITA ZALTS**

**ENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS.**

**- 1995 -**

*Tuzi's*

Deseo expresar mi agradecimiento

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, codirector del trabajo, por su orientación y aportes en las discusiones de los temas, por su estímulo y paciencia.

Al Grupo de Química Analítica, quien ha puesto a mi disposición sus equipos y sus laboratorios.

A mis compañeros, que día a día han contribuido a crear un clima de trabajo cordial, donde siempre han prevalecido la colaboración y la amistad.

Este trabajo de tesis ha sido realizado en el Laboratorio de Fotoquímica del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física - INQUIMAE, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires en el período comprendido entre 1987 y 1995.

La tarea de investigación tuvo como directora a la Dra. Silvia E. Braslavsky y fue codirigida por el Dr. Enrique San Román.

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

NOTA PRELIMINAR.

Parte del trabajo de investigación relacionado con esta tesis ha sido publicado en Photochem. Photobiol., Vol.53(3), 317-322, 1991. (Apéndice 7.5.) bajo el título:

Carboxylated Zinc-Phthalocyanine, Influence of Dimerization on the Spectroscopic Properties. An Absorption, Emission and Thermal Lensing Study.

R. Martín Negri, Anita Zalts, Enrique San Román, Pedro F. Aramendía y Silvia E. Braslavsky.

## INDICE

1. INTRODUCCIÓN.	
1.1. Antecedentes	pág. 1
1.2. Objetivos del trabajo	pág. 8
1.3. Resumen del trabajo	pág. 9
2. MATERIALES Y MÉTODOS.	
2.1. Síntesis y purificación de ftalocianinas	pág. 10
2.1.1. Reactivos empleados	pág. 10
2.1.2. Procedimiento	pág. 10
2.1.3. Purificación	pág. 11
2.1.4. Análisis de los productos obtenidos	pág. 15
2.2. Purificación de otros reactivos	pág. 18
2.2.1. Solventes	pág. 18
2.2.2. Tetrabromuro de carbono	pág. 18
2.3. Mediciones auxiliares	pág. 19
2.3.1. Determinación del flujo fotónico incidente	pág. 19
2.3.1.1. Procedimiento	pág. 20
2.3.2. Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia por lente térmica estacionaria	pág. 22
2.3.3. Medición de la acidez de disoluciones DMF/agua	pág. 23
2.4. Equipos utilizados	pág. 26
2.4.1. Mediciones estacionarias	pág. 26
2.4.2. Mediciones resueltas en el tiempo	pág. 28

### 3. FTALOCIANINAS EN SOLUCIÓN. EQUILIBRIOS DE AGREGACIÓN.

3.1. Introducción	pág. 30
3.2. Determinación de las constantes de dimerización y de los espectros de los dímeros	pág. 30
3.3. Ftalocianina carboxilada de cinc (ZnTCPc)	pág. 33
3.3.1. Efectos del solvente y la temperatura en los espectros de absorción	pág. 33
3.3.2. Constantes de dimerización	pág. 40
3.3.3. Espectros de los dímeros	pág. 42
3.4. Ftalocianina carboxilada de cobalto (CoTCPc)	pág. 46
3.4.1. Efectos del solvente y la temperatura en los espectros de absorción	pág. 46
3.4.2. Constantes de dimerización	pág. 49
3.4.3. Espectros de los dímeros	pág. 50
3.5. Ftalocianina tetraterbutilada de cinc (ZnTBuPc)	pág. 52
3.5.1. Efecto del solvente en los espectros de absorción	pág. 52
3.5.2. Agregación de ZnTBuPc	pág. 59
3.6. Discusión de los resultados	pág. 62

### 4. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA. FORMACIÓN DE OXÍGENO SINGULETE.

4.1. Características del oxígeno molecular	pág. 78
4.2. Producción de oxígeno singulete mediante un sensibilizador	pág. 79

4.3. Uso de ZnTCPc como sensibilizador pág. 81

4.4. Conclusiones pág. 85

## 5. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES.

5.1. Introducción pág. 87

5.2. Reacciones de oxidación de ZnTCPc(-2) pág. 99

5.2.1. Estabilidad de las soluciones de ZnTCPc(-2) pág. 99

5.2.2. Oxidación química con bromo pág. 99

5.2.3. Efecto del  $\text{CBr}_4$  pág.100

5.2.4. Experiencias resueltas en el tiempo pág.108

5.3. Reacciones de oxidación de Co(II)TCPc(-2) y  
Cu(II)TSPc(-2) pág.110

5.3.1. Estabilidad de las soluciones de Co(II)TCPc(-2) pág.110

5.3.2. Efecto del bromo pág.110

5.3.3. Efecto del  $\text{CBr}_4$  pág.110

5.3.4. Efecto del bromo y  $\text{CBr}_4$  sobre Cu(II)TSPc(-2) pág.111

5.4. Reacciones de oxidación de ZnTBuPc(-2) pág.112

5.4.1. Estabilidad de las soluciones de ZnTBuPc(-2) pág.112

5.4.2. Efecto del  $\text{CBr}_4$  pág.113

5.4.2.1. Desactivación de la fluorescencia pág.113

5.4.2.2. Degradación oxidativa de ZnTBuPc(II) pág.115

5.4.3. Estabilidad de las soluciones de catión radical  
ZnTBuPc(-1) pág.122

5.4.4. Experiencias resueltas en el tiempo pág.128

5.5. Discusión de los resultados pág.129



6. CONCLUSIONES.	pág.141
7. APÉNDICES.	
7.1. Apéndice I: Ejemplo del cálculo de Kd de ZnTCPc (DMF/ 30% agua)	pág.145
7.2. Apéndice II: Datos de la desactivación de la fluorescencia de ZnTCPc y ZnTBuPc por acción de CBr <sub>4</sub>	pág.153
7.3. Apéndice III: Gráfico de Arrhenius para el equilibrio de dimerización de ZnTCPc y CoTCPc en DMF / 30% agua	pág.155
7.4. Apéndice IV: Lista de símbolos y abreviaturas empleados	pág.156
7.5. Apéndice V: Trabajo publicado en Photochem. Photobiol. 53(3), 317-322, 1991	pág.158
8. BIBLIOGRAFÍA	pág.164

**CAPÍTULO 1.**

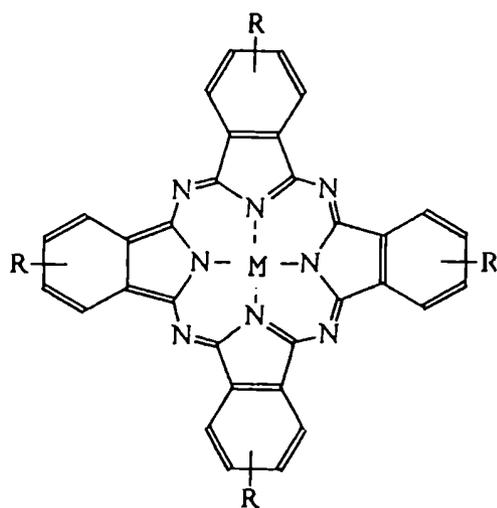
**INTRODUCCIÓN.**

### 1.1. ANTECEDENTES.

Desde su primera síntesis, realizada a comienzos de este siglo, las ftalocianinas han sido los colorantes azules y verdes por excelencia. En 1987 la producción mundial fue de 45000 toneladas, lo que demuestra su gran importancia industrial. En particular se las utiliza en la formulación de tintas para bolígrafos y colorantes para plásticos, telas y metales. Últimamente han encontrado aplicación en situaciones tan diferentes como agentes fotoconductores en el proceso de fotocopiado, como elementos sensores (por ejemplo, sirven de catalizadores en la determinación de sulfuros en efluentes), en memorias ópticas, como metales moleculares (C.C. Leznoff, 1989) o como reactivos fotodinámicos para la terapia del cáncer (PDT) y otras aplicaciones bio-médicas (Ben-Hur et al, 1985; E. Reddi y G.Jori, 1988; J. Griffiths et al., 1994).

Las ftalocianinas (figura 1.1) presentan una estructura constituida por cuatro unidades isoindol unidas por átomos de nitrógeno.

Figura 1.1. Estructura de una ftalocianina.



M: Metal

R: Sustituyente

El sistema conjugado de estas moléculas es tan extenso que presentan una absorción importante en la zona de los 600-700 nm, con un coeficiente de absorción que se encuentra entre  $10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (N. Brasseur et al, 1987).

Se puede obtener una amplia gama de derivados agregando sustituyentes con diferentes grupos funcionales a los anillos bencénicos de las unidades isoindol. Esto modifica notablemente las características de solubilidad de las ftalocianinas. La mayoría de ellas son insolubles en agua y en numerosos solventes orgánicos de uso común. Más de 60 diferentes tipos de metales y metaloides pueden reemplazar a los dos hidrógenos en el centro del anillo dando origen a compuestos con diferentes propiedades fotofísicas ( S. Wu et al., 1985; R. Langlois et al., 1986).

Se ha comprobado que las ftalocianinas tienden a formar agregados en solución que absorben aproximadamente en la misma zona espectral que la forma monomérica, pero sus bandas son generalmente más anchas y de menor intensidad (M.J. Stillman y T. Nyokong, 1989; M.G. Lagorio, 1991).

Los monómeros y los agregados tienen diferentes propiedades fotoquímicas y fotofísicas (J.D. Spikes, 1986). A. Harriman y M.C. Richoux (1980) comprobaron que la eficiencia de la ftalocianina tetrasulfonada de cinc como fotosensibilizador en un medio homogéneo es baja debido a la formación de dímeros inactivos. Monómeros y dímeros difieren en su capacidad de formar oxígeno singulete. M.G. Lagorio et al. (1993) informan que el rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete de la forma dimérica de la ftalocianina tetracarboxilada de cobre es aproximadamente diez veces menor que la correspondiente al monómero. La agregación afecta la emisión de fluorescencia de las ftalocianinas. En el caso de la ftalocianina carboxilada de cinc se comprobó que sólo el monómero es fluorescente (R.M. Negri et al.).

Los elevados coeficientes de absorción de las ftalocianinas en la zona del rojo (ámbito espectral de pronunciada penetración tisular), la selectividad en la retención del colorante por parte de células cancerosas, su alta estabilidad química y el hecho de no presentar efectos tóxicos aún en altas concentraciones convierten a estas sustancias en potenciales sensibilizadores en terapia fotodinámica (I. Rosenthal, 1991). Se ha encontrado que asociando las ftalocianinas a vehiculizadores tales como seroalbúmina humana o lipoproteínas de baja densidad se incrementa el efecto fotodinámico (M.O.K. Obochi et al., 1993).

Es interesante la posibilidad de usar ftalocianinas en la inactivación de virus en la sangre (S. Rywkin et al., 1994). Esto se ha logrado con virus encapsulados utilizando ftalocianina de cinc (Z. Smetana et al., 1994)

Desde principios de siglo se sabe que la combinación de luz, oxígeno y un colorante conduce a la oxidación de ciertos sustratos orgánicos. H. Kautsky (1931) fue el primero que propuso un mecanismo de fotooxidación.

La fototoxicidad en general se relaciona con la presencia de oxígeno molecular y se asocia con la posibilidad de que las ftalocianinas actúen como sensibilizadores en la producción de oxígeno singulete (J.R. Wagner et al., 1987).

Sin embargo, actualmente se postulan dos mecanismos para este tipo de reacciones (C.S. Foote, 1984):

*Tipo I* o mecanismos radicalarios, donde el colorante en estado excitado reacciona ya sea con el sustrato (por abstracción de hidrógeno o por transferencia de electrones) para producir radicales, o con el oxígeno

para producir especies tales como  $O_2^{\cdot -}$ , que luego reaccionan con el sustrato.

*Tipo II*, donde el colorante excitado transfiere energía al oxígeno en estado fundamental generando oxígeno singulete, que a su vez reacciona con el sustrato.

En ambos casos es necesaria la presencia de un colorante capaz de absorber luz, denominado sensibilizador.

En el caso de las ftalocianinas, las características del metal central juegan un rol decisivo en estos procesos.

Las reacciones que ocurran por el mecanismo Tipo I dependen de la naturaleza del solvente y del metal: las ftalocianinas de aluminio son sumamente estables, las de cobalto pueden oxidarse en el metal y las de cinc, en el anillo.

El mecanismo de Tipo II es más efectivo cuando el rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete es mayor. Esto ocurre cuando la ftalocianina que se excita tiene un alto rendimiento cuántico de formación de triplete y si el tiempo de vida de este estado es largo. En el caso de las ftalocianinas de cinc esto se cumple. Como el cobre es paramagnético, favorece la formación de estado triplete, aunque el tiempo de vida del mismo resulta mucho menor. Este hecho disminuye la posibilidad de transferir energía al oxígeno molecular. Las ftalocianinas de cobalto no producen oxígeno singulete (M.G. Lagorio, 1991.)

Si las células se incuban en presencia de ftalocianinas, éstas se ubicarán en distintas regiones dependiendo de su hidrofobicidad (determinada particularmente por los sustituyentes del anillo), y del tiempo de incubación: membrana plasmática, citoplasma, membrana nuclear o nucleolos (A. Rück et al., 1990).

Como aproximación a las condiciones *in vivo*, se deben conocer el comportamiento y la reactividad de las ftalocianinas en medios de distinta hidrofobicidad. De aquí surge la necesidad de evaluar la capacidad de formar agregados, de transferir energía al oxígeno molecular y de reaccionar frente a agentes oxidantes o reductores en distintos medios, particularmente en mezclas de solventes orgánicos con agua.

Si bien las ftalocianinas presentan generalmente una gran estabilidad fotoquímica, en ciertos casos se observa blanqueo de las disoluciones por irradiación o por la acción conjunta de luz con un aceptor o donador de electrones.

En el caso de las porfirinas se observa un efecto semejante y éste es usado como vía de eliminación del sensibilizador remanente en PDT. En este caso la fotodegradación es diferente en distintos sitios intracelulares y depende del entorno químico, de la migración del pigmento, de la posibilidad de formar agregados, fotoproductos, etc. Si la degradación es muy rápida, la eliminación del tumor puede ser incompleta; sin embargo, la fotodegradación permite acortar los períodos de fotosensibilización en los pacientes tratados por esta terapia (J.D. Spikes, 1992).

Teniendo en cuenta las ventajas de las ftalocianinas frente a las porfirinas en PDT, en particular el ámbito espectral en el cual se produce la absorción de la radiación, se incrementa el interés que pueda existir en el diseño de ftalocianinas con cierto grado de labilidad. En general, las ftalocianinas que han encontrado mayor aplicación en PDT son las ftalocianinas de aluminio y de cinc. Dados los potenciales para los procesos de oxidación de ambas, se encuentra que las de cinc tendrán mayor labilidad. Este fenómeno es consecuencia de la oxidación en el anillo.

En diversos trabajos se han estudiado las reacciones de transferencia de electrones entre distintas ftalocianinas y una gran variedad de compuestos como quinonas y aminas ( T. Ohno et al., 1983; T.Nyokong et al., 1986; Y. Nishimura et al., 1990), metil viológeno (H. Ohtani et al., 1986) o tetrabromuro de carbono (T. Nyokong et al., 1987). Estos estudios se han realizado en ausencia de oxígeno. Se ha estudiado la reactividad de la ZnTCPC en micelas catiónicas (M. Daraio, 1992; M. Daraio et al., 1995); se comprobó la desactivación tanto del singulete como del triplete por acción de quinonas y de aminas; los estudios correspondientes a las reacciones del singulete se hicieron en presencia de aire.

En una primera etapa de este trabajo se sintetizaron ftalocianinas carboxiladas de cinc y de cobalto. Se estudió el equilibrio de dimerización en medio homogéneo, poniendo especial énfasis en el efecto del solvente. Los sustituyentes del anillo de las ftalocianinas determinan las características de solubilidad de las mismas. A diferencia de las ftalocianinas carboxiladas, que son solubles en un número reducido de solventes, las ftalocianinas tetraterbutiladas se disuelven en la mayoría de los solventes orgánicos tales como hidrocarburos, solventes aromáticos, alcoholes, etc. Se extendió el estudio de la agregación a la ftalocianina tetraterbutilada de cinc en tolueno.

La segunda parte del trabajo está dedicada a la investigación del proceso de transferencia de carga, en particular en presencia de un aceptor de electrones. Las características del solvente influyen directamente en la reacción e indirectamente a través de la modificación del equilibrio monómero - dímero y de los espectros de las formas agregadas.



El tetrabromuro de carbono fue utilizado como aceptor de electrones pues presenta las siguientes ventajas:

A) Una vez producida la transferencia electrónica, la reacción inversa se ve minimizada debido a la rápida combinación de  $\text{CBr}_3^{\cdot}$ , permitiendo obtener *soluciones estables de catión radical*.

B) En los trabajos que utilizan  $\text{CBr}_4$  como aceptor de electrones (T. Nyokong et al., 1986, 1987) se trabaja en ausencia de oxígeno, pues se postula que el catión radical se forma a partir del estado triplete. Se comprobó que el mismo es reactivo también frente a la ftalocianina en estado singulete, lo que permitió realizar los estudios *en presencia de oxígeno*.

## 1.2. OBJETIVOS DEL TRABAJO.

- \* Síntesis, purificación y caracterización de ftalocianinas carboxiladas de cinc y de cobalto.
- \* Estudio de la agregación de ftalocianinas en disolución, en solventes orgánicos y en presencia de agua.
- \* Investigación de la influencia de la agregación en la fluorescencia y en la generación de oxígeno singulete.
- \* Estudio de la descomposición oxidativa de ftalocianinas, la influencia del solvente y del estado de agregación en este proceso.
- \* Estudio de la estabilidad de cationes radicales de las ftalocianinas.

### 1.3. RESUMEN DEL TRABAJO.

\* Se sintetizaron, purificaron y caracterizaron las ftalocianinas carboxiladas de cinc y de cobalto.

\* Se estudió el equilibrio de dimerización de las mismas en DMSO, DMF y en mezclas con agua, determinándose las constantes de dimerización y los parámetros termodinámicos involucrados. Se obtuvieron los espectros de los dímeros de estas ftalocianinas en distintos medios.

\* Se estudió el efecto de la polaridad del solvente en la posición de las bandas de absorción de la ftalocianina tetraterbutilada de cinc. Se determinó su constante de dimerización en DMF.

\* Se estudió la influencia de la agregación en la fluorescencia de la ftalocianina carboxilada de cinc.

\* Se estudió la producción de oxígeno singulete utilizando ftalocianina carboxilada de cinc como sensibilizador.

\* Se investigó la estabilidad de las soluciones de la ftalocianina carboxilada de cinc y ftalocianina carboxilada de cobalto frente a la irradiación y a la acción de bromo y  $\text{CBr}_4$ . Se estudió la influencia del estado de agregación en la descomposición de la ftalocianina carboxilada de cinc por acción del  $\text{CBr}_4$  en presencia de luz roja. Se estudió el efecto del oxígeno en esta reacción.

\* Se investigó la estabilidad de las soluciones de ftalocianina tetraterbutilada de cinc frente a la irradiación y la acción del  $\text{CBr}_4$ . Se estudió la desactivación de la fluorescencia de esta ftalocianina debida a  $\text{CBr}_4$ .

\* Se obtuvo al catión radical de la ftalocianina tetraterbutilada de cinc en solución. Se estudió su reactividad frente a diversos solventes.

## **CAPITULO 2.**

### **MATERIALES Y METODOS.**

## 2.1. SINTESIS Y PURIFICACION DE FTALOCIANINAS.

Una de las vías clásicas de síntesis de ftalocianinas tetrasulfonadas es la propuesta por Weber, J.H. et al. (1965) a partir de la sal monosódica del ácido 4-sulfoftálico. Esta técnica, modificada por Lagorio et al. (1989) para obtener la ftalocianina tetracarboxilada de cobre, fue utilizada conjuntamente con M. Daraio para sintetizar las ftalocianinas tetracarboxiladas de cinc, cobalto, hierro y cadmio (ZnTCPc, CoTCPc, FeTCPc y CdTCPc, respectivamente).

### 2.1.1. REACTIVOS EMPLEADOS.

Urea (Merck)

Nitrobenceno (Fluka)

Molibdato de amonio (Mallinckrodt)

Hidróxido de sodio p.a.

Cloruro de amonio p.a.

Anhidrido trimelítico (provisto por ALBA S.A.)

Acido clorhídrico p.a.

Metanol p.a.

Etanol absoluto p.a.

Acetato de cinc (p.a. Timper), Sulfato de cobalto (p.a.), Nitrato de hierro (III) (p.a.) y acetato de cadmio (p.a., Riedel de Haën), según sea la ftalocianina sintetizada.

### 2.1.2. PROCEDIMIENTO.

Se calienta a 185 °C durante 5 horas una mezcla de anhidrido trimelítico (6,8 g),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,9 g), urea (12 g),  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (0,1 g), 8 mL de nitrobenceno y la masa de sal del metal correspondiente a 0,01 moles.

El sólido obtenido se muele y se lava con metanol hasta eliminación del nitrobenceno. Como este procedimiento conduce a las ftalocianinas cuyos sustituyentes son grupos amida (Shirai, H. et al., 1980), los

mismos se someten a una hidrólisis alcalina para transformar las amidas en carboxilos. Después del tratamiento con NaOH 0,1 M y a ebullición, la solución se filtra y se reprecipita la ftalocianina carboxilada con HCl.

### 2.1.3. PURIFICACIÓN.

Se intentó llevar a cabo la purificación de las ftalocianinas sintetizadas por métodos cromatográficos para lo cual se realizaron ensayos en placas de sílica gel, celulosa y RP C18 con metanol, DMSO, agua y diversas mezclas, según el caso. Los mejores resultados se obtuvieron en sílica, donde se observó que una impureza de color amarillo corre con el frente mientras que la ZnTCPc queda retenida en el lugar de siembra al eluir con metanol. En base a estos resultados se hizo una cromatografía preparativa en columna de Sílica Gel (Merck) mesh 230 - 400 ASTM. La ftalocianina se disolvió en DMSO, se agregó una porción de la sílica y se llevó a sequedad en Rotavap. Este residuo se suspendió en metanol y se sembró en la columna. Al eluirse con metanol, pudo separarse la impureza amarilla, pero aunque se usó un gradiente metanol/DMSO y luego DMSO puro, fue imposible recuperar la ftalocianina ya que la misma se adsorbió irreversiblemente sobre la sílica.

Como las ftalocianinas carboxiladas son solubles en medio básico y precipitan al acidificar, el método de purificación que se empleó fue someter a la muestra a recristalizaciones ácido-base sucesivas: una porción del producto de síntesis se disolvió en NaOH (d) y se reprecipitó con HCl. Este procedimiento se repitió hasta que el sobrenadante en medio ácido resultó incoloro. El sólido se lavó con agua caliente hasta eliminar los cloruros, y luego la ftalocianina se trató a reflujo con etanol absoluto durante cuatro horas en Soxhlet. El producto se secó bajo lámpara IR y luego al vacío sobre  $P_2O_5$ .

Este procedimiento de purificación resultó efectivo con las ZnTCPc y CoTCPc, cuyos espectros de absorción se muestran en las figuras 2.1 y 2.2.

Figura 2.1. Espectro de absorción de ZnTCPc  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$  en DMF.

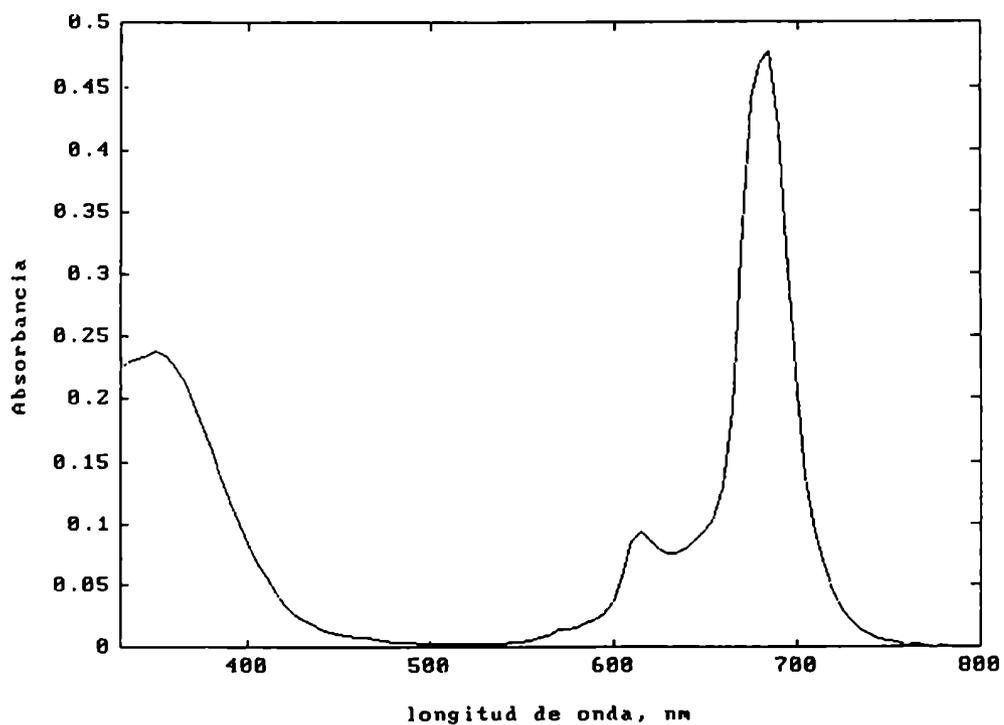
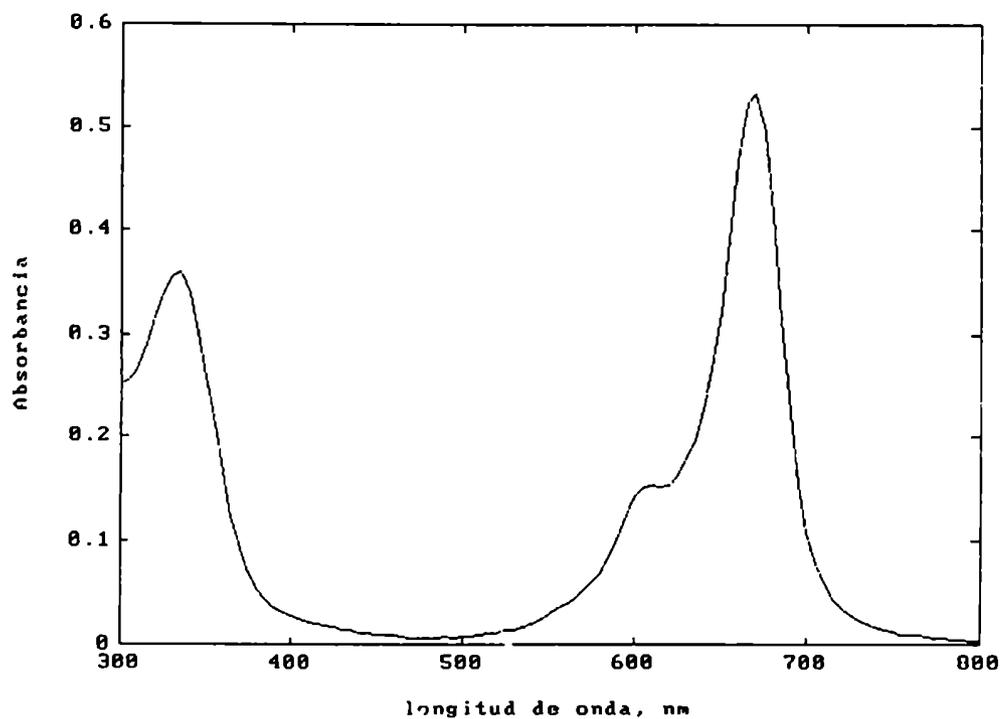
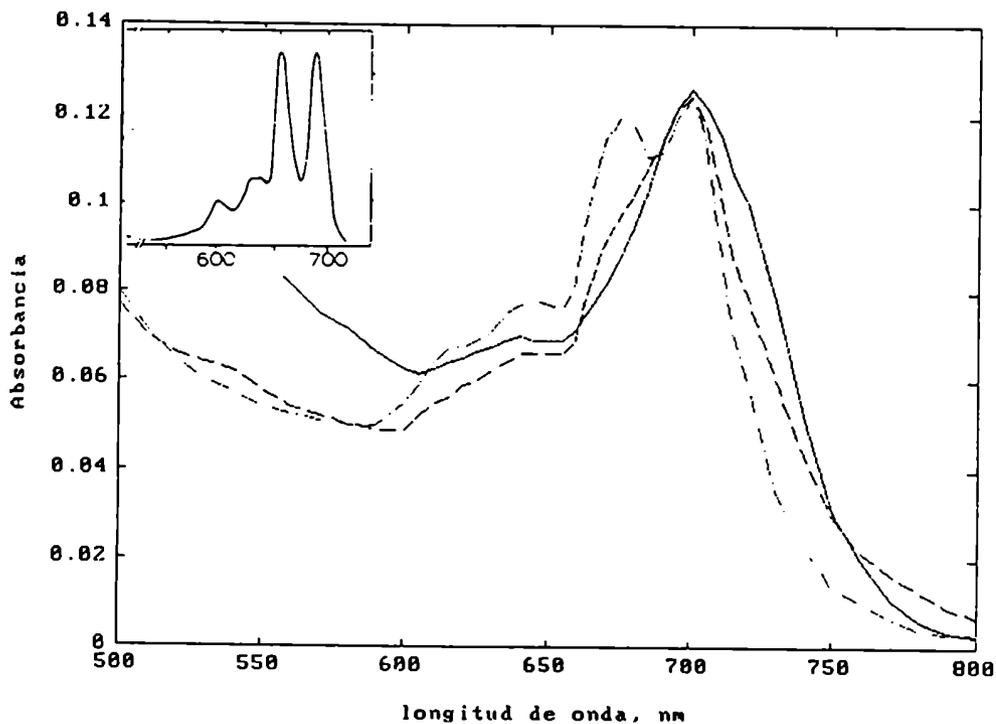


Figura 2.2. Espectro de absorción de Co(II)TCPc  $5,5 \cdot 10^{-6} \text{M}$  en DMF.



Sin embargo CdTCPC no resistió este tratamiento: los espectros de absorción obtenidos en las distintas etapas de purificación muestran una progresiva pérdida del metal. En la figura 2.3 se observa la aparición de las cuatro bandas características de la ftalocianina libre a medida que se procede a reprecipitar la ftalocianina para su purificación.

Figura 2.3. Espectros de absorción de CdTCPC en DMF en varias etapas de purificación: --- 1 recristalización; - - : 8 recristalizaciones; -.-.: 15 recristalizaciones. En el recuadro se observa el espectro de  $H_2Pc$  (K. A. Martin et al., 1979).

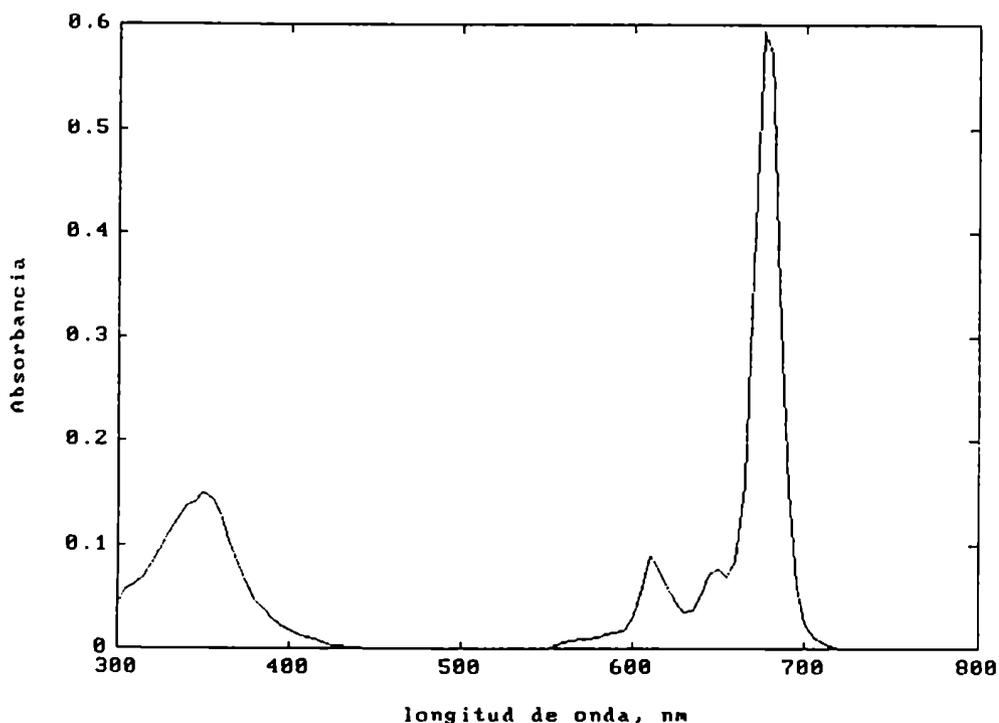




En el caso de la ftalocianina carboxilada de hierro, el rendimiento de la síntesis fue muy bajo, por lo que no se siguió con las etapas de purificación.

La ftalocianina tetraterbutilada de cinc (ZnTBuPc), cuyo espectro de absorción se muestra en la figura 2.4, fue sintetizada y purificada por D. Fernández en el laboratorio de Fotoquímica según la técnica descrita por S. Gaspard y Ph. Maillard (1987).

Figura 2.4. Espectro de absorción de ZnTBuPc  $3,1 \cdot 10^{-6} \text{M}$  en tolueno.



CuTCPC y la tetraamida de la ftalocianina de cobre fueron sintetizadas y purificadas por M. G. Lagorio según la técnica descrita en 2.1. Estas ftalocianinas fueron utilizadas como patrones en la espectroscopía IR para tratar de identificar los sustituyentes del anillo en la síntesis de las ftalocianinas carboxiladas de cinc y de cobalto.

La ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTSPc, Kodak), fue purificada por lavados en Soxhlet con metanol hasta constancia en el coeficiente de absorción.

#### 2.1.4. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

Se realizaron los análisis elementales de ZnTCPc y Co(II)TCPc en dos laboratorios diferentes: UMYMFOR (UBA) y BELLER (Göttingen, Alemania). Los resultados fueron:

ZnTCPc:

C: 53,1%; H: 4,1%; N: 17,9% (UMYMFOR)

C: 53,3%; H: 3,5%; N: 18,9% (BELLER)

CoTCPc:

C: 55,9%; H: 3,0%; N: 20,1% (BELLER).

Los valores calculados para estas ftalocianinas son:

ZnTCPc:

C: 57,4%; H: 2,1%; N: 14,9%

CoTCPc:

C: 57,8%; H: 2,1%; N: 15,0%

Se observa que en ambos casos el contenido de nitrógeno en las muestras obtenidas es considerablemente mayor que el esperado.

Esta observación puede explicarse si se considera que la hidrólisis de los grupos amida no fue exhaustiva. Se intentó llevar a cabo una hidrólisis más drástica, tratando a las ftalocianinas con NaOH 5 M a ebullición, pero las mismas no resultaron estables, originando productos de descomposición.

Se realizaron titulaciones potenciométricas sobre ambas

ftalocianinas, lo que permitió establecer el número de carboxilos por molécula. Se disolvió ftalocianina en NaOH 0,1 M y se tituló el exceso de base con HCl valorado. Se encontró que el número de carboxilos es  $n=2,1$  para ZnTCPc y  $n=2,2$  para CoTCPc.

Considerando los resultados de las titulaciones y que la composición elemental correspondiente a las diamidas dicarboxi ftalocianinas es:

ZnPc.2H<sub>2</sub>O

C: 54,9%; H: 2,9%; N: 17,8%

CoPc

C: 54,7%; H: 2,4%; N: 18,8%

se observa que dentro del error experimental coinciden con los hallados para las sustancias analizadas, por lo que ambos compuestos fueron caracterizados como las correspondientes diamidas de las ftalocianinas carboxiladas de cinc y de cobalto.

Por supuesto, esto no excluye la posibilidad de tener ftalocianinas con distintos grados de sustitución amida/carboxilo, siendo la diamida el valor promedio. Es de notar que en los estudios de espectroscopía UV-visible realizados, ambas ftalocianinas se comportan como sustancias únicas.

A fin de encontrar alguna otra evidancia de la presencia de los grupos amida en las moléculas sintetizadas, se obtuvieron los espectros IR en mull de nujol de las ZnTCPc, CoTCPc, CuTCPc y la tetraamida de la ftalocianina de cobre. En todos los casos los espectros resultaron ser muy similares en las zonas de interés y no fue posible obtener mayor información.

Se obtuvo el espectro de <sup>1</sup>H-NMR de 400 MHz en DMSO-d<sub>6</sub> de ZnTCPc, observándose bandas anchas y no resueltas en la región correspondiente

a los aromáticos (6,5 - 10 ppm) que pueden deberse a una mezcla de isómeros. La espectroscopía  $^{13}\text{C}$ -NMR no fue aplicable debido a la baja solubilidad de la ftalocianina.

Las muestras obtenidas resultaron ser policristalinas, por lo que no son aptas para un estudio por Rayos X.

Los coeficientes de absorción de las ftalocianinas utilizadas en este trabajo son:

Ftalocianina	disolvente	$\lambda$ máx (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
ZnTBuPc	tolueno	675	$2,0 \cdot 10^5$
ZnTCPc	DMSO	685	$4,7 \cdot 10^4$
CoTCPc	DMF	667	$9,8 \cdot 10^4$
CoTCPc	DMSO	672	$9,8 \cdot 10^4$

## 2.2. PURIFICACION DE OTROS REACTIVOS.

### 2.2.1. DISOLVENTES.

\* Agua. Se utilizó agua destilada y filtrada por el sistema Milli Q.

\* N,N-dimetilformamida (DMF). Se colocaron 25 g de sulfato de magnesio secado en estufa durante una noche a 300 - 400 C<sup>o</sup> en un litro de DMF y se agitó durante 24 hs. Se agregó una pequeña cantidad más de MgSO<sub>4</sub> y se destiló a presión reducida. (Perrin, D.D. et al, 1988.)

\* Dimetilsulfóxido (DMSO) se secó con CaSO<sub>4</sub> y se destiló a presión reducida. (Perrin, D.D. et al, 1988.)

\* Los demás disolventes fueron calidad p.a., salvo el tolueno (calidad para HPLC) y salvo que se indique expresamente fueron utilizados sin tratamientos previos.

### 2.2.2. TETRABROMURO DE CARBONO.

Se recristalizó de etanol obteniéndose cristales blancos que fueron secados al vacío (Ito, M. et al, 1961) y en oscuridad (Perrin, D.D. et al, 1988). Para eliminar el posible bromo, el tetrabromuro, una vez disuelto en etanol se trató con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El precipitado se recristalizó nuevamente de etanol y se lavó con este solvente antes de ser secado.

## 2.3. MEDICIONES AUXILIARES.

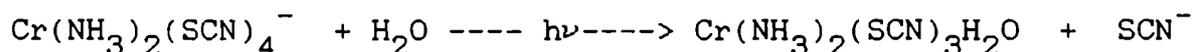
### 2.3.1. DETERMINACIÓN DEL FLUJO FOTÓNICO INCIDENTE $I_0$ .

Para conocer el rendimiento cuántico de una reacción es necesario evaluar el número de fotones absorbidos durante el transcurso de la misma, y en consecuencia, el flujo fotónico incidente.

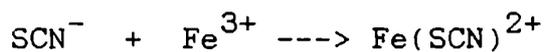
La actinometría permite conocer este flujo fotónico para un sistema con una geometría específica y en un ámbito espectral definido.

De la lista de actinómetros dada por Braun, A.M. et al (1986), se seleccionó la sal de Reinecke  $K[Cr(NH_3)_2(SCN)_4].H_2O$  ya que permite trabajar en la zona del rojo, aunque con ciertas limitaciones.

La irradiación en el UV o en el visible de la sal de Reinecke produce la sustitución de un grupo  $SCN^-$  por una molécula de agua (Wegner, E.E. et al, 1966):



El número de moles de la sal de Reinecke transformados durante la irradiación se determinó cuantificando espectrofotométricamente el  $SCN^-$  liberado según:



El coeficiente de absorción del complejo  $FeSCN^{2+}$  a 450 nm es  $4,3 \cdot 10^3 M^{-1} cm^{-1}$ .

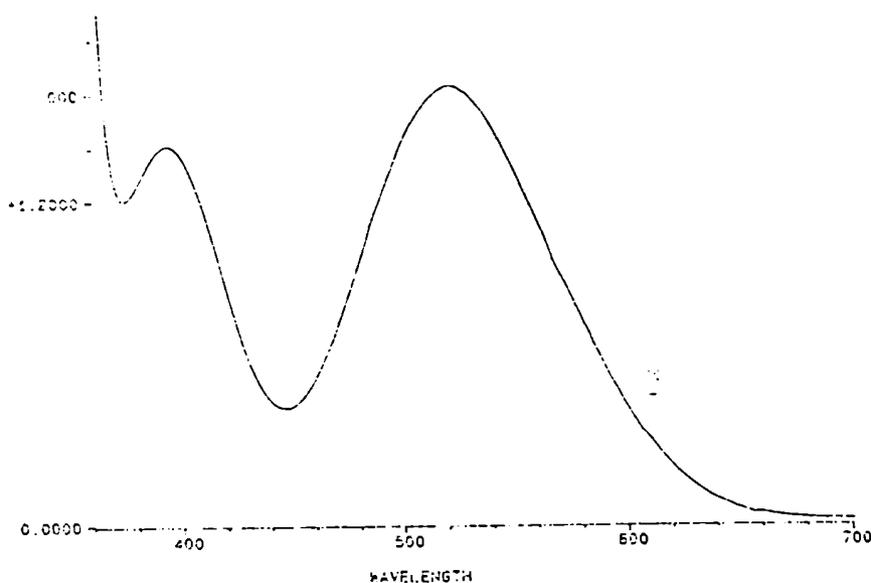
La sal de Reinecke es un buen actinómetro entre 390 y 600 nm; a longitudes de onda superiores su utilidad se ve comprometida debido a la baja absorptividad de la sal en esa zona espectral. Una de las ventajas de esta sustancia es que el rendimiento cuántico de liberación de  $SCN^-$  es aproximadamente constante entre 320 y 750 nm, aunque a longitudes de onda menores a 400 nm el mecanismo es más complejo que el señalado aquí (Ferraudi, G.J., 1988).



### 2.3.1.1. PROCEDIMIENTO.

La sal se preparó disolviendo en agua tibia (40 - 50 °C)  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  y agregando  $\text{KNO}_3$  (s) en exceso. El precipitado obtenido al enfriar se filtró y se purificó por recristalización de agua tibia, se lavó con agua helada y se secó sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  al vacío. Todo el procedimiento se realizó al abrigo de la luz. La figura 2.5 muestra el espectro de absorción de la sal de Reinecke.

Figura 2.5. Espectro de absorción de la sal de Reinecke  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  en agua.



Una alícuota de la solución se irradió a la longitud de onda deseada. En este trabajo las irradiaciones se llevaron a cabo a 610 nm utilizando el banco óptico y las condiciones señaladas en 2.4.1. Se midió la absorbancia de la solución a 520 y 610 nm antes y después de irradiar. El avance de la fotorreacción debe ser menor que el 10%.



La solución original y la irradiada se diluyeron 1:5 en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,1 M /  $\text{HClO}_4$  0,5 M; en ambos casos se determinó la absorbancia a 450 nm. De la diferencia entre ambas soluciones se determinó la diferencia en concentración de  $\text{SCN}^-$ :

$$\phi = \frac{\text{velocidad de desaparición de } \text{SCN}^-}{I_a} = \frac{\Delta (\text{SCN}^-)}{\Delta t \cdot I_a} \quad \text{ec. (2.1.)}$$

donde  $I_a = I_0 (1 - 10^{-A_{\lambda} \text{ irradiad}})$  ec. (2.2.)

La ecuación 2.3. expresa el valor de  $I_0$ :

$$I_0 = \frac{\Delta A_{450 \text{ nm}} \cdot \text{Vol solución irradiada} \cdot f_d}{\epsilon_{\text{FeSCN}^{2+}}_{450 \text{ nm}} \cdot b \cdot \text{tirradiación} \cdot \phi_{\text{actinometro}} \cdot (1 - 10^{-A_{\lambda} \text{ irradiad}})} \quad \text{ec. (2.3.)}$$

donde  $f_d$  = factor de dilución (1:5 en este caso)

$b$  = paso óptico (cm)

$\phi_{\text{actinometro}}$  = rendimiento cuántico del actinómetro.

Una vez que se evaluó  $I_0$  a 610 nm, se usó un fotodiodo (Spectra Physics, modelo 404) cuya sensibilidad espectral relativa es conocida para determinar  $I_0$  a 684 nm. Se midieron las señales producidas a 610 y 684 nm con luz y en ausencia de la misma. No se realizó la actinometría directamente a 684 nm ya que en esta zona la sal de Reinecke tiene una muy baja absorción (Figura 2.5).

En varias oportunidades se midió  $I_0$  utilizando una termopila Wattmeter PS-10 Gentec como sensor, conectada a un sistema DMM Keithley 193 A. El sensor se coloca en la posición del portacubetas y se le hace incidir luz de la longitud de onda deseada; la radiación es absorbida por el sensor que la convierte en calor; el flujo de calor en la termopila genera una señal eléctrica que se traduce en mv/W (Gentec Inc., 1986).

$$\frac{\text{Señal (mv)}}{100 \text{ mv/W}} = X \text{ Watts} \quad \text{ec(2.4.)}$$

La energía de un mol de fotones de 684 nm (1 Einstein) es de 174,9 KJoules.

### 2.3.2. DETERMINACIÓN DE $\phi_f$ PORLENTE TÉRMICA ESTACIONARIA.

Cuando una disolución es irradiada con un haz de un láser de longitud de onda tal que sea absorbida por el soluto, parte de la energía absorbida puede liberarse, entre otras formas, como calor por transición no radiativa a partir del estado excitado de la especie absorbente, y se obtiene una variación en la temperatura de la disolución. Debido a esto y al perfil gaussiano del haz en modo TEM<sub>00</sub> el aumento de la temperatura es inhomogéneo, generándose una lente térmica cóncava, lo que da origen a la divergencia del haz. Si se coloca una pantalla con una pequeña abertura a la salida del haz de la muestra, se puede medir la disminución de la intensidad de luz con un fototubo o fotodiodo. La intensidad puede relacionarse con la cantidad de calor liberado por el soluto y teniendo en cuenta el balance energético:

$$P_l = P_f + P_t + P_{th}, \quad \text{ec(2.5.)}$$

donde  $P_l$  es la potencia del láser que incide sobre la muestra,  
 $P_f$  es la potencia emitida como fluorescencia,  
 $P_t$  es la potencia de luz transmitida y  
 $P_{th}$  es la potencia liberada al medio en forma de calor,  
es factible calcular el rendimiento cuántico de fluorescencia (Brannon, J.H. y D. Madge, 1978).

Las mediciones del rendimiento cuántico de fluorescencia de ZnTCPc por el método de la lente térmica estacionaria fueron realizados por R.M. Negri en el laboratorio de Fotoquímica.

### 2.3.3. MEDICION DE LA ACIDEZ DE DISOLUCIONES DMF / AGUA.

La definición de

$$pH = -\log a_H \quad \text{ec(2.6.)}$$

involucra a la actividad de una única especie, parámetro que no se puede determinar experimentalmente. Por lo tanto, está aceptado que el pH debe definirse de modo operacional, o sea en términos de la operación o método empleado en su medición como ser el uso de una celda electroquímica (Covington, A.K., 1983).

Se mide la f.e.m. entre el electrodo de referencia y la siguiente celda ( $E_x$ ):



así como la f.e.m. entre el mismo electrodo de referencia y una celda partón  $E_s$  (o sea, que contenga una disolución reguladora de pH conocido en lugar de la disolución X), siendo la temperatura, los electrodos de referencia y el puente salino idénticos en ambos casos.

El pH de la disolución X ( $\text{pH}_x$ ) queda entonces referido al pH de la disolución patrón ( $\text{pH}_p$ ) según:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_p + \frac{E_x - E_p}{(RT/F) \ln 10} \quad \text{ec(2.7.)}$$

donde R = constante de los gases

T = temperatura

F = constante de Faraday.

El electrodo de hidrógeno puede reemplazarse por otros, en particular por un electrodo de vidrio.

M. Alfenaar y C.L. de Ligny (1967) proponen un método para evaluar la acidez de una disolución no acuosa utilizando disoluciones patrón preparadas en agua.

Se mide la f.e.m. de la celda ( $E_{\text{agua}}$ ):

electrodo indicador	disolución reguladora patrón en agua	puente salino	electrodo de referencia
------------------------	---	------------------	----------------------------

y la f.e.m. de la celda en disolvente no acuoso ( $E_s$ ):

electrodo indicador	disolución de acidez desconocida en disolvente no acuoso S	puente salino	electrodo de referencia.
------------------------	---	------------------	-----------------------------

la diferencia entre ambas f.e.m. a 25 °C es:

$$\frac{E_s - E_{\text{agua}}}{0,05916} \quad \text{pH}_s - \text{pH}_{\text{agua}} - \frac{E_{j(\text{agua})} - E_{j(s)}}{0,05916} \quad \text{ec(2.8.)}$$

$E_{j(\text{agua})}$  y  $E_{j(s)}$  son los potenciales de unión líquida entre el puente salino y las disoluciones acuosa y no acuosa, respectivamente.

Se ha comprobado que los potenciales  $E_j$  no varían demasiado con la composición electrolítica de las disoluciones (C.L. de Ligny y M. Rehbach, 1960), por lo que, siendo

$$\text{pH}_s = \text{pH}_{\text{agua}} + \frac{E_s - E_{\text{agua}}}{0,05916} + \frac{E_{j(\text{agua})} - E_{j(s)}}{0,05916} \quad \text{ec(2.9.)}$$

en este método debe sumarse el término de corrección dado por los  $E_j$  al valor de pH leído en el pH-metro.

En el presente trabajo se hicieron mediciones de acidez en mezclas DMF/agua, siempre manteniendo la misma relación disolvente orgánico / agua. El electrodo de vidrio se calibró empleando disoluciones reguladoras de pH preparadas en agua y luego se procedió a tomar el valor de pH de las mezclas DMF/agua. No se realizó la corrección considerando los valores de  $E_j$ , pero ya que los mismos no varían entre las diferentes mediciones, los pH que se informan deben considerarse en forma relativa entre sí.

Se ha comprobado que el electrodo de vidrio tiene una buena respuesta en disoluciones de DMF o de DMSO (R.G. Bates, 1975).

## 2.4. EQUIPOS UTILIZADOS.

### 2.4.1. MEDICIONES ESTACIONARIAS.

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron utilizando los siguientes equipos:

- \* Espectrofotómetro UV-vis Beckman, modelo DB - GT.
- \* Espectrofotómetro UV-vis Shimadzu, modelo UV - 160 A
- \* Espectrofotómetro UV-vis-NIR Varian, modelo Cary 2300
- \* Espectrofotómetro UV-vis Carl Zeiss, modelo DMR 11.

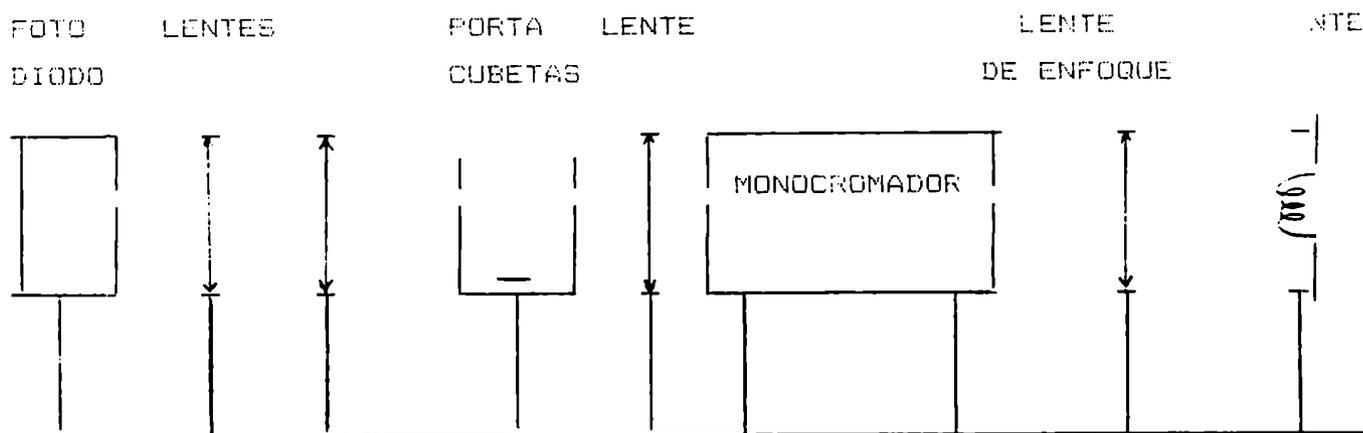
Las mediciones espectrofluorescímicas se llevaron a cabo en un espectrofluorómetro Perkin Elmer, modelo LS - 5.

Para termostatar las soluciones se utilizaron un criostato Lauda modelo RC6.

Las titulaciones potenciométricas y las mediciones de pH se realizaron con un pH-metro Schott Geräte modelo CG 812 equipado con un electrodo de vidrio monobastón de la misma marca, modelo N 42 A.

Para irradiar las soluciones se empleó un banco óptico con el diseño que se indica en la figura 2.6.

Figura 2.6. Banco óptico utilizado en las fotólisis estacionarias.



Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara de tungsteno - halógeno de 250 W - 24 V (Sylvania EHJ). La luz proveniente de la lámpara se enfocó en la ranura de entrada del monocromador (PTI modelo C1 - 001). El haz emergente se hizo pasar por un filtro de corte (GG400 Shott Mainz) con el fin de eliminar los órdenes superiores de difracción de la red del monocromador. Luego el haz atraviesa una serie de lentes cuya finalidad es lograr la mayor iluminación posible de la celda. El portaceldas se termostatóizó en  $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$  con aire caliente. Las disoluciones (3,0 mL), colocadas en cubetas de 1,00 cm de paso óptico, fueron agitadas magnéticamente durante las irradiaciones.

#### 2.4.2. MEDICIONES RESUELTAS EN EL TIEMPO.

Se utilizó como sistema de excitación un láser ND-YAG (Spectron Laser Systems, potencia 900 mJ, duración de pulso de 8 ns) que incide en un láser de colorantes (40% de la potencia del haz de bombeo).

Seleccionando adecuadamente el colorante se logra radiación de la longitud de onda deseada. Para irradiar a las ftalocianinas en la zona del rojo se utilizó Piridina 1 ( $\lambda = 690$  nm).

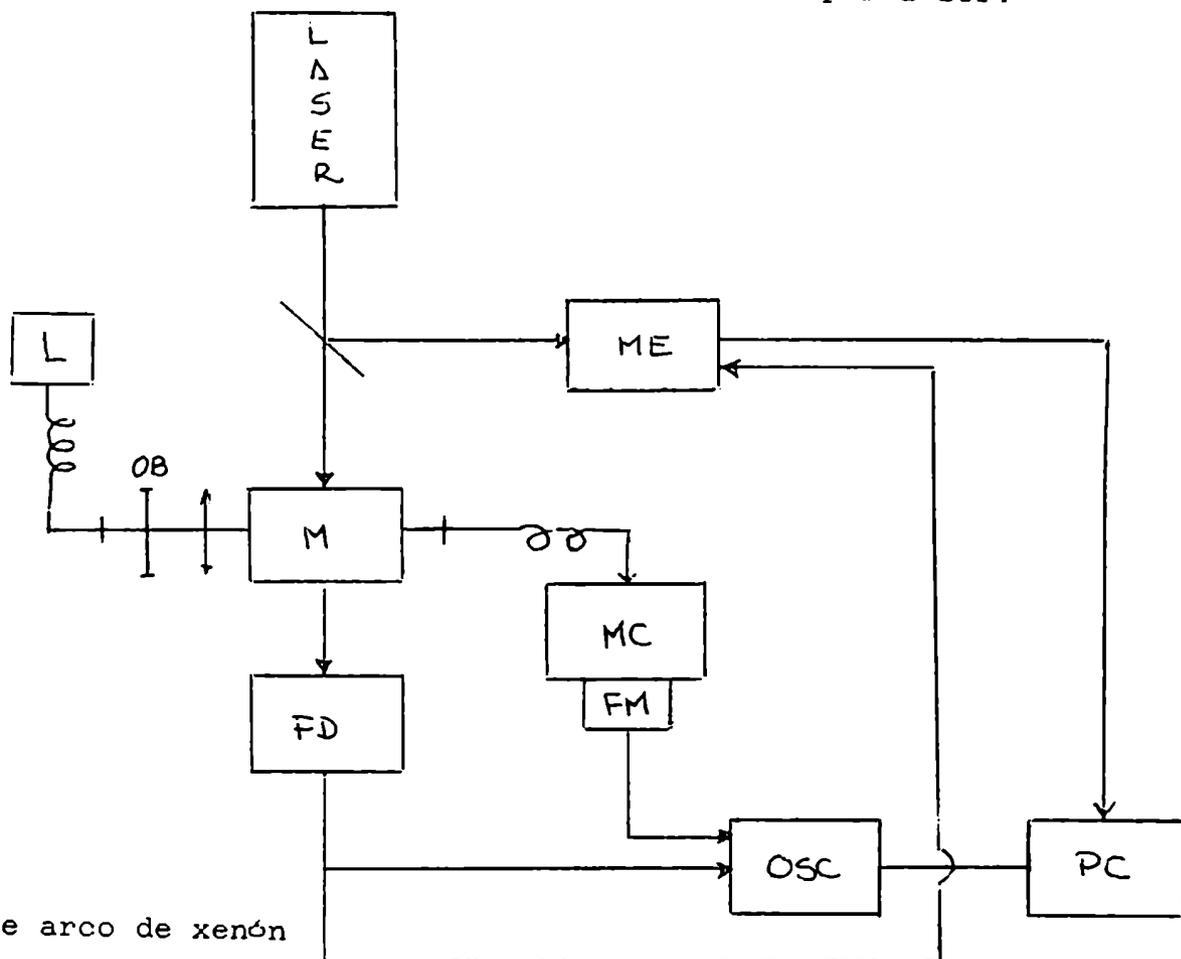
La luz proveniente del láser se hace incidir en una celda de fluorescencia de 1,00 cm de lado. La luz que atraviesa la celda se recibe en un fotodiodo que envía la señal de disparo al osciloscopio (Hewlett Packard, modelo 54502A).

El sistema de detección consta de una lámpara de arco de xenón (150 W, Arc Lamp Supply LPS-220 ) cuya luz se enfoca en la celda perpendicularmente a la dirección del haz láser. Entre la celda y la lámpara se coloca un obturador que permite iluminar la muestra con el haz de análisis sólo durante el tiempo en que se hace la medición. La luz transmitida por la muestra es dirigida a través de una fibra óptica hacia un monocromador ( Photon Technology Inc., modelo 01-001) y a un fotomultiplicador. De aquí la señal se recoge en el osciloscopio. Mediante un programa de adquisición de los datos, los mismos se procesan en una computadora.

La figura 2.7. muestra un esquema del equipo descripto.



Figura 2.7. Equipo de fotólisis flash, con excitación por láser.



L: Lámpara de arco de xenón

OB: Obturador

M: Celda con la muestra

FD: fotodiodo

MC: Monocromador

FM: Fotomultiplicador

OSC: Osciloscopio

PC: Computadora

ME: Medidor de energía

⤵ : Fibra óptica.

## **CAPÍTULO 3.**

**FTALOCIANINAS EN SOLUCIÓN.  
EQUILIBRIOS DE AGREGACIÓN.**

### 3.1. INTRODUCCION.

Los espectros de absorción de soluciones de colorantes orgánicos dependen fuertemente de la concentración de los mismos y del disolvente. Las variaciones espectrales pueden explicarse teniendo en cuenta la formación de dímeros o de agregados superiores (West, W. y S. Pearce, 1965).

Las ftalocianinas no escapan a este comportamiento general, como lo demuestran, por ejemplo, los trabajos sobre la agregación de las mismas de U. Ahrens y H. Kuhn (1963), A.R. Monahan et al. (1972 a, 1972 b), R.J. Blagrove y L.C. Gruen (1972), E. Kanezaki et al. (1988), M.G. Lagorio (1991), M.E. Daraio (1992) y Xian-Fu Zhang et al. (1993).

Además de los espectros, las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de los monómeros y de los agregados de las ftalocianinas son diferentes (W.A. Nevin et al., 1987 a; Negri, R.M. et al, 1991). La correcta interpretación de los resultados obtenidos con las ftalocianinas requiere el conocimiento de los equilibrios de agregación.

### 3.2. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE DIMERIZACION Y DE LOS ESPECTROS DE LOS DIMEROS.

El estudio del equilibrio de dimerización, o sea, la determinación de la constante  $K_d$  que rige:



$$K_d = \frac{(D)}{(M)^2} \quad \text{ec. (3.1.)}$$

donde (M) es la concentración molar del monómero y (D) la del dímero, requiere que se conozcan las concentraciones de estas dos formas de la

ftalocianina en una disolución de concentración total  $C_t$  del colorante.

El cálculo se lleva a cabo normalmente mediante mediciones espectrofotométricas, que implican el conocimiento del coeficiente de absorción de una de las dos especies a cierta longitud de onda, en general un máximo de absorción.

En el caso de las ftalocianinas, no existe una zona espectral donde absorba sólo una de las formas en cuestión: los espectros del monómero y del dímero aparecen fuertemente solapados.

Otro inconveniente que presentan las ftalocianinas es que no es posible encontrar un ámbito de concentraciones donde esté presente exclusivamente el dímero. Si se trabaja con soluciones suficientemente diluidas, en general es factible obtener una constancia en los valores del coeficiente de absorción en función de concentración, pudiendo asignarse este espectro a la forma monomérica. Aumentando la concentración el espectro se modifica debido al equilibrio monómero-dímero, pero con concentraciones aún mayores aparecen nuevas variaciones espectrales ya que se forman agregados superiores.

La absorbancia de una disolución que contenga exclusivamente monómero y dímero, medida en celdas de un centímetro de paso óptico es:

$$A = \epsilon_M (M) + 2 \epsilon_D (D) \quad \text{ec (3.2.)}$$

donde  $\epsilon_M$  y  $\epsilon_D$  son los coeficientes de absorción ( $M^{-1}cm^{-1}$ ) del monómero y del dímero, estando  $\epsilon_D$  expresada en términos del monómero.

Dado que la concentración total  $C_t$  se conoce:

$$C_t = (M) + 2 (D) \quad \text{ec (3.3.)}$$

se pueden combinar las ecuaciones 3.1 a 3.3 para obtener:

$$A = \epsilon_m \left[ \frac{-1 + (1 + 8 K_d C_t)^{1/2}}{4 K_d} \right] + \epsilon_D \left[ C_t - \left[ \frac{-1 + (1 + 8 K_d C_t)^{1/2}}{4 K_d} \right] \right] \quad \text{ec. (3.4)}$$

Se obtuvieron los espectros de absorción de soluciones de diferentes concentraciones totales de ftalocianina manteniendo constante la composición del solvente y la temperatura.

El valor de  $\epsilon_M$  se determinó en forma independiente a partir de soluciones extremadamente diluídas, por lo que mediante iteraciones utilizando la ecuación 3.4, fue posible calcular  $\epsilon_D$  y  $K_d$  (Y. Yang et al., 1985). En el apéndice 1 figura un ejemplo de estos cálculos.

Al conocerse el espectro del monómero y  $K_d$  y  $\epsilon_D$  a la longitud de onda a la cual se realizó la regresión, se puede calcular el espectro del dímero. Esto se hizo para las diferentes disoluciones, promediando luego los valores para obtener los coeficientes de absorción del dímero a las longitudes de onda de interés.

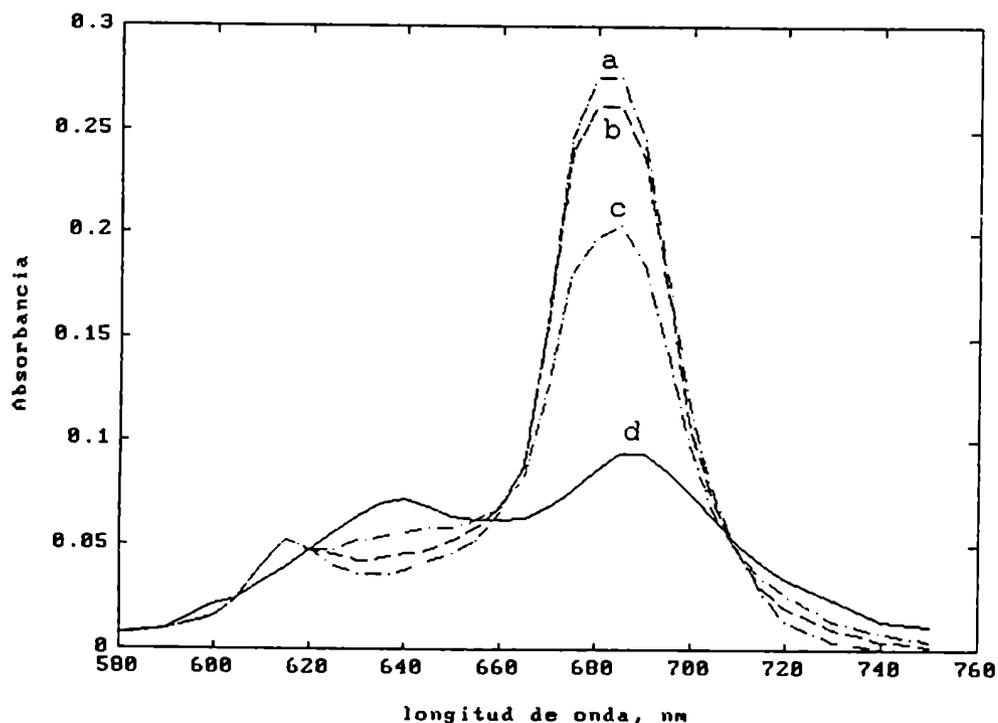
### 3.3. FTALOCIANINA CARBOXILADA DE CINC (ZnTCPc).

#### 3.3.1. EFECTOS DEL SOLVENTE Y LA TEMPERATURA EN LOS ESPECTROS DE ABSORCION.

Se observó que el espectro de absorción de disoluciones de esta ftalocianina depende de diversas condiciones experimentales:

a) La figura 3.1. muestra cómo varían los espectros de disoluciones de idéntica concentración de ftalocianina debido a la modificación de la composición del solvente.

Fig. 3.1. Influencia de la composición del solvente en los espectros de absorción de ZnTCPc  $5,9 \cdot 10^{-6} M$ ,  $T = 25^{\circ}C$ ; a) DMSO puro, b) con 10% agua, c) con 20% agua, d) con 40% agua.

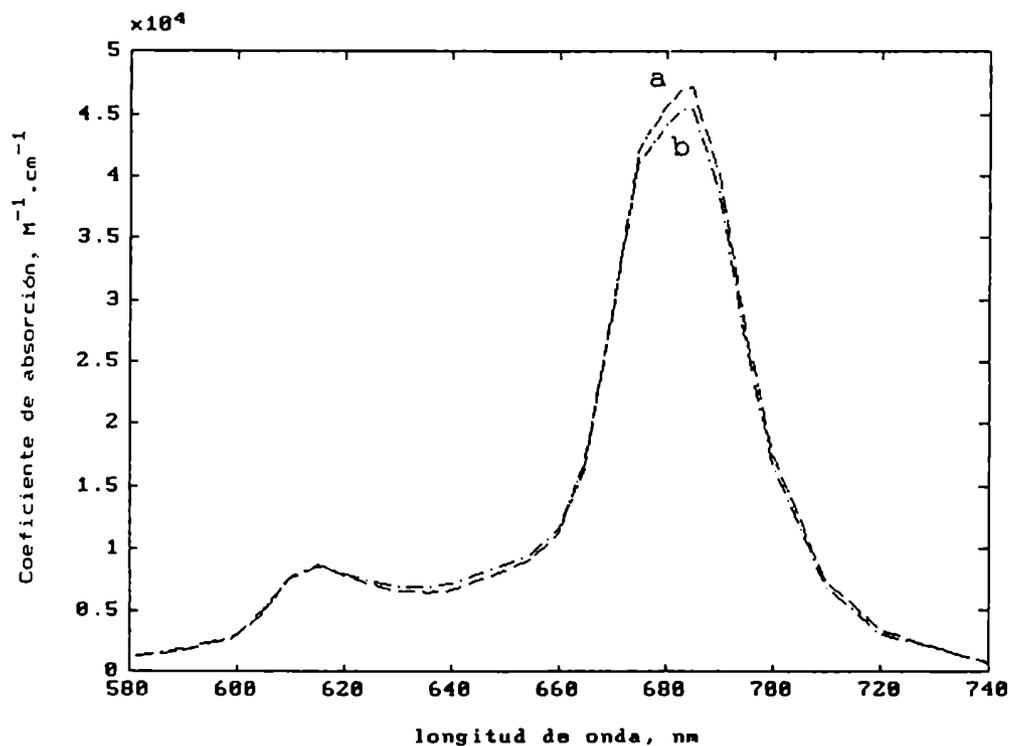


La presencia de cantidades crecientes de agua en DMSO produce una disminución en la intensidad de la banda de absorción cercana a los 680 nm, mientras que se incrementa la banda a 640 nm, característica de la formación de agregados en disolución.

Esto indica que el disolvente juega un papel muy importante en el proceso de agregación.

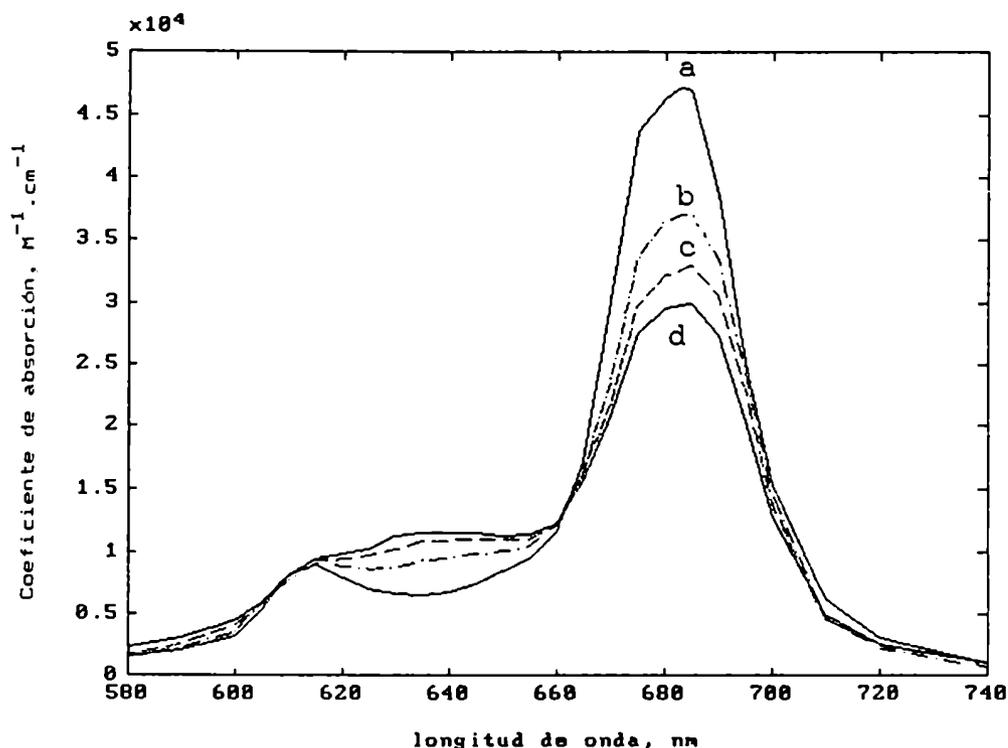
b) Las figuras 3.2. y 3.3. muestran qué sucede con los espectros de absorción de disoluciones en las cuales se incrementa la concentración de la ftalocianina.

Fig. 3.2. Espectros de absorción en DMF puro; a)  $(\text{ZnTCPc})=2,15 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ; b)  $(\text{ZnTCPc})= 2,17 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .



En DMF puro no se observan variaciones en los espectros en disoluciones cuya concentración no supere  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ . Esto permite suponer que se trata de la forma monomérica de la ftalocianina. A medida que se incrementa la concentración, la banda a 680 nm sufre una leve disminución en su intensidad debido a la formación de dímeros (Fig. 3.2.). La baja solubilidad de la ftalocianina no permite extender el estudio a concentraciones mayores. Estos factores limitan notablemente la exactitud en el cálculo de  $K_d$  y del espectro del dímero.

Fig. 3.3. Espectros de absorción de ZnTCPC en DMF / 30% agua. a)  $5,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ , b)  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , c)  $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , d)  $1,06 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .



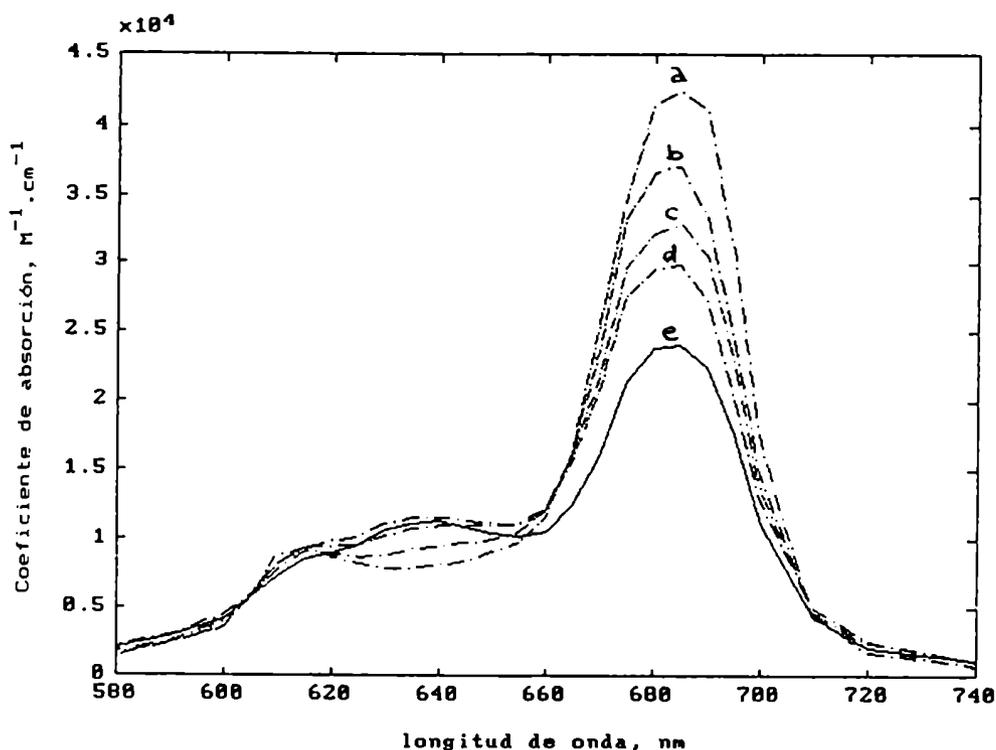
En presencia de un 30% de agua, la agregación es mucho más importante. La figura 3.3. muestra variaciones espectrales significativas. Como se mantienen los puntos isosbésticos, se puede interpretar que las mismas se deben al equilibrio de dos especies:



monómero y dímero. Aún en soluciones muy diluídas ( $5,2 \cdot 10^{-7} \text{M}$ ) se aprecia la contribución del dímero.

Si la concentración de la ftalocianina se incrementa más allá de  $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ , los puntos isobésticos dejan de existir debido a la formación de agregados superiores (Fig. 3.4., espectro e).

Fig. 3.4. Espectros de absorción de ZnTCPc en DMF / 30% agua. a)  $5,2 \cdot 10^{-7} \text{M}$ , b)  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , c)  $6,7 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , d)  $1,06 \cdot 10^{-5} \text{M}$ , e)  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .

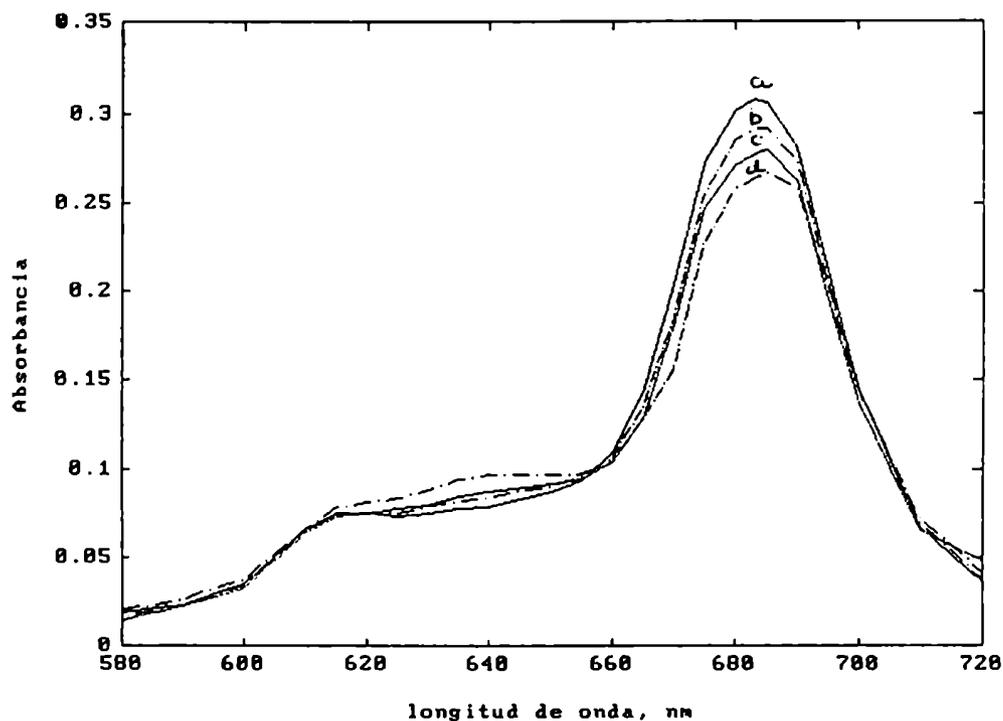


La presencia de puntos isobésticos definidos permitió establecer el ámbito de concentraciones útiles para hacer las regresiones a fin de evaluar  $K_d$ .

Tanto en DMF, DMSO, como en sus mezclas con agua, la tendencia en las variaciones espectrales es la misma, aunque varíe el ámbito de concentraciones de ftalocianina en el cual se produce el equilibrio monómero - dímero.

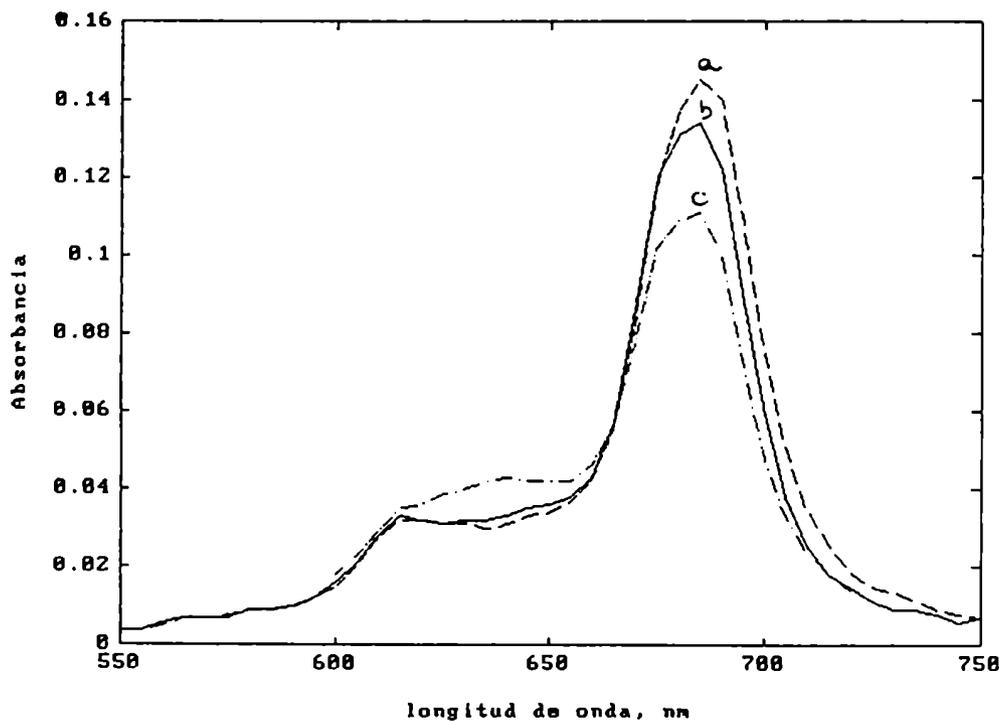
c) La temperatura influye en el equilibrio de agregación, por lo que los espectros se ven modificados por una variación de la misma (Figura 3.5.).

Fig. 3.5. Espectros de absorción de  $(\text{ZnTCPc})=3,9 \cdot 10^{-6} \text{M}$  en DMF / 30% agua. a)  $50,5^{\circ}\text{C}$ , b)  $41,5^{\circ}\text{C}$ , c)  $34,7^{\circ}\text{C}$ , d)  $28,2^{\circ}\text{C}$ .



d) La variación de la acidez del medio, manteniendo constante la relación solvente orgánico/agua también tiene efecto en los espectros de absorción de la ZnTCPc (Fig. 3.6.).

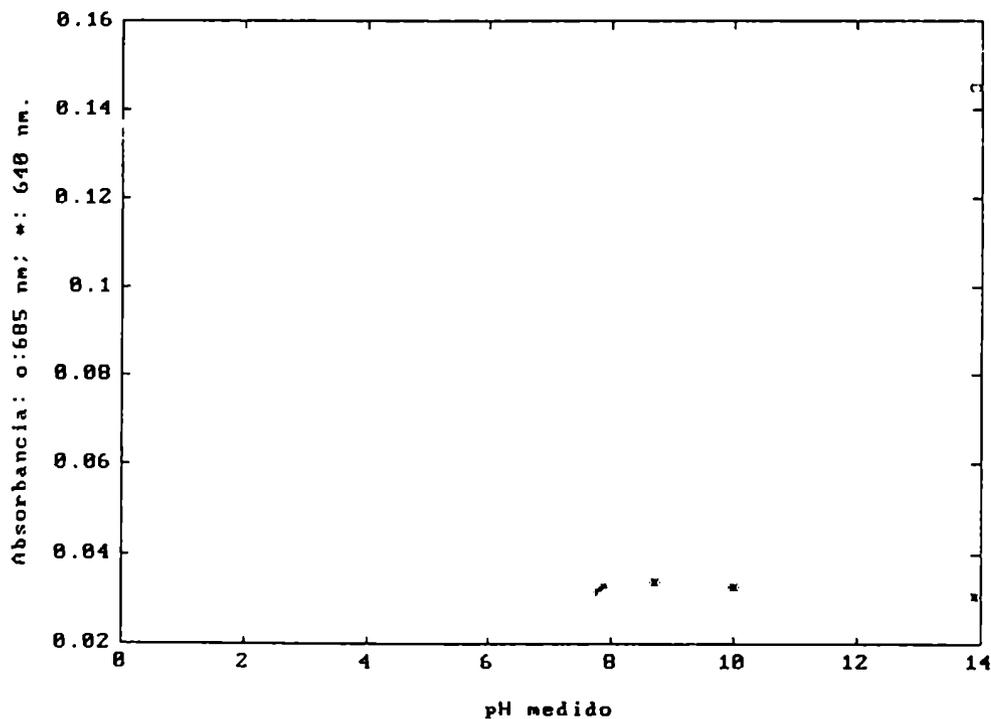
Fig.3.6. Efecto de la variación de la acidez en las espectros de absorción de  $(ZnTCPc)=3,7 \cdot 10^{-6} M$  en DMF/30% agua. a)pH=13,9, b)pH=7,9, c)pH=3,3.



Dado que ZnTCPc tiene como sustituyentes grupos carboxilos, la acidez del medio puede modificar el grado de protonación de los mismos y por ende, la capacidad de agregación de la ftalocianina. Se observa que un agregado de base favorece la formación del monómero, mientras que en presencia de ácido los carboxilos se encuentran protonados por lo que disminuye la repulsión electrostática entre las unidades de ftalocianina y se incrementa la agregación.

La figura 3.7. muestra cómo varía la absorbancia de disoluciones de ftalocianina con la acidez del medio a 685 nm (máximo del monómero) y a 640 nm (zona donde la absorbancia del dímero es significativa).

Figura 3.7. Absorbancia en función del pH.  $(\text{ZnTCPc})=3,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  en DMF / 30% agua. Se lleva a pH con  $\text{HClO}_4$  o  $\text{NaOH}$ . o: 685 nm; \*: 640 nm.



### 3.3.2. CONSTANTES DE DIMERIZACIÓN.

La tabla 3.1. reúne los valores hallados de las constantes de dimerización (Kd) de ZnTCPc en DMSO, DMF y mezclas con agua o HClO<sub>4</sub>(d).

Tabla 3.1. Kd de ZnTCPc a 25°C en diversos disolventes.

DISOLVENTE	0% H <sub>2</sub> O	10% H <sub>2</sub> O	20% H <sub>2</sub> O	30% H <sub>2</sub> O	30% HClO <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M
DMSO	8,4.10 <sup>3</sup>				
DMF	1,8.10 <sup>3</sup>	5,8.10 <sup>3</sup>	1,1.10 <sup>4</sup>	1,78.10 <sup>5</sup>	6,5.10 <sup>5</sup>

Usando como disolvente DMF 70% / agua, se realizaron mediciones de Kd a diferentes temperaturas. Estos datos permitieron evaluar los parámetros termodinámicos ΔH, ΔG y ΔS ya que:

$$\Delta G = - R T \ln Kd \quad \text{ec (3.5.)}$$

$$\frac{d \ln Kd}{d (1/T)} = \frac{\Delta H(T)}{R} \quad \text{ec (3.6.)}$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad \text{ec (3.7.)}$$

Si se representa gráficamente  $\ln K_d$  en función de  $1/T$ , la pendiente de la recta da el valor de  $\Delta H$  (ver Apéndice 7.3.).

Las tablas 3.2. y 3.3. reúnen los resultados obtenidos para ZnTCPc en DMF / 30% agua y en DMF / 30%  $\text{HClO}_4$ (d) (pH= 3,3).

Tabla 3.2. Parámetros termodinámicos de ZnTCPc en DMF / 30% agua.  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son valores promediados.

T (K)	$K_d$ ( $\text{M}^{-1}$ )	$\Delta G$ (Kcal/mol)	$\Delta H$ (Kcal/mol)	$\Delta S$ (cal/K.mol)
298,0	$1,75 \cdot 10^5$	- 7,1		
301,2	$1,02 \cdot 10^5$	- 6,9		
307,7	$7,4 \cdot 10^4$	- 6,9	- 9,5	- 8,3
314,5	$5,8 \cdot 10^4$	- 6,9		
323,5	$4,5 \cdot 10^4$	- 6,9		

Tabla 3.3. Parámetros termodinámicos de ZnTCPc en DMF / 30% HClO<sub>4</sub>(d) (pH medido = 3,3). ΔH y ΔS son valores promediados.

T (K)	Kd (M <sup>-1</sup> )	ΔG (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)	ΔS (cal/K.mol)
289	6,3.10 <sup>5</sup>	- 7,9		
303	6,5.10 <sup>5</sup>	- 8,1	- 8,1	-0,3
316	3,5.10 <sup>5</sup>	- 8,0		
326	2,6.10 <sup>5</sup>	- 8,1		

Una vez obtenidas las constantes de dimerización se pudieron calcular los espectros de los dímeros.

### 3.3.3. ESPECTROS DE LOS DÍMEROS.

Se observó que si bien la temperatura influye en la agregación de la ftalocianina, el espectro del dímero obtenido no sufre variaciones dentro del error experimental.

Sin embargo, la presencia de diferentes cantidades de agua conduce a la obtención de distintos espectros de dímeros: a mayor porcentaje de agua, en el espectro del dímero crece la banda a 640 nm, mientras que en DMF puro, el espectro del dímero es muy similar al del monómero (Figura 3.8. y 3.9).

Figura 3.8. Espectros de absorción del monómero y del dímero (calculado) de ZnTCPC en DMF.

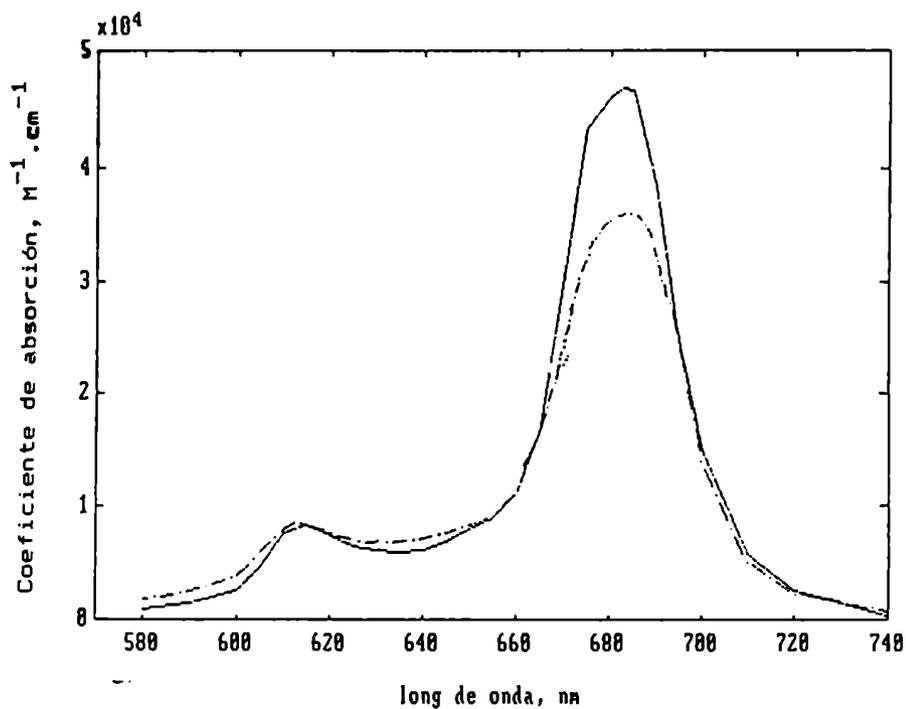
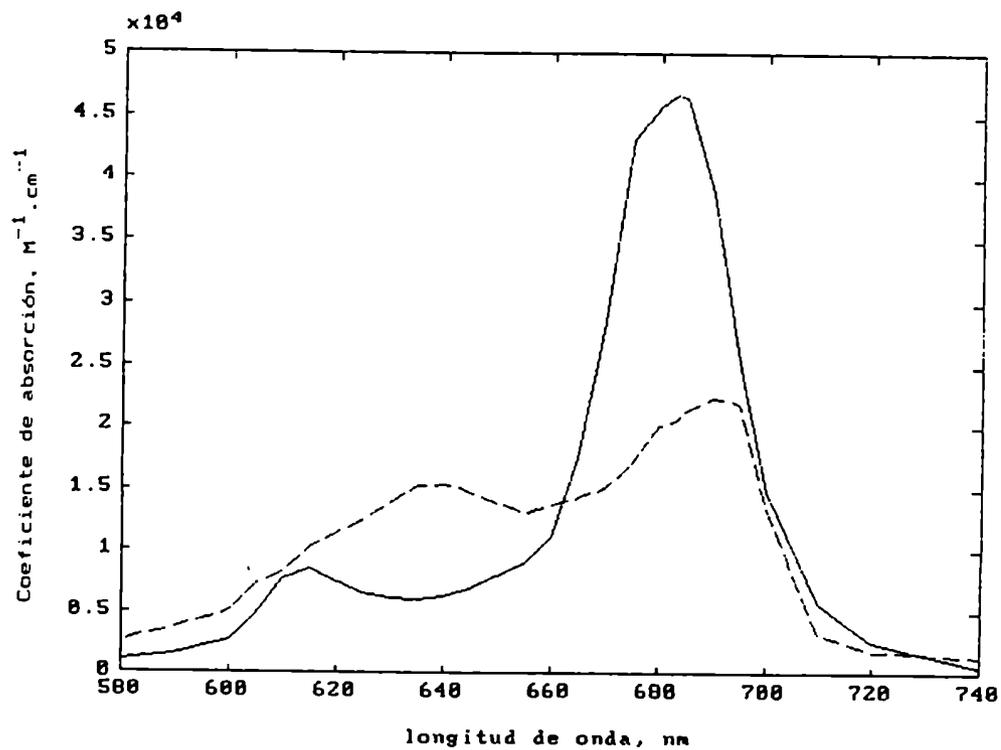


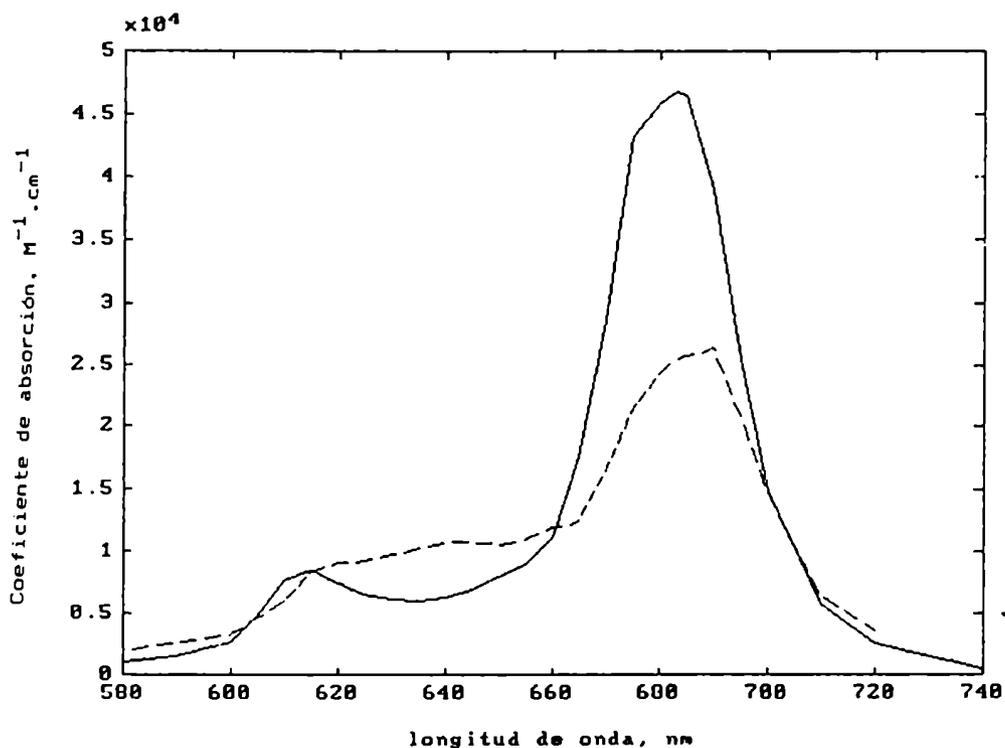
Figura 3.9. Espectros de absorción del monómero y del dímero ( $\epsilon D/2$ , calculado) de ZnTCPC en DMF / 30 % agua.





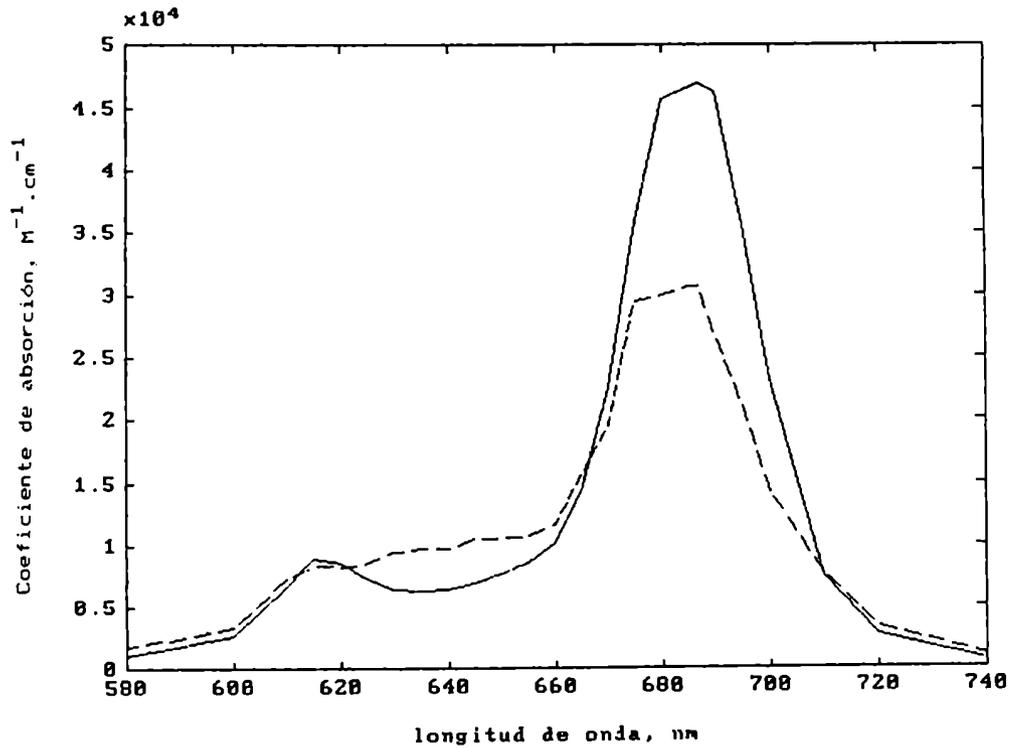
La presencia de  $\text{HClO}_4$  modifica el grado de protonación de ZnTCPc así como el espectro del dímero (figura 3.10). El agregado de ácido o la disminución del contenido de agua en el sistema tienen un efecto similar: el espectro del dímero tiende a parecerse al del monómero.

Figura 3.10. Espectro del monómero y del dímero ( $\epsilon D/2$ , calculado) de ZnTCPc en DMF/ 30%  $\text{HClO}_4$   $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$  en agua.



La figura 3.11 muestra los espectros del monómero y del dímero de esta ftalocianina en DMSO.

Figura 3.11. Espectro de absorción del monómero y del dímero (calculado) de ZnTCPc en DMSO.

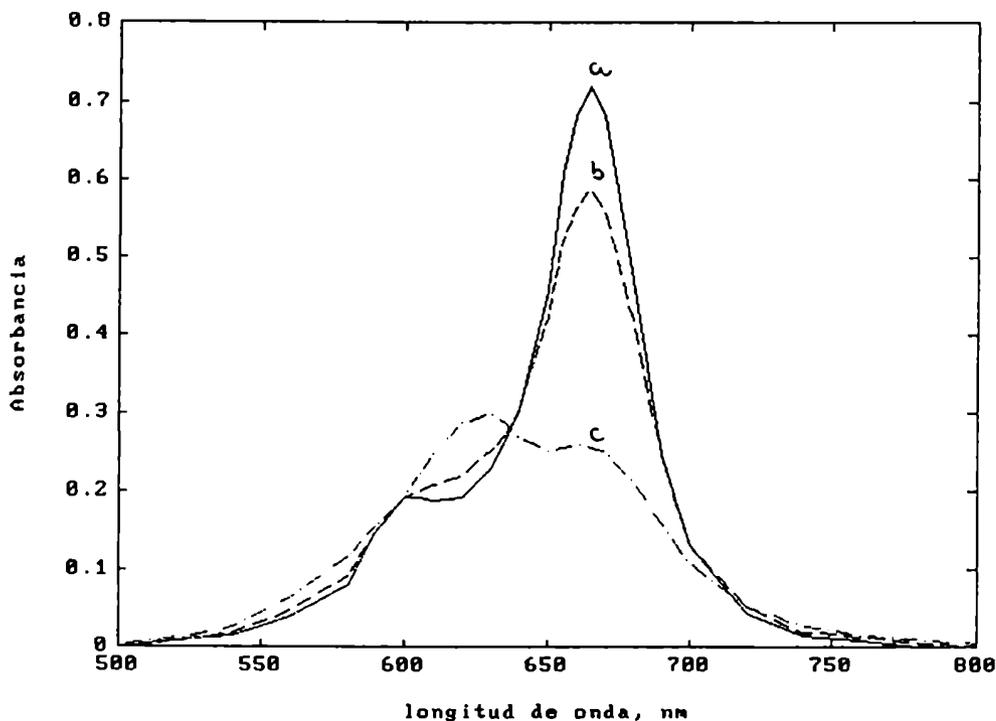


### 3.4. FTALOCIANINA CARBOXILADA DE COBALTO (CoTCPc).

#### 3.4.1. EFECTOS DEL SOLVENTE Y DE LA TEMPERATURA EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

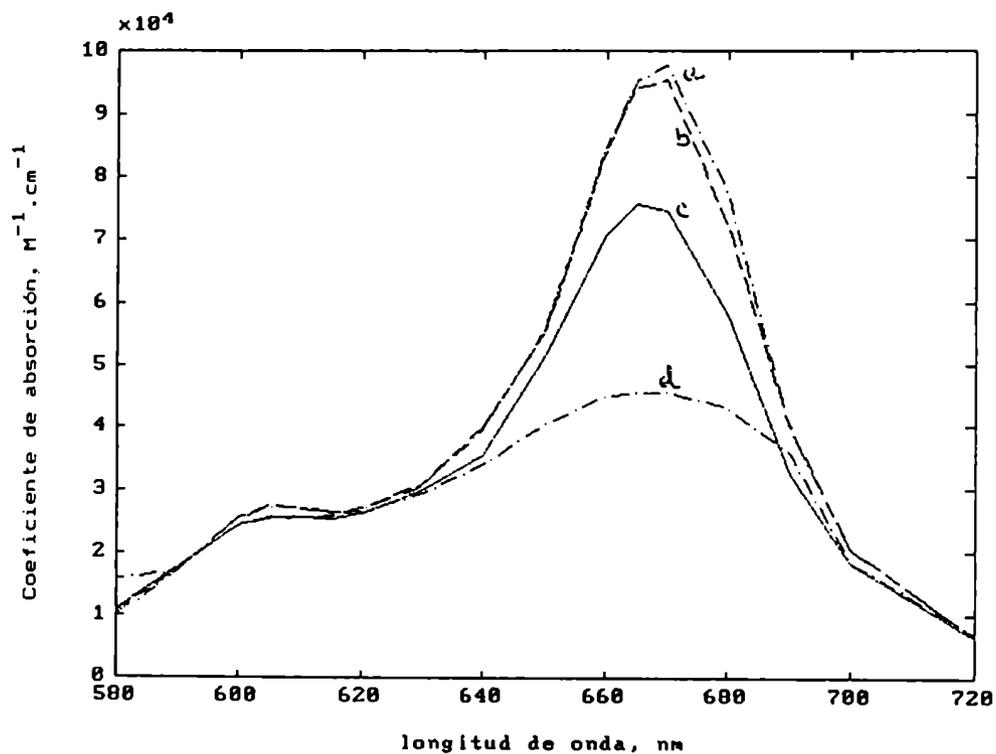
Al igual que ZnTCPc, CoTCPc se agrega en disolución para formar dímeros y agregados superiores y este efecto se ve incrementado en presencia de agua (Fig. 3.12 y 3.13)

Figura 3.12. Efecto de la composición del disolvente en el espectro de absorción de CoTCPc en DMSO. (CoTCPc) =  $7,4 \cdot 10^{-6}$  M; a: DMSO puro; b: con 20% agua, c: con 40% agua.

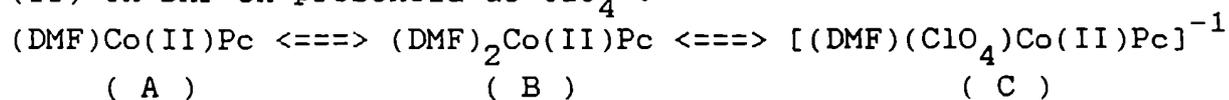


Al aumentar la cantidad de agua presente se observa un notable incremento en la banda situada alrededor de 630 nm, mientras que disminuye la banda a 670 nm.

Figura 3.13. Efecto de la concentración de CoTcPc en los espectros de absorción en DMSO puro. a:  $4,0 \cdot 10^{-7} \text{M}$ , b:  $3,4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ , c:  $9,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ , d:  $2,24 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

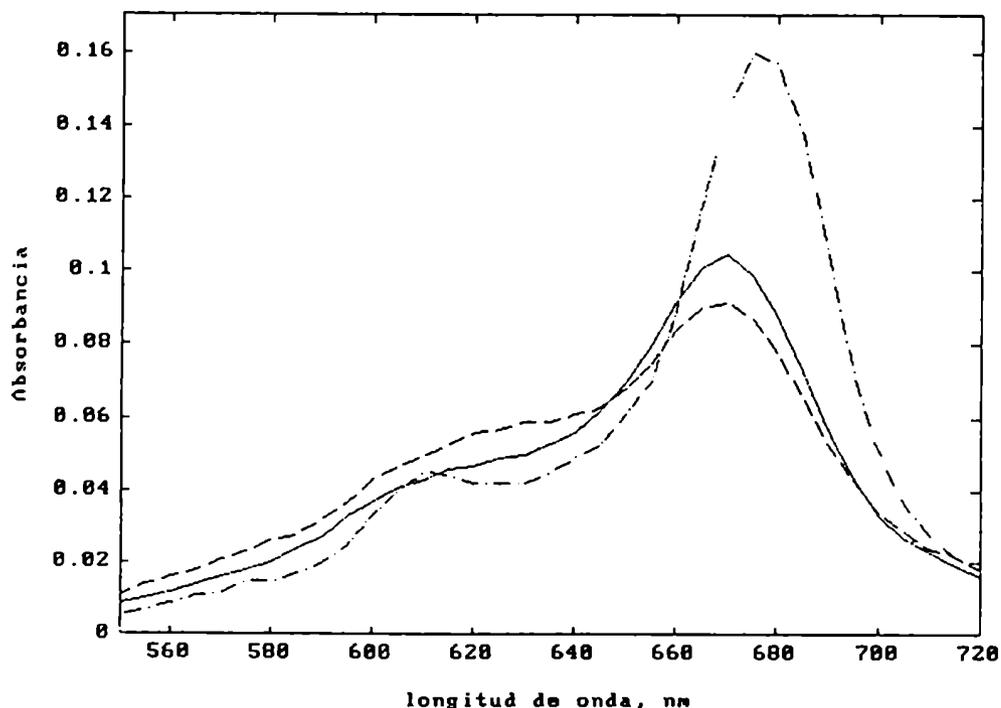


Al modificar la acidez del medio, ya sea agregando  $\text{HClO}_4$  o  $\text{NaOH}$ , el comportamiento de  $\text{CoTCPc}$  es más complejo que en el caso de  $\text{ZnTCPc}$ : superpuesto al equilibrio de agregación, aparece la formación de la ftalocianina de  $\text{Co(III)}$  (Lagorio, M.G., 1991). En la figura 3.14. no se observan puntos isobéuticos definidos; al alcalinizar, el máximo de absorción se corre hacia longitudes de onda mayores. La acidificación se llevó a cabo con  $\text{HClO}_4$ . En general se caracteriza al  $\text{ClO}_4^-$  como anión no complejante, por lo que no se esperaba obtener  $\text{Co(III)TCPc}$ . Sin embargo, W.A. Nevin et al. (1987 b) postulan la existencia de los siguientes equilibrios para la ftalocianina tetra-neopentoxi de cobalto (II) en DMF en presencia de  $\text{ClO}_4^-$ :



donde la especie C puede oxidarse con mucha mayor facilidad que las A y B originando  $(\text{DMF})(\text{ClO}_4)\text{Co(III)Pc}$ . Esto explicaría la aparición de  $\text{Co(III)TCPc}$  al acidificar el medio con  $\text{HClO}_4$ .

Figura 3.14. Efecto de la acidez del medio en los espectros de absorción de  $\text{CoTCPc}$  en DMF / 30% agua.  $(\text{CoTCPc}) = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .  
 pH medido: -.-: 2,8; - - : 4,8; ---: 7,8 y 10,0.



### 3.4.2. CONSTANTES DE DIMERIZACIÓN:

Se calcularon las constantes de dimerización en DMSO, DMF y en mezclas con agua a 25 °C (tabla 3.4.).

Tabla 3.4.  $K_d$  ( $M^{-1}$ )<sup>1</sup> de CoTCPc en diversos disolventes a 25°C.

DISOLVENTE	0% H <sub>2</sub> O	10% H <sub>2</sub> O	20% H <sub>2</sub> O	30% H <sub>2</sub> O
DMSO	$8,9 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^4$	
DMF	$3,7 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^3$		$2,1 \cdot 10^6$

Se determinaron los parámetros termodinámicos de esta ftalocianina en DMF / 30 % agua (tabla 3.5.). El apéndice 3 muestra los gráficos de Arrhenius para ZnTCPc y CoTCPc.

Tabla 3.5. Parámetros termodinámicos de CoTCPc en DMF / 30% agua.  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son valores promediados.

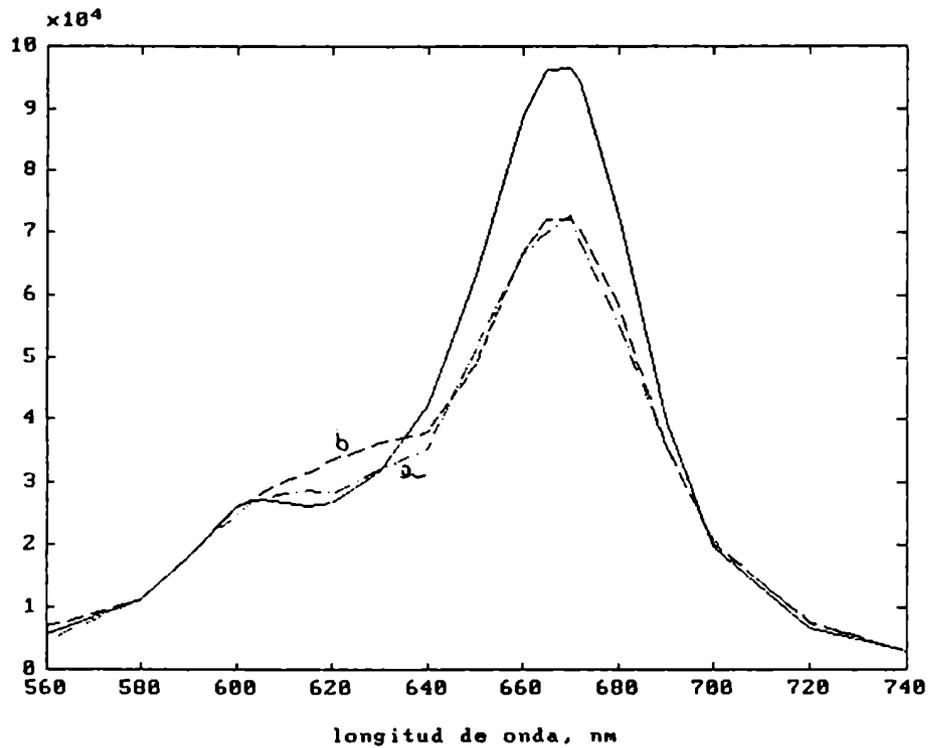
T (K)	$K_d$ ( $M^{-1}$ )	$\Delta G$ (Kcal/mol)	$\Delta H$ (Kcal/mol)	$\Delta S$ (cal/K.mol)
298,0	$2,1 \cdot 10^6$	- 8,6		
307,6	$8,6 \cdot 10^5$	- 8,3		
317,6	$5,2 \cdot 10^5$	- 8,3	- 14,7	- 20,5
328,0	$2,0 \cdot 10^5$	- 8,0		
330,0	$1,7 \cdot 10^5$	- 7,9		

### 3.4.3. ESPECTROS DE LOS DÍMEROS.

De manera análoga a lo observado para ZnTCPC, el espectro del dímero de CoTCPC no varía con la temperatura pero sí lo hace con la variación de la composición del disolvente.

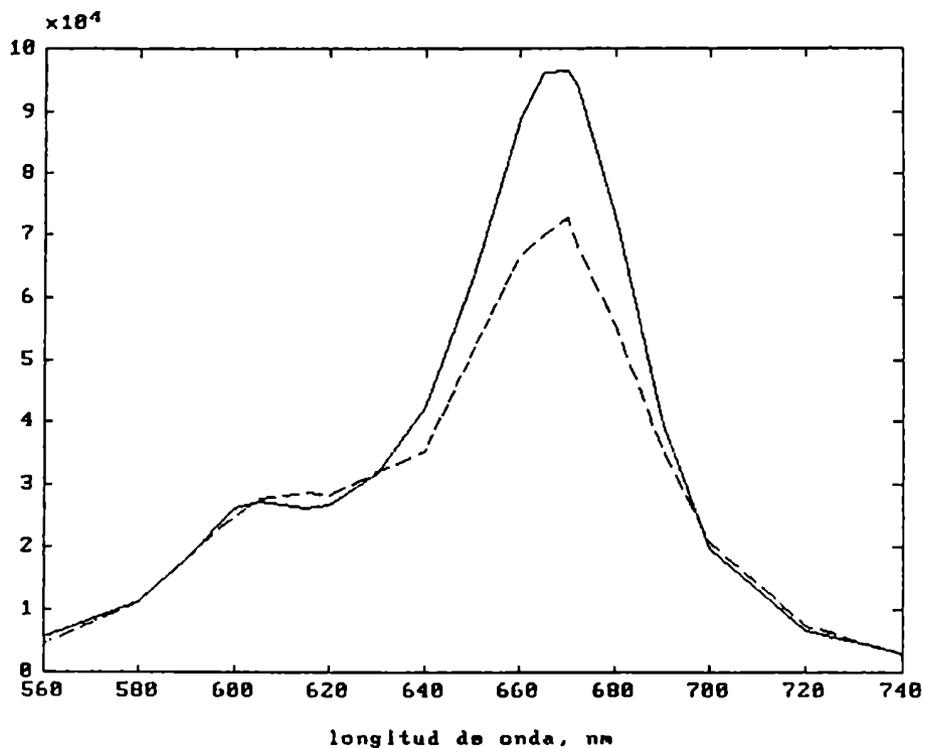
La figura 3.15 ilustra lo que ocurre en DMSO y en presencia de un 10 % de agua. Nuevamente, al haber agua en el sistema, toma importancia la banda situada en aproximadamente 620 nm, aunque las variaciones observadas son menores.

Figura 3.15. Espectros de absorción del monómero y del dímero ( $\epsilon D/2$ , calculado) de CoTCPC en a) DMSO, b) en presencia de un 10 % de agua.



La figura 3.16 muestra el espectro del monómero y del dímero obtenidos en DMF / 30 % agua.

Figura 3.16. Espectros de absorción del monómero y del dímero ( $\epsilon D/2$ , calculado) de CoTCPc en DMF / 30 % agua.





### 3.5. FTALOCIANINA TETRATERBUTILADA DE CINC (ZnTBuPc).

#### 3.5.1. EFECTO DEL DISOLVENTE EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN:

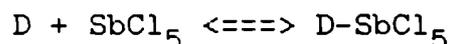
El término polaridad de un disolvente expresa cualitativamente la capacidad del mismo para solvatar cargas disueltas o especies moleculares.

Las modificaciones producidas en los espectros de absorción debidas a la variación en la polaridad del disolvente son el resultado de las interacciones intermoleculares físicas soluto - disolvente originadas por fuerzas dispersivas, ion - dipolo, dipolo - dipolo, dipolo - dipolo inducido, puente hidrógeno, etc, que producen cambios en las energías del estado fundamental y excitado del cromóforo.

Se ha intentado encontrar una definición cuantitativa de esta propiedad relacionándola con características físicas de los disolventes tales como la constante dieléctrica, el momento dipolar o el índice de refracción.

La constante dieléctrica juega un papel muy importante en la caracterización de los disolventes. Su importancia sobre otros criterios se debe a la simplicidad de los modelos electrostáticos de solvatación y se la suele utilizar como una medida de la polaridad del disolvente. La constante dieléctrica representa la capacidad de un disolvente de separar cargas y de orientar sus dipolos y no está directamente relacionada con el momento dipolar permanente. En algunos casos se han propuesto diversos parámetros empíricos que den cuenta de la polaridad de los solventes. Uno de ellos es el factor electrostático (FE), que surge de multiplicar el valor de la constante dieléctrica por el momento dipolar permanente (C. Reichardt, 1979).

V. Gutmann (1968) desarrolló una escala semicuantitativa de las características nucleofílicas de un disolvente donador de electrones. Definió el número donador o donicidad (DN) como los valores negativos de  $\Delta H$  para la formación del aducto 1:1 entre pentacloruro de antimonio y disolventes donadores de pares electrónicos (D) en disoluciones diluídas en un disolvente no coordinante tal como el 1,2-dicloroetano según:



donde  $DN = -\Delta H_{D-SbCl_5}$  (Kcal/mol).

Como obtuvo una relación lineal entre  $-\Delta H_{D-SbCl_5}$  y el logaritmo de la correspondiente constante de equilibrio, las contribuciones entrópicas son iguales para todas las reacciones donador - aceptor estudiadas. Esto permite establecer que las DN son expresiones semicuantitativas del grado de coordinación entre el disolvente donador de electrones y el pentacloruro de antimonio.

Si se extiende el concepto de polaridad a la suma de todas las propiedades moleculares responsables de todas las fuerzas de interacción entre soluto y disolvente, ya sean específicas o no, queda claro que ninguna de las constantes físicas individuales puede describir exactamente al sistema. Sin embargo es posible encontrar ciertas correlaciones entre las posiciones de los máximos de absorción y estas propiedades de los disolventes.

En general la longitud de onda de una transición  $\pi-\pi^*$  se corre al rojo al aumentar la polaridad del disolvente (Reichardt, C., 1979).

ZnTBuPc presenta un comportamiento de este tipo, similar a lo informado por T. Harazono y I. Takagishi (1993) para la ftalocianina de del óxido de titanio IV: TiOPc.

En el caso de disolverse la ftalocianina en un solvente no polar, las fuerzas que contribuyen a la solvatación son fuerzas de dispersión.

Las fuerzas de dispersión aumentan con  $\alpha^2$  ( $\alpha$  = polarizabilidad de la molécula), que es función de  $(n^2-1)/(2n^2+1)$ , siendo  $n$  el índice de refracción del solvente (F.Z. London, 1931). Las fuerzas dipolo-dipolo inducido también dependen de  $\alpha$ , y por ende de  $n$  (P.Z. Debye, 1921).

Se estudió el comportamiento de ZnTBuPc en una variedad de solventes, notándose desplazamientos en el máximo de absorción de la ftalocianina. En la tabla 3.6 se reúnen los resultados conjuntamente con parámetros que miden la polaridad del disolvente ( C. Reichardt, 1979). Sin embargo, una de las limitaciones del uso de estos parámetros como expresión de la polaridad se debe a que el disolvente es considerado como un medio continuo y no como formado por moléculas individuales, por lo que no entran en consideración las uniones puente hidrógeno o las fuerzas debidas a las interacciones donador-aceptor.

Tabla 3.6. Posición del máximo de absorción de ZnTBuPc en distintos disolventes.

Constante dieléctrica, (E); índice de refracción (n), número donador o donicidad (DN) y momento dipolar ( $\mu$ ). (Reichardt, C., 1979; E DMF/20% agua: G.Douhéret et al., 1967).

Disolvente	$\lambda$ máx (nm)	E a 25°C	$n_D^{20}$	DN (Kcal/mol)	$\mu \cdot 10^{30}$ (C m)	FE (E. $\mu$ )
n-hexano	672,5	1,91	1,3718	0	0	0
dioxano	672,0	2,21	1,4221	14,8	2,21	4,9
CCl <sub>4</sub>	677,0	2,23	1,4595	0	0	0
tolueno	677,0	2,38	1,4932	-	2,38	5,7
THF	671,5	7,6	1,4040	20	7,58	57,8
isopropanol	673,5	19,9	1,3776	-	5,54	110,2
etanol	673,5	24,6	1,3610	31,5	5,77	141,9
metanol	674,0	32,7	1,3288	19	5,67	185,4
DMF	675,0	37,0	1,4304	26,6	12,88	476,5
DMSO	677,5	46,7	1,4783	29,8	13,0	607,1
DMF80%/agua	677,0	49,7	-	-	-	-

1

1

Para estudiar cómo influyen las características del disolvente en el espectro de absorción de ZnTBuPc, se los puede clasificar en tres grandes grupos:

Grupo I: disolventes con momento dipolar nulo y no coordinantes (n-hexano,  $\text{CCl}_4$ ).

Grupo II: disolventes que poseen momento dipolar permanente pero no tienen capacidad coordinadora (tolueno).

Grupo III: disolventes que poseen tanto momento dipolar permanente como capacidad coordinadora (dioxano, THF, alcoholes, DMSO, DMF).

Las figuras 3.17 y 3.18 muestran la correlación que existe entre la posición del máximo de absorción y la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) y el índice de refracción ( $n$ ) del disolvente, respectivamente.

Figura 3.17. Posición del máximo de absorción (nm) de ZnTBuPc vs la constante dieléctrica del disolvente ( $\epsilon$ ).

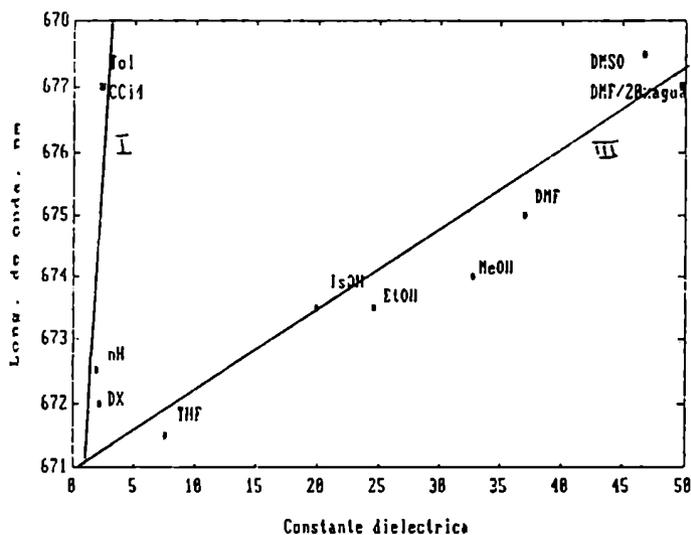
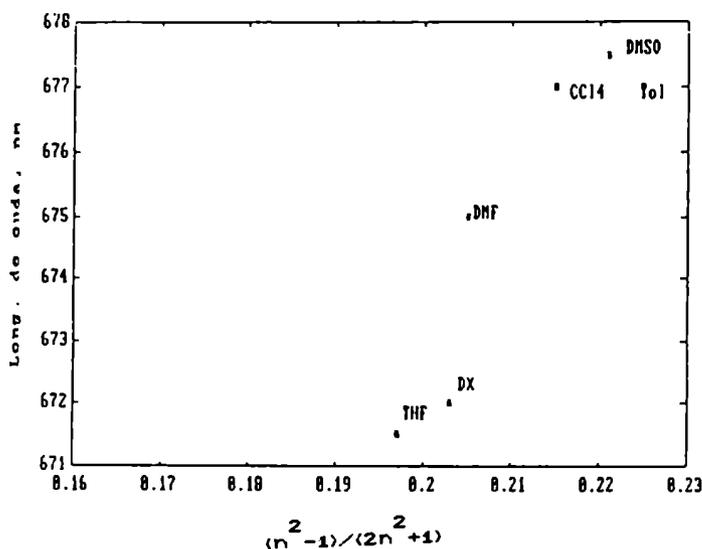


Figura 3.18. Posición del máximo de absorción de ZnTBuPc (nm) vs  $(n^2-1)/(2n^2+1)$ .



Comparando la posición del máximo de absorción de la ftalocianina en n-hexano y en  $\text{CCl}_4$ , se observa que aparecen fuerzas dispersivas importantes en moléculas polarizables (alto n), por lo que en  $\text{CCl}_4$  se observa un corrimiento hacia el mayores longitudes de onda.

La figura 3.19 y 3.20 muestra que hay una tendencia al corrimiento de la banda Q hacia el rojo a medida que aumenta el momento dipolar permanente o el factor electrostático (FE), respectivamente, del disolvente. La correlación es mejor en el caso de considerar FE, o sea la combinación de la constante dieléctrica y del momento dipolar permanente que estos parámetros por separado.

Figura 3.19. Posición del máximo de absorción de ZnTBuPc vs  $\mu$  del disolvente.

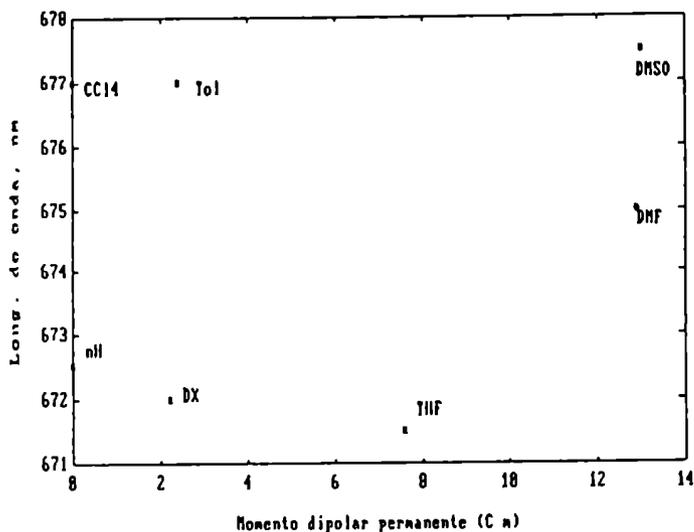
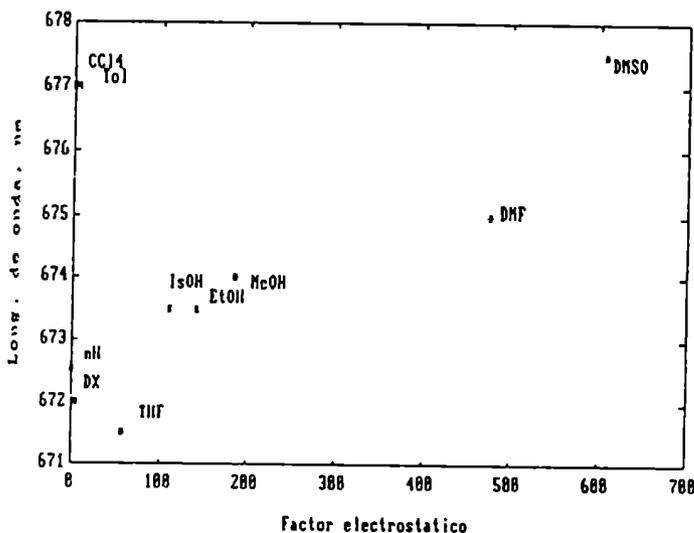


Figura 3.20. Posición del máximo de absorción de ZnTBuPc vs FE del disolvente.

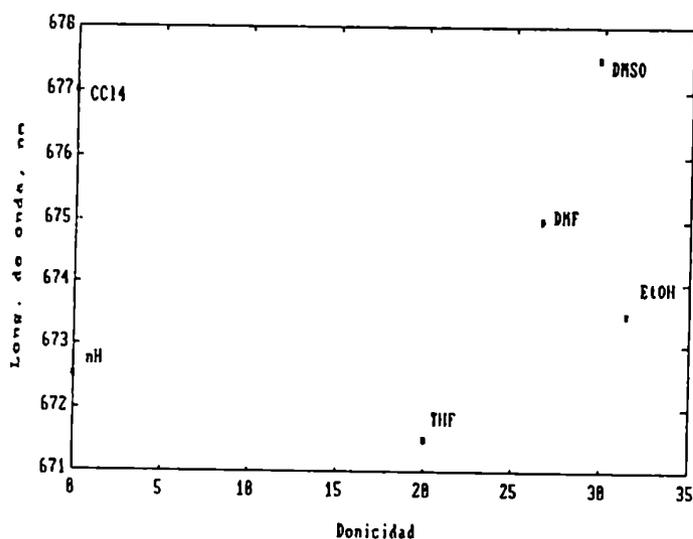


El solvatocromismo es importante sólo en moléculas con electrones  $\pi$  para los cuales la distribución de cargas (y en consecuencia el momento dipolar) en el estado excitado es muy diferente del estado fundamental (C.Reichardt, 1979).

En este caso el corrimiento es poco pronunciado, lo que indica que el momento dipolar de la ftalocianina se incrementa ligeramente durante la transición, o sea que el momento dipolar del estado fundamental es menor que el momento dipolar del estado excitado. Como el estado excitado se forma en presencia de los dipolos del disolvente parcialmente orientados, se espera una mayor estabilización del estado excitado incrementando la polaridad del disolvente.

La figura 3.21 muestra cómo varía la posición del máximo de absorción de ZnTBuPc con la donicidad (DN) del disolvente.

Figura 3.21. Efecto de la donicidad (DN) del disolvente en la posición del máximo de absorción de ZnTBuPc.



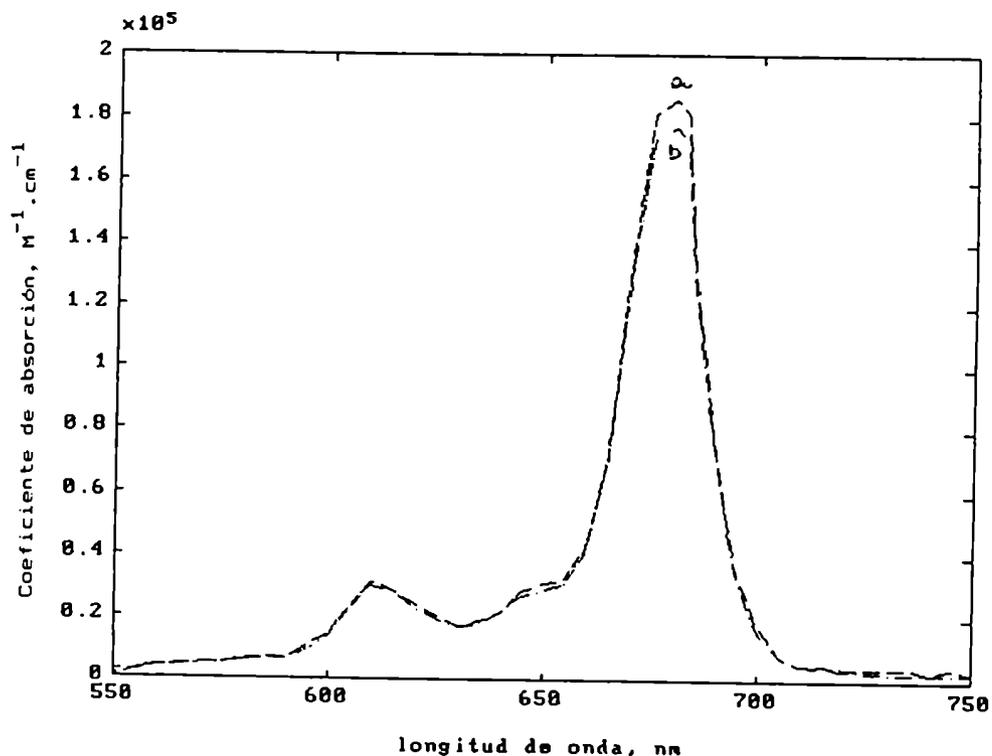
En el caso de ZnTBuPc, si el disolvente además tiene capacidad coordinante, se esperaría un mayor efecto sobre el corrimiento de las bandas. De los solventes ensayados, el tolueno es donador de electrones  $\pi$ , mientras que los alcoholes, éteres, DMSO y DMF son donadores de electrones n.



### 3.5.2. AGREGACIÓN DE ZnTBuPc.

Los espectros de esta ftalocianina en DMF varían muy poco con la concentración, sólo se observa una ligera disminución en la absorbancia correspondiente a la banda a 675 nm. Esta variación sigue siendo poco significativa aún en presencia de agua (figura 3.22).

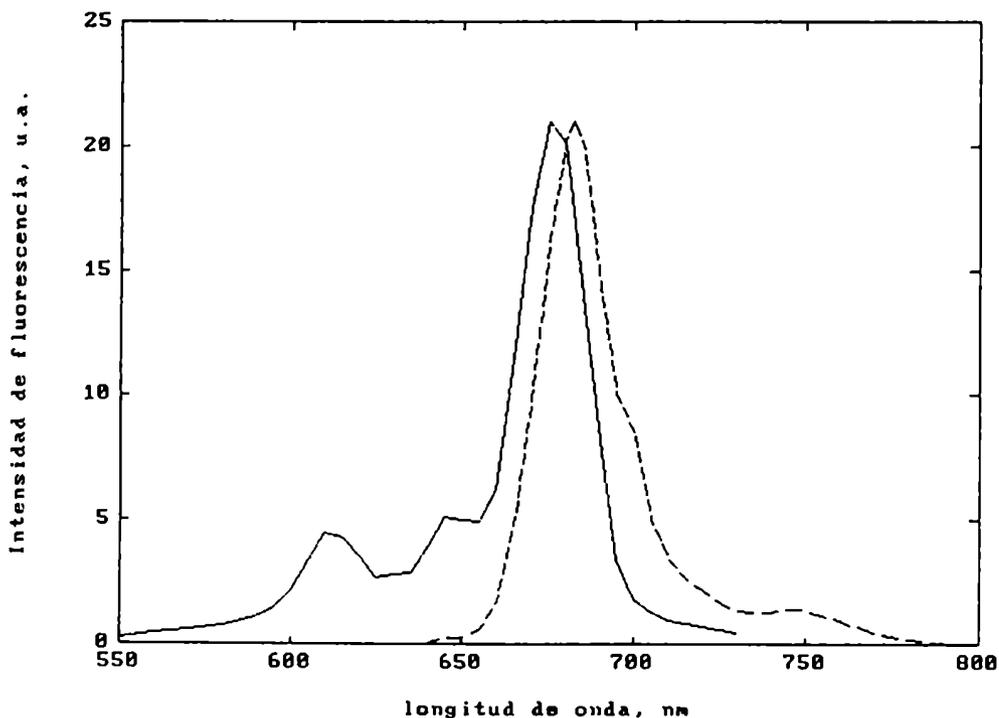
Figura 3.22. Espectros de absorción de ZnTBuPc en DMF / 20% agua. a:  $7,3 \cdot 10^{-7} M$ ; b:  $1,1 \cdot 10^{-5} M$ .



Empleando el método espectrofotométrico, detallado en la sección 3.2., se obtuvo una  $K_d = 6500 M^{-1}$  en DMF puro, siendo  $\epsilon_M = 2,0 \cdot 10^5 M^{-1} cm^{-1}$  y  $\epsilon_D = 1,1 \cdot 10^5 M^{-1} cm^{-1}$ , ambos a 675 nm. Como la agregación es poco importante y el dímero presenta un coeficiente de absorción comparable al del monómero, es de esperar que la absorbancia de las soluciones varíe poco con la concentración de ftalocianina. Estos hechos implican que el valor de la constante de agregación calculado tenga un error elevado comparado con otras situaciones más favorables.

Se corroboró el valor de  $K_d$  hallado con una técnica fluorescimétrica. ZnTBuPc es fluorescente ( $\phi_f = 0,35$ ; D. Fernández, comunicación personal). La figura 3.23 muestra el espectro de excitación y de emisión de una solución  $7,6 \cdot 10^{-7} M$  de ZnTBuPc en DMF. Se puede observar que el espectro de excitación es muy similar al espectro de absorción de esta ftalocianina (Figura 2.4).

Figura 3.23. Espectros de excitación ( $\lambda$  emisión = 750 nm) y de emisión de fluorescencia ( $\lambda$  excitación = 350 nm). (ZnTBuPc) =  $7,6 \cdot 10^{-7} M$  en DMF.



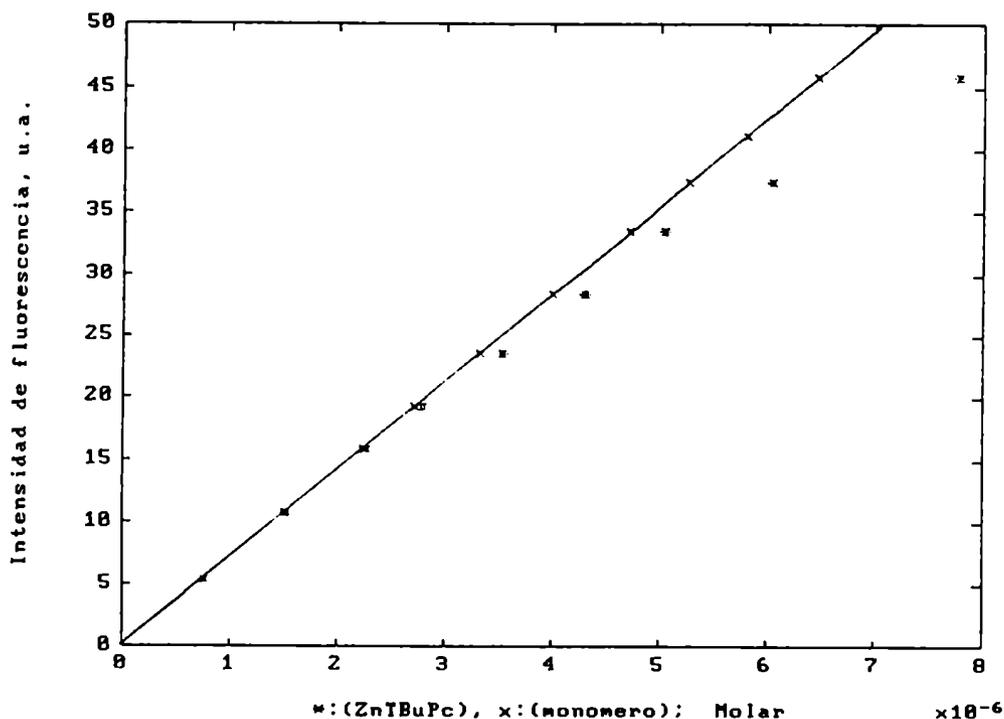
En el caso de ZnTCPc se comprobó que sólo el monómero es fluorescente (Negri, R.M. et al, 1991). Este es un fenómeno de índole general para las ftalocianinas: la agregación desactiva la señal de fluorescencia (P.C. Martin et al, 1991). Se partió de la suposición de que ZnTBuPc se comporta de una manera análoga. Se prepararon disoluciones en DMF y se midió la intensidad de fluorescencia  $I_f$  ( $\lambda$  excitación = 609 nm,  $\lambda$  emisión = 700 nm).

La figura 3.24 muestra que los valores de  $I_f$ , corregidos por filtro interno (C.A. Parker, 1968) no siguen una relación lineal con la concentración total de ftalocianina. Esta divergencia se asigna a la presencia de dímeros.

A partir de estos datos se puede calcular la concentración de monómero y de dímero en cada disolución. El valor promedio de  $K_d$  que se obtuvo con esta técnica es de  $8500 \text{ M}^{-1}$ , que resulta ser más confiable que el obtenido por el método espectrofotométrico.

La  $K_d$  en tolueno es  $2,06 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$  (D. Fernández et al., 1995).

Figura 3.24.  $I_f$  en función de la concentración de ZnTBuPc (\*) y de monómero (x) de ZnTBuPc en DMF.  $\lambda$  excitación: 609 nm;  $\lambda$  emisión: 700 nm.



### 3.6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

La tendencia a la agregación varía con el disolvente.

Las características del disolvente que pueden influir en este proceso son:

- a) constante dieléctrica;
- b) donicidad.

Si comparamos las  $K_d$  halladas para ZnTCPC en DMF ( $1,8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) y en DMSO ( $8,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ), se observa que la dimerización es más marcada en DMSO.

Ambos solventes son apróticos, por lo que no hay posibilidad de que formen puente hidrógeno con la ftalocianina y de este modo puedan modificar el grado de agregación.

Teniendo en cuenta los datos de donicidad (DN) dados en la tabla 3.6., se concluye que éstos no pueden justificar el efecto observado ya que varían poco de un disolvente a otro:  $DN_{\text{DMF}} = 26,6$  y  $DN_{\text{DMSO}} = 29,8$ . Esto indica que la tendencia de ambos disolventes a formar complejos con el metal de la ftalocianina es similar.

La agregación se ve favorecida por fuerzas de London entre los sistemas conjugados altamente polarizables de las ftalocianinas, pero se ve limitada por la repulsión culómbica entre los monómeros de colorante con carga según:

$$W_{el} = \frac{Z^2 e^2}{E r} \quad \text{ec (3.10.)}$$

donde  $Z$  es la carga del ion,  $r$  la distancia entre iones y  $E$  es la constante dieléctrica del disolvente.

La diferencia entre las constantes dieléctricas ( $\epsilon_{\text{DMF}} = 37,0$  y  $\epsilon_{\text{DMSO}} = 46,3$ ) puede explicar la variación entre las constantes de dimerización (Rabinowitch, E y L.F. Epstein, 1941).

Las disoluciones de ZnTCPc se han preparado a partir de la forma protonada de la ftalocianina, (esta es la forma en que precipita en las recristalizaciones ácido - base empleadas para lograr su purificación). En ambos disolventes, los grupos carboxilo estarán parcialmente disociados, por lo que es de esperar que los monómeros tengan carga negativa.

A mayor constante dieléctrica del medio, menor será la repulsión entre los monómeros de igual carga, por lo que la dimerización se verá favorecida.

En el caso de CoTCPc encontramos una situación similar: la dimerización en DMSO ( $K_d = 8,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) es más importante que en DMF ( $K_d = 3,7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ).

Como ZnTBuPc es soluble en solventes de diversas características, se comprobó que en tolueno ( $K_d = 2,06 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ ) dimeriza más que en DMF ( $K_d = 8,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ). En esta ftalocianina el efecto de la constante dieléctrica no es importante ya que no posee sustituyentes con carga, pero sí tendrá efecto la donicidad del solvente. La DMF tiene mayor capacidad de formar complejos con el metal de la ftalocianina que el tolueno, por lo que la agregación se ve favorecida en este último solvente.

Los sustituyentes del anillo del ligando también influyen en el grado de agregación.

Si comparamos las constantes de dimerización de varias ftalocianinas de cinc en DMF (25 °C) encontramos los resultados (Tabla 3.7.):

Tabla 3.7. Kd de ftalocianinas de cinc en DMF.

Ftalocianina	Kd ( $M^{-1}$ )	Referencia
ZnTCPc	1800	Este trabajo
ZnPc	6800	Kanezaki, E. et al, 1988.
ZnTBuPc	8500	Este trabajo.

Se observa una variación importante en las Kd entre ZnTCPc y las otras dos. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que sólo ZnTCPc tiene grupos cargados negativamente en su estructura (carboxilos), por lo que en este caso habrá repulsión electrostática entre los monómeros y la Kd es menor.

Comparando las ftalocianinas sin carga neta, se espera una agregación menor en el caso de ZnTBuPc debido al impedimento estérico originado por los grupos terbutilo. Sin embargo esto no se observa, aunque el efecto puede quedar enmascarado en el error con que se determinaron las constantes de agregación. Pareciera que es más importante la carga y la capacidad de formar puente hidrógeno que la naturaleza de los sustituyentes, aunque se debe tener presente que el grupo terbutilo es poco voluminoso.

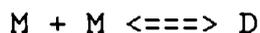
Las características del metal de la molécula de ftalocianina influyen en la magnitud de las constantes de dimerización.

La tabla 3.8. reúne valores de Kd de ftalocianinas carboxiladas en DMSO y en DMF.

Tabla 3.8. Kd de ftalocianinas carboxiladas en DMF y DMSO (25 °C).

Ftalocianina	Disolvente	Kd (M <sup>-1</sup> )	Referencia
ZnTCPc	DMSO	8,4.10 <sup>3</sup>	Este trabajo
CoTCPc	DMSO	8,9.10 <sup>3</sup>	Este trabajo
CuTCPc	DMSO	9,8.10 <sup>3</sup>	Lagorio, M.G. (1991), sobre datos de Gaspard, S (1979).
ZnTCPc	DMF	1,8.10 <sup>3</sup>	Este trabajo
CoTCPc	DMF	3,7.10 <sup>3</sup>	Este trabajo

Observando estos valores se ve que la estabilidad de los dímeros está en el siguiente orden: CuTCPc > CoTCPc > ZnTCPc. La menor estabilidad de los agregados de Zn y Co puede explicarse considerando que en disoluciones de estas ftalocianinas existen moléculas de disolvente coordinando axialmente a través del metal, por lo que se inhibe la asociación de los monómeros. Se deben considerar dos equilibrios en juego:



Como el número de coordinación del cobre es 4, el ligando lo satisface y el segundo equilibrio no se produce: la Kd para CuTCPc es mayor.

Teniendo en cuenta los datos en DMSO, se observa que la diferencia, sin embargo es pequeña. Aquí hay que considerar que en realidad en el caso de las ftalocianinas de cinc y de cobalto no se obtuvieron las ftalocianinas tetracarboxiladas sino que los sustituyentes son, en promedio, dos carboxilos y dos amidas por molécula. Como los grupos que producen una carga negativa sobre la molécula son los carboxilos, es de esperar que las fuerzas de repulsión electrostática entre monómeros sean menores en las especies dicarboxílicas y la agregación es mayor, oscureciendo el efecto del solvente ligado axialmente en la comparación con la Kd de CuTCPc.

Es un fenómeno de carácter general que en presencia de agua aumenta notablemente la agregación de los colorantes orgánicos.

En el caso de las ftalocianinas, se pueden citar los trabajos de R.J. Blagrove y L.C. Gruen (1973) sobre la agregación de la ftalocianina tetrasulfonada de cobre, de Y. Yang et al (1985) sobre la ftalocianina tetrasulfonada de cobalto y de M.G. Lagorio (1991) sobre la ftalocianina tetracarboxilada de cobre. En todos estos trabajos se pone de manifiesto el aumento de la agregación en presencia de agua.

En este trabajo se estudió el comportamiento de ZnTCPc y CoTCPc en DMF, DMSO y en mezclas con agua.

La tabla 3.9. reúne algunos resultados obtenidos para ZnTCPc (25°C).

Tabla 3.9. Kd de ZnTCPc en DMF y en presencia de agua. Los datos de las constantes dieléctricas corresponden a G. Douhért y M. Morénas (1967).

Disolvente	E	Kd ( $M^{-1}$ )	Referencia
DMF	37,0	$1,8 \cdot 10^3$	Este trabajo
DMF 70% / agua	55,5	$1,73 \cdot 10^5$	Este trabajo



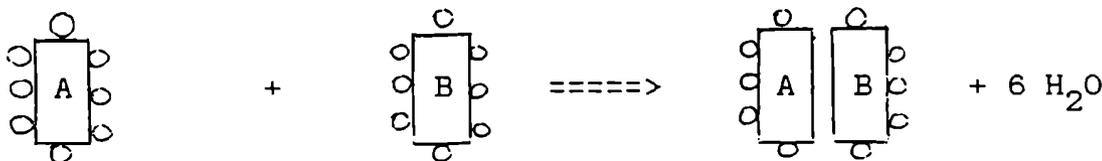
Si bien es de esperar un aumento en la  $K_d$  debido al efecto electrostático por la presencia de agua, difícilmente alcance este fenómeno para explicar una variación de dos órdenes de magnitud en la constante de dimerización.

Los hidrocarburos son extremadamente insolubles en agua. La disolución de un hidrocarburo en agua está, en general, asociada a un aumento en la energía libre del sistema ( $\Delta G > 0$ ). Experimentalmente se sabe que esta disolución es exotérmica ( $\Delta H < 0$ ), y como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , la entropía del sistema debe disminuir.

Esto puede interpretarse como consecuencia del alto grado de ordenamiento que adquieren las moléculas de agua en las cercanías de las moléculas de hidrocarburo disueltas. O sea, las moléculas de agua están mucho más ordenadas en las cercanías de la molécula de hidrocarburo que en agua pura. Este fenómeno se denomina incremento en la estructuración del disolvente.

Si se mezclan disoluciones acuosas de hidrocarburos, los mismos pueden agregarse dando lugar a la reconstrucción parcial de la estructura propia del agua. Esto se ve en la figura 3.25.:

Figura 3.25. Interacción hidrofóbica entre dos moléculas de hidrocarburo A y B. Los círculos representan moléculas de agua.



Debido al contacto entre A y B, hay menos moléculas de agua en contacto con el hidrocarburo. Por lo tanto disminuye la influencia ordenadora de los hidrocarburos y la entropía aumenta ( $\Delta S > 0$ ).

Aunque se requiere energía térmica para desestructurar la capa de hidratación alrededor de A y B ( $\Delta H > 0$ ), la energía libre del sistema disminuye con la agregación ( $\Delta G < 0$ ).

Por lo tanto, energéticamente es favorable que moléculas apolares o grupos apolares en moléculas grandes en agua tiendan a agregarse expulsando moléculas de agua de la capa de hidratación. Este fenómeno se denomina interacción hidrofóbica (C. Reichardt, 1979) y explica que las ftalocianinas tiendan a agregarse en presencia de agua.

Los solutos orgánicos en agua están rodeados de "icebergs" estructurados de baja entropía. La fuerza impulsora de la agregación sería el aumento en la entropía causado por la disminución del número y la extensión de estos "icebergs" de agua (P. Mukerjee y A.K. Ghosh, 1970).

La tabla 3.10. reúne datos termodinámicos sobre la agregación de las ftalocianinas.

Tabla 3.10. Datos termodinámicos sobre la agregación de las ftalocianinas.

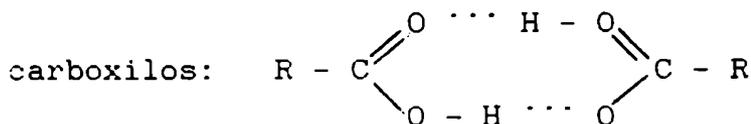
Ftalocianina	Disolvente	$\Delta G$ (Kcal/mol)	$\Delta H$ (Kcal/mol)	$\Delta S$ (cal/K.mol)	Refer.
ZnTCPc	DMF70%/agua	-7,0	-9,5	-8,3	1
ZnTCPc	DMF70%/HClO <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M	-8,0	-8,1	-0,3	1
CoTCPc	DMF70%/agua	-8,3	-14,7	-20,5	1
VOTSPc	agua	-9,6	-8,8	2,4	2
CoTSPc	agua	-8,0	-14,0	-18,0	3

Referencias:

1. Este trabajo
2. R.D. Farina et al, 1972.
3. Z.A. Schelly et al, 1970.

A partir de estos valores se corrobora que la dimerización es un proceso exotérmico, y a pesar de que en la mayoría de los casos la entropía global disminuye, la formación del dímero es energéticamente favorable ( $\Delta G < 0$ ). Como el cambio en la entalpía involucra también los calores de disolución del monómero y del dímero, que no se conocen,  $\Delta H$  no puede interpretarse exclusivamente en términos de la energía necesaria para romper el dímero o la energía de disociación.

L.V. Levshin e I.S. Lonskaya (1961) postulan la formación de puentes hidrógeno entre moléculas de Rodamina para explicar la estabilidad de los dímeros obtenidos. En el caso de las ftalocianinas dicarboxi diamidas de cinc y de cobalto esto puede ser posible a través de ambos sustituyentes:





La señal de fluorescencia de la ZnTCPc ( $1.10^{-7}$  -  $5.10^{-6}$  M) presenta la misma distribución espectral en DMF y en sus mezclas con agua. El espectro de emisión es independiente de la longitud de onda de excitación ( dentro de la banda Q). Si las disoluciones se saturan con oxígeno, la señal de fluorescencia sólo disminuye en un 5%.

El rendimiento cuántico de fluorescencia  $\phi_f$  es, por definición:

$$\phi_f = \frac{\text{Número de fotones emitidos por fluorescencia}}{\text{Número de fotones absorbidos}} \quad \text{ec. (3.11.)}$$

Esto se puede reescribir como:

$$\phi_f = N_f \cdot h\nu_{exc} / (P_o \cdot \gamma) \quad \text{ec. (3.12.)}$$

donde  $N_f$  número de fotones emitidos por segundo;  
 $\nu_{exc}$  frecuencia de la radiación de excitación;  
 $P_o$  : potencia de la radiación incidente;  
 $\gamma$  fracción de la radiación absorbida por la muestra ( $1 - 10^{-A}$ ).

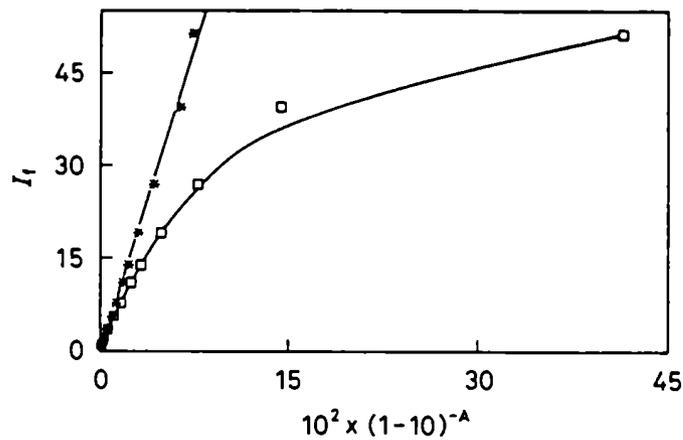
Como la distribución espectral de la fluorescencia es invariante,  $N_f$  es proporcional a la intensidad de fluorescencia ( $I_f$ ) en el máximo de emisión:

$$I_f = k \cdot \phi_f \cdot \gamma \quad \text{ec. (3.13.)}$$

donde k es un factor de proporcionalidad que depende exclusivamente de  $\nu_{exc}$ ,  $P_o$  y de parámetros instrumentales. Por lo tanto, para un  $\phi_f$  constante, se espera una relación lineal entre  $I_f$  y  $\gamma$ .

Esta relación se cumple para ZnTCPc en DMF y en presencia de un 10% de agua en el intervalo de  $\gamma$  utilizados. Sin embargo, al incrementar el contenido de agua en el disolvente, se obtienen desviaciones negativas al comportamiento esperado (Figura 3.26).

Figura 3.26. Intensidad de fluorescencia ( $I_f$ ) en el máximo de emisión ( $\lambda = 693$  nm) en función de la fracción de luz absorbida por la ZnTCPc en DMF / 30% agua.  $\lambda$  de excitación: 615 nm. \*  $\gamma_M$  (fracción de luz absorbida por la forma monomérica); o :  $\gamma$  (fracción de luz absorbida por la disolución).



Las desviaciones observadas pueden explicarse considerando las diferentes constantes de dimerización halladas al modificar la composición del disolvente y a que los monómeros y los dímeros tienen comportamientos diferentes en cuanto a la capacidad de emitir fluorescencia.

Como la fracción de luz absorbida por los monómeros ( $\gamma_M$ ) es:

$$\gamma_M = \gamma \frac{\epsilon_M (M)}{\epsilon_M (M) + \epsilon_D (D)} \quad \text{ec. (3.14.)}$$

$\gamma_M$  puede calcularse con facilidad si se conocen la  $K_d$ , la concentración total de ftalocianina y los coeficientes de absorción de ambas formas en que puede encontrarse la ZnTCPc.

En la figura 3.26. se observa que la representación de  $\gamma_M$  conduce a gráficos lineales. Esto es consecuencia de que sólo el monómero de la ZnTCPc decae radiativamente, mientras que el dímero no es fluorescente y decae mayoritariamente por vía no radiativa.

Los rendimientos cuánticos absolutos de fluorescencia de la ZnTCPc fueron medidos por R.M. Negri por el método de la lente térmica estacionaria (1991).

La magnitud del efecto de lente térmica puede cuantificarse mediante el parámetro  $\Theta$  que representa la variación de la irradiancia en el centro del haz relativo a su estado estacionario. Si  $\phi_f$  es constante, se espera una relación lineal entre  $\Theta$  y  $\gamma$ .

A partir de gráficos como los correspondientes a las figuras 3.27 y 3.28, se determinaron los valores de  $\phi_f$  para ZnTCPc en DMF y en presencia de diferentes proporciones de agua. los resultados se reúnen en la tabla 3.11.

Figura 3.27. Señal de lente térmica ( $\Theta$ ) en función de la luz absorbida ( $\gamma$ ) para disoluciones de  $\text{CuCl}_2$  (\*) y ZnTCPc en DMF (o).

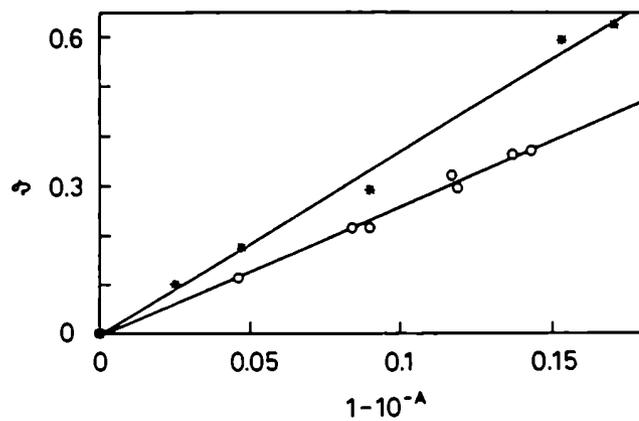


Figura 3.28. Señal de lente térmica ( $\Theta$ ) en función de la luz absorbida ( $\gamma$ ) para disoluciones de  $\text{CuCl}_2$  (\*) y ZnTCPc en DMF /30% agua (o).

□ : puntos calculados.

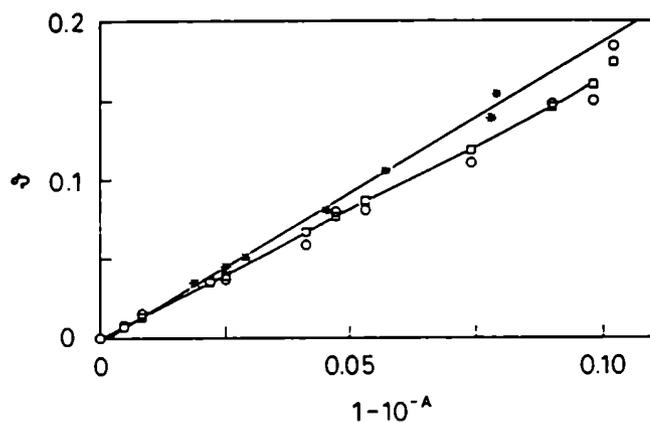




Tabla 3.11. Rendimientos cuánticos de fluorescencia para varias ftalocianinas de cinc; efecto del disolvente.

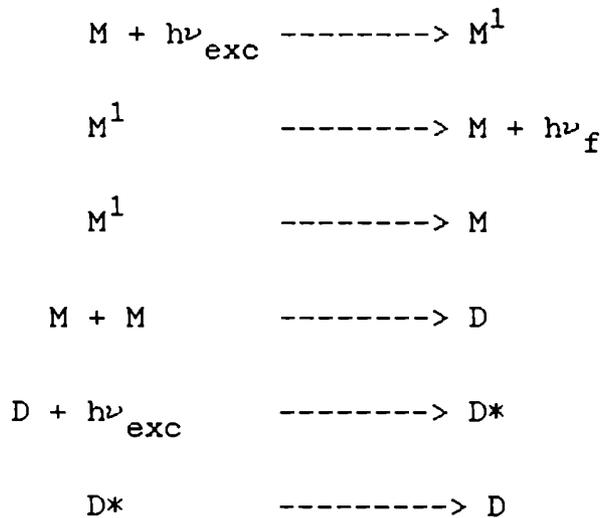
Ftalocianina	Disolvente	$\phi_f$	Referencia
ZnPc	etanol	0,30	J.Darwent et al, 1982
ZnTSPc	agua/5%piridina	0,32	J.Darwent et al, 1982
ZnTCPc	DMF	0,32	R.M.Negri et al, 1991
ZnTCPc	DMF/10%agua	0,31	R.M.Negri et al, 1991
ZnTCPc	DMF/20%agua	0,23	R.M.Negri et al, 1991
ZnTCPc	DMF/30%agua	0,18	R.M.Negri et al, 1991

Al trabajar con ZnTCPc ( $10^{-6}$  -  $10^{-5}$ M) en DMF o en presencia de un 10% de agua, la ftalocianina se encuentra prácticamente como monómero, la fracción de luz absorbida por el dímero no supera, ni en las disoluciones más concentradas, el 9%. Los efectos de la agregación son despreciables y los valores de  $\phi_f$  hallados no difieren entre sí ni con los informados por J.Darwent et al (1982).

La invariancia de  $\phi_f$  y de los espectros de absorción y de emisión con la presencia de agua (hasta un 10 %) en disoluciones diluídas, indican que las características fotofísicas de la forma monomérica son independientes del disolvente.

En presencia de un 30% de agua, en disoluciones del orden de  $5 \cdot 10^{-6}$ M, alrededor de un 20 % de la luz es absorbida por los dímeros. Si bien los gráficos obtenidos en la figura 3.28. parecen lineales, se obtienen valores aparentes de  $\phi_f$  considerablemente inferiores.

Si se representan los procesos que tienen lugar en estas disoluciones, se tiene:



donde : M: monómero en estado fundamental;  
 $M^1$ : monómero en su primer estado excitado;  
 D: dímero en estado fundamental;  
 D\*: dímero en su primer estado excitado;  
 $\nu_f$ : frecuencia de fluorescencia.

El rendimiento cuántico de fluorescencia fue definido según la ecuación 3.13. De manera análoga se puede definir el rendimiento cuántico de fluorescencia del monómero  $\phi_{fM}$ , reemplazando  $N_f$  y  $\gamma$  por  $N_{fM}$  y  $\gamma_M$ , el número de fotones emitidos por el monómero y la fracción de luz absorbida por los mismos.

Como ya se demostró que los dímeros no fluorescen,  $N_{fM} = N_f$ , por lo que resulta:

$$\phi_f = \phi_{fM} \cdot \gamma_M / \gamma \qquad \text{ec.(3.15.)}$$

Calculando  $\phi_{fM}$  a partir de los valores obtenidos anteriormente, se encuentra que  $\phi_{fM}$  para ZnTCPc en DMF / 20% agua es 0,28 y para DMF / 30% agua es 0,4. Los valores obtenidos en DMF o en presencia de un 10% de agua ( $\phi_f=0,32$  y 0,31) caen en el mismo rango. Este hecho pone en evidencia que las mediciones realizadas por el método de la lente térmica estacionaria deben analizarse con cuidado cuando aparecen involucrados otros equilibrios, como el de agregación. A pesar de haberse obtenido gráficos lineales de  $\Theta$  en función de  $\gamma$ , es imprescindible conocer los valores de las constantes de agregación en los diferentes medios y el comportamiento fotofísico de las especies en juego para obtener conclusiones valederas. Además se debe considerar que los parámetros termoelásticos de las disoluciones con un mayor contenido de agua se vuelven poco favorables para llevar a cabo mediciones fototérmicas.

**CAPÍTULO 4.**

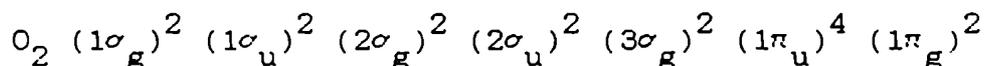
**REACCIONES DE**

**TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.**

**FORMACIÓN DE OXÍGENO SINGULETE.**

#### 4.1- CARACTERISTICAS DEL OXIGENO MOLECULAR.

El oxígeno molecular juega un papel muy importante en muchísimos procesos vitales. Esto se debe en particular al hecho de que sus orbitales ocupados de mayor energía son dos orbitales degenerados antiligantes ( $1\pi_g$ ) que poseen sólo dos electrones, según se desprende de su configuración electrónica:



Esta configuración puede tener tres estados diferentes, pero, según la regla de Hund, la energía será minimizada si la configuración corresponde al estado triplete. Por lo tanto, el oxígeno molecular en estado fundamental  $O_2(3\Sigma_g^-)$  tiene sus electrones desapareados y la multiplicidad es la del triplete.

El oxígeno no reacciona como una doble ligadura normal, sino como un dirradical debido a que en estado fundamental es un triplete. Para que se conserve el spin durante la reacción, el  $O_2$  debe reaccionar con otra molécula cuyos electrones estén desapareados, situación poco frecuente entre las moléculas orgánicas en estado fundamental, o producir un producto en estado triplete.

Los tripletes estables no son usuales; esto pone una restricción cinética a las reacciones que involucren al oxígeno. La transferencia de electrones requiere que el primer electrón sea ubicado en un orbital  $\pi$  antiligante parcialmente ocupado. Nuevamente, surge una barrera a la transferencia de electrones. (Ingraham, L.L. et al, 1985).

Estas circunstancias protegen a los organismos vivos de la gran reactividad del oxígeno.

El oxígeno posee dos estados excitados de baja energía:  $1\Delta_g$ , con un exceso de energía de  $94,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  y  $1\Sigma_g^+$  con un exceso de  $156 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(Wilkinson, F. et al., 1981). La baja energía necesaria para obtener el estado excitado  $^1\Delta_g$ , el hecho de que sea singulete y su largo tiempo de vida ( debido a que la transición al estado fundamental  $^3\Sigma_g^-$  está prohibida por spin), convierten al  $O_2(^1\Delta_g)$  en una especie sumamente reactiva frente a diversos sustratos orgánicos. El  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  también se produce con facilidad, pero es de vida media extremadamente corta, pues en fase condensada decae rápidamente al estado ( $^1\Delta_g$ ).

#### 4.2- PRODUCCION DE OXIGENO SINGULETE MEDIANTE UN SENSIBILIZADOR.

La producción de  $O_2(^1\Delta_g)$  por un mecanismo de transferencia de energía desde un sensibilizador en estado excitado involucra dos etapas: la formación del estado triplete del sensibilizador y posteriormente su desactivación por el  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ . Una vez formado el oxígeno singulete el mismo se desactiva por interacción con el solvente, liberando calor al medio, emitiendo fosforescencia a 1270 nm, o por desactivación química o física debida a la presencia de una sustancia Q.

Estos procesos pueden resumirse en el siguiente esquema:

ETAPA 1: Procesos fotofísicos que conducen a la formación del sensibilizador en estado triplete:

- 1)  $^1S_0 \xrightarrow{I_a} ^1S_n$  Absorción
- 2)  $^1S_n \xrightarrow{k_{ic}} ^1S_0$  Conversión interna
- 3)  $^1S_1 \xrightarrow{k_{ic}} ^1S_0$  Conversión interna
- 4)  $^1S_1 \xrightarrow{k_f} ^1S_0 + h\nu_f$  Fluorescencia
- 5)  $^1S_1 \xrightarrow{k_{isc}} ^3S_1$  Cruce intersistema

ETAPA 2: Procesos fotofísicos que conducen a la desactivación del sensibilizador produciendo oxígeno singlete:

- 6)  $^3S_1 \xrightarrow{-k_p} ^1S_0 + h\nu_p$  Fosforescencia
- 7)  $^3S_1 \xrightarrow{-k^{Tisc}} ^1S_0$  Cruce intersistema
- 8)  $^3S_1 + O_2(^3\Sigma_g^-) \xrightarrow{-k_{ET}} ^1S_0 + O_2(^1\Delta_g)$  Transferencia de energía
- 9)  $^3S_1 + O_2(^3\Sigma_g^-) \xrightarrow{-k_r}$  Productos

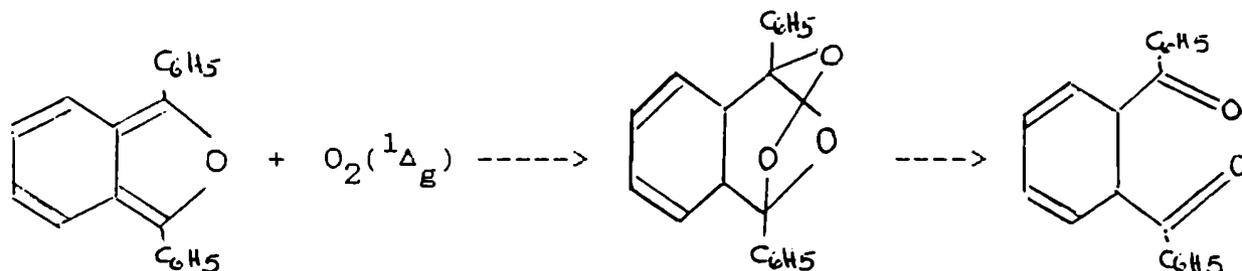
ETAPA 3: Rutas de desactivación del oxígeno singlete en solución.

- 10)  $O_2(^1\Delta_g) \xrightarrow{-k_P} O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu_{1270}$  Fosforescencia
- 11)  $O_2(^1\Delta_g) \xrightarrow{-k_{NR}} O_2(^3\Sigma_g^-)$  Interacción con el solvente
- 12)  $O_2(^1\Delta_g) + Q \xrightarrow{-k_Q}$  Productos Desactivación mediada por una sustancia Q

Las reacciones 10, 11 y 12 muestran que en solución el oxígeno singlete puede desactivarse emitiendo luz, liberando calor o dando productos. Determinando cualquiera de estos tres parámetros es posible medir la producción del oxígeno singlete en el medio de reacción (Nonell, S., 1988).

Si los productos obtenidos en la reacción 12) son estables o si es factible medir la concentración remanente de Q, la irradiación estacionaria es una técnica ampliamente utilizada en la determinación de los rendimientos cuánticos de fotooxigenación ya que no requiere equipamiento sofisticado.

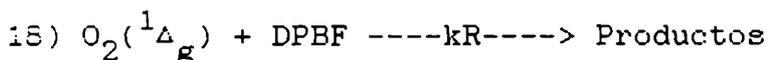
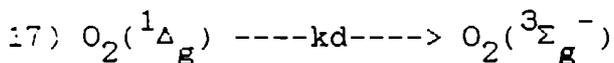
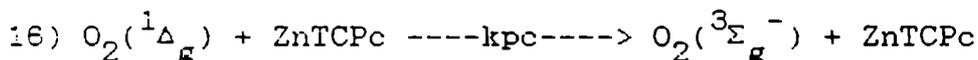
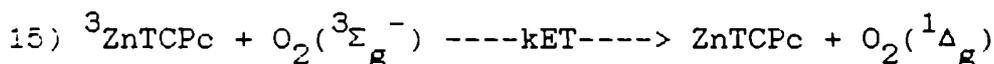
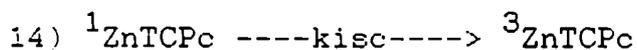
Uno de los aceptores más utilizados es el 1,3-difenilisobenzofurano, DPBF. (Valduga, G. et al., 1988). La reacción que se produce con el oxígeno singlete es:



El DPBF es soluble en DMF y su coeficiente de absorción a 415 nm es  $22000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; en esta zona la absorción de las ftalocianinas y de los productos de descomposición del DPBF es despreciable.

#### 4.3- USO DE ZnTCPc COMO SENSIBILIZADOR.

Planteando un mecanismo simplificado que describa al sistema ZnTCPc - DPBF en DMF se tiene:



Se irradiaron soluciones a 684 nm (máximo de absorción de la ftalocianina) que contienen ZnTCPc y DPBF en DMF 100%. Se midió la absorbancia del DPBF (415 nm) en función del tiempo de irradiación.



La velocidad de desaparición del DPBF es:

$$v_{-DPBF} = \frac{-d(DPBF)}{d t} = \frac{I_a \phi_{\Delta} kR (DPBF)}{[k_d + k_{pc} (ZnTCPc) + kR (DPBF)]} \quad ec(4.1.)$$

donde  $I_a$  = flujo fotónico absorbido (total) expresado en moles de fotones/ litro.segundo.

$\phi_{\Delta}$  = rendimiento cuántico global de formación de oxígeno singlete.

La inversa de ésta resulta:

$$1/v = 1 / (I_a \phi_{\Delta}) + \frac{(k_d + k_{pc}(ZnTCPc))}{I_a \phi_{\Delta} kR} \frac{1}{(DPBF)} \quad ec(4.2.)$$

Como  $A_{415} = \epsilon_{DPBF} \cdot b (DPBF)$  ec(4.3),

se obtiene la ecuación (4.4.):

$$\frac{\Delta t}{\Delta A_{415}} = \frac{1}{I_a \phi_{\Delta} \epsilon_{DPBF} b} + \frac{(k_d + k_{pc}(ZnTCPc))}{I_a \phi_{\Delta} kR} \frac{1}{A_{415}}$$

Se midió la velocidad de descomposición del DPBF en función del tiempo de irradiación para disoluciones con diferentes concentraciones de ZnTCPc. Las figuras 4.1 y 4.2 muestran, respectivamente, cómo varía la absorbancia de la disolución a 415 nm ( $A_{415}$ ) en función del tiempo de irradiación y el gráfico de las inversas para dos disoluciones.

Figura 4.1. Velocidad de descomposición de DPBF,  $\lambda$  irradiación: 684 nm,  $\lambda$  medición: 415 nm. o:(ZnTCPc)=  $1,30 \cdot 10^{-5}$  M, \*(ZnTCPc)=  $2,0 \cdot 10^{-6}$  M; disolvente: DMF.

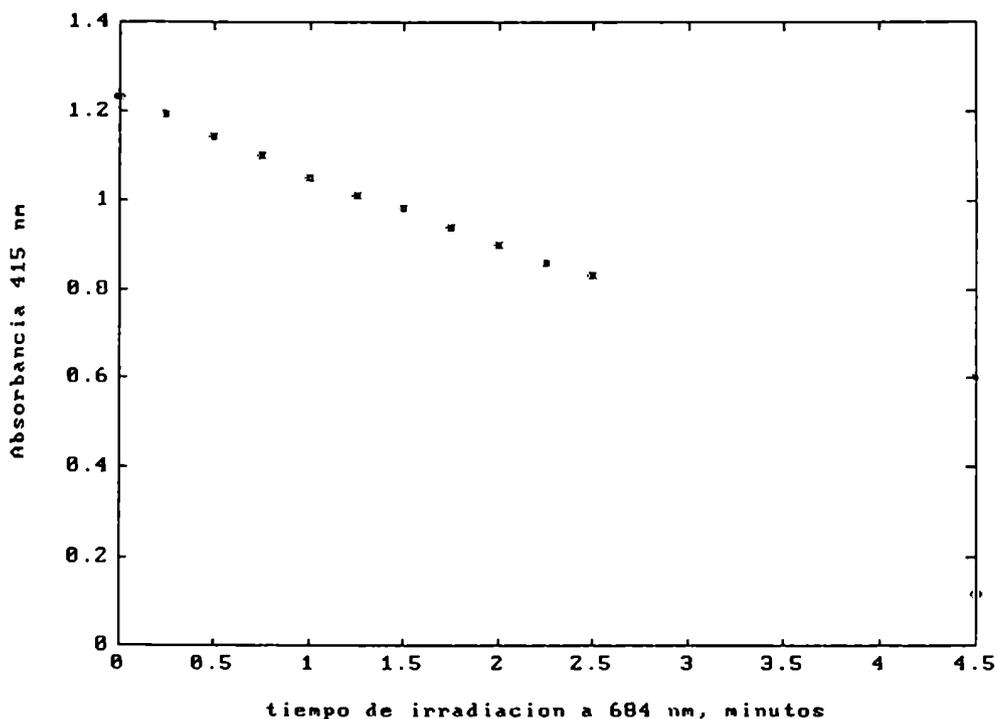
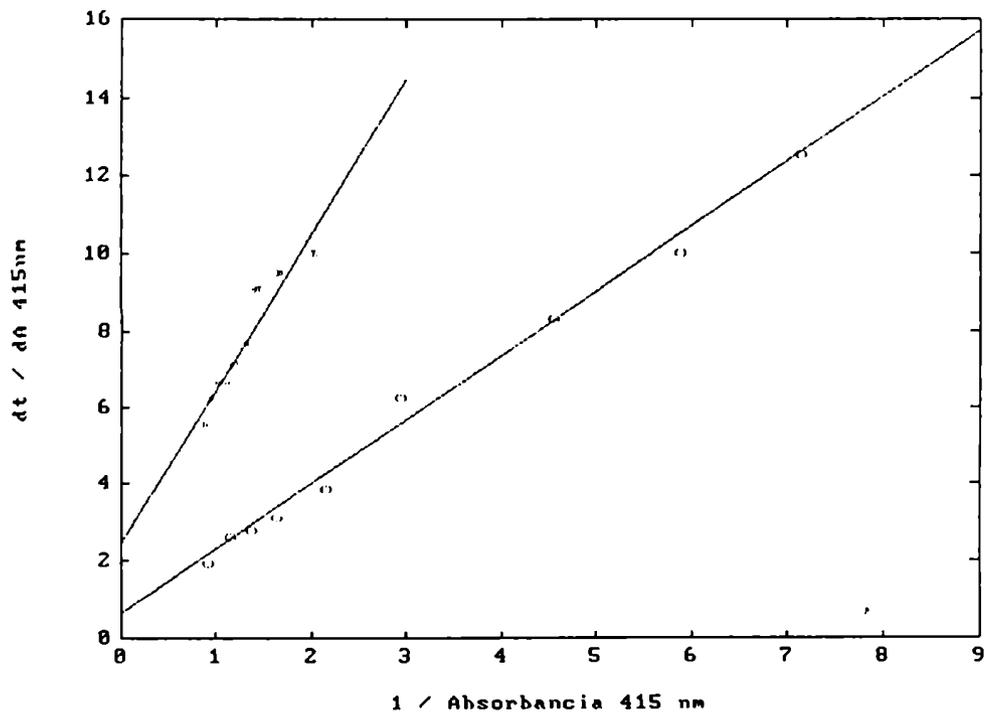


Figura 4. 2 . Gráfico de inversas  $(\Delta t / \Delta A_{415})$  vs  $(1/A_{415})$ . o:(ZnTCPc)= $1,30 \cdot 10^{-5}$  M, \*(ZnTCPc)= $2,0 \cdot 10^{-6}$  M. Disolvente: DMF.



Conocida  $I_0$  (ver Capítulo 2) se puede calcular  $\phi_{\Delta}$  del valor de la ordenada al origen del gráfico de las inversas.

La tabla 4.1 reúne las medidas efectuadas sobre varias disoluciones de ZnTCPc - DPBF en DMF. En este disolvente prevalece la forma monomérica de la ftalocianina en las condiciones de trabajo; aún en la disolución más concentrada, el porcentaje del monómero supera el 92%. La contribución del dímero se consideró despreciable considerando que M.G. Lagorio et al. (1993) demostraron que la eficiencia de producción de oxígeno singulete a partir de los dímeros es muy baja.

Tabla 4.1. Determinación del rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete sensibilizada por ZnTCPc en DMF.

(ZnTCPc), M	A <sub>684nm</sub>	$(1-10^{-A_{684}})$	Ordenada	$\phi_{\Delta}$
$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,125	0,250	2,46	0,65
$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,282	0,478	1,20	0,69
$7,6 \cdot 10^{-6}$	0,360	0,560	1,01	0,70
$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,376	0,579	1,09	0,63
$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,610	0,760	0,677	0,77
$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,620	0,760	0,646	0,79
$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,750	0,820	0,610	0,79
$1,95 \cdot 10^{-5}$	0,910	0,880	0,582	0,78
$2,60 \cdot 10^{-5}$	1.240	0,940	0,664	0,64

De estas experiencias se determinó que  $\phi_{\Delta} = 0,71 \pm 0,07$

Si a una disolución que contiene ZnTCPc y DPBF en DMF se agrega  $\text{CBr}_4$  y la misma se mantiene en la oscuridad, se observa que al cabo de unos diez minutos la absorbancia a 415 nm disminuye aproximadamente 5 %. En presencia de luz de 684 nm la velocidad de descomposición es mucho mayor, por lo que es posible realizar la determinación del  $\phi_\Delta$  en presencia de  $\text{CBr}_4$ . La tabla 4.2 reúne varias mediciones de  $\phi_\Delta$  para una concentración de ZnTCPc de  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{M}$  en presencia de  $\text{CBr}_4$   $1,92 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

Tabla 4.2. Determinación de  $\phi_\Delta$  sensibilizado por ZnTCPc en presencia de  $\text{CBr}_4$   $1,92 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

$A_{684\text{nm}}$	$(1 - 10^{-A_{684}})$	ordenada	$\phi_\Delta$
0,630	0,766	0,715	0,72
0,690	0,796	0,780	0,64
0,690	0,796	0,677	0,74
0,690	0,796	0,686	0,73

El rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete no se modifica por la presencia de  $\text{CBr}_4$ :

$$\phi_\Delta = 0,71 \pm 0,07$$

#### 4.4- CONCLUSIONES.

ZnTCPc es muy eficiente en generar oxígeno singlete en DMF. Los valores de  $\phi_\Delta$  encontrados para este sistema son muy similares a los hallados por Daraio, M.E. (1992) para la misma ftalocianina pero en medio microheterogéneo. Dado que el tiempo de vida del triplete de la ftalocianina es alto (380  $\mu\text{s}$ ),  $\phi_\Delta$  no depende de la concentración de oxígeno en la disolución, y por lo tanto del disolvente.

Los sensibilizadores que posean un rendimiento cuántico de producción de triplete ( $\phi_T$ ) elevado y un tiempo de vida del estado triplete largo ( $\tau_T^0$ ) como las ftalocianinas de cinc o de aluminio, serán productores eficientes de oxígeno singulete.

En el caso en que el ion central de la ftalocianina sea paramagnético (cobre, por ejemplo), se espera un mayor  $\phi_T$ , pero un  $\tau_T^0$  corto (Tabla 4.3).

La inclusión de sustituyentes tales como bromo o iodo favorecen los procesos de cruce intersistema, aumentando el rendimiento cuántico de formación de triplete, tal como se ve en la tabla 4.3. para el caso de la tetraiodo ftalocianina de cinc ( $ZnI_4Pc$ ) en DMSO (X.F. Zhang et al, 1993).

Tabla 4.3. Rendimientos cuánticos de producción de triplete ( $\phi_T$ ), tiempos de vida del triplete ( $\tau_T^0$ ) y rendimientos cuánticos de producción de oxígeno singulete ( $\phi_{\Delta M}$ ) para algunas ftalocianinas.

Ftalocianina	Solvente	$\phi_T$	$\tau_T^0$	$\phi_{\Delta M}$	Referencia
ClAlPc	DMSO	0,4	500 $\mu$ s	0,35	M.G.Lagorio et al, 1993
CuTCPc	DMSO	>0,7	35ns	0,18	M.G.Lagorio et al, 1993
ZnTCPc	DMF	0,7	370 $\mu$ s	0,71	Este trabajo
ZnI <sub>4</sub> Pc	DMSO	0,86	55 $\mu$ s	0,54	X.F. Zhang et al, 1993
ZnTBuPc	Triclorometano	0,69	380 $\mu$ s	0,68	D.Fernández et al, 1995
CoTCPc	DMSO	~1	-	-	M.G.Lagorio (1991)

La presencia de  $CBr_4$  no influye en el rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete por transferencia de energía desde el estado triplete de la ftalocianina. Esto se explica considerando que si bien el triplete puede ser desactivado tanto por el oxígeno fundamental como por el  $CBr_4$ , la eficiencia de la reacción con  $CBr_4$  es tan baja que no se observa efecto en el  $\phi_{\Delta}$ .

**CAPÍTULO 5.**

**REACCIONES DE**

**TRANSFERENCIA DE ELECTRONES.**

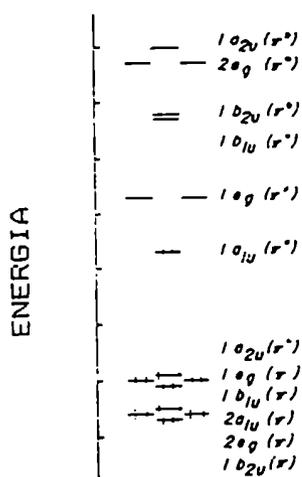
## 5.1. INTRODUCCION.

Las ftalocianinas pueden ser reducidas secuencialmente hasta cuatro veces por adición de electrones en el nivel  $1e_g(\pi^*)$  del LUMO. También pueden tener lugar oxidaciones que involucren a uno o a los dos electrones del nivel  $1a_{1u}(\pi)$  del HOMO.

La nomenclatura que se empleará en adelante permitirá diferenciar los distintos estados de oxidación de la ftalocianina: o sea, Pc(-2) corresponde al ligando en su estado de oxidación normal (no se tienen en cuenta las cargas de los sustituyentes), mientras que Pc(-1) caracteriza a la especie que sufrió una oxidación monoelectrónica en el ligando. De manera análoga, las formas reducidas se representarán por Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) y Pc(-6); respectivamente. El símbolo Pc se seguirá empleando en forma genérica, sin considerar el estado de oxidación.

La figura 5.1. muestra la distribución electrónica de las ftalocianinas metálicas (MPc(-2)) (Gouterman, M. et al. 1963).

Figura 5.1. Energía de los orbitales HOMO y LUMO de la ftalocianina.



En el visible, el espectro de las ftalocianinas se caracteriza por la banda Q [ $1a_{1u}(\pi^*) \rightarrow 1e_g(\pi^*)$ ], con sus satélites vibracionales asociados entre 600 y 750 nm, y la banda B o de Soret principalmente [ $1a_{2u}(\pi^*) \rightarrow 1e_g(\pi^*)$ ] alrededor de 325 - 425 nm (Tabla 5.1.).

Tabla 5.1. Posiciones de las bandas Q y de Soret de algunas ftalocianinas.

Ftalocianina	Disolvente	Banda Q ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda Soret ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencia
ClAlPc(-2)	Metanol	14925	28330	a
ZnPc(-2)	Etanol	15015	29240	a
Co(II)TNPc(-2)	DCB	14750	30300	b
ZnTBuPc(-2)	DMF	14790	29070	c
ZnTCPc(-2)	DMF	14620	28900	c
Co(II)TCPc(-2)	DMF	14990	29940	c

a. Martin, P.C., et al, 1991.

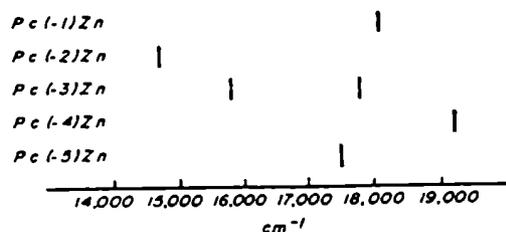
b. Nevin, W.A., et al, 1987.

c. Este trabajo.

Cada una de las especies oxidadas o reducidas que se puedan formar tiene su espectro de absorción característico. P.C. Minor et al. (1985) han reunido información sobre diversos aniones y cationes de ftalocianinas metálicas. Se observa que existen patrones bastante definidos que permiten identificar a las especies oxidadas o reducidas. La figura 5.2. muestra cómo varía la posición de la banda Q para la de cinc (Minor et al., 1985). Como el cinc tiene el subnivel d completamente ocupado, todas las transiciones que se produzcan tendrán lugar en el anillo.



Figura 5.2. Energías de las bandas Q ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los diferentes estados de oxidación de la ftalocianina de cinc. (P.C. Minor et al, 1985).



Es de esperar que las especies reducidas (Tabla 5.2) y las oxidadas (Tabla 5.3) de la ftalocianina de aluminio presenten un comportamiento muy similar a las de cinc.

Tabla 5.2. Posición de las bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las aniones radicales de las ftalocianinas de aluminio y cinc, obtenidos por reducción electroquímica en DMF a potencial controlado, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . ( D.W. Clack et al, 1972).

Ftalocianina Máximos de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ).

ClAlPc(-3)(azul)	10260	11110	12200	13810	16180	17390	30400
ZnPc(-3)(azul)	10550	11770	12740	15720	17790	24270	30960
ClAlPc(-4)(púrpura)		11110	12500			19310	30580
ZnPc(-4)(púrpura)			12950		19160	22570	29850
ClAlPc(-5)(azul)	9620			13330	17040		30120
ZnPc(-5)(azul)	9090				17540		29410
ClAlPc(-6)(azul-verdoso)			12350	16560		26320	28990

ZnPc(-6)(azul-verdoso)                      12180    16130                      25970    32890

Tabla 5.3. Posición de las bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) de cationes radicales de ftalocianinas de cinc.

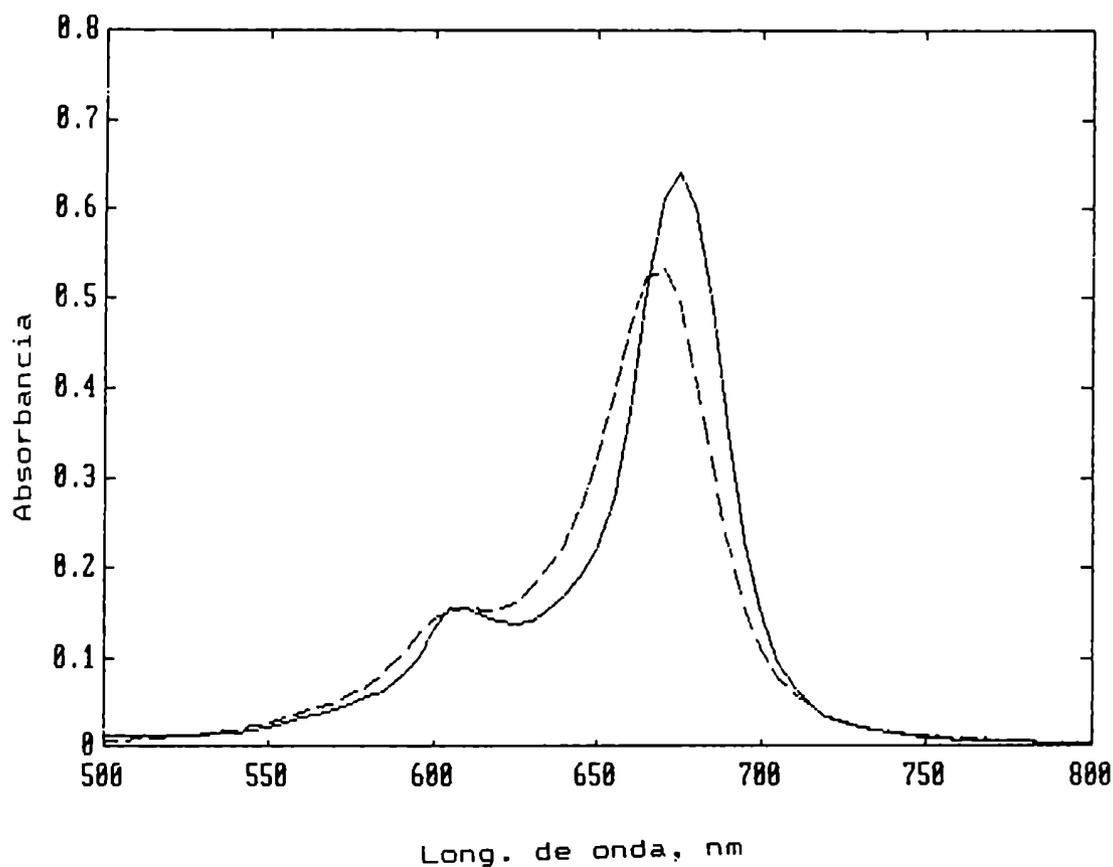
Ftalocianina	Máximos de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )					Referencia
$[\text{ClZn(II)Pc(-1)}]_2$	9130	13460	18150	22430	26360	a
Zn(II)Pc(-1)	12120	13880	20000	22730		b
ZnTBuPc(-1)	11980	13880	19230	22200		c

- a. J.F. Myers et al., 1975. (Film sobre disco de cuarzo)
- b. T. Nyokong et al., 1987. (Fotólisis estacionaria en el rojo en cloruro de metileno/ $\text{CBr}_4$ ).
- c. Este trabajo. (Fotólisis estacionaria en el rojo en tolueno/ $\text{CBr}_4$ ).

En el caso de ftalocianinas tales como las de Fe(II) o Co(II), las oxidaciones y reducciones pueden ocurrir tanto en el metal como en el anillo del ligando. Si los espectros obtenidos siguen el esquema antes presentado, se puede inferir que la transición ocurre en el anillo; sin embargo, las desviaciones a este comportamiento se interpretan como variaciones en el estado de oxidación del metal.

Cuando se oxida a la ftalocianina de cobalto (II) transfiriendo un electrón se obtiene  $\text{Co(III)Pc(-2)}$ . Esto puede lograrse agregando KCN a una disolución de  $\text{Co(II)Pc(-2)}$ , que estabiliza al Co(III) (M.G. Lagorio, 1991) o agregando  $\text{CBr}_4$  a una disolución de la ftalocianina en DMF (Figura 5.3.).

Figura 5.3. Espectros de absorción de Co(II)TCPc(-2) y Co(III)TCPc(-2) en DMF, ambos  $5,5 \cdot 10^{-6}$  M. La Co(III)TCPc(-2) se obtuvo por tratamiento de Co(II)TCPc(-2) con  $\text{CBr}_4$ .



El espectro es totalmente diferente del correspondiente a  $\text{ZnPc}(1-)$ . En cambio, cuando se transfiere un segundo electrón se obtiene  $\text{Co(III)Pc}(1-)$ , los datos espectrales se asemejan al catión radical de la  $\text{ZnPc}$  (ver tablas 5.3. y 5.4.).

Tabla 5.4. Posiciones de los máximos de absorción de la Co(II)Pc y de sus formas oxidadas.

Ftalocianina	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )			Referencia
Co(II)Pc(-2)		14885	28735	a
Co(III)Pc(-2)		14660	27170	a
Co(III)Pc(-1)	13370	18000	22570 28550	b
Co(II)TCPc(-2)		15010	29850	c
Co(III)TCPc(-2)		14830	28700	c

Referencias:

- a. P.C. Minor et al, 1985.
- b. J.F. Myers et al, 1975.
- c. M.G. Lagorio, 1991.

Esto también tiene validez para los procesos reductivos: si se reduce el metal, originando Co(I)Pc(2-), su espectro no difiere demasiado del de Co(II)Pc(2-) ni Co(III)Pc(-2): se observan ligeras variaciones en la posición de los máximos de absorción, pero no hay variaciones significativas en la intensidad de las bandas (Tabla 5.5). Los aniones obtenidos por reducciones posteriores de Co(I)Pc(-2) poseen espectros totalmente diferenciados (Tabla 5.6).

Tabla 5.5. Posición de los máximos de absorción de la ftalocianina de cobalto debida a la variación del estado de oxidación del metal.

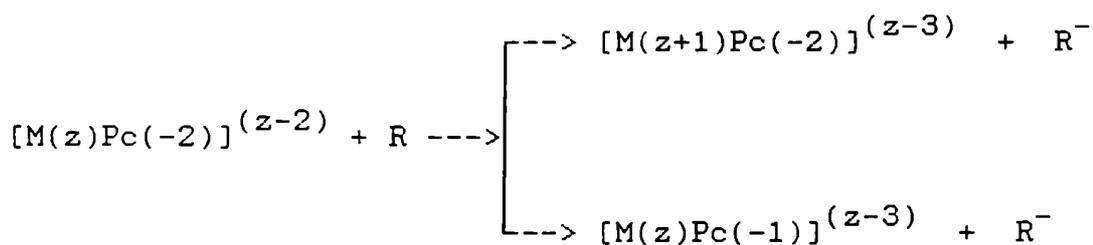
Ftalocianina	Banda Q ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda Soret ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencia
Co(III)Pc(-2)	14660	27170	a
Co(II)Pc(-2)	14885	28735	a
Co(I)Pc(-1)	14410	32050	b

- a. P.C. Minor et al, 1985.
- b. D.W. Clack et al, 1972.

Tabla 5.6. Posición de los máximos de absorción de las formas reducidas de la ftalocianina de Co(I). Clack, D.W. et al., (1972).

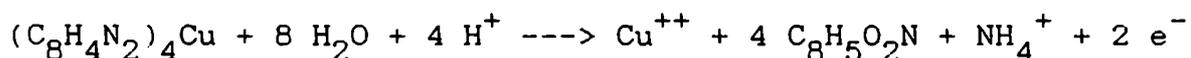
Ftalocianina	Bandas de absorción (cm <sup>-1</sup> )					
Co(I)Pc(-3)	10870		14680	16000	21010	31350
Co(I)Pc(-4)	8480	11050	19610			30670
Co(I)Pc(-5)	10000	11490	17480		23700	
Co(I)Pc(-6)	11300		14490		18520	

En las reacciones de oxidación que involucren la transferencia de un electrón, es importante discriminar la naturaleza de las especies obtenidas, ya que se obtienen diferentes intermediarios según la oxidación tenga lugar en el metal o en el ligando:



La oxidación química de las ftalocianinas en solución se puede lograr agregando  $K_2CrO_4$  en  $H_2SO_4$  o  $Ce(IV)$  (Cahill, A.E. et al., 1951; George, Ph. et al., 1957).

La ecuación que describe la oxidación de la ftalocianina de cobre en ácido sulfúrico diluído es:



Se consumen dos equivalentes del agente oxidante para producir la oxidación de la ftalocianina a ftalimida. La oxidación puede continuar hasta ácido ftálico y por último  $CO_2$  (F.H. Moser y A.L. Thomas, 1983). Todos los productos de la oxidación son incoloros.

Sin embargo A.E. Cahill et al (1951), utilizando  $CuTSPc$ , observaron la aparición de un intermediario de color rojo al agregar sólo un equivalente de cerio en  $H_3PO_4(c)$ . Mediante el agregado de  $Fe(II)$  o  $Sn(II)$  se podía regenerar la ftalocianina inicial, lo que demostraba que el intermediario conservaba intacto el anillo de la ftalocianina y por lo tanto podía ser identificado como el catión de la misma. Este autor también obtuvo intermediarios similares a partir de las ftalocianinas tetrasulfonadas de cobalto, aluminio y cinc, pero todos ellos de tiempos de vida mucho menores. Ph.George et al (1957) obtuvieron evidencia por RPE de que el intermediario en medio acuoso es un catión radical.

El  $MTSPc(-1)$  obtenido en soluciones acuosas desaparecía a los pocos segundos, mientras que en  $H_3PO_4(c)$  persistía durante varias horas.

Existen numerosos trabajos en la bibliografía que se refieren a la producción electroquímica de cationes radicales de las ftalocianinas. Lexa, D. y M. Reix (1974) muestran la aparición de una banda de absorción característica del catión radical alrededor de los 500 nm cuando oxidan electrolíticamente  $ZnPc$  y  $MgPc$ . Experiencias de RPE demostraron que se trata de los cationes radicales.

Green, J.M. et al. (1983) oxidaron películas delgadas (1000 - 2000 Å de espesor) de ftalocianinas de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con electrodos de oro o de óxido de indio. Salvo para FePc y CoPc, los procesos de óxido-reducción resultaron reversibles. Los espectros obtenidos para ZnPc, si bien presentan las bandas características del catión radical, sufren distorsiones y ensanchamientos debido al acoplamiento intramolecular de Davydov (1962) por encontrarse en fase sólida.

Las ftalocianinas absorben fuertemente radiación en las bandas Q y de Soret. La fotoquímica obtenida irradiando a una u otra longitud de onda difiere marcadamente.

Prasad, D.R. y G. Ferraudi (1982(a), 1983) investigaron extensamente la fotoquímica producida por absorción en el ultravioleta.

Los estados de menor energía  $\pi\pi^*$  pueden poblarse irradiando con luz roja, y si bien su reactividad es menor, los mismos quedan expuestos a una desactivación oxidativa si se utilizan aceptores de electrones adecuados.

La irradiación en el visible de moléculas tales como porfirinas o ftalocianinas conduce a poblar tanto el singulete como el triplete de menor energía. La transferencia de electrones puede, por lo tanto, producirse a partir de cualquiera de estos estados excitados.

Las energías del singulete y del triplete de la tetrafenilporfirina de cinc (ZnTPP) son, respectivamente, 2,05 y 1,59 eV (J.R. Darwent et al., 1982). En cambio, para ZnPc, la energía del singulete es 1,83 eV y la del triplete es 1,14 eV (P.S. Vincent et al., 1971). La energía del triplete de ZnTBuPc es 1,15 eV (D. Fernández et al., 1995). Esto indica que es más difícil lograr la desactivación oxidativa de los estados

excitados de las ftalocianinas que de las porfirinas ( D.R. Prasad y G. Ferraudi, 1982(b), 1983).

En el caso de las porfirinas se ha comprobado que ambos estados excitados están involucrados en la transferencia de electrones; para las ftalocianionas, en cambio, en muchos trabajos se considera al triplete como al estado responsable de que ocurran estas reacciones (T. Nyokong et al., 1987; J.R. Darwent et al., 1982, T. Tanno et al., 1980). M. Daraio (1992) demostró que se observa transferencia de electrones tanto del singulete como del triplete en la desactivación oxidativa de ZnTCPC en micelas.

Los potenciales de reducción para las ftalocianinas han sido estimados a partir de voltametrías cíclicas (Tabla 5.7). Estos potenciales corresponden ya sea a la reducción monoelectrónica en el anillo o en el metal, según sea la naturaleza del metal central.

TABLA 5.7: Potenciales de media onda vs ECS para diferentes ftalocianinas.

Ftalocianina	Solvente	E1/2 (V)	Referencia
AlPcCl	DMA - PTBA	1,15	Girardeau, A. et al., 1980
CoPc	1ClN-PTBA	0,77	Wolberg, A. et al., 1970
CoTSPc	DMSO- PTEA	0,46 y 1.09	Rollmann, L.D. et al., 1968
CuPc	1ClN-PTBA	0,98	Wolberg, A. et al., 1970
CuTSPc	DMSO- PTEA	0,87	Rollmann, L.D. et al., 1968
H <sub>2</sub> TSPc	DMSO - PTEA	0,90	
FePc	Py - PTEA	0,66	Lever, A.B.P. et al., 1978
ZnPc	1ClN-PTBA	0,68	Wolberg, A. et al., 1970
	Py - PTBA	0,68	
ZnPc(py)	DMA - PTPA	0,70	Nyokong, T. et al., 1987.

Estos datos revelan que el potencial para la oxidación de



ftalocianinas es relativamente bajo cuando el metal es Fe, Co, Zn y relativamente alto cuando el metal es Al, Cu o en la ftalocianina libre.

Para que una reacción de transferencia de electrones pueda tener lugar, se debe cumplir (G.J. Kavarnos et al., 1986):

(ec. 5.1.)

$$\Delta G \text{ (Kcal/mol)} = 23,06 [E_{(D^{+ \cdot}/D)} - E_{(A/A^{- \cdot})}] - E_D^* < 0$$

donde  $E_{(D^{+ \cdot}/D)}$  = potencial de reducción del donador;

$E_{(A/A^{- \cdot})}$  = potencial de reducción del aceptor;

$E_D^*$  = energía del estado excitado a partir del cual se produce la transferencia de electrones.

A partir de esta ecuación se pueden seleccionar los aceptores de electrones adecuados. Por ejemplo, para oxidar a la ftalocianina de cinc a partir del triplete, el potencial del aceptor de electrones debe ser mayor que -0,44 V vs ECS. Algunos de los desactivadores oxidativos que pueden ser útiles en este caso figuran en la Tabla 5.8:

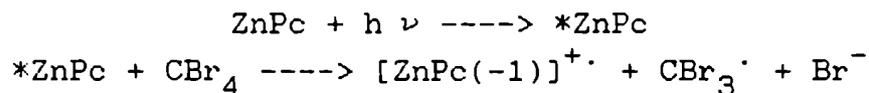
Tabla 5.8. Potenciales de reducción vs ECS de algunos desactivadores oxidativos.

Aceptor de electrones	$E_{(A/A^{- \cdot})}$ (V)	Referencia
cloranil	0,035	Kavarnos, G.J. et al., 1986
2,3-dicloro-5,6-diciano		
benzoquinona	0,50	Mann, C.L. et al., 1970
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0,12	Kavarnos, G.J. et al., 1986
$\text{UO}_2^{++}$	0,06	Kavarnos, G.J. et al., 1986
$\text{CBr}_4$	-0,30	Stackelberg, M. et al., 1949

Para varias ftalocianinas metálicas se han encontrado los productos de oxidación esperados, pero en general estas especies tienen un tiempo de vida muy corto debido a que la reacción inversa es muy eficiente (Ohno, T. et al., 1983; Ohtani H. et al., 1984; Ferraudi G. et al., 1984).

Nyokong et al. (1986) utilizaron 2,3-dicloro-5,6-diciano benzoquinona para obtener el catión radical de la ftalocianina de rutenio, pero trabajaron a 79 K para retardar la reacción inversa. También encontraron que se podía trabajar a temperatura ambiente con  $\text{CBr}_4$ , obteniendo disoluciones del catión radical de la ftalocianina de cinc (T. Nyokong et al., 1987).

Las reacciones que ocurren son:



Este sistema presenta varias ventajas (Nyokong, T. et al., 1987):

≅ El  $\text{CBr}_3^{\cdot}$  dimeriza rápidamente, con lo que la reacción de transferencia de electrones resulta irreversible, pudiéndose obtener el catión radical en solución en forma estable.

≅ Los productos de la reacción no interactúan con la ftalocianina ni con el catión radical.

La reacción es cuantitativa, las reacciones laterales son insignificantes.

## 5.2. REACCIONES DE OXIDACION DE ZnTCPc(-2).

### 5.2.1. ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES DE ZnTCPc(-2).

Las soluciones de ZnTCPc en DMSO, en DMF y en mezclas con agua, son estables en la oscuridad.

Bajo irradiación en el rojo, en estos solventes orgánicos puros no se observó descomposición, mientras que en presencia de agua se produce un ligero blanqueo de la solución.

La ecuación 5.2. define el rendimiento cuántico de descomposición de la ftalocianina ( $\phi_{-PcT}$ ). Nótese que esta definición considera la totalidad de los fotones absorbidos por la ftalocianina, independientemente del estado de agregación en el que se encuentre.

$$\phi_{-PcT} = \frac{\text{Número de moléculas de Pc que se descomponen por segundo}}{\text{Número de fotones absorbidos por segundo.}} \quad \text{ec(5.2)}$$

El  $\phi_{-PcT}$  de ZnTCPc en DMF / 20% agua es  $5 \cdot 10^{-4}$  (longitud de onda de irradiación: 674 nm).

### 5.2.2. OXIDACIÓN QUÍMICA CON Br<sub>2</sub>.

El agregado de bromo a disoluciones de ZnTCPc en DMF conduce, en la oscuridad, a la descomposición de la ftalocianina dando lugar a la formación de productos incoloros. La irradiación en el rojo no tiene efecto en la velocidad de esta reacción.

### 5.2.3. EFECTO DEL $\text{CBr}_4$ .

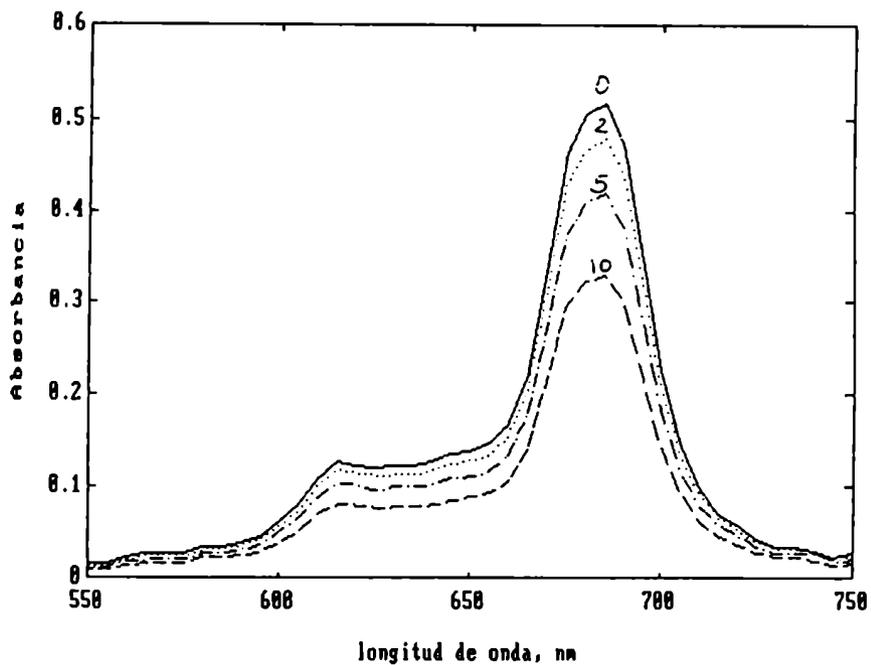
Se comprobó que la presencia de  $\text{CBr}_4$  no afecta los espectros de absorción de la  $\text{ZnTCPc}(-2)$  en DMF o en mezclas con agua. Aún en soluciones aproximadamente 0,1 M de  $\text{CBr}_4$  en DMF no se observaron variaciones espectrales que permitan confirmar la presencia de complejos ftalocianina -  $\text{CBr}_4$  en el estado fundamental.

El equilibrio monómero - dímero tampoco se altera con la presencia de  $\text{CBr}_4$ . El valor de  $K_d$  medido en DMF / 20% agua /  $\text{CBr}_4$   $3,2 \cdot 10^{-2} \text{M}$  resultó ser  $1,1 \cdot 10^4 \text{M}^{-1}$ , idéntico al obtenido en ausencia del  $\text{CBr}_4$  (Tabla 3.1.). La forma del espectro del dímero no sufre modificaciones.

La forma monomérica de esta ftalocianina de cinc es fluorescente ( $\phi_f = 0,32$ , Negri, R.M. et al. (1991)). Se determinó que el  $\text{CBr}_4$  no modifica los espectros de excitación ni de emisión de fluorescencia en DMF, aunque se observó una disminución de la intensidad de fluorescencia en presencia de  $\text{CBr}_4$ . Considerando que el tiempo de vida del singulete de las ftalocianinas de cinc es 3 ns, de la pendiente del gráfico de Stern - Volmer surge que  $k_q = 3,3 \cdot 10^8 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Apéndice 7.2).

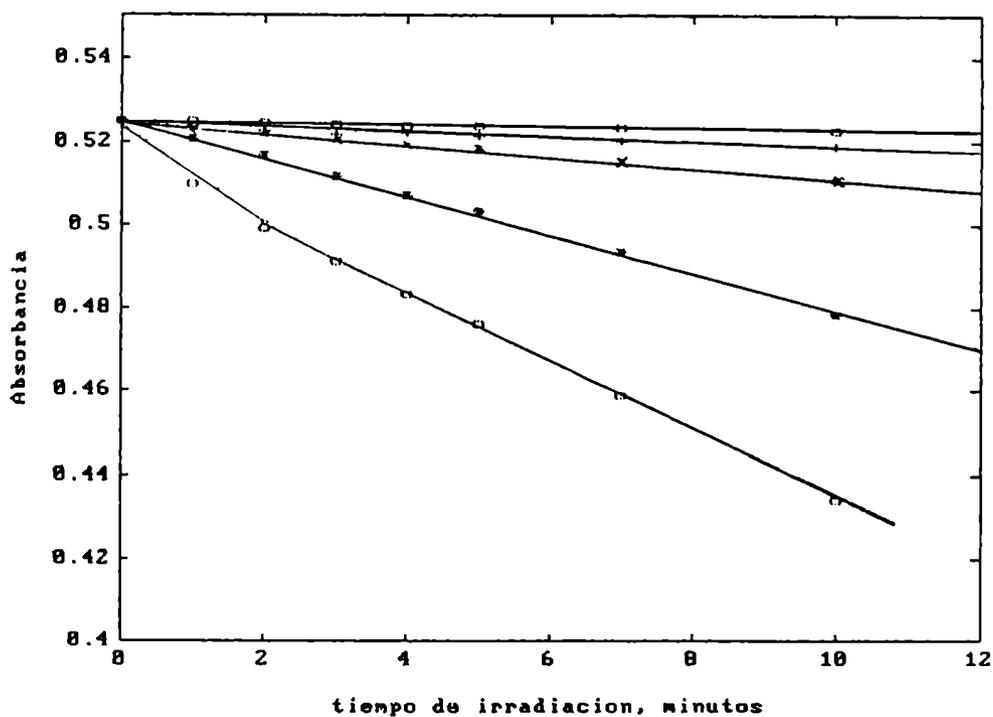
$\text{ZnTCPc}(-2)$  es estable en DMF en presencia de  $\text{CBr}_4$  en la oscuridad, pero si las disoluciones se irradian en la zona del rojo, la concentración de la ftalocianina disminuye. Los espectros de absorción muestran que no surge ninguna nueva banda en el visible a medida que disminuye la absorbancia de la  $\text{ZnTCPc}$  (figura 5.4).

Figura 5.4. Espectros de absorción de ZnTCPC ( $1,1 \cdot 10^{-5}$  M) en DMF en presencia de  $\text{CBr}_4$  (0,016 M). Tiempos de irradiación (minutos): 0:---; 2:...; 5:-.-.; 10:- - -;  $\lambda$  de irradiación: 684 nm.



Un incremento en la concentración de  $\text{CBr}_4$  produce un aumento en la velocidad de descomposición de la ftalocianina (fig. 5.5).

Figura 5.5. Absorbancia (684 nm) en función del tiempo de irradiación (minutos). ( $\text{ZnTCPc}$ ) =  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{M}$  en DMF,  $\lambda_{\text{irrad.}} = 684 \text{ nm}$ , ( $\text{CBr}_4$ ):  
o:  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ; +:  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ; x:  $4,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ; \*:  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ; o:  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

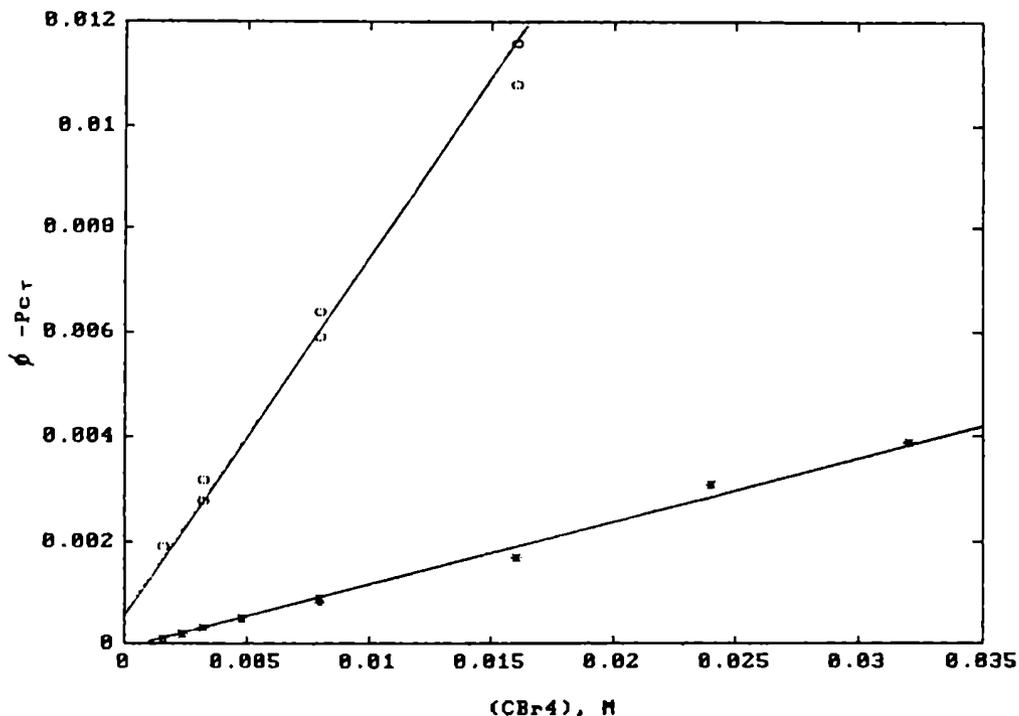


Se determinaron los rendimientos cuánticos de descomposición de la  $\text{ZnTCPc}$  ( $\phi_{\text{pCT}}$ ) en DMF y en DMF 80% / agua por irradiación en el rojo en presencia de  $\text{CBr}_4$ .

La presencia de agua incrementa la velocidad de reacción de la  $\text{ZnTCPc}$  con  $\text{CBr}_4$  (figura 5.6).

Se comprobó que el rendimiento cuántico de descomposición de ZnTCPC es proporcional a la concentración de  $\text{CBr}_4$

Figura 5.6. Rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTCPC.  
 \*: DMF, (ZnTCPC):  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ; o: DMF 80%/agua, (ZnTCPC):  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .  
 $\lambda$  de irradiación: 684 nm.



En la determinación de los rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTCPC en DMF puro, prácticamente toda la ftalocianina se encuentra como monómero: siendo  $K_d = 1800 \text{ M}^{-1}$ , y la concentración total de ftalocianina  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ , la concentración del dímero es sólo  $2 \cdot 10^{-7} \text{M}$ . Se puede considerar que la fracción de luz absorbida por el dímero durante la irradiación a 684 nm es despreciable.

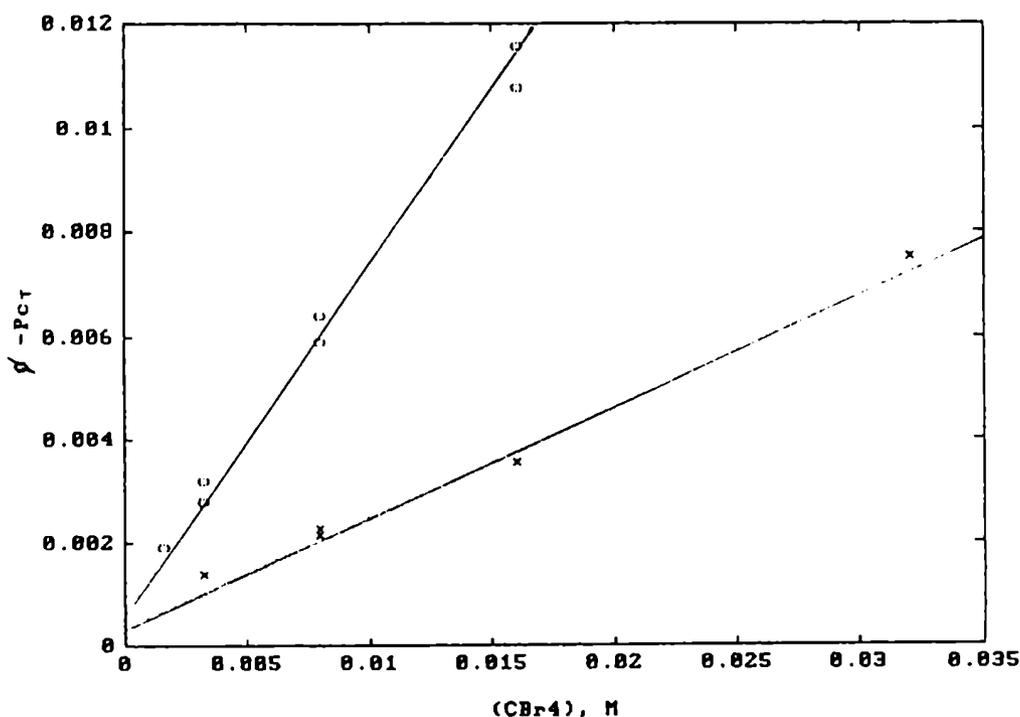
La situación es diferente en DMF 80%/agua, ya que la constante de dimerización es mayor:  $K_d = 1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ .

De aquí resulta que en una disolución  $1,31 \cdot 10^{-5} \text{M}$  de ZnTCPc, la concentración de monómero es  $1,06 \cdot 10^{-5} \text{M}$  y la del dímero  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , o sea que la relación monómero:dímero es aproximadamente 10:1.

Si la concentración de ftalocianina se eleva a  $4,88 \cdot 10^{-5} \text{M}$ , la concentración de monómero es  $2,96 \cdot 10^{-5} \text{M}$  y la de dímero  $9,6 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , o sea la relación es 3:1.

A 684 nm los coeficientes de absorción de ambas especies son similares. A 640 nm el dímero absorbe considerablemente más que el monómero. Se determinaron los rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTCPc irradiando a ambas longitudes de onda, logrando que a 640 nm la absorción debida al dímero sea significativa. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.7. Se observa que el rendimiento cuántico es menor si la fracción de luz absorbida por el dímero aumenta.

Figura 5.7. Rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTCPc en DMF 80% / agua .  $\lambda$  irradiación: o: 684 nm, (ZnTCPc)= $1,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ; x: 640 nm, (ZnTCPc)= $4,9 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .





Como se conocen los coeficientes de absorción del monómero y del dímero a ambas longitudes de onda y las concentraciones de dichas especies en disolución, se pueden calcular los rendimientos cuánticos de descomposición de la ftalocianina en función de la fracción de luz absorbida por el monómero  $\phi_{-Pc}$  (ecuación 5.3.):

ec. 5.3.:

$$\phi_{-Pc} = \frac{\text{Número de moléculas de Pc que se descomponen por segundo}}{\text{Número de fotones absorbidos por el monómero por segundo}}$$

La tabla 5.9. reúne los rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTCPc considerando la luz absorbida por el monómero para distintas proporciones DMF/agua:

Tabla 5.9. Rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTCPc ( $\phi_{-Pc}$ ) en función del % de agua.  $(CBr_4) = 1,6 \cdot 10^{-2} M$ .

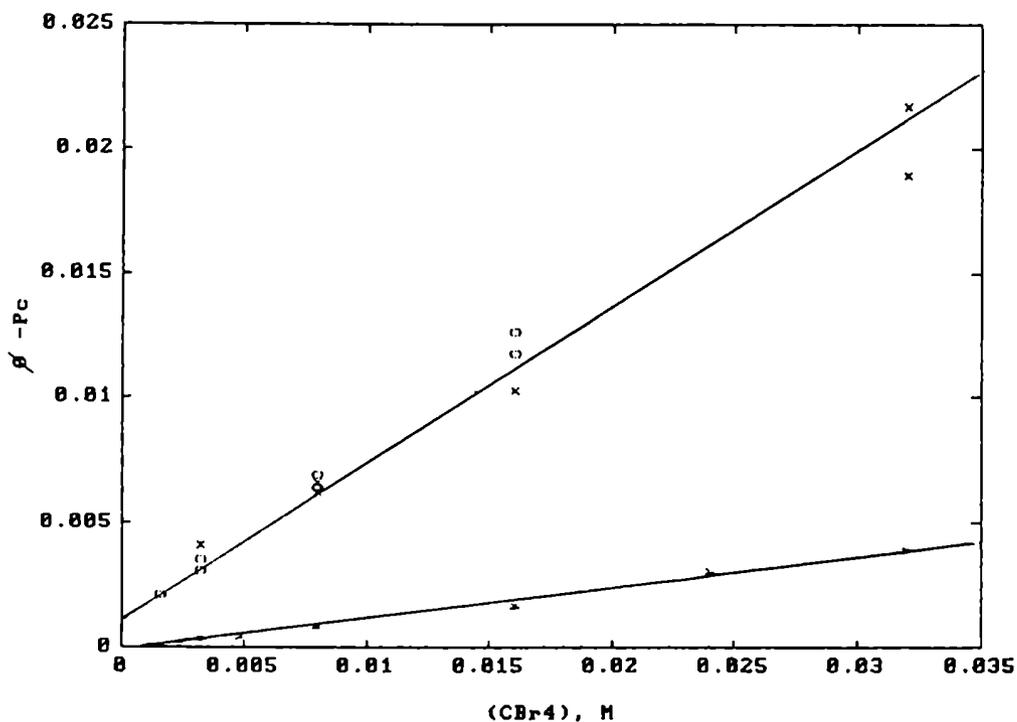
Disolvente	$\phi_{-Pc}$
DMF	$1,7 \cdot 10^{-3}$
DMF 90%/agua	$9,4 \cdot 10^{-3}$
DMF 80%/agua	$1,17 \cdot 10^{-2}$

La figura 5.8 pone en evidencia dos efectos:

a) El rendimiento cuántico de descomposición de la ftalocianina se incrementa en presencia de agua (Tabla 5.9.).

b) Sólo la luz absorbida por el monómero es efectiva en la descomposición de la ZnTCPc, ya que si se consideran los fotones absorbidos por la forma monomérica, el  $\phi_{-PC}$  no depende de la longitud de onda de irradiación ni de la proporción monómero / dímero de las disoluciones: los puntos de la figura 5.6. caen ahora sobre la misma recta.

Figura 5.8. Rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTCPc considerando la fracción de luz absorbida por el monómero. \*: DMF,  $\lambda$  de irradiación: 684 nm; o: DMF 80%/agua,  $\lambda$  de irradiación: 684 nm; x: DMF 80%/agua,  $\lambda$  de irradiación: 640 nm.



Se estudió el efecto de la presencia del oxígeno en la descomposición de la ftalocianina. Los resultados muestran que si se burbujea argón en las disoluciones previamente a la irradiación, la velocidad de descomposición aumenta ligeramente. En cambio, si el burbujeo es de oxígeno, la velocidad es menor. Sin embargo, las diferencias entre las tres curvas no son marcadas, tal como se puede apreciar en la figura 5.9. y la tabla 5.10.

Figura 5.9. Efecto del  $O_2$  en la velocidad de descomposición de ZnTCPc. (ZnTCPc) =  $2,55 \cdot 10^{-5} M$ ,  $(CBr_4) = 3,2 \cdot 10^{-2} M$ , solvente: DMF,  $\lambda$  de irradiación: 684 nm. \*: burbujeo de  $O_2$  (25 minutos), o: aire; x: burbujeo de Ar (25 minutos). Los ensayos se hicieron por triplicado.

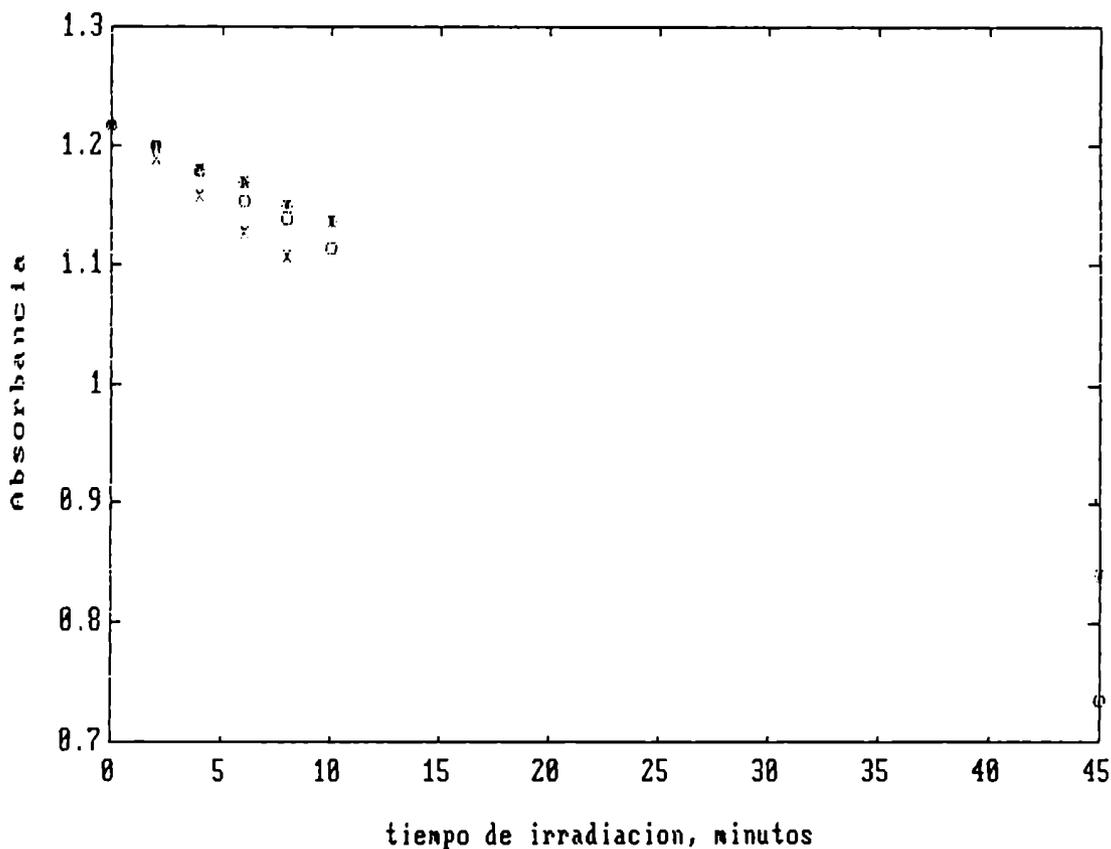


Tabla 5.10. Rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTCPc ( $2,55 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) en DMF,  $(\text{CBr}_4) = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ , en atmósfera de oxígeno, aire y argón.

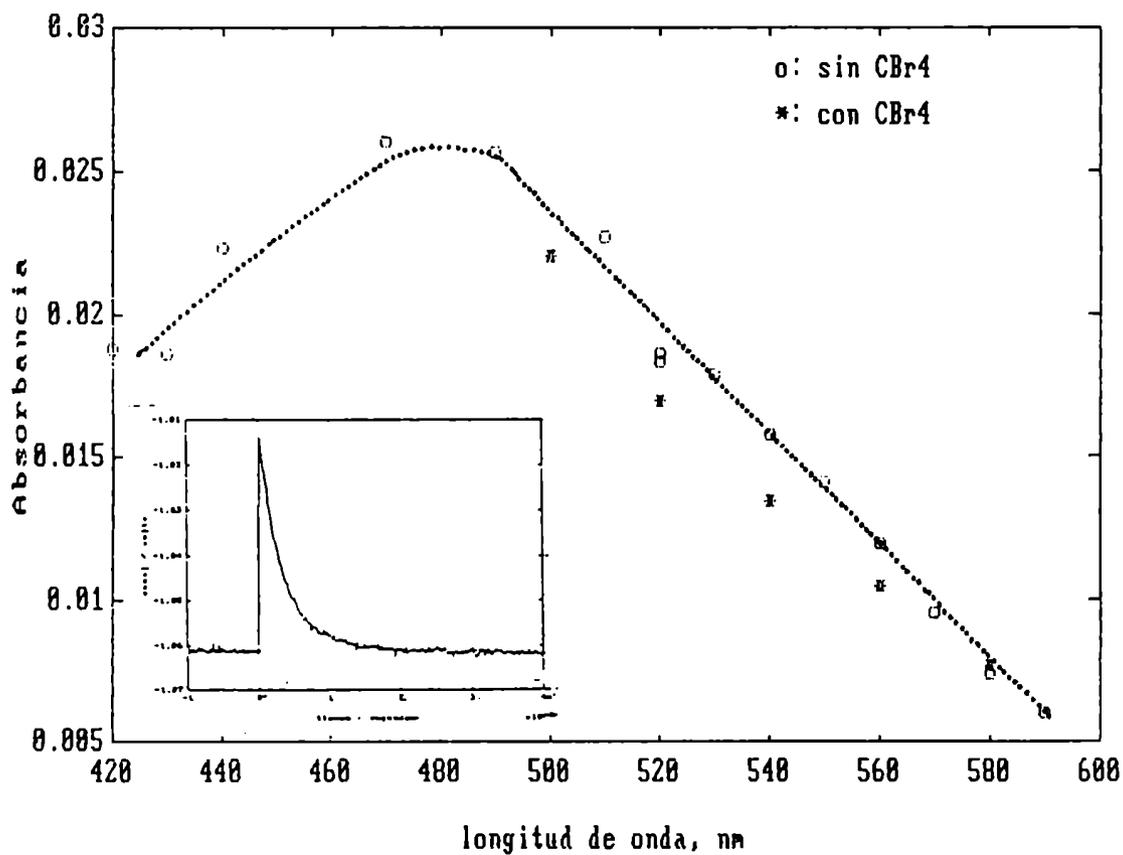
Disolvente	Condiciones	$\phi_{-Pc}$
DMF	burbujeo de $\text{O}_2$ (25 minutos)	$2,7 \cdot 10^{-3}$
DMF	aire	$3,4 \cdot 10^{-3}$
DMF	burbujeo de Ar (25 minutos)	$3,6 \cdot 10^{-3}$

#### 5.2.4. EXPERIENCIAS RESUELTAS EN EL TIEMPO.

Se determinó el espectro del triplete de la Zn(II)TCPc(-2) en DMF por flash fotólisis en ausencia y en presencia de  $\text{CBr}_4$ . La figura 5.10 muestra que el máximo de absorción del triplete se encuentra en 480 nm y que la forma del espectro no se modifica por el agregado de  $\text{CBr}_4$ . Las disoluciones de ZnTCPc(-2) en DMF son estables, pero en presencia del aceptor de electrones se produce descomposición de la misma durante la irradiación en el rojo ( $\lambda$  de excitación: 690 nm). Esto justifica la diferencia en intensidad observada entre ambos espectros del triplete. El tiempo de vida del triplete sufrió una leve disminución debido al agregado de  $\text{CBr}_4$ : de 370  $\mu\text{s}$  pasó a 350  $\mu\text{s}$ . Esta variación queda comprendida en el error experimental. En ambos casos el ajuste para determinar el tiempo se hizo con una expresión monoexponencial.

Es de notar que en presencia de oxígeno no se puede observar la señal del triplete en las experiencias resueltas en el tiempo, sin embargo, la reacción de descomposición de la ftalocianina al ser irradiada en presencia de  $\text{CBr}_4$  tiene lugar, siendo la variación en  $\phi_{-Pc}$  poco significativa (ver tabla 5.10).

Figura 5.10. Espectro de absorción del triplete de Zn(II)TCPc(-2) en DMF.  $\lambda$  excitación: 690 nm,  $(\text{ZnTCPc}(-2)) = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ,  $(\text{CBr}_4) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{M}$ . En el recuadro: ejemplo de la señal obtenida a  $\lambda$  excitación = 520 nm.



### 5.3. REACCIONES DE OXIDACION DE Co(II)TCPc(-2) Y Cu(II)TSPc(-2).

#### 5.3.1. ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES DE CoTCPc.

Las soluciones de CoTCPc en DMF, DMSO y sus mezclas con agua son estables tanto en la oscuridad como frente a la irradiación en el rojo.

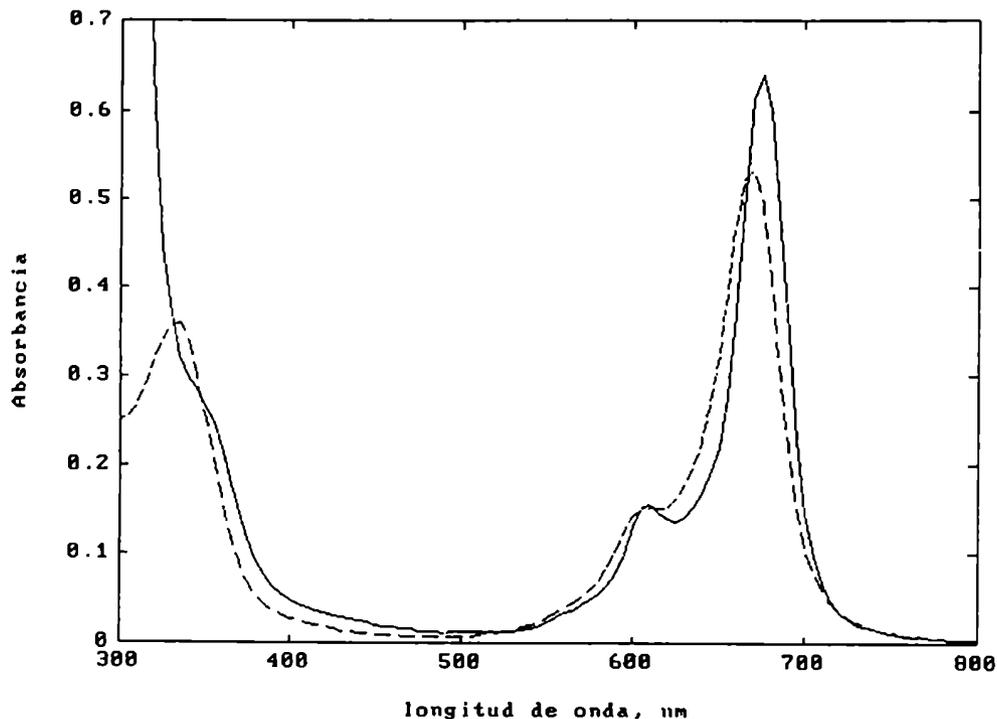
#### 5.3.2. EFECTO DEL Br<sub>2</sub>.

Por agregado de bromo a disoluciones de Co(II)TCPc(-2) en DMF en la oscuridad se obtiene instantáneamente la formación de Co(III)TCPc(-2). La irradiación en el rojo no produce modificaciones espectrales.

#### 5.3.3. EFECTO DEL CBr<sub>4</sub>.

Al tratar disoluciones de Co(II)TCPc(-2) en DMF con CBr<sub>4</sub> en la oscuridad se obtiene la oxidación del metal de la ftalocianina resultando la formación de Co(III)TCPc(-2), lo que se pone de manifiesto en los espectros de absorción (Figura 5.11): se producen corrimientos poco importantes en los máximos de absorción, pero no hay modificaciones sustanciales en la intensidad de las bandas (Tabla 5.4.). Estas disoluciones, al ser irradiadas en el rojo no sufren modificaciones ulteriores. Tampoco se observa influencia de la radiación en las disoluciones de Co(III)TCPc(-2) que contengan agua o en las que se haya burbujeado argón.

Figura 5.11. Espectros de absorción de  $\text{Co(II)TCPc(-2)}$  ( $5,5 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ) en DMF(- - -). Luego de agregar  $\text{CBr}_4$  ( $3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ) se obtiene  $\text{Co(III)TCPc(-2)}$  (—).



#### 5.3.4. EFECTO DEL $\text{Br}_2$ Y $\text{CBr}_4$ SOBRE $\text{Cu(II)TSPc(-2)}$ .

La ftalocianina tetrasulfonada de cobre ( $\text{CuTSPc}$ ) es soluble en agua y en DMF, dando lugar a soluciones estables tanto en la oscuridad como al ser irradiadas en el rojo.

La presencia de bromo conduce a la oxidación de esta ftalocianina en medio acuoso originando soluciones incoloras sin que en ningún momento se llegue a observar el intermediario rojizo correspondiente al catión radical. El agregado de  $\text{CBr}_4$  a soluciones de  $\text{CuTSPc}$  en DMF no altera el espectro de absorción de la ftalocianina en el visible. Tampoco se observa variación frente a la irradiación en el rojo.

#### 5.4. REACCIONES DE OXIDACION DE Zn(II)TBuPc(-2).

##### 5.4.1. ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE Zn(II)TCPc(-2).

Se comprobó que las disoluciones de Zn(II)TBuPc(-2) en n-hexano, tolueno, dioxano, THF, DMF, DMSO, isopropanol, etanol y metanol son estables en la oscuridad.

Si las mismas son irradiadas en el rojo, las disoluciones en dioxano, THF, isopropanol, etanol, metanol, DMF y DMSO son estables, mientras que en n-hexano y en tolueno se observa un ligero blanqueo de la ftalocianina.

Las disoluciones de porfirinas presentan blanqueo por acción de la luz visible, transformándose en productos incoloros (J.D. Spikes, 1992). Los rendimientos cuánticos de estos procesos son del orden de  $10^{-5}$ -  $10^{-4}$ .

G.Móger et al. (1991) investigaron el comportamiento de varias formas iónicas de la hematóporfirina, observando que el blanqueo se ve favorecido si se incrementa la proporción de benceno en las mezclas de solvente benceno / metanol.

E. Reddi et al (1991) estudiaron las propiedades de la protoporfirina de Sn(IV). Las soluciones metanólicas son estables frente a la irradiación en el visible, pero se observa blanqueo en soluciones reguladoras de fosfato de pH = 7,4.

Y. Nishimura et al. (1990) observaron que los polímeros con ZnTSPc incluida en su estructura se deterioraban por exposición a la luz solar, produciéndose la descomposición de la ftalocianina.

H. Barr et al (1990), trabajando con ClAlTSPc en terapia fotodinámica sobre tejido de colon, notaron la fotodegradación de la ftalocianina, ya sea in vitro como in vivo.

La disminución de la absorbancia de ZnTBuPc(-2) en n-hexano y en tolueno es poco significativa y no afecta los ensayos cinéticos efectuados con CBr<sub>4</sub>, ya que en presencia del aceptor de electrones la



velocidad de desaparición de la ftalocianina es mucho mayor. Es de notar que el blanqueo de ZnTBuPc(-2) fue importante en los ensayos por flash fotólisis, cuando las disoluciones fueron irradiadas con el haz láser.

El mecanismo por el cual se produce este tipo de fotodegradación no es conocido, aunque se ha postulado la formación de oxígeno singulete como responsable del blanqueo de los pigmentos. En el caso de las porfirinas no se ha podido comprobar esta hipótesis ya que la literatura informa sobre casos en que la velocidad de degradación es independiente de la presencia de oxígeno (P.K. Sen y L.I. Grossweiner, 1988). Lo mismo sería válido para ZnTBuPc(-2) pues el blanqueo se observó en disoluciones de tolueno en las cuales se había eliminado previamente el oxígeno por burbujeo de N<sub>2</sub>.

#### 5.4.2. EFECTO DEL CBr<sub>4</sub>.

Las disoluciones de Zn(II)TBuPc(-2) son estables en la oscuridad en presencia de CBr<sub>4</sub>.

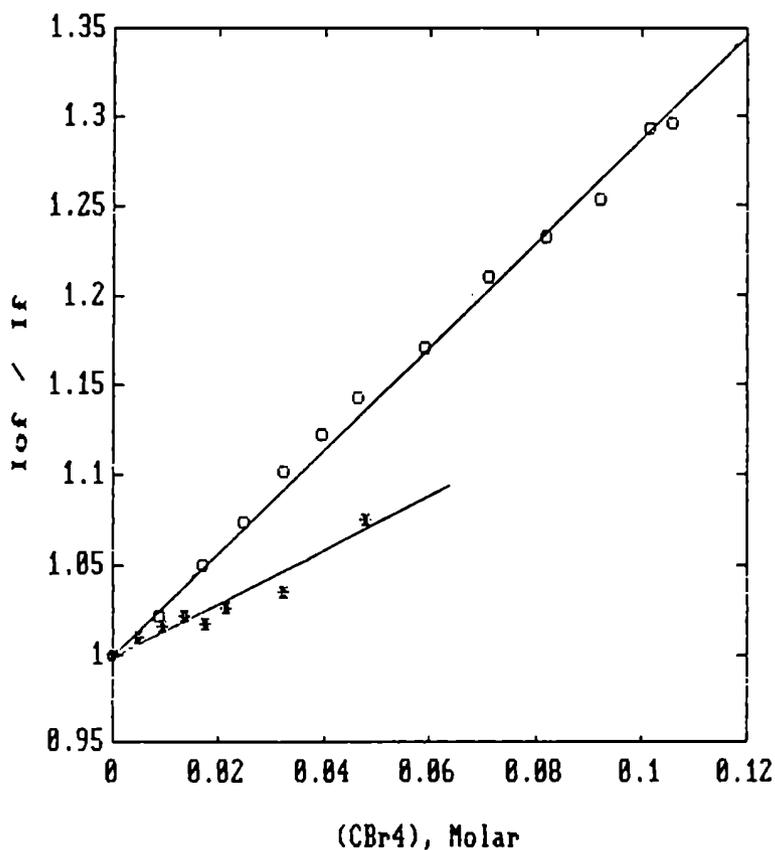
De manera análoga a lo que se obtuvo con ZnTCPc(-2), la irradiación en el rojo de las disoluciones de ZnTBuPc(-2) conduce a la descomposición de la ftalocianina. La fluorescencia es desactivada por el CBr<sub>4</sub> sin que se observen variaciones espectrales.

##### 5.4.2.1. DESACTIVACION DE LA FLUORESCENCIA.

Se comprobó que el CBr<sub>4</sub> desactiva la fluorescencia de ZnTBuPc(-2) tanto en tolueno como en DMF, pero no influye en la forma ni en la ubicación de los máximos de los espectros de emisión y de excitación.

A partir de los gráficos de Stern Volmer (Figura 5.12) se obtuvieron las constantes de desactivación de la fluorescencia,  $k_q$ , resultando ser  $k_{q\text{DMF}} = 9,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $k_{q\text{tolueno}} = 4,8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Figura 5.12. Gráficos de Stern - Volmer para la desactivación de la fluorescencia de ZnTBuPc por acción del  $\text{CBr}_4$  en DMF (o) y en tolueno (x).

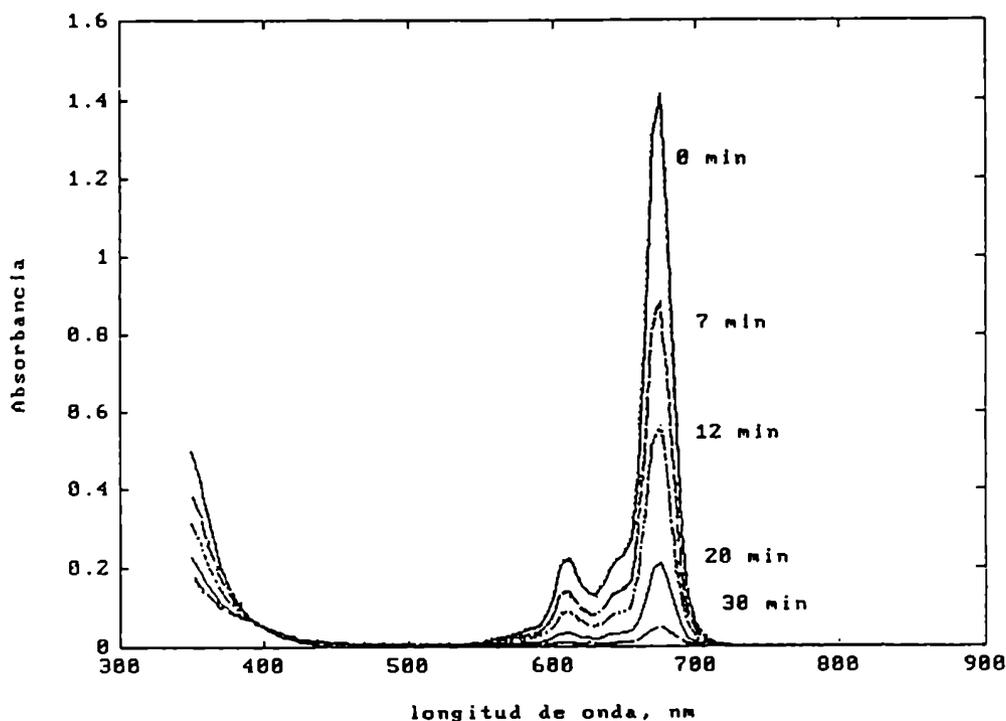


Las  $k_q$  resultan ser mucho menores que las correspondientes a procesos limitados por difusión (aproximadamente  $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

#### 5.4.2.2. DEGRADACION OXIDATIVA DE ZnTBuPc(-2).

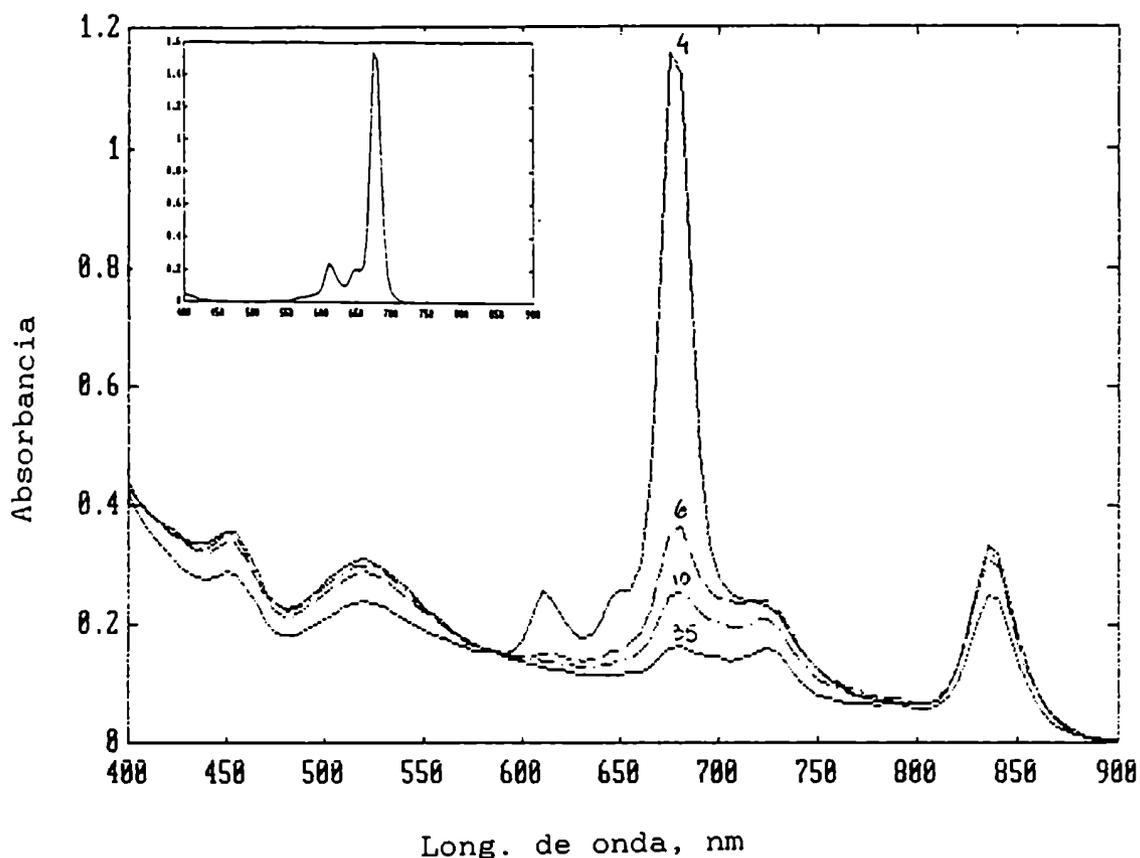
La irradiación en el rojo de disoluciones de ZnTBuPc en DMF en presencia de  $\text{CBr}_4$  conduce a la descomposición de la ftalocianina sin que surjan nuevas bandas de absorción en el visible. Se observó el mismo comportamiento en disoluciones de metanol (figura 5.13).

Figura 5.13. Espectros de absorción de ZnTBuPc ( $7,1 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ) en metanol, ( $\text{CBr}_4$ ):  $4,4 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ,  $\lambda$  de irradiación: 675 nm. Tiempos de irradiación (en minutos): 0, 7, 12, 20 y 30.



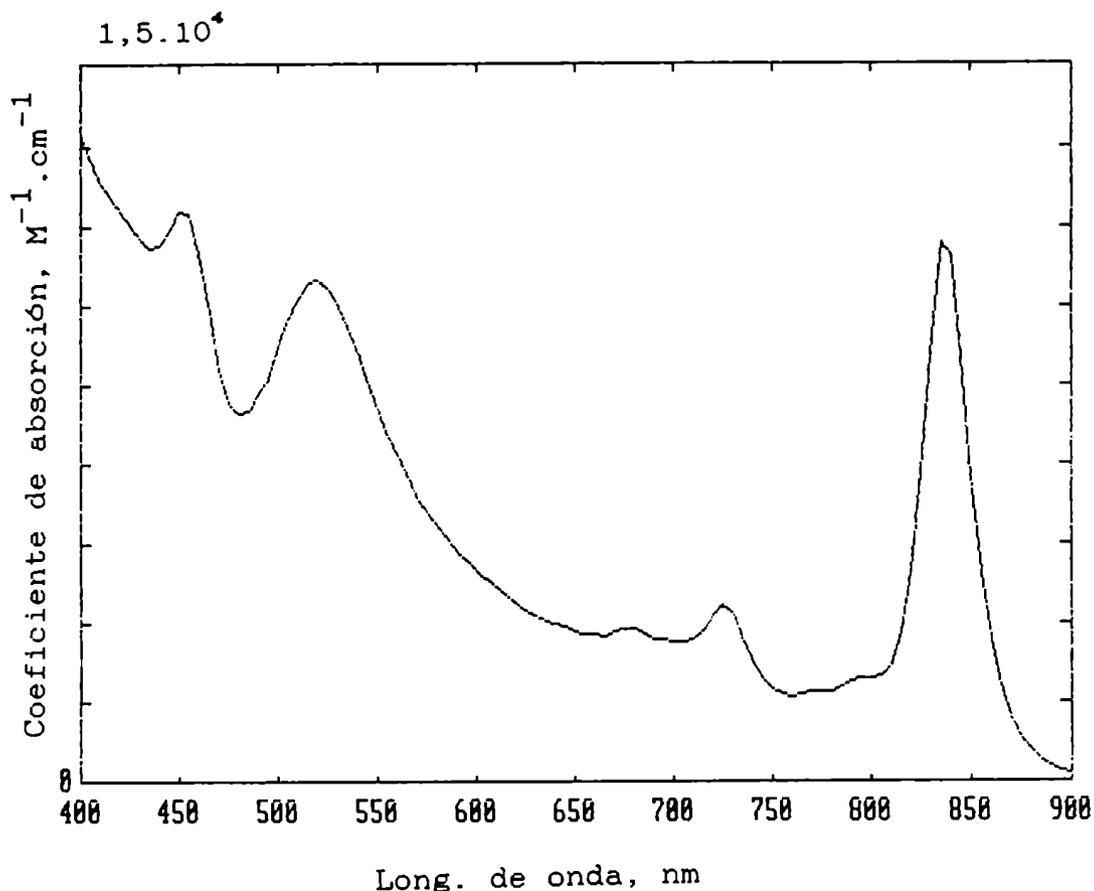
Sin embargo al llevar a cabo la reacción en tolueno, a medida que se produce la descomposición de la ftalocianina (disminución de la banda en 675 nm), aparecen nuevas bandas centradas en 450, 520, 720 y 835 nm (figura 5.14) y la solución resultante es de color rojo.

Figura 5.14. Espectros de absorción de ZnTBuPc ( $3,05 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) en tolueno, ( $\text{CBr}_4$ ):  $5,94 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ,  $\lambda$  de irradiación: 675 nm. Tiempos de irradiación (en minutos): 4, 6, 10, 35. En el recuadro se presenta el espectro de la disolución sin irradiar.



La irradiación exhaustiva de ZnTBuPc(-2) en tolueno, tanto en sistemas saturados en aire o con burbujeo de argón, produce una disolución de color rojo, estable durante horas, cuyo espectro se presenta en la figura 5.15.

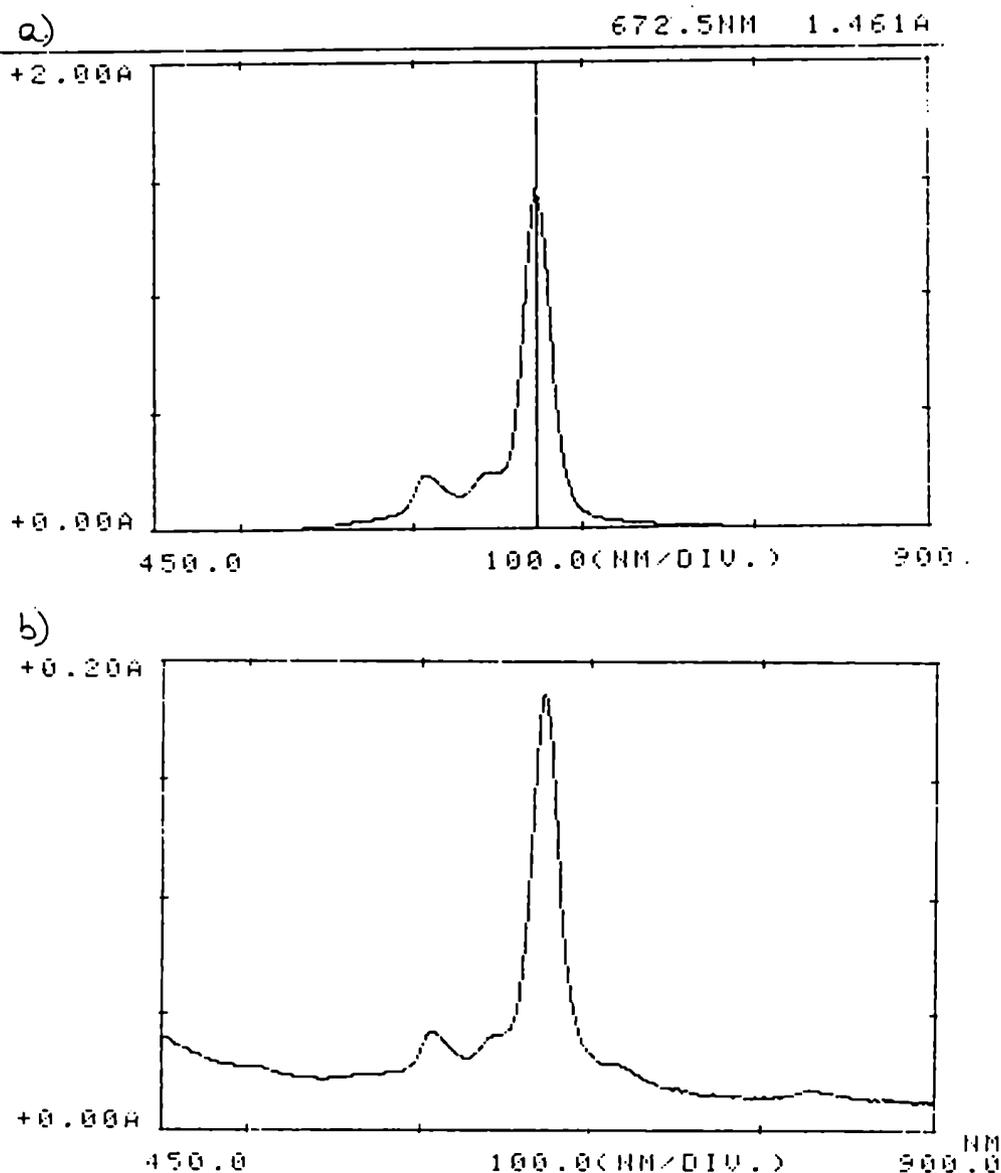
Figura 5.15. Espectro de absorción de una disolución de ZnTBuPc ( $3,05 \cdot 10^{-5} M$ ) en tolueno,  $(CBr_4): 5,94 \cdot 10^{-2} M$ ; después de ser irradiada exhaustivamente a 675 nm.



Los máximos de las bandas de absorción de esta nueva especie se encuentran ubicados en las zonas que corresponden a las bandas del catión radical de ZnPC hallado electrolítica y fotoquímicamente en cloruro de metileno por Nyokong T. et al. (1987): 440, 500, 720 y 825 nm. La intensidad de las bandas de absorción del catión radical es mucho menor que las de la ftalocianina original.

Al utilizar disolventes tales como n-hexano (figura 5.16 a y b), etanol o isopropanol, se observa la aparición de las bandas vistas en tolueno, pero en ninguno de estos disolventes se logró obtener una transformación cuantitativa de la ftalocianina en la especie rojiza, ya que la misma es inestable en estos disolventes.

Figura 5.16. Irradiación de ZnTBuPc ( $7,5 \cdot 10^{-6} M$ ) en presencia de  $CBr_4$  (0,016 M). a) disolución sin irradiar en n-hexano; b) disolución en n-hexano irradiada durante 10 minutos a 672,5 nm.



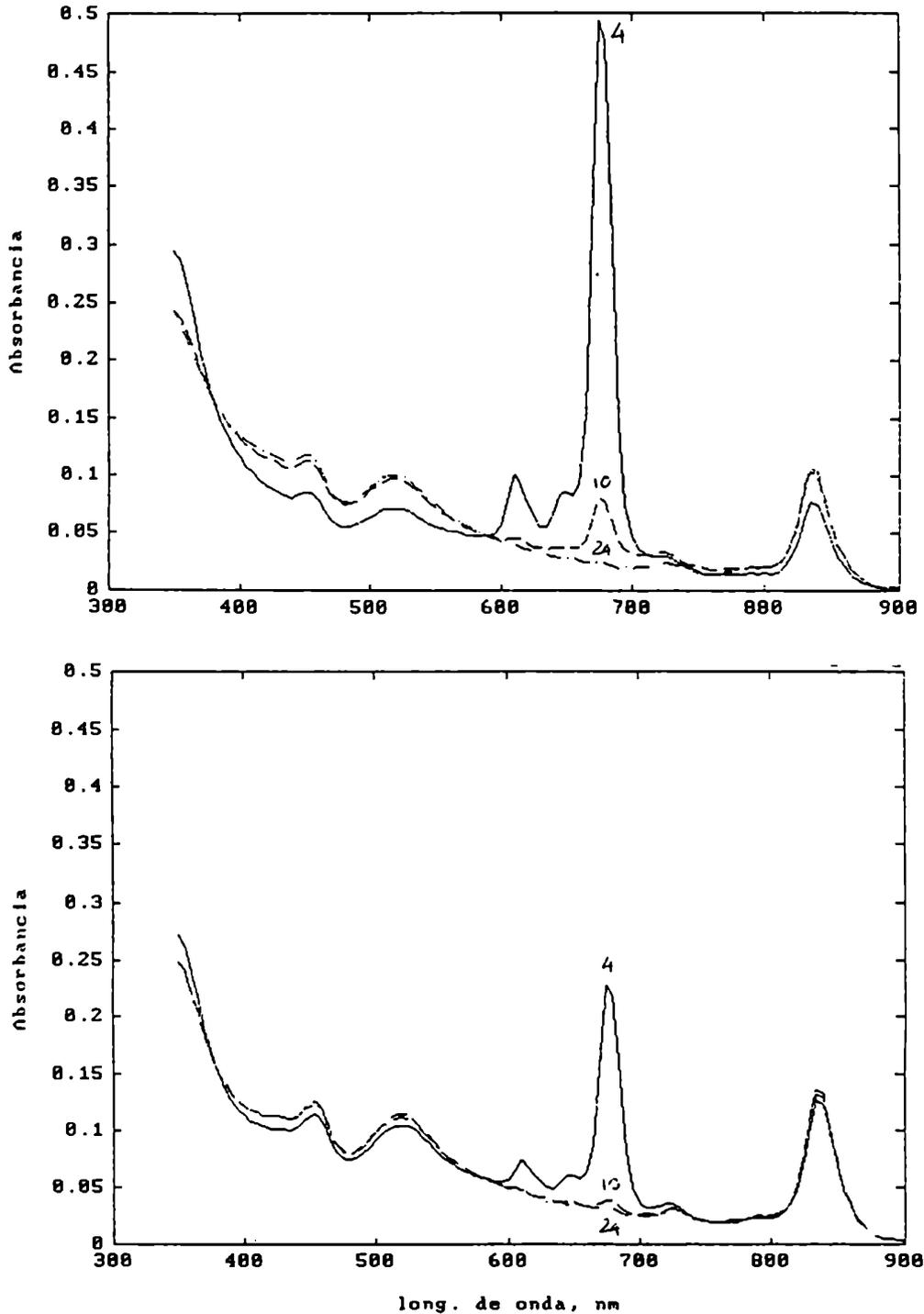
La tabla 5.11. presenta los rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTBuPc ( $\phi_{-Pc}$ ) en diferentes disolventes.

Tabla 5.11. Rendimientos cuánticos de descomposición de ZnTBuPc(-2) en presencia de CBr<sub>4</sub> al ser irradiada en el rojo.

Disolvente	(CBr <sub>4</sub> ), M	$\phi_{-Pc}$	Observaciones
Tolueno	0,014	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Se obtiene catión radical estable en disolución.
	0,020	$2,0 \cdot 10^{-2}$	
DMF	0,062	$7 \cdot 10^{-3}$	No se observan las bandas del catión radical.
	0,014	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
Etanol	0,016	$7 \cdot 10^{-3}$	Se forma catión radical pero es inestable en disolución.
Isopropanol	0,016	$7 \cdot 10^{-3}$	

Si la irradiación en tolueno se lleva a cabo después de burbujear argón, la velocidad de descomposición de la ftalocianina es mayor (figura 5.17 a y b).

Figura 5.17. Espectros de absorción de ZnTBuPc ( $8,17 \cdot 10^{-6} M$ ) en tolueno, ( $CBr_4$ ):  $1,6 \cdot 10^{-2} M$ ,  $\lambda$  de irradiación: 675 nm. a) aire; b) se burbujeo argón durante 15 minutos previo a la irradiación. Tiempos de irradiación: 4, 10 y 24 minutos.





La figura 5.18 muestra la dependencia de la intensidad de las diferentes bandas de absorción con el tiempo de irradiación. La banda Q de la ftalocianina (675 nm) disminuye su intensidad a medida que crecen las bandas a 520 y 835 nm con una velocidad similar y se alcanza en estos casos un valor constante de la absorbancia una vez que se complete la reacción. Sin embargo la banda a 720 nm no sigue el mismo patrón de comportamiento: se observa un crecimiento durante los primeros minutos de reacción, pero luego la absorbancia disminuye hasta que finalmente se hace constante. La figura 5.19 muestra cómo varía el espectro de absorción en la zona cercana a 720 nm durante la irradiación.

Figura 5.18. Influencia del tiempo de irradiación ( $\lambda = 675 \text{ nm}$ ) en las bandas situadas en 675, 520, 720 y 835 nm.  $(\text{ZnTBuPc}) = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $(\text{CBr}_4) = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , tolueno.

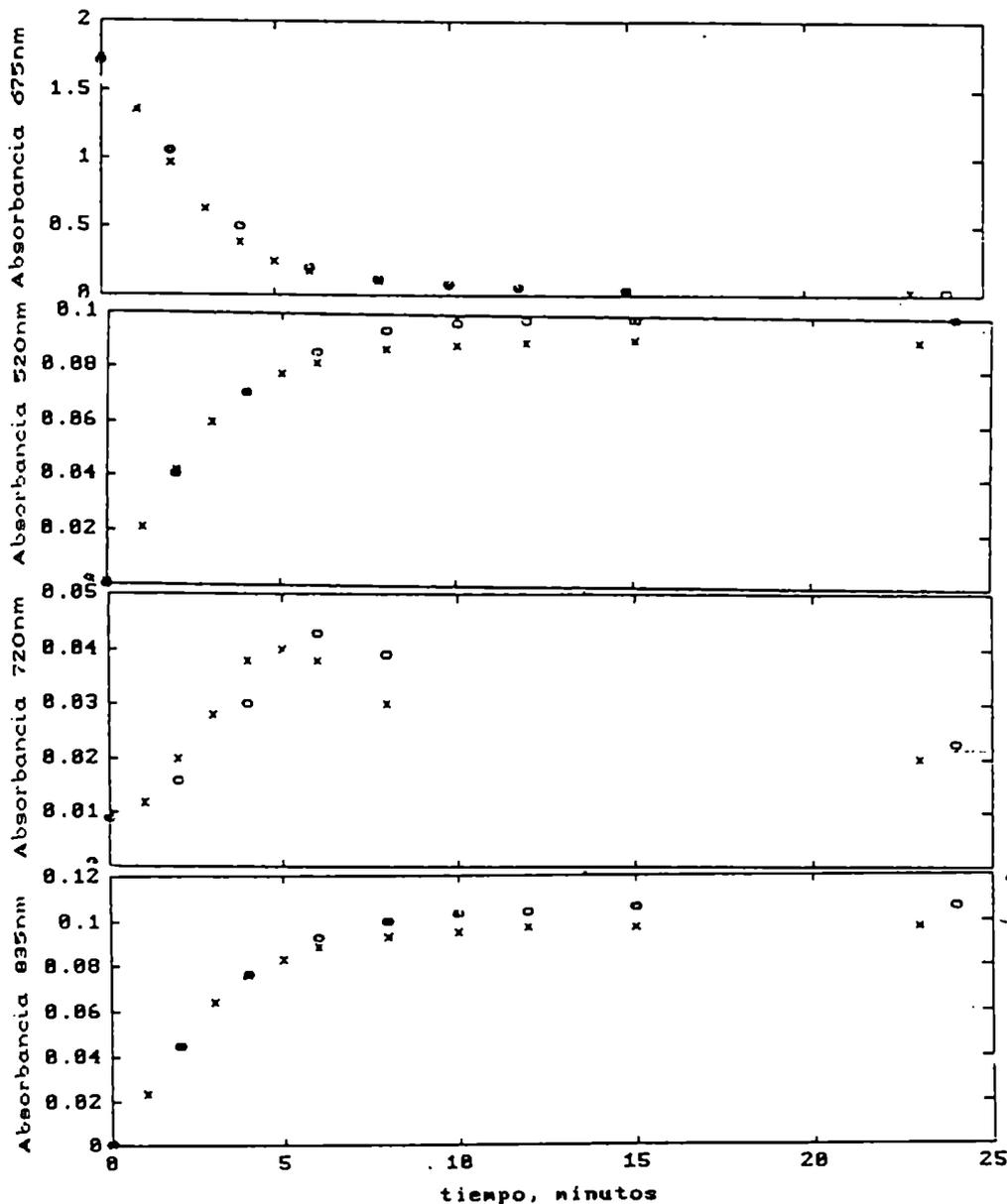
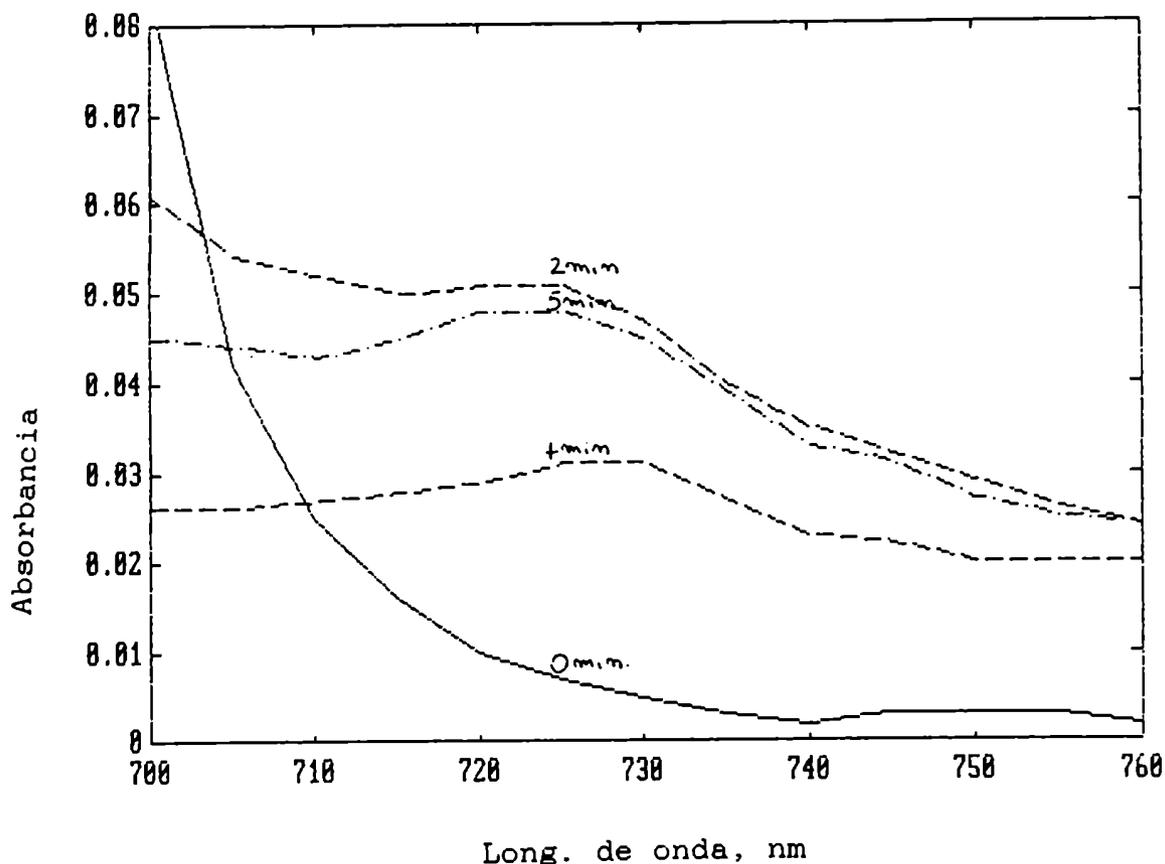


Figura 5.19. Espectros de absorción en torno a 720 nm de ZnTBuPc en tolueno. ( $\text{CBr}_4$ ):  $5,94 \cdot 10^{-2} \text{M}$ , ( $\text{ZnTBuPc}$ ):  $3,05 \cdot 10^{-5} \text{M}$ . Tiempos de irradiación (675 nm).



#### 5.4.3. ESTABILIDAD DEL CATION RADICAL $\text{ZnTBuPc}(-1)$ .

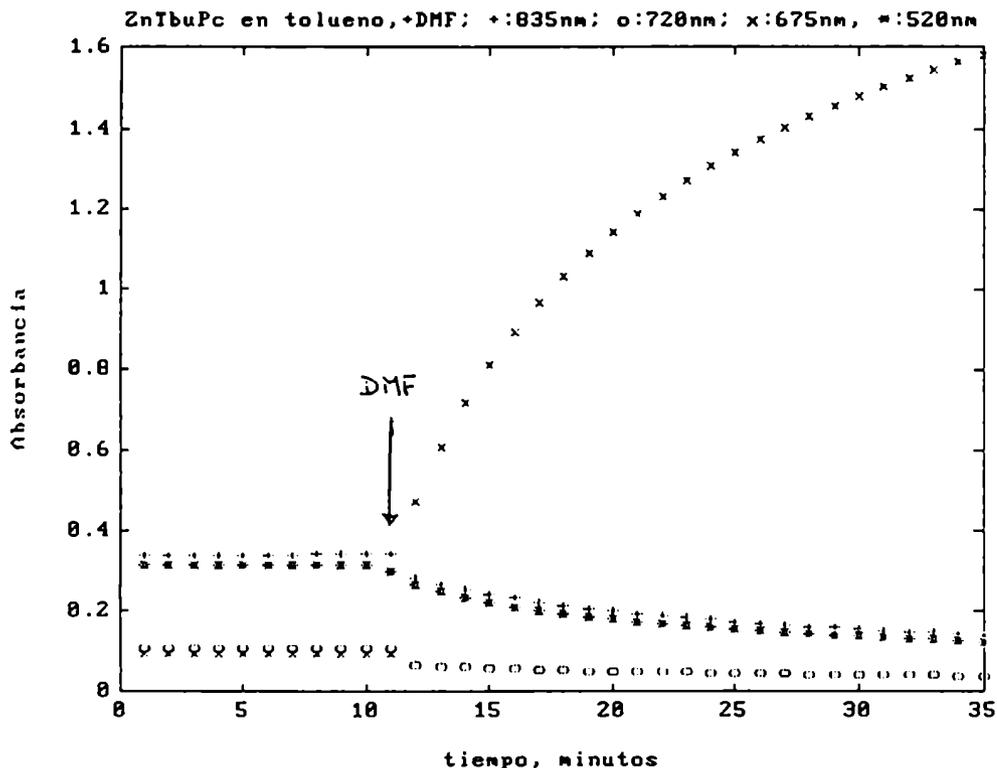
Como ya se mencionó en la sección 5.4.2.2., el catión radical de ZnTBuPc es estable en disolución de tolueno por períodos largos. Mediante el agregado de un agente reductor fuerte como el ditionito se regenera la ftalocianina original.

Sin embargo, se comprobó que si a disoluciones del catión radical se agrega DMF, también se observa la regeneración parcial de la ftalocianina y la consiguiente desaparición del catión. Esta reacción ocurre en ausencia de luz y si se deja que el sistema evolucione hasta constancia en los espectros, se alcanza una absorbancia a 675 nm

cercana a la mitad de la absorbancia inicial. Esto indica que se recupera aproximadamente el 50% de la ftalocianina mientras que el resto se descompone dando productos incoloros.

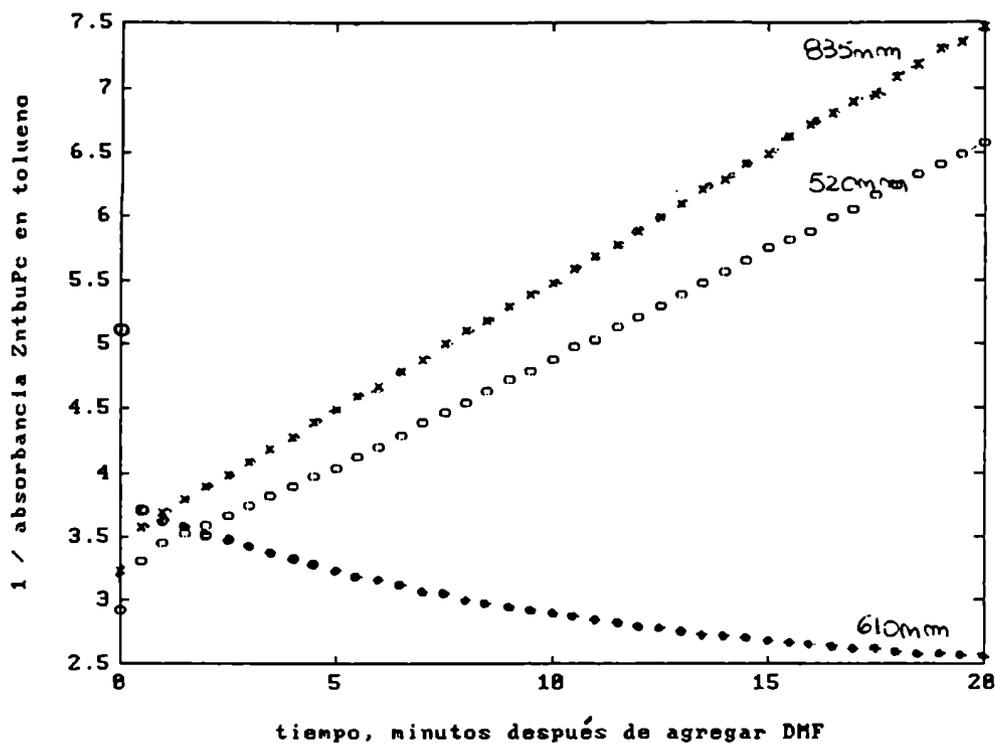
Una vez obtenido cuantitativamente el catión radical por irradiación en presencia de  $\text{CBr}_4$  a 675 nm, la solución se mantiene en la oscuridad. La figura 5.20. muestra que las absorbancias a distintas longitudes de onda no sufren variaciones. Después de 11 minutos se agregan 100  $\mu\text{L}$  de DMF a 2,00 mL de la solución. Inmediatamente comienza a crecer la absorbancia a 675 nm ( $\text{ZnTBuPc}(-2)$ ) y disminuyen las absorbancias a 825, 520 y 720 nm ( $\text{ZnTBuPc}(-1)$ ).

Figura 5.20. ( $\text{ZnTBuPc}$ ) =  $3,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$ , ( $\text{CBr}_4$ ) =  $5,9 \cdot 10^{-2}\text{M}$  en tolueno. Efecto del agregado de DMF a  $\text{ZnTBuPc}(-1)$ .

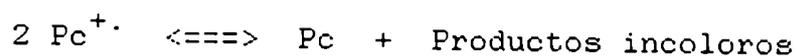


La cinética de la reacción que ocurre al agregar DMF es de segundo orden en el catión radical (figura 5.21).

Figura 5.21. Cinética de segundo orden para la descomposición de  $\text{ZnTBuPc}(-1)$  ( $3,0 \cdot 10^{-5}$  M) en tolueno por agregado de DMF (0,61 M).

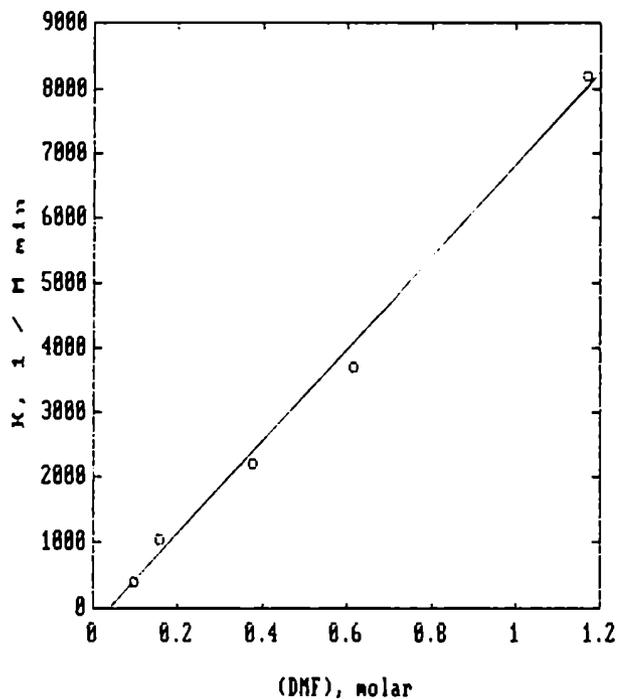


La suma de estas observaciones sugiere que el agregado de DMF favorece la dismutación del catión radical:



También se investigó la influencia de la concentración de DMF que se agrega al sistema. La figura 5.22 muestra que la reacción es de segundo orden con respecto a la concentración de DMF.

Figura 5.22. Cinética de segundo orden para la descomposición de ZnTBuPc(-1) ( $3,0 \cdot 10^{-5} M$ ) en tolueno en función de la concentración de DMF.



Para una reacción entre dos iones, en este caso dos cationes radicales de ftalocianina, vale la ecuación 5.4 (C. Reichardt, 1979):

$$\ln k = \ln k' + \frac{N z_A z_B e^2}{R T r_{AB}} (1 - 1/E) \quad \text{ec (5.4.)}$$

donde: N : número de Avogadro,

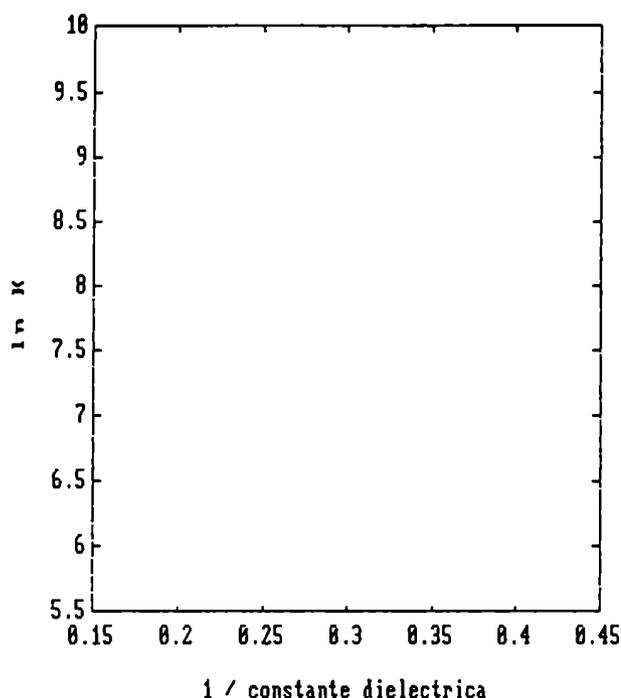
$r_{AB}$  distancia a la cual se deben acercar los dos iones para que puedan reaccionar,

$z_A e$  y  $z_B e$  : cargas puntuales de los iones,

k y k' : constantes de velocidad en medios de distinta constante dieléctrica.

La ecuación 5.4. predice una relación lineal entre  $\ln k$  y la inversa de la constante dieléctrica. Como se trata de la reacción de dismutación que involucra dos cationes radicales (igual signo), se espera una pendiente de signo negativo (figura 5.23).

Figura 5.23.  $\ln k$  (descomposición de ZnTCPc(-1)) vs  $1/E$ . (Constantes dieléctricas de las mezclas DMF/agua: R. Reynaud, 1968).

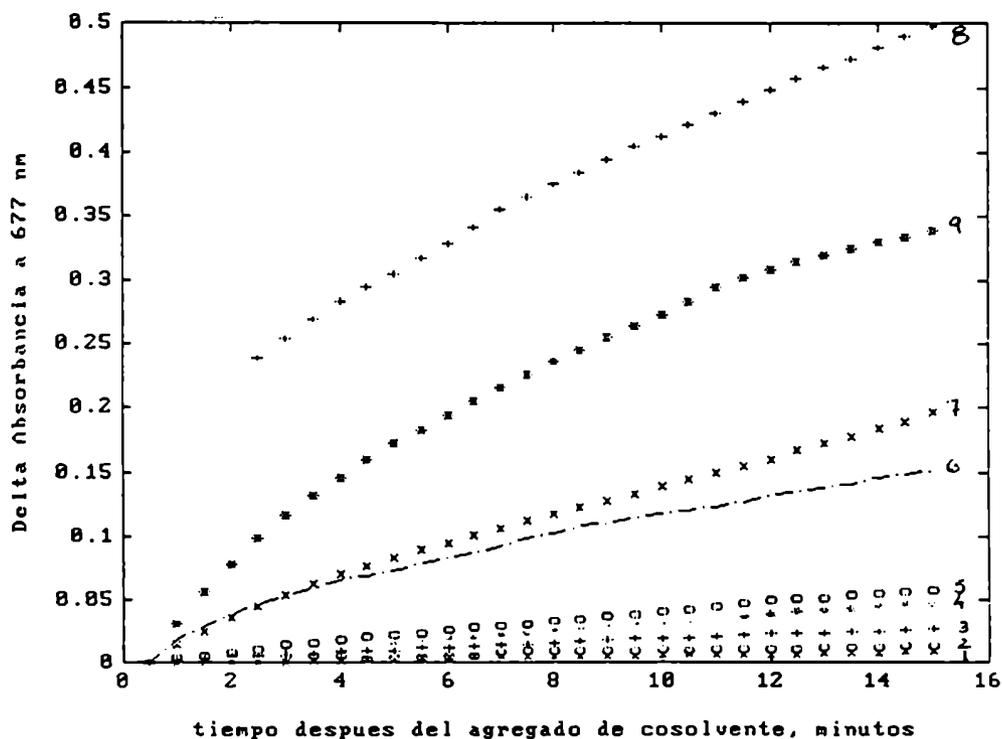
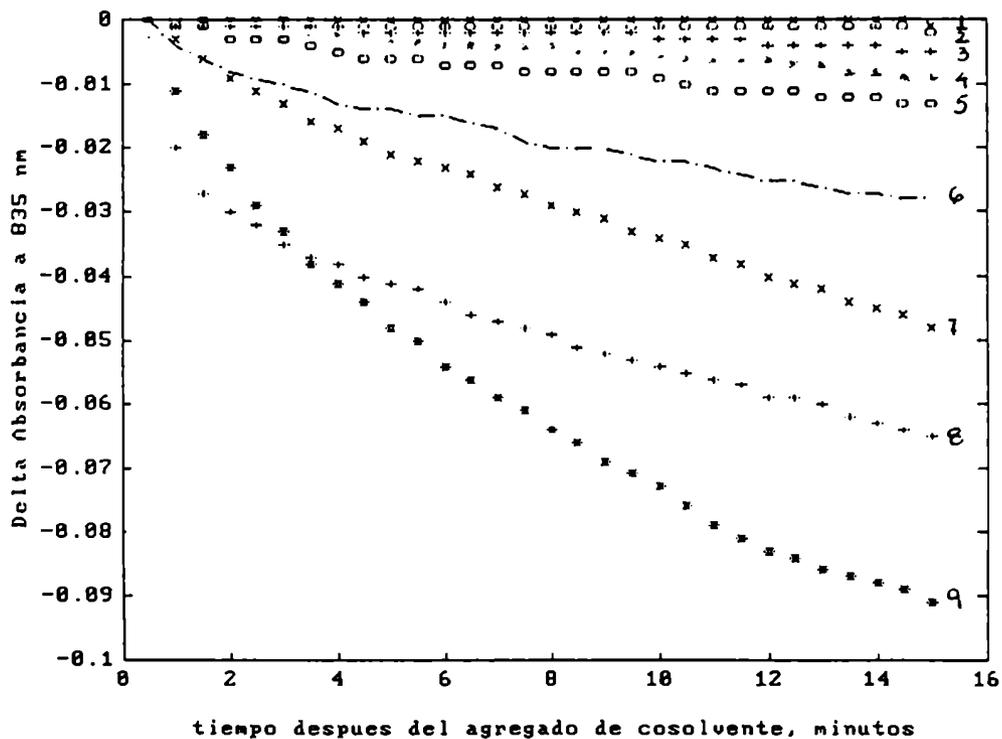


Se investigó la estabilidad del catión radical de ZnTBuPc frente al agregado de distintos solventes.

Si a una disolución del catión radical en tolueno se agrega agua y el sistema se agita para poner en contacto a ambas fases, se observa que el color rojo del catión desaparece y la fase orgánica se torna verde por regeneración de la ftalocianina.

Ante el agregado de solventes miscibles con el tolueno el efecto resultó similar: las bandas de absorción del catión radical comienzan a disminuir, aumentando la absorbancia a 675 nm (ZnTBuPc(-2)). La velocidad con la que se descompone el catión radical (fig. 5.24 a) y regenera la ftalocianina (fig. 5.24.b) están relacionadas y dependen del cosolvente agregado.

Figura 5.24. a: Absorbancia a 835 nm (catión radical) y b: Absorbancia a 677 nm (ftalocianina) después de agregar 0,62 moles/L de cosolvente.



Referencias: 1: sin cosolvente; 2: n-hexano; 3: dioxano; 4: THF; 5: isopropanol; 6: DMSO; 7: etanol; 8: DMF; 9: metanol.

Se observa cierta correlación con la constante dieléctrica del cosolvente (salvo para DMSO): a mayor constante dieléctrica, mayor velocidad de descomposición del catión radical.

Esto podría estar relacionado con la habilidad del cosolvente para disociar el par iónico ( $\text{Pc}^{\cdot+}\text{Br}^-$ ). En tolueno, dada su baja constante dieléctrica (2,23), es imposible tener iones en disolución, por lo que el catión radical  $\text{Pc}^{\cdot+}$  debería estar asociado al  $\text{Br}^-$ . Un incremento en la constante dieléctrica favorece la disociación del par, con lo que aumenta la concentración de  $\text{Pc}^{\cdot+}$  disponible para la reacción de dismutación.

Sin embargo se observa que cosolventes de muy baja constante dieléctrica como n-hexano (1,91) o dioxano (2,2 ) producen una lenta descomposición del catión radical, por lo que el efecto electrostático no puede ser la única explicación de la estabilidad del catión radical. La aromaticidad del tolueno puede ayudar a estabilizar al catión radical.

#### 5.4.4. EXPERIENCIAS RESUELTAS EN EL TIEMPO.

Se obtuvo el triplete de  $\text{Zn(II)TBuPc}(-2)$  en tolueno. La forma del mismo resultó ser muy similar al espectro obtenido para el triplete de la  $\text{ZnTCPc}(-2)$  (Fig. 5.10), con un máximo de absorción situado en 480 nm.

No se pudo determinar el espectro del triplete en presencia de  $\text{CBr}_4$ , ya que la reacción de descomposición de la ftalocianina es tan eficiente que su absorbancia, y por ende su concentración, disminuyó más del 80% al intentar las primeras mediciones. El espectro de absorción de la solución resultante evidenció la formación del catión radical.



## 5.5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

Las ftalocianinas pueden oxidarse en el metal o en el ligando. Los potenciales de reducción de las ftalocianinas dependen fuertemente del metal central pero no de los sustituyentes del anillo.

Se comprobó que la presencia de bromo o  $\text{CBr}_4$  conduce a la oxidación de  $\text{Co(II)TCPc}(-2)$  a  $\text{Co(III)TCPc}(-2)$ . Esto se pone de manifiesto en el espectro de absorción: se observan desplazamientos en la posición de las bandas de absorción y en la intensidad de las mismas. Las variaciones espectrales observadas son muy similares a las obtenidas por M.G. Lagorio (1991) debidas al agregado de complejantes como cianuro, o a los resultados informados por W.A. Nevin et al. (1987 b), quienes obtienen tetraneopentoxiftalocianina de  $\text{Co(III)}$  ( $\text{Co(III)TNPC}$ ) por oxidación electroquímica del complejo de  $\text{Co(II)}$ .

Los valores de la tabla 5.7. muestran que para la oxidación de  $\text{CoTSPc}$  en DMSO los potenciales de media onda medidos son: 0,46 V vs ECS ( $\text{M(III)/M(II)}$ ) y 1,09 V vs ECS ( $\text{Pc}(-1)/\text{Pc}(-2)$ ). Si consideramos que el potencial de reducción normal del par  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  es 0,85 V vs ECS, se observa que energéticamente es favorable la oxidación del metal, pero no a la oxidación en el anillo. Esto coincide con lo observado experimentalmente: el agregado de bromo da lugar a la formación de  $\text{Co(III)TCPc}$ .

El potencial al cual ocurre la reacción  $\text{CBr}_4 \rightarrow \text{CBr}_3^\cdot + \text{Br}^-$  es -0,30 V vs ECS (tabla 5.8.). Considerando estos potenciales, la reacción de oxidación de la ftalocianina de cobalto(II) no es termodinámicamente favorable. Sin embargo, W.A. Nevin (1987 b) informa que la cupla  $\text{Co(III)/Co(II)}$  de la  $\text{CoTNPC}$  sufre un desplazamiento de alrededor de 600 mV hacia valores de potencial más negativos en presencia de DMF. Esto es resultado de la estabilización de la ftalocianina de  $\text{Co(III)}$  debido a la posibilidad de que el solvente quede coordinando axialmente al metal. Se han observado corrimientos de unos 800 mV hacia valores de potencial más negativos para la cupla  $\text{Co(III)/Co(II)}$  en el caso de la tetrafenilporfirina de  $\text{Co(II)}$  al pasar

de diclorometileno a DMF como solvente (L.A. Truxillo y D.G. Davis (1975)). Esto indica que en un solvente coordinante de Co(III), la diferencia de potencial del sistema  $\text{CBr}_4/\text{Co(II)TCPc}$  es más favorable a la oxidación de la ftalocianina, a diferencia de lo que ocurre en un solvente de baja capacidad donora que no interactúe con el metal. Este tipo de comportamiento se observa con frecuencia en el caso de tener metales con dos posibles estados de oxidación (Fe(III)/Fe(II) o Co(III)/Co(II)); en general, las especies con mayor grado de oxidación poseen constantes de formación de complejos mayores que las de menor grado de oxidación. Los potenciales de reducción de las cuplas disminuyen en presencia de agentes complejantes: el sistema se oxida con mayor facilidad. Esta característica de los complejos metálicos explica los resultados obtenidos por M.G. Lagorio (1991) con la Co(II)TCPc, donde en presencia de KCN se produce Co(III)TCPc.

Tal como se describe en el capítulo de materiales y métodos (sección 2.2.2.), en el proceso de purificación del  $\text{CBr}_4$  se tuvo cuidado de eliminar completamente al bromo. La oxidación de Co(II)TCPc a Co(III)TCPc da lugar a la formación de bromuro en la caja del solvente. El bromuro puede desplazar moléculas de DMF coordinadas a la ftalocianina a través del metal, favoreciendo aún más el corrimiento en los potenciales de reducción del colorante hacia valores menores. La formación de los complejos más estables de Co(III)TCPc con DMF y con bromuro hacen más favorable la oxidación de Co(II)TCPc por acción del  $\text{CBr}_4$ , pudiendo producirse esta reacción en la oscuridad.

Aún bajo irradiación, ni el bromo ni el  $\text{CBr}_4$  resultaron capaces de seguir oxidando a Co(III)TCPc, por lo que estas soluciones son estables. La tabla 5.7. indica que la segunda etapa en la oxidación de Co(II)TCPc, o sea la transformación de Co(III)TCPc(-2) en Co(III)TCPc(-1) requiere potenciales mucho mayores.

La ftalocianina tetrasulfonada de cobre resultó ser completamente estable frente a la acción del  $\text{CBr}_4$  en DMF, tanto en la oscuridad como al ser irradiada en el rojo. El agregado de agentes oxidantes poderosos tales como bromo o cerio (IV) en medio acuoso produjo la descomposición de la ftalocianina, originando productos incoloros. En ningún momento se detectó la presencia del intermediario rojo correspondiente al catión radical.

Las ftalocianinas de cinc se oxidan en el anillo (T. Nyokong et al., (1987). La existencia de  $\text{Zn(III)Pc}(-2)$  queda descartada dado que  $\text{Zn(III)}$  no es un estado de oxidación probable del metal (J.F. Myers et al., 1975).

El potencial de la cupla  $\text{ZnPc}(-1)/\text{ZnPc}(-2)$  es 0,68 V vs ECS (tabla 5.7.). En este caso no se producirán corrimientos importantes del potencial por acción del solvente ya que el estado de oxidación del cinc no sufrirá modificaciones (tabla 5.7., los potenciales de  $\text{ZnPc}$  no varían al pasar de 1-cloronaftaleno a piridina).

$\text{ZnTCPc}$  se decolora en DMF en la oscuridad por acción del bromo, pero es estable en presencia de  $\text{CBr}_4$ . Si la solución que contiene  $\text{ZnTCPc}$  y  $\text{CBr}_4$  se irradia en el rojo se produce decoloración de la ftalocianina. La irradiación genera un estado excitado de la ftalocianina a partir del cual se puede transferir un electrón al aceptor (ecuación 5.1).

No se pudieron obtener evidencias de la formación del catión radical como especie intermediaria en la descomposición de  $\text{ZnTCPc}$  en DMF. Dada la baja solubilidad de este compuesto en la mayoría de los solventes, no fue posible extender el estudio a otros medios.

No se observaron modificaciones del  $\phi_{\Delta}$  por acción del  $\text{CBr}_4$ . El  $\text{CBr}_4$  no modifica las constantes de dimerización ni los espectros del monómero ni de los dímeros. Dentro del error experimental, el tiempo de vida del triplete no sufre variaciones debido a la presencia de  $\text{CBr}_4$ . Los espectros de emisión y de excitación de fluorescencia permanecen invariantes en presencia de  $\text{CBr}_4$ , sin embargo se observó desactivación de la intensidad de fluorescencia.

En cambio, es notorio el efecto del solvente y de la agregación en la descomposición de ZnTCPc en presencia de  $\text{CBr}_4$ .

El estado de agregación es decisivo en la eficiencia con que se descompone ZnTCPc. La fracción de luz absorbida por los dímeros no conduce a fotoproductos; los dímeros degradan el exceso de energía en procesos térmicos. En cambio, se comprobó que sólo la luz absorbida por los monómeros es efectiva en la descomposición de ZnTCPc. Esto está de acuerdo con otras observaciones sobre ftalocianinas donde se encuentra que los dímeros son fotoquímicamente inactivos (J.R. Darwent et al., 1982; H. Ohtani et al., 1986; M.G. Lagorio et al., 1993; M.E. Daraio, 1992). Este comportamiento es de esperarse en las reacciones que provienen del triplete de las ftalocianinas. Contrariamente a lo que se observa en otras especies (M. Kasha et al., 1965), el desdoblamiento excitónico en las ftalocianinas no conduce a un aumento en la población de tripletes: los dímeros de las ftalocianinas son ineficientes en la formación de este estado excitado.

La influencia del medio no sólo se pone de manifiesto en la variación del rendimiento cuántico de descomposición de la ftalocianina a través de la formación de agregados. La reactividad varía con la composición del medio. Al aumentar el contenido de agua en el sistema, y por ende, la proporción de dímeros fotoquímicamente inactivos, sería de esperar una disminución en la velocidad de descomposición de la ftalocianina. Sin embargo, dicha velocidad aumenta: el efecto del medio es más importante sobre la reactividad que la formación de agregados.

En general las reacciones que involucran una transferencia de electrones se ven favorecidas en un medio polar (G.J. Kavarnos y N.J. Turro, 1986). Esto está de acuerdo con lo observado con ZnTCPc en DMF y en presencia de cantidades crecientes de agua (tabla 5.9.): el rendimiento cuántico de desaparición de ftalocianina es mayor al aumentar el contenido de agua.

La velocidad neta y el rendimiento cuántico de descomposición de ZnTCPc en DMF, referido a la luz absorbida por los monómeros, aumenta cuando se incrementa el contenido de agua en el sistema. Esto puede explicarse por efectos hidrofóbicos. En presencia de agua, el  $\text{CBr}_4$  tenderá a asociarse más fuertemente a la ftalocianina, por lo que es más eficiente la descomposición. Sin embargo, no tenemos evidencias espectroscópicas de la formación de complejos ftalocianina -  $\text{CBr}_4$  en estado fundamental.

La sustitución de los grupos carboxilo por terbutilo hace que la ftalocianina sea soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. Dada la capacidad del solvente y de los sustituyentes en modular las interacciones entre ftalocianina y  $\text{CBr}_4$ , éstos serán los puntos a tener en cuenta en el análisis de los resultados.

A los efectos de comparar la reactividad con ZnTCPc, una parte de los estudios con ZnTBuPc se realizó en DMF (solvente polar, de donicidad elevada). También se investigó el comportamiento del sistema ZnTBuPc /  $\text{CBr}_4$  / luz en tolueno (solvente no polar, aromático, de donicidad prácticamente nula).

Como primera diferencia con ZnTCPc, se observó que la desactivación de la fluorescencia de ZnTBuPc por  $\text{CBr}_4$  es más eficiente, tanto en DMF como en tolueno. Las constantes de desactivación de la fluorescencia de

ZnTBuPc son  $k_{qDMF} = 9,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{q\text{tolueno}} = 4,8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  mientras que la de ZnTCPc es  $k_{qDMF} = 3,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . El  $\text{CBr}_4$ , molécula no polar, tendrá mayor afinidad por la ftalocianina tetraterbutilada que por la carboxilada. En el caso de ZnTCPc, es de esperar una interacción menor entre la ftalocianina y el  $\text{CBr}_4$  ya que los grupos carboxilo proveen un entorno polar.

La reactividad de ZnTBuPc en DMF frente a  $\text{CBr}_4$  / luz es similar a la de la ZnTCPc, siendo el rendimiento cuántico de descomposición de esta última ligeramente menor. En ambos casos se observa que las ftalocianinas se transforman en productos incoloros.

$\phi_{-pc}$ , referido a la fracción de luz absorbida por los monómeros, es proporcional a la concentración de  $\text{CBr}_4$ , al igual que la velocidad de desaparición de las ftalocianinas:

$$\text{velocidad}_{-pc} = K I_a (\text{CBr}_4)$$

Al utilizarse tolueno como solvente de ZnTBuPc, nuevamente se observa desaparición de la ftalocianina, pero difiere de lo que ocurre en DMF en dos aspectos:

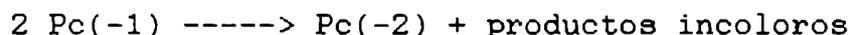
- \* La velocidad de reacción es aproximadamente 10 veces mayor.
- \* Se observa la formación de una especie roja, estable en solución, que fue identificada como el catión radical de la ftalocianina.

La oxidación monoelectrónica en el anillo se caracteriza por dar productos con un espectro de absorción totalmente diferente al de la ftalocianina original y con un coeficiente de absorción aproximadamente un orden menor. El agregado de un agente reductor como el ditionito de sodio permitió regenerar la ftalocianina. Esto demuestra que el anillo

permanece intacto en el catión radical.

Sin embargo, si a soluciones de catión radical en tolueno se agrega algún cosolvente como THF, etanol, metanol, DMF, DMSO, etc, se observa la regeneración parcial de la ftalocianina. De los cosolventes ensayados, se comprobó que DMF es el más eficiente en regenerar la ftalocianina a partir del catión radical: la velocidad de la reacción es máxima en su presencia. La velocidad de regeneración de la ftalocianina es mayor cuanto mayor sea la constante dieléctrica del cosolvente.

En particular se estudió la cinética de desaparición del catión radical en función del agregado de DMF. Se encontró que la presencia de DMF conduce a recuperar aproximadamente la mitad de la ftalocianina inicial. Este hecho, juntamente con la observación de que la desaparición del catión sigue una cinética de segundo orden, permiten postular que tiene lugar una reacción de dismutación:



El catión radical de ZnTBuPc se obtuvo en tolueno. T. Nyokong et al., (1986), identificaron al catión radical de la ftalocianina de rutenio en cloruro de metileno, solvente cuya constante dieléctrica es  $E = 8,93$ . Dada la baja constante dieléctrica de estos solventes, no pueden existir iones libres en solución. Como en la reacción de transferencia se generan iones bromuro, se postula que la especie que se observa es el complejo de asociación iónica ( $\text{Pc}^{+\cdot} - \text{Br}^-$ ).

Para que ocurra la reacción de dismutación del catión radical, éste debe encontrarse libre. Entonces un aumento de la constante dieléctrica favorece la separación  $\text{Pc}^{+\cdot} - \text{Br}^-$  y a su vez disminuye la repulsión electrostática entre las unidades  $\text{Pc}^{+\cdot}$ , favoreciendo la regeneración parcial de la ftalocianina. Este modelo justifica el hecho de observar ZnTBuPc(-1) en tolueno cuantitativamente, en n-hexano, etanol e isopropanol sólo en pequeñas cantidades y que su presencia no sea detectada en metanol y DMF.

El  $\text{CBr}_4$  puede oxidar tanto al singulete como al triplete de la ftalocianina. En general se postula que el estado reactivo es el triplete, ya que su tiempo de vida es mucho mayor.

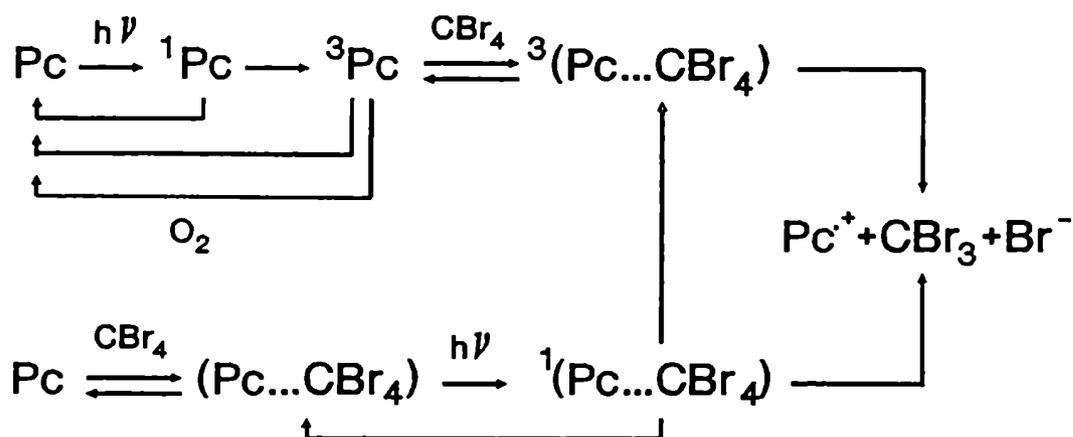
Las experiencias de flash fotólisis con  $\text{ZnTCPC}$  para registrar el espectro del triplete demostraron que una pequeña cantidad de oxígeno en el sistema lo desactiva con gran eficiencia. En este trabajo se observó que la presencia de oxígeno tiene una influencia muy poco significativa en el  $\phi_{\text{PC}}$  (tabla 5.10 y figura 5.17); esto permite hacer la suposición de que la reacción no ocurre a partir del triplete como vía principal. La variación en el tiempo de vida del triplete debido a la presencia de  $\text{CBr}_4$  también fue poco importante. Si la reacción de transferencia de electrones involucra al estado singulete de la ftalocianina, cuyo tiempo de vida es muy corto, puede postularse la existencia de complejos ftalocianina -  $\text{CBr}_4$  en el estado fundamental que son capaces de absorber radiación y producir la separación de cargas generando catión radical de la ftalocianina.

Como se describió en 5.2.3., la presencia de  $\text{CBr}_4$  sólo modifica la intensidad de la señal de fluorescencia de  $\text{ZnTCPC}$ , no observándose ningún cambio en los espectros de excitación ni de emisión de fluorescencia. Los resultados fueron análogos con  $\text{ZnTBuPC}$  en DMF y en tolueno (sección 5.4.2.1.).

Mecanismo propuesto:

En base a las consideraciones antes expuestas se postula el siguiente esquema de reacción:





En ausencia de oxígeno,  $\phi_{\text{Pc}}$  aumenta sólo ligeramente comparado con soluciones aireadas o en las que se burbujeó  $\text{O}_2$ . Esto sugiere que sólo una pequeña fracción de la reacción de transferencia de electrones ocurre a través del triplete de la ftalocianina. Esto es explicable si se tienen en cuenta las energías de los distintos estados excitados (página 95); la oxidación del triplete es mucho menos favorable que la del singulete.

El  $\Delta G$  correspondiente a la transferencia de carga a partir del singulete de la ftalocianina es netamente favorable ( $\Delta G = -19$  kcal/mol). D. Rehm y A. Weller (1969) establecieron que si  $\Delta G$  es más exotérmico que 5 - 10 kcal/mol, la constante de desactivación será igual a la difusional.

Se observó desactivación de la fluorescencia por acción del  $\text{CBr}_4$ . En todos los casos  $k_q$  resultó ser menor que el límite difusional. Los

gráficos de Stern - Volmer, representando  $I_f/I_f^0$  vs  $(\text{CBr}_4)$  resultaron lineales. Al no observarse curvatura, la desactivación de la fluorescencia debe ocurrir ya sea por un mecanismo difusional o estático, pero no por un mecanismo mixto. Como el tiempo de vida del singulete es corto (2,9 ns para ZnTSPc en agua / 5% piridina, A. Harriman et al., 1980), éste no pudo medirse en ausencia y en presencia de  $\text{CBr}_4$ , lo que hubiera permitido discriminar entre ambos mecanismos. Dado que no se encontraron evidencias espectrales que demuestren la formación de un complejo Pc -  $\text{CBr}_4$  en estado fundamental ni excitado, puede concluirse que la desactivación de la fluorescencia es dinámica.

La desactivación de la fluorescencia por acción del  $\text{CBr}_4$  puede ocurrir por alguno de los siguientes procesos: transferencia de energía, cruce intersistema, transferencia de carga o desactivación física.

La transferencia de energía queda descartada pues el  $\text{CBr}_4$  no absorbe en el visible, mientras que la ftalocianina es excitada en la zona del rojo, por lo que no hay superposición espectral.

En lo que respecta al cruce intersistema, en principio podría esperarse un aumento en la producción de tripletes en presencia de  $\text{CBr}_4$ . Sin embargo, en las experiencias por flash fotólisis no se observó diferencia en la amplitud de la señal. La disminución de la absorbancia que se obtuvo trabajando con ZnTCPC resultó proporcional al consumo de ftalocianina producido durante la irradiación.

Si la desactivación de la fluorescencia se produjera por transferencia de carga, se esperaría un  $\phi_{\text{PC}}$  que correlacione con la diferencia en los rendimientos cuánticos de fluorescencia en presencia y en ausencia de  $\text{CBr}_4$ . Las experiencias demostraron que la variación en la señal de fluorescencia son mucho más importantes que lo que corresponde al  $\phi_{\text{PC}}$ , para la misma concentración de  $\text{CBr}_4$ . Como se mencionó en la página 98, T. Nyokong et al (1987) establecen que el  $\text{CBr}_3$  dimeriza rápidamente, con lo que descartan la reacción inversa.

Si esto se acepta y consideramos que la recombinación en la caja de solvente es despreciable, no puede ser la transferencia de carga el único proceso responsable de la desactivación de la fluorescencia. Este fenómeno sería atribuible sólo a desactivación física.

En base a estos argumentos, es posible concluir entonces que la desactivación de la fluorescencia ocurre a través de un proceso dinámico. Un mecanismo semejante no podría justificar, sin embargo, la transferencia de carga. Si ello ocurriera, debido a la ineficiente recombinación en la caja del solvente deberían esperarse rendimientos de productos mucho más altos. Es posible que la transferencia de carga sí ocurra por un mecanismo estático a través de un complejo de transferencia de carga en bajas concentraciones, no detectable por métodos espectroscópicos. En este caso podemos suponer que sólo la luz absorbida por una banda de transferencia de carga es efectiva en la descomposición oxidativa de la ftalocianina. Los bajos rendimientos de transferencia de carga avalan esta suposición.

El mayor rendimiento cuántico de descomposición de la ftalocianina de ZnTBuPc obtenido en tolueno en relación con DMF quedaría contemplado en este esquema. Cuando se utiliza un solvente con capacidad donora como DMF, es de esperar que disminuya la posibilidad de formar complejos en solución entre la ftalocianina y  $\text{CBr}_4$ , lo que afectaría la desactivación estática.

Se concluye entonces que el catión radical se origina básicamente a partir del complejo  $\text{Pc} - \text{CBr}_4$  en estado fundamental. La presencia de  $\text{Br}^-$  puede estabilizar al catión radical en solventes no polares debido a la producción del par iónico  $\text{Pc}^{+\cdot} - \text{Br}^-$ . El catión radical dismuta subsecuentemente si se incrementa la polaridad del medio.

En base a la evidencia experimental recopilada no es posible explicar:

El comportamiento anómalo de la banda de absorción en 720 nm durante la irradiación en presencia de  $\text{CBr}_4$ .

Tampoco resulta claro por qué la constante de desactivación de la fluorescencia es mayor en DMF que en tolueno para  $\text{ZnTBuPc}$ .

**CAPÍTULO 6.**

**CONCLUSIONES.**

## CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se estudiaron las reacciones de oxidación de algunas ftalocianinas, en particular por acción de  $\text{CBr}_4$  y luz roja, en medio homogéneo.

Los resultados obtenidos pueden racionalizarse considerando las siguientes interacciones:

Ftalocianina - Solvente

Ftalocianina - Ftalocianina (equilibrio de agregación)

Ftalocianina -  $\text{CBr}_4$ .

Desde ya, ninguna de estas interacciones es independiente de las demás, pero todas contribuyen a caracterizar el comportamiento fotofísico y fotoquímico de las ftalocianinas.

La banda Q de absorción de  $\text{ZnTBuPc}$  se corre al rojo al aumentar la polaridad del solvente, tal como se espera para una transición  $\pi - \pi^*$ . Los corrimientos son poco pronunciados. La ftalocianina en estado fundamental tiene momento dipolar nulo. Al formarse el estado excitado, que sí posee momento dipolar, se produce una mayor estabilización del mismo en presencia de los dipolos del solvente parcialmente orientados. Si se consideran solventes con momento dipolar permanente y capacidad coordinadora (éteres, alcoholes, DMF, DMSO) se observa una buena correación entre estos parámetros del solvente y la posición del máximo de absorción de la ftalocianina.

Como todo colorante orgánico, las ftalocianinas tienden a formar dímeros y agregados superiores en solución. La magnitud de este fenómeno depende de la ftalocianina (o sea, del metal central y de los

sustituyentes del anillo) y del solvente (constante dieléctrica, donicidad, posibilidad de formar puentes hidrógeno, etc).

ZnTCPc y CoTCPc dimerizan más en DMSO que en DMF. Los grupos carboxilo, al estar parcialmente cargados, producen repulsión electrostática entre las unidades monoméricas. A mayor constante dieléctrica del medio, menor será la repulsión y se favorece la agregación. ZnTBuPc, al no poseer carga, se agrega más que ZnTCPc en DMF.

Si el metal central de la ftalocianina puede aceptar una o dos moléculas de solvente en posición axial, la agregación se verá reducida: CoTCPc y ZnTCPc dimerizan menos que CuTCPc en DMSO. Si comparamos solventes donores (DMF) con otros que no posean esta capacidad (tolueno), se ve que ZnTBuPc tiene una constante de dimerización mayor en tolueno que en DMF.

La presencia de agua incrementa notablemente la agregación por efectos hidrofóbicos.

La fotofísica de las ftalocianinas depende del estado de agregación en el cual se encuentren. Las medidas de fluorescencia estacionaria muestran que la emisión proviene exclusivamente de la forma monomérica. Los estudios por Lente Térmica Estacionaria indican que el rendimiento cuántico de fluorescencia del monómero es independiente de la naturaleza y composición del solvente, lo cual se corresponde con la observación de que también lo es su espectro de absorción.

Las ftalocianinas que posean un tiempo de vida del triplete y un rendimiento cuántico de formación de triplete elevados, son capaces de generar eficientemente oxígeno singulete en solución por un mecanismo de transferencia de energía. Así ZnTCPc es un buen sensibilizador ( $\phi_{\Delta} = 0,70$ ), mientras que CoTCPc no produce oxígeno singulete y CuTCPc lo hace en menor medida.

Las ftalocianinas pueden oxidarse en el metal o en el ligando. Los potenciales de reducción de las ftalocianinas dependen de la identidad del metal central pero no varían apreciablemente con los sustituyentes del anillo.

Tal como se esperaba de los valores de los correspondientes potenciales, se comprobó que CuTSPc no sufre reacción con  $\text{CBr}_4$ /luz, Co(II)TCPc produce la oxidación en el metal, generando Co(III)TCPc, mientras que las ftalocianinas de cinc se oxidan en el anillo, dando lugar a productos incoloros.

Las ftalocianinas de cinc pueden descomponerse en solución al ser irradiadas en el rojo en presencia de  $\text{CBr}_4$ , sin embargo, la velocidad de este proceso y la posibilidad de obtener al catión radical en solución como especie estable, dependen fuertemente del solvente.

Se estudió el efecto de la agregación en el rendimiento cuántico de descomposición de ZnTCPc en DMF por acción del  $\text{CBr}_4$ /luz roja, comprobándose que sólo la fracción de luz absorbida por el monómero es eficiente en este proceso. La presencia de agua en el sistema incrementa la velocidad de descomposición de la ftalocianina, probablemente por un efecto hidrofóbico, a pesar de tener una parte importante de la ftalocianina inactivada por estar formando agregados.

La irradiación con luz roja de ZnTBuPc en presencia de  $\text{CBr}_4$  en DMF conduce a fotoproductos incoloros, mientras que si la misma reacción se lleva a cabo en tolueno, se obtienen soluciones de color rojo, estables durante horas, correspondientes al complejo del catión radical de la ftalocianina ( $\text{Pc}^{+\cdot} - \text{Br}^-$ ).



La estabilidad del catión radical en solución depende del solvente. En presencia de distintos cosolventes, se comprobó que el mismo tiende a dismutar, regenerando aproximadamente la mitad de la ftalocianina original y transformando el resto en productos incoloros. La velocidad con que ocurre este proceso correlaciona con la constante dieléctrica del cosolvente: a mayor constante dieléctrica, se disocia el complejo ( $\text{Pc}^{\cdot+} - \text{Br}^-$ ), quedando catión radical en solución capaz de reaccionar con otro para que se produzca la dismutación.

El  $\text{CBr}_4$  no modifica los espectros de absorción de las ftalocianinas ni el equilibrio monómero dímero. El rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete tampoco sufre cambios por la presencia de este reactivo. Los espectros de fluorescencia no varían en su forma, pero sí se produce una disminución de la intensidad de la señal de fluorescencia. No se obtuvo evidencia espectral de la formación de complejos  $\text{Pc} - \text{CBr}_4$  en estado fundamental.

En presencia de oxígeno no es posible detectar la señal del triplete de la ftalocianina, sin embargo, como el rendimiento cuántico de descomposición de las ftalocianinas de cinc disminuye sólo ligeramente en medio oxigenado, no puede ser el triplete la vía principal para que ocurra la oxidación. Se postula que tanto el triplete como el singulete de la ftalocianina son responsables de la reacción con  $\text{CBr}_4$ , y probablemente esté involucrado un complejo ( $\text{Pc} - \text{CBr}_4$ ) en estado fundamental, a pesar de que no pudo ser detectado experimentalmente.

**CAPÍTULO 7.**

**APÉNDICES.**

## 7.1. APENDICE I:

Ejemplo del cálculo de  $K_d$  de ZnTCPc en DMF/30% agua.

Los datos necesarios para realizar el ajuste no lineal son:

- concentración total de ftalocianina en cada solución;
- coeficiente de absorción del monómero a una dada longitud de onda  $\epsilon_M$ ;
- las absorbancias correspondientes de las soluciones preparadas a la longitud de onda seleccionada.

Se utilizó el programa PC-Matlab para llevar a cabo las regresiones no lineales (método Simplex) y obtener los valores de la constante de dimerización ( $K_d$ ) y el coeficiente de absorción del dímero a la longitud de onda de trabajo  $\epsilon_D$ .

En FMINS 'f' corresponde a 'chidim', la función a ser minimizada:

```
function [x, out] = fmins(funfcn,x,tol,prnt)
% FMINS Minimum of a function of several variables (nonlinear optimization).
% X = FMINS('f',x) starts at x and produces a new vector x which
% minimizes f(z). 'f' is a string containing the name of the
% function to be minimized, normally an M-file.
```

There are two optional input arguments and one optional output argument.

FMINS(F,X,tol) uses tol for the stopping tolerance. The default tol is 1.0e-3.

FMINS(F,X,tol,1) succinctly describes each step.  
[X, out] = FMINS(F,X,...) also returns a step count.

Goldfarb-Newton simplex algor

```
end
%% rezal (funfcn,y)!!
```

```

Iterate until the diameter of the simplex is less
while 1
    test = 0;
    for j = 2:n+1, test = max(test,norm(v(:,j)-v(:,1),1)); end
    if test <= tol, break, end
    [v,f,how] = fminstep(funfcn,v,f);

    cnt = cnt + 1;
    if print
        home
        cnt
        disp(how)
        disp(' ')
        v
        f
        test
    end
end
end

```

```

function [chi,dia]=chidiam(B);
kd=B(1);ed=B(2);
chidiam=dimer(kd,ed)-data;
chi,dia=sqrt(chidiam.^2);

```

```

function [a,son,dia,ct,da]=dimer(kd,ed);
ct=(7.73e-8 9.7e-8 1.35e-7 1.94e-7 1.94e-7 2.32e-7 2.89e-7 2.89e-7 3.29e-7...
3.87e-7 4.25e-7 5.22e-7 5.22e-7 7.15e-7 9.09e-7 1.1e-6 1.29e-6 1.33e-6...
1.49e-6 2.61e-6 3.25e-6 3.87e-6 4.77e-6 5.67e-6);
ea=47000;
son=(-1+((1+8*kd.*ct).^(.5))).*((4*kd).^(-1));
dia=(ct-son)/2;
a=(ea.*son+ed.*dia);
da=100.*((data-a).*((data).^(-1)));

```

Como ejemplo de los cálculos se presentan los datos correspondientes a la determinación de la Kd de ZnTCPC en DMF/ 30% agua a 25°C.

\* Condiciones experimentales:

$\lambda = 684 \text{ nm}$  (longitud de onda donde la absorción del monómero es muy importante);

$$\epsilon_M 684 \text{ nm} = 47000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

Se tienen 25 pares de datos Concentración total / Absorbancia 684 nm.

Para verificar que no haya agregados superiores se corre el programa sobre la totalidad de los datos y luego sobre 24 pares, o sea, eliminando la solución más concentrada. Los resultados demuestran concordancia, por lo que en el ámbito de trabajo coexisten sólo monómeros y dímeros:

$$\text{Estimación sobre 24 pares de datos: } Kd = 2,08 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}.$$
$$\epsilon_D 684 \text{ nm} = 42900 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

Ct : Concentración total (datos);

data : Absorbancias medidas (datos);

mon : concentración de monómero (calculada);

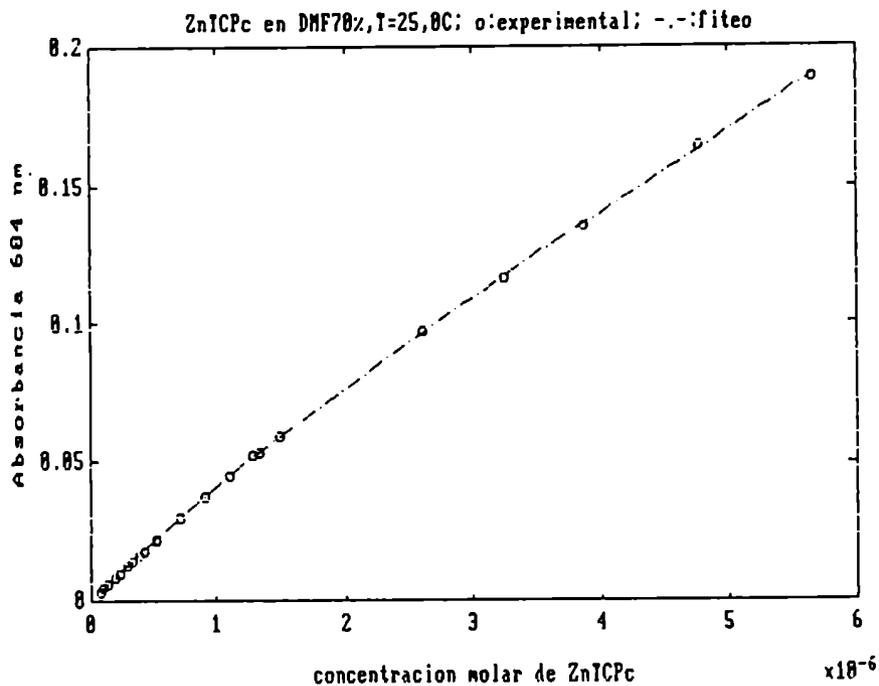
dim : concentración de dímero (calculada);

a : Absorbancia (calculada).



La figura 7.1. muestra los puntos experimentales y los calculados como resultado de la regresión.

Figura 7.1. Absorbancia vs Concentración total de ftalocianina. \* puntos experimentales; - - - : resultado de la regresión.



Estimación sobre 25 pares de datos:  $K_d = 2,03 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ .  
 $\epsilon_{d \text{ 684nm}} = 42400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .





\* Condiciones experimentales:

$\lambda = 640 \text{ nm}$  (zona donde el dímero presenta un coeficiente de absorción mucho mayor que el monómero);

$$\epsilon_{M \text{ 640nm}} = 6700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Se usaron las mismas soluciones, pero se descartó la más diluída debido a que su absorbancia es muy baja.

Estimación sobre 24 pares de datos :  $K_d = 1,24 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$   
 $\epsilon_{D \text{ 640nm}} = 31600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$

Se asigna mayor confiabilidad a la  $K_d$  calculada a 684 nm, pues a esta longitud de onda las absorbancias son mayores, con lo que disminuye el error en su medición. Se informa el promedio de las determinaciones:

$$K_d = 1,78 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}.$$

## 7.2. APÉNDICE II:

### 7.2.1. Datos de la desactivación de la señal de fluorescencia de ZnTCPc en DMF por acción del CBr<sub>4</sub>.

Tabla 7.1. Desactivación de la fluorescencia en DMF por acción de CBr<sub>4</sub>.  
(ZnTCPc) =  $2,6 \cdot 10^{-6}$  M.

(CBr <sub>4</sub> ), M	I <sub>f</sub> 690 nm	A 684 nm	I <sub>f</sub> · A <sup>0</sup> /A	I <sub>f</sub> <sup>0</sup> /I <sub>f</sub>
0	89,1	0,120	89,1	1
$3,9 \cdot 10^{-3}$	88,8	0,120	88,8	1,003
$9,6 \cdot 10^{-3}$	87,7	0,120	87,7	1,016
$1,88 \cdot 10^{-2}$	85,2	0,118	86,6	1,028
$2,76 \cdot 10^{-2}$	82,8	0,116	85,7	1,040
$5,88 \cdot 10^{-2}$	77,6	0,110	84,7	1,052
$7,26 \cdot 10^{-2}$	75,6	0,109	83,2	1,071
$8,52 \cdot 10^{-2}$	73,7	0,106	83,4	1,068
$9,69 \cdot 10^{-2}$	72,3	0,105	82,6	1,078
$10,77 \cdot 10^{-2}$	70,3	0,104	81,1	1,098

### 7.2.2. Datos de la desactivación de la señal de fluorescencia de ZnTBuPc por acción de CBr<sub>4</sub>.

Tabla 7.2.: Desactivación de la fluorescencia en DMF por acción del CBr<sub>4</sub>.  
(ZnTBuPc) =  $1,7 \cdot 10^{-6}$  M.

(CBr <sub>4</sub> ), M	I <sub>f</sub> 682nm	A 675nm	I <sub>f</sub> · A <sup>0</sup> /A	I <sub>f</sub> <sup>0</sup> / I <sub>f</sub>
0	90,0	0,336	90,0	1
$8,7 \cdot 10^{-3}$	87,6	0,334	88,1	1,0213
$1,69 \cdot 10^{-2}$	85,2	0,334	85,7	1,0500
$2,48 \cdot 10^{-2}$	82,9	0,332	83,9	1,0727
$3,23 \cdot 10^{-2}$	80,8	0,332	81,8	1,1006
$3,94 \cdot 10^{-2}$	78,6	0,329	80,3	1,1212
$4,63 \cdot 10^{-2}$	77,1	0,329	78,7	1,1430
$5,91 \cdot 10^{-2}$	73,7	0,322	76,9	1,1703
$7,10 \cdot 10^{-2}$	70,6	0,319	74,4	1,1203
$8,19 \cdot 10^{-2}$	67,8	0,312	73,0	1,2326
$9,20 \cdot 10^{-2}$	65,4	0,306	71,8	1,2533
$10,14 \cdot 10^{-2}$	63,0	0,304	69,6	1,2925
$10,58 \cdot 10^{-2}$	61,8	0,299	69,4	1,2959

Tabla 7.3. Desactivación de la fluorescencia en tolueno por acción del  $\text{CBr}_4$ .  
 $(\text{ZnTBuPc}) = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ .

$(\text{CBr}_4), \text{M}$	$I_f$ 690nm	A 677nm	$I_f \cdot A^0/A$	$I_f^0 / I_f$
0	92,1	1,208	92,1	1
$4,71 \cdot 10^{-3}$	90,6	1,199	91,3	1,0090
$9,19 \cdot 10^{-3}$	89,3	1,189	90,7	1,0151
$1,35 \cdot 10^{-2}$	87,9	1,178	90,1	1,0218
$1,75 \cdot 10^{-2}$	87,1	1,162	90,5	1,0171
$2,14 \cdot 10^{-2}$	85,6	1,152	89,8	1,0261
$3,22 \cdot 10^{-2}$	82,5	1,119	89,1	1,0341
$4,80 \cdot 10^{-2}$	84,1	0,584	85,0	1,0790

Durante las mediciones se observa una disminución de la absorbancia de las soluciones. Por ello, cada valor de  $I_f$  que se obtuvo se corrigió por la relación entre la absorbancia de la solución inicial y la correspondiente al agregado de  $\text{CBr}_4$ .

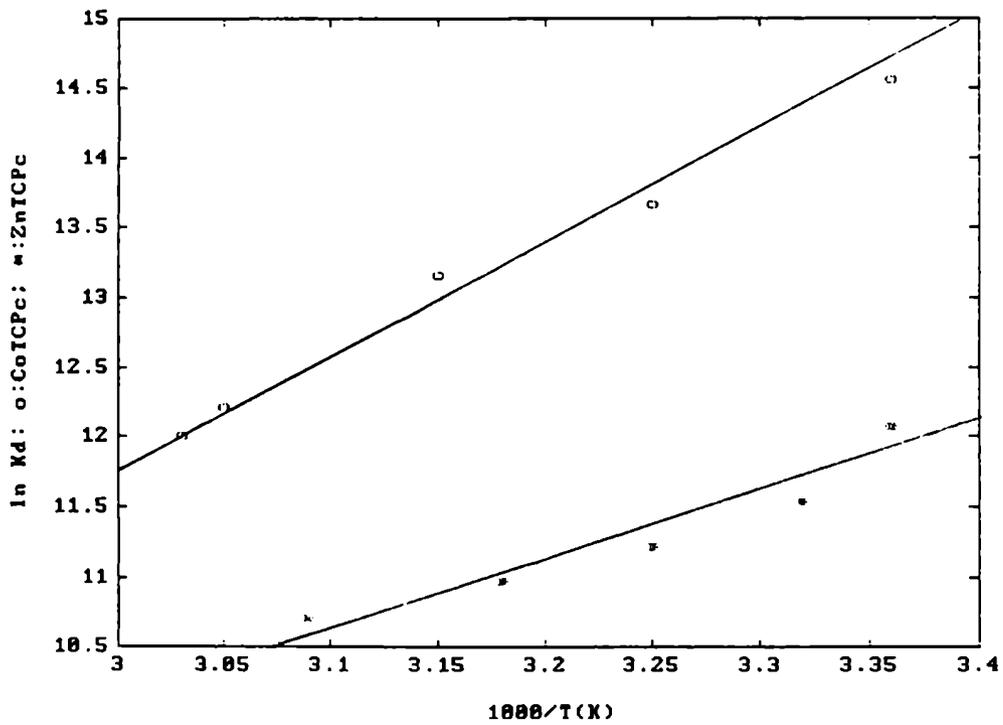
En el caso de usar tolueno como solvente, el espectro de absorción obtenido al final de la experiencia evidenció la formación de catión radical de la ftalocianina.

Para verificar que este hecho no distorsione la curva de Stern-Volmer, se preparó una solución fresca de ZnTBuPc en tolueno a la que se agregó  $\text{CBr}_4$  (sólido), midiéndose  $I_f$  y A de inmediato. El valor de  $I_f^0/I_f$  obtenido para una solución  $4,80 \cdot 10^{-2} \text{M}$  de  $\text{CBr}_4$  cae sobre la curva y en la solución no se pudo detectar espectrofotométricamente la presencia del catión radical. El catión radical no es fluorescente.

En todos los casos la concentración del dímero de la ftalocianina es despreciable frente a la del monómero.

### 7.3. APÉNDICE III:

Gráfico de Arrhenius para la dimerización de ZnTCPc (\*) y CoTCPc (o) en DMF / 30 % agua. ( $\ln K_d$  vs  $1000/T$ ). La pendiente de estas rectas permite calcular  $\Delta H$ .



#### 7.4. APÉNDICE IV:

Símbolos y abreviaturas utilizados.

Pc : Ftalocianina.  
MPc : Ftalocianina metálica.  
ZnPc : Ftalocianina de cinc.  
CoPc : Ftalocianina de cobalto.  
MgPc : Ftalocianina de magnesio.  
ClAlPc : Cloro ftalocianina de aluminio.  
ZnTBuPc : Ftalocianina tetraterbutilada de cinc.  
ZnTCPc : Ftalocianina dicarboxi diamida de cinc.  
CoTCPc : Ftalocianina dicarboxi diamida de cobalto.  
CuTCPc : Ftalocianina tetracarboxilada de cobre.  
CdTcPc : Ftalocianina tetracarboxilada de cadmio.  
Co(II)TNPc : Ftalocianina tetraneopentoxi de cobalto (II).  
H<sub>2</sub>Pc : Ftalocianina libre.  
1-ClN : 1-Cloronaftaleno.  
DCB : Diclorobenceno.  
DMA : Dimetilacetamida.  
DMF : N,N-Dimetilformamida.  
DMSO : Dimetilsulfóxido.  
DX : Dioxano.  
EtOH : Etanol.  
IsOH : Isopropanol.  
MeOH : Metanol.  
nH : n-Hexano.  
Py : Piridina.  
THF : Tetrahidrofurano.  
Tol : Tolueno.  
DPBF : Difenilisobenzofurano.  
PTBA : Perclorato de tetrabutil amonio.  
PTEA : Perclorato de tetraetil aminio.  
ECS : Electrodo de calomel saturado.  
(M) : Concentración de monómero.  
(D) : Concentración de dímero.  
Ct : Concentración total.  
 $\epsilon$  : coeficiente de absorción ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).  
A : Absorbancia.  
b : Paso óptico.  
 $\lambda$  : Longitud de onda.  
Kd : Constante de dimerización ( $M^{-1}$ ).  
I<sub>o</sub> : Flujo fotónico incidente.  
I<sub>a</sub> : Flujo fotónico absorbido.  
I<sub>f</sub> : Intensidad de fluorescencia.  
Nf : Número de fotones emitidos por segundo.  
 $\nu_{exc}$  : Frecuencia de la radiación de excitación.  
 $\chi$  : Fracción de la radiación absorbida por la muestra.  
 $\chi_M$  : Fracción de la radiación absorbida por el monómero.  
 $\theta$  : Señal de la lente térmica.  
E : Constante dieléctrica.  
n : Índice de refracción.  
DN : Número donador o donicidad.  
FE : Factor electrostático.  
 $\mu$  : Momento dipolar permanente.

$\alpha$  : Polarizabilidad.  
 $\phi$  : Rendimiento cuántico.  
 $\phi_{\Delta}$  : Rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete.  
 $\phi_{-PcT}$  : Rendimiento cuántico de descomposición de ftalocianina.  
 $\phi_{-Pc}$  : Rendimiento cuántico de descomposición de ftalocianina referido al número de fotones absorbidos por el monómero.  
 $\phi_f$  Rendimiento cuántico de fluorescencia. ✓  
 $\phi_{fM}$  : Rendimiento cuántico de fluorescencia del monómero.  
 $\tau$  : tiempo de vida.  
k<sub>ic</sub> : constante conversión interna.  
k<sub>isc</sub> : constante cruce intersistema.  
k<sub>f</sub> : constante de fluorescencia.  
k<sub>p</sub> : constante de fosforescencia.  
k<sub>ET</sub> : constante de transferencia de energía.  
k<sub>r</sub> : constante de reacción.  
k<sub>Q</sub> : constante de desactivación debida a Q.  
k<sub>pc</sub> : constante de desactivación del oxígeno singulete por acción de la ftalocianina.  
k<sub>d</sub> : constante de desactivación del oxígeno singulete, ya sea por emisión de fosforescencia o por interacción con el solvente.  
k<sub>R</sub> : constante de desactivación del oxígeno singulete por acción del DPBF.  
Q : Sustancia que produce desactivación química o física.  
v<sub>-DPBF</sub> : Velocidad de desaparición de DPBF.  
t : Tiempo.  
T : Temperatura.  
R : Constante de los gases.  
F : Constante de Faraday.  
HOMO : Orbital molecular ocupado de mayor energía.  
LUMO : Orbital molecular desocupado de menor energía.  
UV : Ultravioleta.  
IR : Infrarrojo.  
NIR : Infrarrojo cercano.  
PDT : Terapia fotodinámica.

## CARBOXYLATED ZINC-PHTHALOCYANINE, INFLUENCE OF DIMERIZATION ON THE SPECTROSCOPIC PROPERTIES. AN ABSORPTION, EMISSION, AND THERMAL LENSING STUDY

R. MARTÍN NEGRI<sup>1</sup>, ANITA ZALTS<sup>1</sup>, ENRIQUE A. SAN ROMÁN<sup>1</sup>, PEDRO F. ARAMENDÍA<sup>1</sup> and  
SILVIA E. BRASLAVSKY<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina and

<sup>2</sup>Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstrasse 34-36, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, FRG

(Received 11 July 1990; accepted 10 October 1990)

**Abstract**—Monomer and dimer absorption and emission spectra, and dimerization constants are reported for the diamide of the zinc-tetracarboxyphthalocyanine in pure dimethylformamide (DMF) and in H<sub>2</sub>O/DMF mixtures at room temperature. The dimerization constant increases steadily with the water content. The monomer absorption Q-band is insensitive to the solvent composition, whereas dimer spectra show great variations with the water content. Stationary emission measurements show that fluorescence originates exclusively from the monomers. The fluorescence spectrum as well as its absolute fluorescence quantum yield, measured by steady-state thermal lensing, are also insensitive to the solvent composition. The thermal lensing method is discussed for the case of two absorbing species in equilibrium.

### INTRODUCTION

The deviations from linear Beer-Lambert behaviour for dyes in solution caused by the formation of dimers and higher aggregates are normally more pronounced in water than in organic solvents. The behaviour of phthalocyanines follows this general rule (Blagrove and Gruen, 1972; Bernauer and Fallab, 1961; Monahan *et al.*, 1972; West and Pearce, 1965). The effect of aggregation on photophysical properties, particularly fluorescence, energy of the excited state, and charge transfer ability, however, is not yet well established quantitatively. These properties are important in order to evaluate the potential of these compounds as biological probes, as energy transfer sensitizers (Reddi and Jori, 1988), and as charge transfer sensitizers (Darwent *et al.*, 1982). Here dimers are reported to be inactive or much more inefficient than monomers as sensitizers (see also Spikes, 1986). Since incorporation of sensitizers in biological membranes results in a high local concentration, the knowledge of the behaviour of dimers can turn out to be important for the understanding of the action in biological media.

We have recently devoted efforts to characterize the photophysical and photochemical properties of tetracarboxylated phthalocyanines both in dimethylsulfoxide and its mixtures with water (Lagorio *et al.*, 1989; Lagorio *et al.*, to be published) and in

microheterogeneous media (Daraio *et al.*, to be published). We report in this paper a study using absorption and fluorescence spectroscopy and steady-state thermal lensing (TL) of a compound characterized as the diamide of the zinc-tetracarboxyphthalocyanine (ZnTCPc) in neat dimethylformamide (DMF) and its mixtures with water, with emphasis on the influence of dimerization on the spectroscopic properties. DMF was chosen because it is one of the best solvents for this class of compounds and for its high miscibility with water. The properties of the phthalocyanines in DMF and DMSO are very similar. Some results in pyridine as a typical complexing agent are also examined.

### MATERIALS AND METHODS

**Synthesis and purification of ZnTCPc.** The original method of Weber and Busch (1965) for the production of metal tetrasulphophthalocyanines was used in a modified version similar to that already used for the production of copper-tetracarboxyphthalocyanine (Lagorio *et al.*, 1989). Trimellitic anhydride (0.0352 mol), ammonium chloride (0.0168 mol), urea (0.2 mol), ammonium molybdate ( $8 \times 10^{-6}$  mol), zinc acetate (0.0096 mol), and 8 mL nitrobenzene were heated for 5 h at 185°C. The resulting solid was ground with methanol and washed until no smell of nitrobenzene remained. With this procedure the phthalocyanine is obtained as a tetraamide (Shirai *et al.*, 1980) which was further hydrolyzed in a basic medium by boiling the solid in 250 mL NaOH (0.1 M). The dissolved product was filtered and reprecipitated with HCl. Further dissolution in NaOH solution and reprecipitation with HCl was repeatedly carried out until the supernatant was colorless. Finally, the solid was dried with an IR lamp and stored over P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> under vacuum. Two different batches were processed in the same way.

\*To whom correspondence should be addressed.

**Abbreviations:** DMF, dimethylformamide; DMSO, dimethylsulfoxide; TL, thermal lensing; ZnTCPc, diamide of the Zn-tetracarboxyphthalocyanine.



**Analysis of the ZnTCPc.** Back titration of the product dissolved in aqueous NaOH with HCl indicated an average of 2.05 unprotected carboxy groups. Elemental analysis on the two batches, performed in two different laboratories (UMYMFOR, University of Buenos Aires, and Beller, Göttingen) yielded C: 53.1 and 53.3%, H: 4.1 and 3.5%, and N: 17.9 and 18.9%. Calculated values for a tetracarboxylated phthalocyanine are C: 57.4%, H: 2.1%, and N: 14.9%. Somewhat different values are obtained for a partially hydrated compound, but the agreement between the experimental and calculated values is not improved. The larger value for N and the somewhat lower value for C point to a partial deamidation during hydrolysis. Taking into account the results of the titration, the calculated values for a dihydrated diamide are C: 54.9, H: 2.9, and N: 17.8%, in agreement with the experimental values. Thus, the compound was identified as the diamide of the tetracarboxylated Zm phthalocyanine and the abbreviation ZnTCPc refers to this compound. Efforts aimed at a further hydrolysis in strong basic medium led to bleaching of the compound. Four hundred MHz  $^1\text{H-NMR}$  (Bruker) measurements in  $\text{DMSO-}d_6$  yielded non-resolved broad bands in the aromatic region (6.5–10 ppm) which may arise from the presence of a mixture of isomers. Analysis using  $^{13}\text{C-NMR}$  was not possible due to solubility problems. The low solubility also impaired HPLC analysis and/or column separation of the various possible amides (mono, di, tri, and tetra) and of the possible constitutional isomers. X-Ray analysis was not possible since the samples were polycrystalline. The  $-\text{COOH}$  and the  $-\text{CONH}_2$  groups could not be resolved by IR spectroscopy. Infrared measurements were made with the copper-tetracarboxyphthalocyanine and its tetraamide with similar results.

Copper (II) chloride (Mallinkrodt, St. Louis, MO, analytical grade) and cresyl violet perchlorate (Exciton, Dayton, OH) were used as provided. All solvents (Mallinkrodt) were distilled under vacuum. Water was purified by a millipore Super-Q system.

The absorption measurements were made with a Carl Zeiss DMR 11 spectrophotometer equipped with a Lauda RC6 thermostat. Spectra were run using 0.1, 1, and 4-cm quartz cuvettes.

Solutions were freshly prepared and absorbances measured immediately after preparation. Stationary fluorescence measurements were carried out with an LS5 Perkin-Elmer spectrofluorometer. The spectra were not corrected.

Absolute fluorescence quantum yields were measured by the TL (thermal-blooming) method as described by Brannon and Magde (1978). The beam from a 1 mW He-Ne laser (Melles Griot OSLHR-111) at 632.8 nm was focused with an 80 mm focal-length lens and impinged onto a 1-cm quartz cell located at a confocal distance as suggested by Dovichi and Harris (1979). The sample temperature was kept constant by water flow. After the cuvette, the divergent beam passed through a pinhole located 1 m apart and the irradiance at the centre of the beam was monitored with a photodiode (Silicon Corp. SD 444-42) whose output was fed into a digital oscilloscope (Kenwood MS 1660). Copper (II) chloride- $2\text{H}_2\text{O}$  (Mallinkrodt) was used as calorimetric reference (Braslavsky and Heihoff, 1989).

All measurements were performed with aerated solutions at  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Bubbling with argon did not introduce changes either in the fluorescence or in the TL results. The percentage of  $\text{H}_2\text{O}$  in DMF is always expressed as vol/vol.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Dimerization

The absorption spectra of ZnTCPc in various  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  mixtures at a fixed ZnTCPc concen-

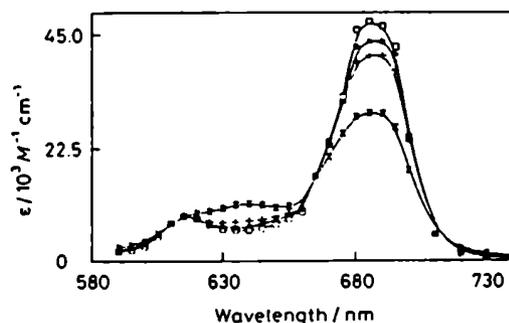


Figure 1. Absorption spectra of ZnTCPc  $2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$  in (□) 100% DMF, (•) 10%  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ , (+) 20%  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ , and (×) 30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ . The percentages are expressed in vol/vol.

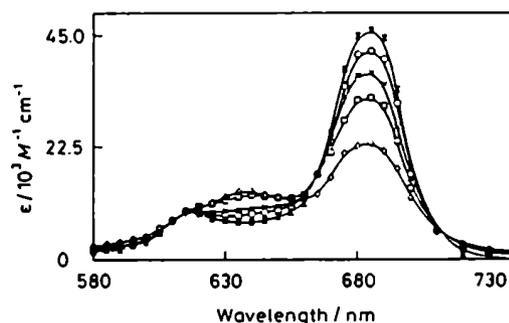


Figure 2. Absorption spectra of ZnTCPc in 30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  at (×)  $2.0 \times 10^{-7}$ , (○)  $1.2 \times 10^{-6}$ , (•)  $3.4 \times 10^{-6}$ , (□)  $1.1 \times 10^{-5}$ , and (◇)  $4.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

tration are shown in Fig. 1.

In the absence of water the spectrum is characterized by two intense peaks at about 615 and 685 nm. As water is added, the spectra show a strong reduction in intensity at 685 nm and a new band appears at about 640 nm.

On the other hand, at a fixed solvent composition, the absorption spectra change with the ZnTCPc concentration. Figure 2 shows this dependence for the case of a 30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  mixture.

Two isosbestic points at 665 and 710 nm and an isosbestic region around 615 nm appear in the  $10^{-7}$ – $10^{-5} \text{ M}$  concentration range. In more concentrated solutions the isosbestic points tend to disappear (see spectrum at  $4.4 \times 10^{-5} \text{ M}$  in Fig. 2) probably due to the formation of higher aggregates.

Assuming a monomer–dimer equilibrium below  $10^{-5} \text{ M}$ , with the dimerization constant  $K_d$ :

$$K_d = [D]/[M]^2, \quad (1)$$

and considering that the absorbance,  $A$ , of a solution containing only these two species is given by Eq. (2):

$$A = \epsilon_M[M] + \epsilon_D[D], \quad (2)$$

with  $\epsilon_M$  and  $\epsilon_D$  the molar absorption coefficients of monomer and dimer, respectively, at the particular wavelength chosen for the observation, and taking

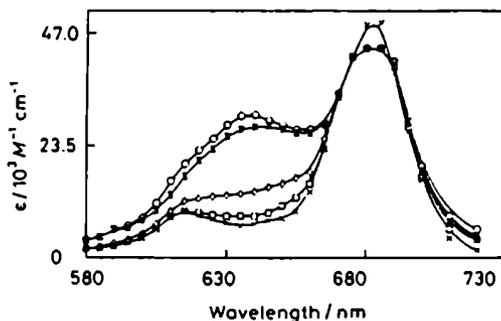


Figure 3. Absorption spectrum of the ZnTCPC monomer ( $\times$ ) and calculated absorption spectra of the dimer in (□) DMF, (◇) 10% H<sub>2</sub>O/DMF, (⊗) 20% H<sub>2</sub>O/DMF, and (○) 30% H<sub>2</sub>O/DMF.

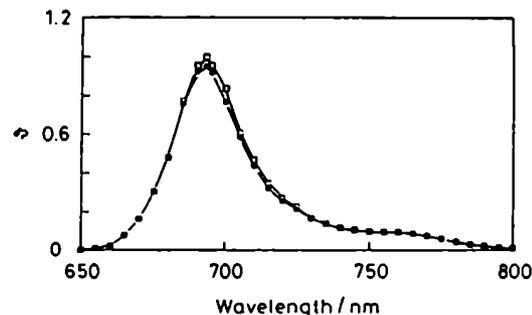


Figure 4. Fluorescence emission spectra of ZnTCPC  $1 \times 10^{-6}$  M in DMF. (□) Aereated solution and (•) saturated with O<sub>2</sub>.  $\lambda_{exc} = 615$  nm.

into account the mass balance  $c_0 = [M] + 2[D]$  ( $c_0$  is the analytical ZnTCPC concentration), the following relations result:

$$A = \epsilon_M[M] + \epsilon_D/2 (c_0 - [M]), \quad (3)$$

with

$$[M] = [(1 + 8K_d c_0)^{1/2} - 1]/4K_d$$

The spectrum of the monomeric form of ZnTCPC (Fig. 3) was obtained by recording the absorbances in the concentration range where the Beer-Lambert law holds for each solvent mixture. In neat DMF the range extends up to  $10^{-5}$  M, whereas with 20% added H<sub>2</sub>O dimers are still present in the  $2 \times 10^{-6}$  M solutions. Neither does the spectrum of the monomer change with H<sub>2</sub>O content up to 20%, or upon changing the solvent to pyridine. At 685 nm  $\epsilon_M = 4.45 \times 10^4$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. In 30% H<sub>2</sub>O/DMF dimers are present in the whole concentration range. The absorption spectrum of the monomer could not be directly measured in this mixture and was assumed equal to that in the other solvents.

The value of  $\epsilon_M$  at the maximum, 685 nm, was entered into Eq. (3) and the absorbance data fitted to obtain  $\epsilon_D = (4.0 \pm 0.4) \times 10^4$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> at this wavelength and  $K_d$ , by a non-linear least square procedure (Yu-Chu Yang *et al.*, 1985). The values of  $K_d$  are given in Table 1.

The dimer spectra at various ZnTCPC concentrations in DMF and in the different H<sub>2</sub>O/DMF mixtures were calculated by subtracting the spectrum of the monomer from that of the solution in

Table 1. Dimerization constants of ZnTCPC at 25°C in DMF with various percentages of H<sub>2</sub>O

% H <sub>2</sub> O	$K_d$ (M <sup>-1</sup> )
0	$1.4 \times 10^3$
10	$5.7 \times 10^3$
20	$1.1 \times 10^4$
30	$1.9 \times 10^4$

each case. Figure 3 shows that the spectrum of the dimer depends on the solvent composition.

#### Fluorescence spectra and quantum yield

Fluorescence spectra of ZnTCPC ( $10^{-7}$ – $5 \times 10^{-6}$  M) were recorded in neat pyridine, DMF, and in H<sub>2</sub>O/DMF mixtures. The fluorescence band extended between 650 and 800 nm with a maximum at 693 nm (Fig. 4). The spectral distribution was independent of excitation wavelength (within the Q band), analytical concentration, and solvent. Upon saturation of the solution with O<sub>2</sub> only a 5% decrease of the fluorescence intensity was observed.

The absorbance at the excitation wavelength was  $< 0.05$ . This, together with the fact that the spectral distribution of the fluorescence did not change with concentration, indicates that internal filter effects are negligible.

The fluorescence quantum yield,  $\phi_f$ , is defined by Eq. (4)

$$\phi_f = N_f h\nu_{exc} / (P_0 \gamma), \quad (4)$$

where  $N_f$  is the number of photons emitted per second,  $\nu_{exc}$  is the frequency of the exciting radiation,  $P_0$  is the incident radiant power, and  $\gamma = 1 - 10^{-A}$  is the fraction of exciting radiation absorbed by the sample. Since the fluorescence spectral distribution is always the same,  $N_f$  is proportional to the fluorescence intensity at the emission maximum,  $I_f$  (in arbitrary units) i.e.  $I_f = k \phi_f \gamma$ , where  $k$  is a proportionality factor depending only on  $\nu_{exc}$ ,  $P_0$ , and instrumental factors. For a constant  $\phi_f$ , a linear relationship between  $I_f$  and  $\gamma$  is expected. This linear relationship was tested within the  $\gamma$  values used for the ZnTCPC solutions with cresyl violet perchlorate in ethanol, which has similar fluorescence properties as ZnTCPC, *viz.* a narrow emission band in the red, but does not aggregate in this solvent.

The values of  $I_f$  were measured for various H<sub>2</sub>O contents at the same  $\gamma$  value. For the case of 0 and 10% H<sub>2</sub>O no variation in  $I_f$  resulted, whereas for higher H<sub>2</sub>O content,  $I_f$  decreased. The effect was more pronounced for the case of 30% H<sub>2</sub>O, for

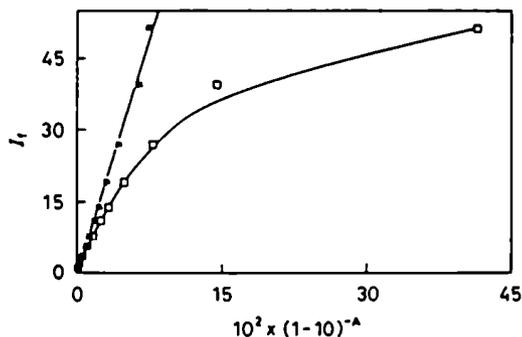


Figure 5. Fluorescence intensity ( $I_f$ ) of a solution of ZnTCPc in 30% H<sub>2</sub>O/DMF at the maximum of the emission band (693 nm) as a function of (□)  $\gamma$ , the fraction of light absorbed by the solution and of (●)  $\gamma_M$ , the fraction of light absorbed by the monomer. (see text).  $\lambda_{exc} = 615$  nm.

which a non-linear relationship was found between  $I_f$  and  $\gamma$  [Fig. 5(□)]. These facts can be rationalized on the basis of a H<sub>2</sub>O-content dependent  $K_d$  and a different fluorescent behaviour of monomer and dimer.

For ZnTCPc solutions in 30% H<sub>2</sub>O/DMF, a linear relationship is verified when the fraction of light absorbed only by the monomer,  $\gamma_M$ , given by Eq. (5), is used instead of  $\gamma$  [Fig. 5(●)]:

$$\gamma_M = \gamma \epsilon_M[M]/(\epsilon_M[M] + \epsilon_D[D]) \quad (5)$$

This indicates that only monomers of ZnTCPc decay radiatively, whereas dimers deactivate exclusively by non-radiative processes.

#### Thermal lensing measurements

Thermal lensing (TL) was used for the measurement of absolute values of  $\phi_f$ . The refractive index change caused by the heat evolution due to the radiationless processes taking place after light absorption, turns in most cases the solution into a divergent lens which defocuses the laser beam. The magnitude  $\Theta$  which is the change of irradiance at the beam center relative to its stationary value, is given by Eq. (6) (Brannon and Magde, 1978).

$$\Theta = \kappa P_{th} \quad (6)$$

Neglecting the phosphorescence quantum yield, the power released by all radiationless processes at room temperature,  $P_{th}$ , is given by Eq. (7)

$$P_{th} = (1 - \phi_f \lambda_l/\lambda_i) \gamma P_0 \quad (7)$$

in which  $P_0$  is the power of the laser beam at  $\lambda_i = 632.8$  nm, and  $\lambda_l = 693$  nm is the wavelength of the fluorescence maximum (strictly, the wavelength corresponding to the mean fluorescence frequency should be used).  $\kappa$  is a factor containing thermoelastic properties of the solvent and instrumental parameters and was determined using CuCl<sub>2</sub> as calorimetric reference measured under the same

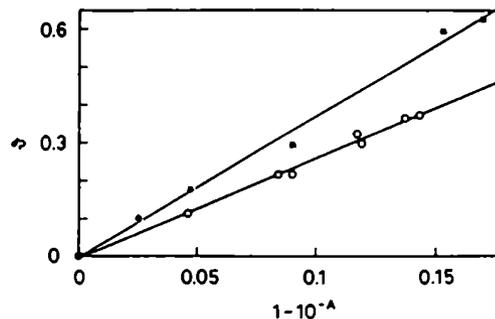


Figure 6. Thermal-lensing signal ( $\Theta$ ) as a function of the fraction of light absorbed,  $\gamma$ , for (●) solutions of CuCl<sub>2</sub> and (○) solutions of ZnTCPc in DMF.

conditions as used for the sample (Fig. 6) (Braslavsky and Heihoff, 1989). Values of  $\gamma$  were spectroscopically measured for each solution at 632.8 nm (1 nm bandwidth).

As indicated by Eqs. (6) and (7), for a constant  $\phi_f$  (concentration independent) a linear relationship between  $\Theta$  and  $\gamma$  is expected. Two cases are considered: ZnTCPc in (a) pyridine, DMF, and up to 10% H<sub>2</sub>O/DMF and (b) mixtures of DMF with 20 and 30% H<sub>2</sub>O.

(a) *Solutions of ZnTCPc in pyridine, DMF, and 10% H<sub>2</sub>O/DMF mixtures.* The range of ZnTCPc considered was  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  M. Thus, the fraction of light absorbed by the dimer at  $\lambda_l$  was always < 9% of  $\gamma$ . In this case the effects of dimerization on  $\phi_f$  are negligible and its value is constant and equal to the fluorescence quantum yield of the monomer,  $\phi_{fm}$ . Accordingly, linear plots are obtained for  $\Theta$  vs  $\gamma$  (see Eqs. (6) and (7) and Fig. 6 for the case of a DMF solution). Values of  $\phi_{fm} = 0.32 \pm 0.04$ , determined from the least-squares slopes like that shown in Fig. 6 for the DMF solution, were equal for the three solvents and similar, in turn, to the value reported for other Zn-phthalocyanines in dilute solutions (e.g. 0.3 and 0.32 for ZnPc and for ZnPcTS, respectively, Darwent *et al.*, 1982; 0.5 for ZnPc in ethanol, Valduga *et al.*, 1987). The lower value reported by Shen *et al.* (1989) for ZnTCPc in DMF is probably due to self-absorption in view of the high concentration used. The invariance of  $\phi_{fm}$  and the absorption and emission spectra with the solvent and with the water content up to 10% in dilute solutions indicate that the behaviour of excited ZnTCPc monomers is independent of the solvent.

(b) *Solutions of ZnTCPc in 20 and 30% H<sub>2</sub>O DMF mixtures.* The concentration range of ZnTCPc was  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  and  $5 \times 10^{-7}$ – $5 \times 10^{-6}$  M for the 20 and 30% H<sub>2</sub>O/DMF mixtures, respectively. The dimer absorbance fractions at  $\lambda_l$  were > 6% and > 20%, respectively, calculated using the  $K_d$  values listed in Table 1.

Similar to case (a), Fig. 7 shows the plot of  $\Theta$  vs  $\gamma$  for solutions of CuCl<sub>2</sub> and ZnTCPc in the 30% H<sub>2</sub>O/DMF mixture.

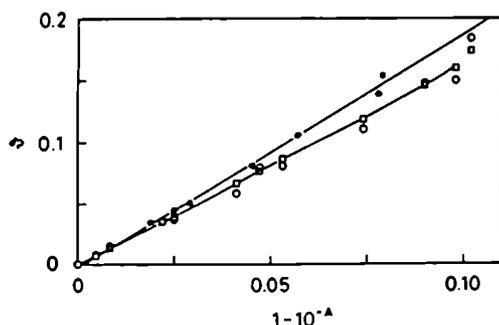


Figure 7. Thermal-lensing signal ( $\Theta$ ) as a function of the fraction of light absorbed,  $\gamma$ , for (•) solutions of  $\text{CuCl}_2$  and (○) solutions of ZnTCPc in 30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ . (□) Simulated points for ZnTCPc [Eqs. (5) and (9)].

Though the plot for the ZnTCPc solution seems to be linear (the same is true for the 20%  $\text{H}_2\text{O}$  solution, data not shown), lower values for  $\phi_f$  are derived, viz.  $\phi_f = 0.23 \pm 0.04$  and  $0.18 \pm 0.04$  for the 20 and 30%  $\text{H}_2\text{O}$  cases, respectively. Taking into account that the monomer/dimer ratio is not constant over the concentration range analysed, that dimers do not fluoresce, and that they absorb an appreciable fraction of the excitation radiation, these fluorescence yields should be considered only as mean values over the concentration range. In this case a non-linear relationship is obtained between  $\Theta$  and  $\gamma$ , as shown in the following. The  $\phi_f$  are related to  $\phi_{fM}$ , by Eq. (8):

$$\phi_f = \phi_{fM} \gamma_M / \gamma \quad (8)$$

Equations (6), (7) and (8) are combined yielding Eq. (9):

$$\gamma - \Theta / (\kappa P_0) = \phi_{fM} \gamma_M \lambda_f / \lambda_i \quad (9)$$

$\phi_{fM}$  is thus calculated from the least-squares slopes of the plots of  $\gamma - \Theta / (\kappa P_0)$  vs  $\gamma_M \lambda_f / \lambda_i$  [Eq. (9)] using Eq. (5) for  $\gamma_M$ . The values obtained were  $\phi_{fM} = 0.28 \pm 0.04$  for the 20%  $\text{H}_2\text{O}$  mixture and  $\phi_{fM} = 0.4 \pm 0.1$  for the 30%  $\text{H}_2\text{O}$  mixture. The value  $\phi_{fM} = 0.32 \pm 0.04$  obtained in case (a) falls within the range of the simulated  $\phi_{fM}$  in case (b). This, and the invariance of the monomer absorption and emission spectra in the high-water content mixtures (identical to the monomer spectra in the low-water content solutions), supports the concept of the independence of the excited state properties of ZnTCPc monomer with the solvent. Simulated  $\Theta$  values for the 30%  $\text{H}_2\text{O}$  containing DMF solutions using  $\phi_{fM} = 0.32$  are depicted in Fig. 7 for comparison.

Two points should be stressed in connection with the above discussion:

- (1) The thermoelastic parameters of water mixtures included in  $\kappa$  in Eq. (6) become unfavourable for photothermal measurements with increasing water content (Braslavsky and Heihoff, 1989). In fact, within the same experimen-

tal conditions,  $\kappa$  is ca 2 times smaller in the 30%  $\text{H}_2\text{O}$  containing solution than in neat DMF.

- (2) As pointed out by Magde *et al.* (1979), TL is not the method of choice in order to measure  $\phi_f < 0.25$ . Below this value the error is larger than 20% and small variations in the least-squares slopes in the  $\Theta$  vs  $\gamma$  plots cannot be detected. This is manifested in the larger errors for the effective  $\phi_f$  in case (b).

## CONCLUSIONS

All measurements were carried out with the mixture (the same for two independent batches) of tetracarboxylated Zn-phthalocyanine and its several possible mono-, di-, and tetra-amides (a diamide in average) including the possible isomers. However, the mixture behaves like the simple system of a monomer and a dimer as evidenced by the neat isosbestic points.

Whereas the absorption spectrum of the monomer is independent of the solvent, that of the dimer and the dimerization constant of ZnTCPc depend strongly on the water content. The fluorescence properties are, on the contrary, not affected by the solvent nature and composition because emission originates exclusively from the monomers.

Thermal lensing experiments should be carefully analysed when aggregation or other equilibria are present. In fact, the relationship between  $\Theta$  and  $\gamma$  may be interpreted as linear though dimerization is important, e.g. for the case of 20 and 30%  $\text{H}_2\text{O}$  solutions. The only evidence for aggregation is the variation of the derived emission yield. In these cases, a knowledge of the value of the aggregation constant is unavoidable in order to properly interpret the results.

When dealing with water-containing mixtures, the aggregation effects might be further obscured by the loss of sensitivity of the photothermal methods. More powerful laser sources should improve the detection sensitivity (Brannon and Magde, 1978; Dovichi *et al.*, 1984).

*Acknowledgements*—This project was supported by Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), by Universidad de Buenos Aires, and by Stiftung Volkswagenwerk (FRG). R. M. Negri is a CONICET doctoral fellow. E. San Román and P. F. Aramendía are members of the Carrera de Investigador Científico (CONICET). We are indebted to Professor K. Schaffner and the Max Planck Society for their constant support.

## REFERENCES

- Bernauer, K. and S. Fallab (1961) Phthalocyanine in wässriger Lösung. *Helv. Chim. Acta* **44**, 1287–1292.
- Blagrove, R. J. and L. C. Gruen (1972) The aggregation of the tetrasodium salt of copper phthalocyanine-4,4',4'',4'''-tetrasulfonic acid. *Aust. J. Chem.* **25**, 2553–2558.
- Brannon, J. H. and D. Magde (1978) Absolute quantum yield determination by thermal blooming. Fluorescein. *J. Phys. Chem.* **82**, 705–709.

- Braslavsky, S. E. and K. Heihoff (1989) Photothermal methods. In *Handbook of Organic Photochemistry* (Edited by J. C. Scaiano), pp. 327-355. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Darwent, J., P. Douglas, A. Harriman, G. Porter and M. C. Richoux (1982) Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. *Coord. Chem. Rev.* **44**, 83-126.
- Dovich, N. J. and J. M. Harris (1979) Laser induced thermal lens effect for calorimetric trace analysis. *Anal. Chem.* **51**, 728-731.
- Dovich, N. J., T. G. Nolan and W. A. Weimer (1984) Theory of laser induced photothermal refraction. *Anal. Chem.* **56**, 1700-1704.
- Lagorio, M. G., L. E. Dicio, E. A. San Román and S. E. Braslavsky (1989) Quantum yield of singlet molecular oxygen sensitization by copper (II)-tetracarboxyphthalocyanine. *J. Photochem. Photobiol. B.* **3**, 615-624.
- Magde, D., J. H. Brannon, T. L. Cremers and J. Olmsted (III) (1979) Absolute luminescence yield of cresyl violet. A standard for the red. *J. Phys. Chem.* **83**, 696-699.
- Monahan, A. R., J. A. Brado and A. F. De Luca (1972) The dimerization of a copper (II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene. *J. Phys. Chem.* **76**, 446-449.
- Reddi, E. and G. Jori (1988) Steady state and time resolved spectroscopic studies of photodynamic sensitizers: porphyrins and phthalocyanines. *Rev. Chem. Intern.* **10**, 241-268.
- Shen, T., Z.-L. Yuan and H.-J. Xu (1989) Fluorescent properties of phthalocyanine dyes and pigments. *Dye Pigments* **11**, 77-80.
- Shirai, H., A. Maruyama, K. Kobayashi, N. Hojo and K. Urushido (1980) Functional metal-porphyrine derivatives and their polymers. 4. Synthesis of poly (styrene) bonded Fe (III)-4,4',4'',4'''-as well as Co(II)-4,4',4'',4'''-tetracarboxyphthalocyanine and their catalase-like activity. *Makromol. Chem.* **181**, 575-584.
- Spikes, J. D. (1986) Phthalocyanines as photosensitizers in biological systems and for the photodynamic therapy of tumors. *Photochem. Photobiol.* **43**, 691-699.
- Valduga, G., E. Reddi and G. Jori (1987) Spectroscopic studies on Zn (II)-phthalocyanine in homogeneous and microheterogeneous systems. *J. Inorg. Biochem.* **29**, 59-65.
- Weber, J. H. and D. H. Busch (1965) Complexes derived from strong field ligands. XIX. Magnetic properties of transition metal derivatives of 4,4',4'',4'''-tetrasulphophthalocyanine. *Inorg. Chem.* **4**, 469-471.
- West, W. and S. Pearce (1965) The dimeric state of cyanine dyes. *J. Phys. Chem.* **69**, 1894-1903.
- Yu-Chu Yang, J. R. Ward and R. P. Sciders (1985) Dimerization of Cobalt (II)-tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions. *Inorg. Chem.* **24**, 1765-1769.

**CAPÍTULO 8.**

**BIBLIOGRAFÍA.**

## 8. BIBLIOGRAFIA.

- \* Ahrens, U. y H. Kuhn (1963). Z. Physik. Chem., 371/2, 1.
- \* Alfenaar, M. y C.L. de Ligny (1967). Rec. Trav. Chim., 86, 1185.
- \* Barr, H., C.J. Tralau, P.B. Boulos, A.J. Mac Robert, N. Krasner, D. Philips y S.G. Brown (1990). Gastroenterology, 98, 1532.
- \* Bates, R.G. (1975). Bull. Soc. Chim. Belg., 84 (12), 1139.
- \* Ben-Hur, E. e I. Rosenthal (1985). Int. J. Radiat. Biol., 47, 145.
- \* Blagrove, R.J. y L.C. Gruen (1972). Aust. J. Chem., 25, 2553.
- \* Blagrove, R.J. y L.C. Gruen (1973). Aust. J. Chem., 26, 225.
- \* Brannon, J.H. y D. Madge (1978). J. Phys. Chem., 82, 705.
- \* Brasseur, N., H. Ali, R. Langlois, J.R. Wagner, J. Rousseau y J.E. van Lier (1987). Photochem. Photobiol., 45(5), 581
- \* Braun, A. M., M.T. Maurette y E. Oliveros (1986). Technologie Photochimique. Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, Suiza.
- \* Cahill, A.E y H. Taube (1951). J.Amer.Chem.Soc., 73,2847.
- \* Clack, D.W. y J.R. Yandle (1972). Inorg. Chem., 11, 1738.
- \* Covington, A.K., R.G. Bates y R.A. Durst (1983). Pure & Appl. Chem., 55 (9), 1467.
- \* Daraio, M.E. (1992). Reacciones de transferencia de electrones y de fotosensibilización inducidas por ftalocianinas en medios microheterogéneos. Tesis doctoral, FCEyN, UBA.

- \* Daraio, M.E., A. Volker, P.F. Aramendía y E. San Román (1995). Trabajo en preparación.
- \* Darwent, J.R., P. Douglas, A. Harriman, G. Porter y M. Richoux (1982). Coord. Chem. Rev., 44, 83.
- \* Davidov, A.S. (1962). Theory of Molecular Exciton, traducido al inglés por M. Kasha y M. Oppenheimer, Jr.. Mc Graw - Hill, N. York.
- \* Debye, P.Z., (1921). Z. Phys., 22, 302.
- \* Douhéret, G. y M. Morénas (1967). C.R. Acad. Sc. Paris, t.264, serie C., 729.
- \* Farina, R.D., D.J. Halko y J.H. Swinehart (1972). J. Phys. Chem. 76 (17), 2343.
- \* Fernández, D., J. Awruch y L.E. Dicelio (1995). Trabajo en preparación.
- \* Ferraudi, G.J. (1988). Elements of Inorganic Photochemistry. J. Willey & Sons, Inc. N. York.
- \* Ferraudi, G.J. y D.R. Prasad (1984). J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2137.
- \* Foote, C.S. (1984). Mechanisms of Photooxygenation, Porphirin Localization and Treatment of Tumors, Alan R. Liss, Inc.
- \* Gaspard, S y Ph. Maillard (1987). Tetrahedron 43(6), 1083.
- \* Gaspard, S. y R. Viovy (1979). J. Chim. Phys., 76, 571.
- \* Gentec Inc, (1986). Manual de Instrucciones, Series PC-10 Thermopile Optical Power Detection.



- \* George, Ph., D.J.E. Ingram y J.E. Bennett (1957). J. Amer. Chem. Soc., 79, 1870.
- \* Giraudeau, A., F.F. Fan y A.J. Bard (1980). J. Amer. Chem. Soc., 102(16), 5137.
- \* Green, J.M. y L.R. Faulkner (1983). J. Amer. Chem. Soc., 105, 2950.
- \* Griffiths, J., J. Cruse-Sawyer, S.R. Wood, J. Schofield, S.B. Brown y B. Dixon (1994). J. Photochem. Photobiol., B. Biol., 24, 195.
- \* Gouterman, M., G.H. Wagniere y L.C. Snyder Jr. (1963). J. Mol. Spectrosc., 11,2.
- \* Gutman, V., (1968). New Pathways in Inorganic Chemistry, Capítulo 4: Properties of Donor Solvents and Coordination Chemistry in their Solutions. E.A. Ebworth, A.G. Maddock y A.G. Sharpe Ed. Cambridge Univ. Press.
- \* Harazono, T. y I. Takagishi, (1993). Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 1016.
- \* Harriman, A. y M.C. Richoux (1980). J. Chem. Soc., Faraday Trans II, 76, 1618.
- \* Ingraham, L.L. y D.L. Meyer (1985). Biochemistry of the Elements, vol. 4: Biochemistry of Dioxygen. Plenum Press, N.Y., Londres.
- \* Ito, M., P.C. Huang y E.M. Kosower (1961). Trans. Faraday Soc., 57, 1662.
- \* Kanazaki E., H. Yamanouchi y S. Kanda (1988). Mol. Cryst. Liq. Cryst., 154, 351.
- \* Kasha, M., H.R. Rawls y M.A. El-Bayoumi (1965). Pure Appl. Chem., 11, 371.

- \* Kautsky, H. y H. de Bruijn (1931). *Naturwissenschaft*, 19, 1043.
- \* Kavarnos, G.J. y N.J. Turro (1986). *Chem. Rev.*, 86, 401.
- \* Lagorio, M.G. (1991). *Caracterización espectroscópica y fotoquímica de ftalocianinas en solución*. Tesis doctoral, FCEN, UBA.
- \* Lagorio, M.G., L.E. Dicelio y E. San Román (1993). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72, 153.
- \* Lagorio, M.G., L.E. Dicelio, E. San Román y S.E. Braslavsky (1989). *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 3, 615.
- \* Langlois, R., H.Ali, N. Brasseur, R. Wagner, J.E. van Lier (1986). *Photochem. Photobiol.* 44, 117.
- \* Lever, A.B.P. y J.P. Wilshire (1978). *Inorg. Chem.*, 17, 1145.
- \* Levshin, L.V. y I.S. Lonskaya (1961). *Optics and Spectrosc.*, 11, 148.
- \* Lexa, D. y M. Reix (1974). *J. Chim. Phys.*, 71(4), 517.
- \* Leznoff, C.C. y A.B.P. Lever (1989). *Phthalocyanines. Properties and Applications*. VCH Publishers Inc.
- \* Ligny, C.L. de y M. Rehbach (1960). *Rec. Trav. Chim.*, 79, 727.
- \* London, F.Z., (1931). *Z. Phys. Chem., Abt. B.*, 11, 222.
- \* Mann, C.L. y K.K. Barnes (1970). *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*. Marcel Dekker, New York.
- \* Martin, P.C., M. Gouterman, B.V. Pepich y G.E. Renzoni (1991). *Inorg. Chem.*, 30, 3305.

- \* Minor, P.C., M. Gouterman y A.B.P. Lever (1985). *Inorg. Chem.*, 24, 1894.
- \* Móger, G., T. Szitó, M. Györ, A. Darmanyán, G. Irinyi y D. Gál (1991). *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 10, 147.
- \* Monahan, A.R., J.A. Brado y A.F. De Luca (1972 a). *J. Phys. Chem.*, 76, 446.
- \* Monahan, A.R., J.A. Brado y A.F. De Luca (1972 b). *J. Phys. Chem.*, 76, 1994.
- \* Moser, F.H. y A.L. Thomas (1983). *The Phthalocyanines*, vol. 1., CRC Press, Boca Raton, Fl.
- \* Mukerjee, P. y A.K. Ghosh (1970). *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6419.
- \* Myers J.F, G.W. Rayner Canham y A.B.P. Lever (1975). *Inorg. Chem.*, 14(3), 461.
- \* Negri, R.M. (1991). "Procesos fotofísicos de ftalocianinas, porfíricas y cianinas en solución". Tesis doctoral. FCEN, Universidad de Buenos Aires.
- \* Negri, R.M., A. Zalts, E.A. San Román, P.F. Aramendía y S.E. Braslavsky (1991). *Photochem. Photobiol.*, 53(3), 317.
- \* Nevin, W.A., W. Liu y A.B.P. Lever (1987 a). *Can. J. Chem.*, 65, 855.
- \* Nevin, W.A., M.R. Hempstead, W. Liu y C.C. Leznoff (1987 b). *Inorg. Chem.*, 26, 570.
- \* Nishimura, Y., Y. Kaneko, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, M. Kiten, S. Yamamura y D. Matsunaga (1990). *Chem. Letters*, 1935.

- \* Nonell i Marrugat, S. (1988). Photosensitized Production and Physico-chemical Properties of Singlet Molecular Oxygen  $O_2 (^1\Delta_g)$  in Systems of Biological Importance. Steady-State and Time-Resolved Near-IR Phosphorescence Studies. Tesis Doctoral. Mülheim a.d. Ruhr.
- \* Nyokong, T., Z. Gasyna y M.J. Stillman (1986). Inorg. Chim. Acta, 112, 11.
- \* Nyokong, T., Z. Gasyna y M.J. Stillman (1987). Inorg. Chem. 26, 548.
- \* Obochi, M.O.K., R.W. Boyle y J.E. van Lier (1993). Photochem. Photobiol., 57(4), 634.
- \* Ohno, T., S. Kato, A. Yamada y T Tanno (1983). J. Phys. Chem., 87, 775.
- \* Ohtani, H., T. Kobayashi, T. Ohno, S. Kato, T.Tanno y A. Yamada (1984). J. Phys. Chem., 88, 4431.
- \* Ohtani, H., T. Kobayashi, T. Tanno, A. Yamada, D. Wöhrle y T. Ohno (1986). Photochem. Photobiol. 44(2), 125.
- \* Parker, C. A., (1968). Photoluminescence of Solutions. Elsevier Pub. Co.
- \* Perrin, D.D. y W.F. Armarego (1988). Purification of Laboratory Chemicals. 3. Edición, Pergamon Press.
- \* Prasad, D.R. y G. Ferraudi (1982 a). Inorg. Chem., 21, 4241.
- \* Prasad, D.R. y G. Ferraudi (1982 b). J. Phys. Chem. 86,4043.
- \* Prasad, D.R. y G. Ferraudi (1983). Inorg. Chem., 22, 1672.
- \* Rabinowitch, E. y L.F. Epstein (1941). J. Am. Chem. Soc., 63, 69.

- \* Reddi, E. y G. Jori (1988). Rev. Chem. Intern., 10, 241.
- \* Reddi, E., G. Jori y F.F. Rubaltelli (1991). J. Photochem. Photobiol. B8, 159.
- \* Rehm, D. y A. Weller (1969). Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73, 836.
- \* Reichardt, C., (1979). Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim y Nueva York.
- \* Reynaud, R., (1968). C.R. Acad. Sc. Paris, t. 266, serie C, 489.
- \* Rollmann, L.D. y R.T. Iwamoto (1968). J. Amer. Chem. Soc., 90(6), 1455.
- \* Rosenthal, I. (1991). Photochem. Photobiol., 53 (6), 859.
- \* Rousseau, J., H. Ali, G. Lamoureux, E. Lebel y J.E. van Lier (1985). Int. J. Appl. Radiat. Isot., 36 (9), 709.
- \* Rück, A., C. Hildebrandt, T. Köllner, H. Schenckenburger y R. Steiner (1990). J. Photochem. Photobiol. B: Biol., 5, 311.
- \* Rywkin, S., E. Ben-Hur, Z. Malik, A.M. Prince, Y.S. Li, M.E. Kenney, N.L. Oleinick y B. Horowitz (1994). Photochem. Photobiol., 60(2), 165.
- \* Schelly, Z.A., D.J. Harward, P. Hemmes y E.M. Eyring (1970). J. Phys. Chem. 74 (16), 3040.
- \* Sen, P.K. y L.I. Grossweiner (1988). Photochem. Photobiol., 47, 745.
- \* Shirai, H., A. Maruyama, K. Kobayashi, N. Hojo y K. Urushido (1980). Makromol. Chem., 181, 575.
- \* Smetana, Z., E. Mendelson, J. Manor, J.E. van Lier, E. Ben-Hur, S. Saizburg y Z. Malik (1994). J. Photochem. Photobiol. B: Biol., 22, 37.

- \* Spikes, J.D. (1986). Photochem. Photobiol., 43 (6), 691.
- \* Spikes, J.D. (1992). Photochem. Photobiol., 55 (6), 797.
- \* Stackelberg, M. y W. Stracke (1949). Z. Electrochem. 53, 118.
- \* Stillman, M.J. y T. Nyokong (1989). Absorption and MCD Spectral Properties of Phthalocyanines, en Phthalocyanines, Properties and Applications, editado por C.C. Leznoff y A.B.P. Lever, VCH Publishers Inc.
- \* Tanno, T., D. Wöhrle, M. Kaneko y A. Yamada, (1980). Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 1032.
- \* Truxillo, L.A. y D.G. Davis (1975). Anal. Chem., 47, 2260.
- \* Valduga, G., S. Nonell, E. Reddi, J. Jori y S.E. Braslavsky (1988). Photochem. Photobiol., 48, 1.
- \* Vincent, P.S., E.M. Voigt y K.E. Rieckhoff (1971). J. Chem. Phys., 55, 4131.
- \* Wagner, J.R., H Ali, R. Langlois, N. Brasseur y J.E. van Lier (1987). Photochem. Photobiol., 45 (5), 587.
- \* Weber, J.H. y D.H. Busch (1965). Inorg. Chem. 4, 469.
- \* Wegner, E.E. y A.W. Adamson (1966). J. Amer. Chem. Soc., 88, 394.
- \* West, W. y S. Pearce (1965). J. Phys. Chem., 69, 1894.
- \* Wilkinson, F. y J. Brummer (1981). J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 810.
- \* Wolberg, A. y J. Manassen (1970). J. Amer. Chem. Soc., 92, 2982.

\* Wu, S., H. Zhang, G. Cui, D. Xu y H. Xu (1985). Acta Chim. Sinica, 43, 21.

\* Yang, Y., J.R. Ward y R.P. Seiders (1985). Inorg. Chem., 24, 1765.

\* Zhang, Xian-Fu y Hui-Jun Xu (1993). J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89 (18), 3347.