

159



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONÓMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de las Propiedades
Fotoluminiscentes de Ftalocianinas
de metales de transición dispersas
en una Matriz de Polietileno.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A:

FRANCISCO DOROTEO ORTIZ LÓPEZ

Asesores: † Dr. Jacobo Gómez Lara.
M. en C. Pilar Ovalle Marroquín

México, D.F.

2001





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández.
Vocal: Q. Josefina Elizalde Torres
Secretario: M. en C. Pilar Raquel Ovalle Marroquín.
1er. Suplente: M. en C. Imelda Velázquez Montes.
2do. Suplente: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

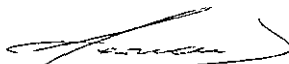
El presente trabajo de tesis profesional se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 3 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, en el Laboratorio de Propiedades Ópticas, IFUNAM y en el Departamento de Polímeros del IIM.

Asesores de tesis:



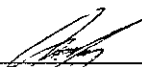
† Dr. Jacobo Gómez Lara
M.C. Pilar Raquel Ovalle Marroquín

Supervisor Técnico:



Dr. José Manuel Hernández Alcantara

Sustentante:



Francisco Dóroteo Ortiz López

Dedicatorias

Doy gracias a Dios por haberme dado la oportunidad de vivir y terminar una etapa más en mi vida.

Como poder haber logrado sin ustedes a mi lado, todo aquello que un día paso por mi mente y poder realizarlo como una meta. Por la gran atención con el que siguieron mis estudios y los consejos que de ustedes recibí, además de velar por mí cuando me encontraba lejos y con ustedes también, pero especialmente por darle vida a mis sueños, de poder lograr una de mis metas con su ayuda y del sacrificar grán parte de su vida para verlas hechas realidad.

Por su constante apoyo y por su cariño asia mí, con amor a mis padres: *Doroteo Ortiz Cruz y Celia López Ramírez*, por su constante apoyo, comprensión y la gran ayuda que me brindaron durante todo este tiempo, especialmente a ti mamá por estar a mi lado y siempre estaré orgulloso de tenerte a mi lado como la gran persona que representas para mí en mi vida. Este trabajo es para ustedes.

A mis hermanos *Lorena, Juanis, Ignacio, Paty, Miriam*, al cuñado *Ernesto* y al enano *Ernesto* por ser incondicionales conmigo y por darme todo su apoyo durante todo este tiempo de emprender y aprehender, en especial por tenerlos como hermanos y saber que siempre contare con ustedes.

Con cariño y admiración a la Familia Olvera Barrera por su apoyo y comprensión que me tienen, esperando que la amistad que tenemos perdure y fructifique durante mucho tiempo.

Con todo mi amor, mi cariño y mi corazón para la persona Más importante en mi vida por ser mi gran amiga, que me ha apoyado en momentos difíciles por darme la motivación necesaria para la conclusión de este trabajo con quien cada día vivo una maravillosa aventura y siempre ocuparás un lugar muy especial dentro de mí.

Gracias *ERIKA* por amarme y estar a mi lado.



AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por darme la oportunidad de poder sentirme una persona afortunada, privilegiada y muy orgullosa por ser parte de una gran institución y por ser la mejor universidad de todo México.

A la Facultad de Química por cibijarme con su conocimiento y darme una formación profesional, además por que el estar en ella conocí a grandes personas que me formaron y a grandes amistades que espero en Dios conservarlas por mucho tiempo.

Al † Dr. Jacobo Gómez Lara por sus valiosas enseñanzas y orientación en la elaboración de mi servicio social, por haber depositado en mí su confianza para la elaboración de este proyecto y darme las bases para la conclusión de una etapa más de mi aprendizaje. Esperando que en la parte donde se encuentre nos este echando muchas porras para salir avantes.

Al Dr. Raymundo Cea por darnos su apoyo condicional para la continuación de esta tesis, después del lamentable fallecimiento del Dr. Jacobo y por su valiosa amistad.

A la Dra. Elena Golovataya por el cariño brindado todo este tiempo, sus comentarios, sus enseñanzas, sus consejos y sobre todo su valiosa amistad que espero conservar por mucho tiempo.

A mi supervisor técnico el Dr. José Manuel Hernández Alcántara por todo el apoyo que nos brindo para el mejor manejo de los equipos utilizados y además por el apoyo académico brindado, además de sus consejos, por revisarme este trabajo y por su amistad que espero conservar.

Al Dr. Héctor Murrleta por darnos su valiosa participación en la revisión previa de este trabajo.

Al Dr. Plinio Sosa Fernández, a la Q. Josefina Elizalde Torres por llevar acabo la revisión de la tesis y hacer las correcciones debidas para el mejoramiento de esta.

Al área de Polímeros del IIM por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo y por sus amables comentarios y enseñanzas

A mis amigos Arturo, Eric, Oscar, Ramon, Rene, Edgar, Hugo, Rogelio, Pedro, Rodrigo, Michelle, Ana Rut, Alma, Jessica, Irais y a todos aquellos que siempre me han demostrado su gran amistad. Y le ruego a Dios que en esta vida tengan lo mejor que ella les pueda brindar.

A mi asesora la M. en C. *Pilar Raquel Ovalle Marroquín* por haberme "adoptado" después del lamentable suceso del Dr. Jacobo Gómez Lara ya que gracias a ti este trabajo se logró terminar. Creo que este es el momento de agradecerte lo mucho que me haz ayudado, te doy las gracias por haberme otorgado tu valioso tiempo en mi proceso de formación como Ingeniero Químico.

El éxito comienza con la voluntad del hombre
Piensa en grande y tus hechos crecerán,
Piensa en pequeño y quedarás atrás,
Piensa que puedes y podrás
Todo está en el estado mental.

La batalla de la vida no siempre
La gana el hombre más fuerte
O el más ligero, por que
Tarde o temprano, el hombre
Que gana es aquel que cree
Poder hacerlo.

Llegará una época en la que una investigación
diligente y prolongada sacará a la luz cosas que
hoy están ocultas. La vida de una persona,
aunque estuviera toda ella dedicada al cielo,
sería insuficiente para investigar una materia
tan vasta.... Por lo tanto este conocimiento sólo se
podrá desarrollar a lo largo de sucesivas edades.

Llegará una época en la que nuestros
descendientes se asombren de que ignoráramos
cosas que para ellos son tan claras... Muchos son los
descubrimientos reservados para las épocas
futuras, cuando se haya borrado el recuerdo de
nosotros. Nuestro universo sería una cosa muy
limitada sino ofreciera a cada época algo que
investigar.... La naturaleza no revela sus misterios
de una vez para siempre.

ÍNDICE

PÁG.

Índice.	
Resumen.	1
Introducción.	2
Objetivos.	6
Capítulo 1. Antecedentes Teóricos	7
1.1 Propiedades Químicas de Ftalocianinas.	7
1.1.1 Estructura de Ftalocianinas.	8
1.1.2 Características de Ftalocianinas.	10
1.2 Agregación de Ftalocianinas.	11
1.2.1 Complejos Metálicos Macro-cíclicos.	11
1.2.2 Ftalocianinas como Materiales Moleculares.	12
1.2.3 Organización Molecular de Ftalocianinas.	14
1.2.4 Aplicación de Ftalocianinas.	15
1.3 Polietileno.	17
1.3.1 Estructura Química y Física.	17
1.3.2 Propiedades Químicas.	18
1.3.3 Generalidades de Polietileno.	19
1.3.4 Aplicaciones del Polietileno.	21
1.4 Propiedades Ópticas de Compuestos de Coordinación.	22
1.5 Fotoluminiscencia.	23
1.5.1 Descripción del Sistema de Fotoluminiscencia.	25
Capítulo 2. Método Experimental.	27
2.1 Preparación de Películas	28

	PÁG.
2.2 Espectrofotómetro Milton Roy	28
2.3 Equinox 55.	29
2.4 Prensa Hidráulica Carver.	31
2.5 Espectrofotómetro de Fotoluminiscencia.	33
Capítulo 3. Presentación de Resultados.	35
3.1 Espectroscopía en UV-visible.	35
3.2 Espectroscopía en el Infrarrojo.	42
3.3 Fotoluminiscencia.	45
Capítulo 4 Análisis de resultados.	51
Conclusiones y Recomendaciones.	57
Bibliografía.	60
Apéndices.	
Apéndice A. Espectroscopía.	64
Apéndice B. Propiedades Ópticas de Materiales.	70

RESUMEN

Resumen

La tesis se enfoca al estudio de las propiedades ópticas en el área de fotoluminiscencia, para estudiar el comportamiento del ligante en presencia de un metal de transición. Se realiza la comparación de los resultados de películas de ftalocianinas en polietileno y las ftalocianinas en solución sólida de KBr ante técnicas de análisis espectroscópicas (UV-visible, IR y Fotoluminiscencia). Los resultados obtenidos de las distintas pruebas, se analizan y se puede concluir sobre las mejores condiciones para llevar a cabo la técnica de soportar ftalocianinas en un material polimérico (polietileno).

Se propuso un diseño experimental para el estudio y caracterización de nuevas formas de soportar compuestos de diferentes solubilidades y la posibilidad de preparación de películas de compuestos ópticamente activos, contempla el uso de ftalocianinas de diferentes metales de transición (Co, Ni, Cu, Pb y Zn), soportadas en una matriz de polietileno de alta densidad. Debido que la estructura del polietileno no existen grupos funcionales que puedan reaccionar o interferir con las propiedades ópticas del pigmento.

En el análisis de los resultados la técnica de UV-visible mostró datos favorables en la comparación de las películas de polietileno y la solución sólida de KBr así mismo, en fotoluminiscencia los resultados obtenidos en pastillas de KBr, no presentan cambios notables en las bandas de emisión de los compuestos, ni en su desplazamiento con respecto a las obtenidas de ftalocianinas soportadas en polietileno

El uso de películas de polietileno resultó ser un método recomendable para pruebas de UV-visible y Fotoluminiscencia en compuestos de baja o ninguna solubilidad. Creando una nueva metodología en la aplicación del uso del polietileno como soporte, abre las posibilidades de estudios en nuevas líneas de investigación en óptica, así como el desarrollo de nuevas tecnologías.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN.

Hoy en día los sistemas supramoleculares presentan propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas no convencionales, semejantes en algunos casos a las de los metales¹. El hecho de que los materiales moleculares estén siendo cada vez más solicitados para su aplicación en diversas áreas tecnológicas² deriva de la diversidad y manejabilidad de estos sistemas. Dada la pequeña magnitud de las fuerzas intermoleculares en la fase condensada (fuerza hidrófobas, van der Waals, etc.), se puede afirmar que las propiedades del material, molecular provienen de las características físico-químicas de las unidades moleculares aisladas, así como de la disposición relativa que éstas adoptan en dicha fase².

Las propiedades conductoras³ y magnéticas⁴ de los materiales moleculares han sido hasta ahora objeto principal de estudio para su aplicación en diferentes áreas tecnológicas. Sin embargo, se habla ya de la sustitución paulatina del electrón por el fotón y se puede aventurar que, en la actualidad, nos encontramos en el área de hacer electrónica con fotones en una red (optoelectrónica), como etapa intermedia entre la electrónica (en la comercialización de los dispositivos de cristales líquidos) y la fotónica⁵ (el uso masivo de las fibras ópticas en la tecnología de las comunicaciones), aplicaciones en las que los fotones y electrones se usan simultáneamente. En esta área, los materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales pueden desempeñar un papel fundamental en la manipulación y procesado de señales ópticas, ya que ofrecen serias ventajas sobre los materiales inorgánicos.

Entre la amplia variedad de compuestos que pueden ser utilizados para la fabricación de los materiales moleculares se encuentran los *metalomacrociclos*. Dentro de este grupo, cabe destacar la familia de las *Ftalocianinas*⁶ (*Pcs*) *metálicas* por sus particulares características electrónicas y químico-físicas.

Las ftalocianinas son macrociclos aromáticos planos, constituidos por cuatro unidades de isoindol unidas por sus posiciones 1,3 a través de átomos de nitrógeno. Su estructura consta de 42 electrones π que se extienden sobre 40 átomos. Sin embargo, la deslocalización electrónica tiene lugar preferentemente sobre el anillo interior, de manera que el ligando ftalocianina se considera formalmente como un sistema aromático formado por 16 átomos y 18 electrones π , al que se encuentran condensados cuatro anillos de benceno que conservan su estructura electrónica⁷.

Las ftalocianinas se caracterizan por su elevada estabilidad, tanto térmica como química: algunas pueden ser calentadas hasta 500 °C al vacío sin descomposición y resisten la acción de ácidos no oxidantes y bases. También son ópticamente estables, tolerando radiaciones electromagnéticas de gran intensidad.

Una de las características que sitúa a estos compuestos en una posición tan destacada dentro del área de los materiales moleculares es su gran *versatilidad*. Los átomos de hidrógeno de la cavidad central de la ftalocianina pueden reemplazarse por más de 70 elementos de la tabla periódica⁸. Las ftalocianinas no sustituidas son compuestos muy insolubles, como es en nuestro planteamiento de investigación, y únicamente pueden ser disueltos en disolventes aromáticos de alto punto de ebullición (quinilina, clorobenceno, α -cloronaftaleno) o en ácidos minerales fuertes. La solubilidad es, sin embargo, un requisito fundamental que debe cumplir un compuesto orgánico para poder convertirse en una materia prima, ya que facilita su procesado en diferentes tipos de fases condensadas. Así la introducción de sustituyentes lipófilos de tipo alquil, alcoxi y tioéter en los anillos bencénicos conduce a derivados altamente solubles en disolventes orgánicos. Cuando los sustituyentes periféricos son, entre otros, ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos se obtienen ftalocianinas solubles en agua. Una de las áreas científicas de gran interés donde se emplean ftalocianinas hidrosolubles⁹ en la terapia del cáncer. Sin embargo para el caso de ftalocianinas

insolubles es necesario, para su estudio espectroscópico, la búsqueda de una matriz sólida y transparente que permita un mejor estudio de sus propiedades.

Las múltiples modificaciones que pueden efectuarse sobre el anillo de ftalocianina facilitan la variación de los parámetros fisicoquímicos de los compuestos, lo que permite *modular* y *optimizar* las propiedades físicas de éstos. Un ejemplo de ello es la modulación de sus propiedades ópticas. Las ftalocianinas son compuestos que absorben radiaciones correspondientes a la luz visible y que presentan una alta estabilidad óptica. Por este motivo, han sido empleadas tradicionalmente como colorantes y pigmentos en la industria textil y de las pinturas. Además el elevado coeficiente de extinción (absortividad ó factor de extinción molar) de las ftalocianinas y la posición de sus bandas en el espectro de absorción posibilita su uso como foto sensibilizador en la terapia fotodinámica del cáncer⁸.

El espectro de UV-visible de una ftalocianina libre de metal presenta dos bandas de absorción en el visible, generalmente entre 620-700 nm, asociadas a transiciones π - π HOMO-LUMO y que se denominan bandas Q^{9,10}. La existencia de dos bandas se debe a que el LUMO corresponde con un par de orbitales moleculares no degenerados.

Las propiedades ópticas de las ftalocianinas se ven enriquecidas por su versatilidad química. El átomo central modula las propiedades espectrales en función de su naturaleza o estado de oxidación. También es posible modular la posición de la banda Q mediante la extensión de la estructura aromática del macrociclo, por condensación de anillos bencénicos, o por alteración de la estructura base del anillo de ftalocianina¹¹.

El presente trabajo de investigación se encuentra dividido en una introducción, antecedentes teóricos, método experimental, presentación y

discusión de resultados, análisis de resultados, conclusiones y recomendaciones y un apéndice.

En el primer capítulo se desglosan los conceptos básicos o antecedentes, en donde se mencionan características, descripción y aplicación de las ftalocianinas en los diferentes ámbitos de la industria y la investigación. Además de la utilización de un material polimérico (polietileno) con la finalidad esencial de poder soportar la ftalocianina y del estudio comparativo de las propiedades fotoluminiscentes en la región de UV-visible de las ftalocianinas soportadas en polietileno y en KBr.

En el segundo capítulo se describen las condiciones de elaboración y construcción de las películas en la matriz de polietileno y las pastillas de KBr. Y la descripción de los diferentes equipos utilizados en este trabajo.

Los dos últimos capítulos corresponden a la descripción de los resultados y su discusión. Así mismo se presentan las conclusiones generadas de este trabajo de investigación.

Finalmente en el apéndice se presenta la información complementaria de las técnicas espectroscópicas utilizadas.

OBJETIVOS

OBJETIVOS.

Desarrollo y evaluación del uso de polietileno como un soporte alternativo para el estudio de algunas propiedades ópticas y espectroscópicas para compuestos de baja solubilidad.

Dado que en la estructura del polietileno no existen grupos funcionales (oxígeno, anillos aromáticos, azufre, grupos funcionales, etc.) se propone evaluar el comportamiento del polietileno como soporte en estudios de fotoluminiscencia de compuestos orgánicos.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES TEÓRICOS.

CONTENIDO:

- 1.1 Propiedades Químicas de Ftalocianinas.
 - 1.1.1 Estructura de Ftalocianinas
 - 1.1.2 Características de Ftalocianinas.
- 1.2 Agregación de Ftalocianinas.
 - 1.2.1 Complejos Metálicos Macrocíclicos
 - 1.2.2 Ftalocianinas como Materiales Moleculares.
 - 1.2.3 Organización Molecular de Ftalocianinas.
 - 1.2.4 Aplicación de Ftalocianinas.
- 1.3 Polietileno.
 - 1.3.1 Estructura Química y Física.
 - 1.3.2 Propiedades Químicas.
 - 1.3.3 Generalidades de Polietileno.
 - 1.3.4 Aplicaciones de Polietileno.
- 1.4 Propiedades Ópticas de Compuestos de Coordinación.
- 1.5 Fotoluminiscencia.
 - 1.5.1 Descripción del Sistema de Fotoluminiscencia.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES TEÓRICOS.

1. FTALOCIANINAS.

1.1 PROPIEDADES QUÍMICAS.

Las ftalocianinas¹² de metales electrovalentes son aquellos complejos que se forman con los metales alcalinos y alcalino-térreos. Son casi completamente insolubles en disolventes orgánicos comunes y no son volátiles. Cuando se tratan con ácidos minerales acuosos y en algunos casos con alcohol o aún simplemente con agua, los átomos metálicos son removidos, generando así la ftalocianina libre de metal. Los complejos de *Na*, *K*, *Ca*, *Ba*, *Cd*, y *Hg* pertenecen a ésta clase. La ftalocianina de *Li* es una excepción notable, ya que se disuelve en alcohol y puede intercambiar el metal con sales de otros metales aún a temperatura ambiente.

Las covalentes son estables y subliman a temperaturas entre 400 y 500 °C usando vacío o atmósfera inerte. Las ftalocianinas covalentes son más estables; no son desmetalizadas por la acción de ácidos minerales. El enlace covalente confiere a la molécula un carácter pseudoaromático. Los complejos de *Cu*, *Ni*, *Zn*, *Co*, *Al*, *At*, *Fe*, y *V* son de este tipo. De menor estabilidad se encuentran los compuestos de *Be*, *Pd*, *Mn*, y *Mg*, aunque también son covalentes. Estos últimos sí son desmetalizados por ácidos minerales. Son normalmente solubles en ácido sulfúrico concentrado, además del ácido fosfórico, ácido etilsulfúrico, ácido clorosulfónico y con menor grado, en ácido tricloroacético. La solubilidad se debe a la formación de las sales.

En cuanto a la estructura de las ftalocianinas, se ha demostrado que el átomo metálico y los núcleos asoindólicos se encuentran estrictamente en un plano. Para metales como Mg, Fe, y Co, sus complejos han sido el primer ejemplo de simetría planar.

Una de las más importantes propiedades de las moléculas de las porfirinas y ftalocianinas es su capacidad para coordinar a iones metálicos, dando como resultado sales intercomplejas estables con estructuras. Los complejos estables de porfirinas o metaloporfirinas, y los complejos de ftalocianinas metálicas resultan de la formación de cuatro enlaces equivalentes N-M (Nitrógeno-Metal) que están ocupando los orbitales vacantes s , p_x , p_y , y $(n-1)d_{x^2-y^2}$ o $nd_{x^2-y^2}$ del catión con los electrones de los átomos centrales del nitrógeno.

La mayor parte de los materiales utilizados actualmente en las distintas áreas de la electrónica molecular, de la fotónica y de la optoelectrónica son de naturaleza inorgánica.

Sin embargo, el desarrollo de nuevas tecnologías ha incentivado en los últimos tiempos la búsqueda de nuevos materiales moleculares, sólidos orgánicos o metal orgánicos que poseen propiedades supramoleculares de tipo óptico, magnético y/o conductor similares a las de los metales.

Entre los distintos tipos de compuestos que, por sus especiales propiedades físicas y físico-químicas, pueden ser integrados dentro del área de los Materiales Moleculares, se encuentran los METALOMACROCICLOS y dentro de esta familia cabe destacar como subunidad molecular a la FTALOCIANINA.

1.1.1 ESTRUCTURA DE FTALOCIANINAS.

Las ftalocianinas (H_2Pc) son macrociclos¹³ aromáticos constituidos por cuatro unidades de isoindol dispuestas en forma cíclica y unidas por sus posiciones 1 y 3 mediante átomos de nitrógeno (puentes aza).

Su relación estructural con la Porfina (H₂P) es muy marcada; así, formalmente puede designarse como tetraazatetrabenzoporfirina.

Las ftalocianinas, por lo tanto, entran a formar parte de los derivados porfirínicos, tales como la tetraazaporfirina, (H₂TAP) y la tetrabenzoporfirina (H₂TBP).

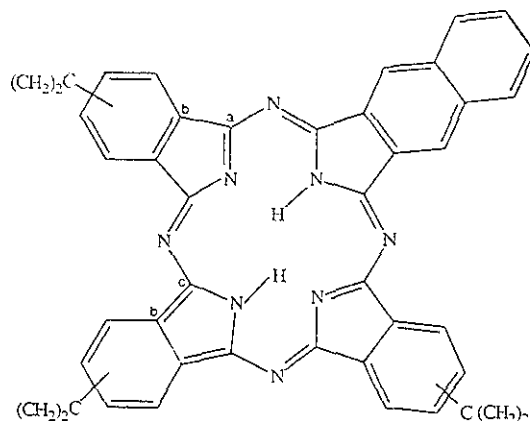


Fig. 1. Esquema representativo de una ftalocianina libre de metal.

Estudios de rayos X de H₂Pc demuestran que la longitud del enlace entre los carbonos pirrólicos a y b es mayor que la existente entre los carbonos b y c. Debido a estos resultados se ha llegado a la conclusión de que los cuatro anillos bencénicos de las unidades isoindólicas conservan en gran parte su carácter bencenoide y por lo tanto la deslocalización electrónica tiene lugar sobre el sistema conjugado del anillo interior, el cual está formado por 16 átomos y al ser plano y contener 18 electrones p es aromático, según la definición clásica dada por la regla de Hückel.

El átomo que ocupa la cavidad central puede ser de naturaleza muy diferente y en la actualidad se conocen más de 70 distintos.

ESTRUCTURA GENERAL.

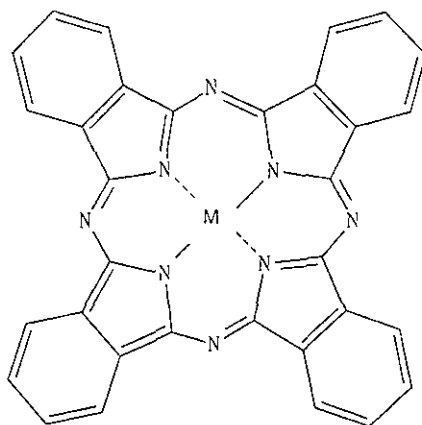


Fig. 1.1 Esquema representativo de una ftalocianina metálica.

Con los estudios realizados por Phillips y Falk se obtuvo la siguiente serie de estabilidad relativa de complejos de porfirinas y ftalocianinas con metales: $Pt^{2+} > Pd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Ag^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

1.1.2. CARACTERÍSTICAS DE FTALOCIANINAS.

- Estabilidades óptica¹⁴, térmica y química.
- Capacidad para presentar propiedades físicas no convencionales
- Conductividad eléctrica.
- Actividad Óptica No Lineal (ONL).
- Variedad, versatilidad y flexibilidad de su arquitectura.

- Construcción de parámetros electrofísicos.
- Modulación del comportamiento eléctrico
- Capacidad para formar diferentes tipos de fases condensadas (Monocristales, películas policristalinas, cristales líquidos discóticos y películas finas)
- Organización de ftalocianinas en una arquitectura supramolecular
- Mejora de la procesabilidad

1.2 AGREGACIÓN DE FTALOCIANINAS.

Las ftalocianinas, debido a su estructura y su composición, presentan una gran tendencia a la agregación por interacciones π - π ¹⁵ y formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares

Esta tendencia a la agregación puede ser observada haciendo uso de la espectroscopía de absorción UV-VIS.

1.2.1 COMPLEJOS METÁLICOS MACROCÍCLICOS.

Los complejos tridentados¹⁵, mediante colorantes azometalizados son los más importantes miembros de esta clase de colorantes, la ftalocianina de cobre y sus derivados tienen una importancia similar en el campo de los colorantes complejos macrocíclicos metálicos y los pigmentos. Aunque los compuestos individuales de esta clase son pocos, en el campo de los pigmentos representan en total un cuarto de todos los pigmentos orgánicos fabricados, y la producción anual del mundo es medida en miles de toneladas. Esto es debido a tres factores; El primero es su maravilloso color azul brillante que varía hasta diferentes tonos de verde.

La fluorescencia de las ftalocianinas muchas veces hacen que el colorante luzca más brillante. El segundo factor es su gran estabilidad química, ya que la ftalocianina de cobre tiene una temperatura de sublimación de 580°C y se puede disolver en ácido sulfúrico concentrado sin descomponerse. El tercer factor es su rapidez de combustión.

Las ftalocianinas se relacionan estructuralmente con las porfirinas¹⁶, una de las más conocidas es la clorofila, el pigmento verde esencial para la fotosíntesis en las plantas, y la hemoglobina, que es el colorante rojo responsable del transporte de oxígeno en los humanos. Sin embargo las porfirinas son de una clase diferente, ya que la más alta intensidad de absorción de las porfirinas en el espectro de UV-Visible es de únicamente de 10,000, mientras que las ftalocianinas están, en su valor máximo en 100,000.

1.2.2 FTALOCIANINAS COMO MATERIALES MOLECULARES.

Las ftalocianinas forman parte de un grupo más extenso de compuestos macrocíclicos que son las azoporfirinas o porfirazinas. Las azoporfirinas están constituidas por macrociclos de 16 miembros que consisten en 4 anillos pirrólicos unidos por átomos de nitrógeno en la posición alfa. Las tetraftaloazaporfirinas son los compuestos que se conocen como ftalocianinas.

La elucidación de la estructura molecular de la ftalocianina libre (H_2PC), y de sus derivados metálicos más simples ($M^II PC$) permitió probar que el sistema macrocíclico es aproximadamente plano y completamente conjugado. De tal manera que los 18 electrones π existentes se mueven en el plano del sistema, generando una corriente de electrones π deslocalizados en el anillo. Esto dota de un carácter aromático al macrociclo, lo que le confiere alta estabilidad y determina las propiedades físicas y químicas de este tipo de compuestos. Y estas se caracterizan por su alta estabilidad térmica, algunas pueden ser calentadas hasta 500°C.

A partir de 1933 se generalizó el término "Ftalocianina" el cual proviene del griego nafta (aceite de roca) y cianuro (azul oscuro). Diversos estudios han demostrado la relevancia de dichos compuestos en virtud de sus propiedades semiconductoras, su reactividad fotoquímica, actividad fotosintética, luminiscencia, etc. También estos complejos metálicos poseen propiedades especiales como colorantes, y muestran un fuerte color rojo-azul. Todas esas propiedades tienen su origen en la singular estructura electrónica de los compuestos; un sistema altamente conjugado. El metal incorporado en la molécula juega un papel muy importante en el fenómeno de la conversión de energía fotovoltaica, debido a que son isoelectrónicos con porfirinas lo cual es de gran importancia en los procesos biológicos¹⁷, como es el caso de la fijación del nitrógeno y la captación de energía solar por las plantas.

Los átomos de hidrógeno centrales de la ftalocianina libre pueden ser reemplazados por un gran número de metales y metaloides, dando como resultado ftalocianinas metálicas con una amplia variedad de estados de oxidación y números de coordinación, los cuales determinan la estructura molecular y cristalina de los complejos. Por lo tanto, los complejos de Ni (II) y Cu (II) así como otros derivados divalentes (M(PC)) de la primera serie de transición de la tabla periódica, pueden ser vistos como estructuras octaédricas en el estado sólido.

Los complejos de ftalocianinas metaladas (M(PC)) generan soluciones intensamente coloridas y presentan bandas de absorción características en la región visible y ultravioleta, cuyo origen ha sido interpretado en términos de transiciones $\pi - \pi^*$. Por este motivo, han sido empleadas tradicionalmente como colorantes y pigmentos en la industria textil y de las pinturas.

Las bandas de absorción, así como las transiciones y los estados excitados, se denotan con las letras Q¹⁷, B (banda de Soret), se predice que existe una transición π^* en el macroanillo PC, que ocurre cerca de la banda B y esto es responsable del ensanchamiento de la banda de absorción en esta región.

También se observa con regularidad una señal próxima a Q, en algunos casos mejor resulta que en otros, y que se ha interpretado como una banda vibrónica para la transición Q (0 - 1)¹⁷. Esta señal desplazada hacia el azul, tiene una intensidad que es, en forma aproximada, 10 veces menor que la de la transición Q (0 - 0).

La estructura base del anillo de ftalocianina puede ser alterada, dando lugar a una serie de derivados conocidos como *Análogos de ftalocianina*. Las modificaciones más comunes son: a) sustitución de átomos en el sistema tetraazatetrabenzoporfirínico; b) extensión en el plano del sistema aromático; c) variación en el número de unidades isoindólicas.

1.2.3 ORGANIZACIÓN MOLECULAR DE FTALOCIANINAS.

Las ftalocianinas pueden organizarse también en otro tipo de fases condensadas: las *películas finas*. La preparación de estas películas permite su incorporación como componentes de dispositivos electrónicos. Las técnicas empleadas para la formación de estas películas son, entre otras, *la sublimación a vacío, dispersión en una matriz polimérica y el "spin-coating"* (evaporación del disolvente de una dispersión mediante giro de la muestra a gran velocidad). Sin embargo, ninguna de ellas permite controlar el espesor y la uniformidad de la película. Un método especialmente atractivo para la preparación de películas de ftalocianina es la técnica de Langmuir-Blodgett¹⁸, que permite acceder a estructuras constituidas por multicapas de espesor controlado.

Entre las propiedades más estudiadas de las ftalocianinas se encuentran las propiedades conductoras¹⁹, englobándose estos compuestos en el grupo de los *materiales moleculares semiconductores*. Para que un conjunto de moléculas conjugadas se convierta en un sistema conductor es necesario un apilamiento cofacial de las mismas, que permita la creación de bandas de conducción por la

interacción de los orbitales π de moléculas adyacentes. Es posible obtener así una conductividad preferencial a lo largo del eje de apilamiento (conductividad unidimensional).

1.2.4 APLICACIÓN DE FTALOCIANINAS.

Las películas de ftalocianinas han sido aplicadas en diversas áreas tecnológicas, haciendo uso de las propiedades que presentan estos compuestos. Una de ellas es la fabricación de sensores de gases, aprovechando la alteración que sufre la semiconductividad de estos macrociclos por la adsorción o desorción de gases reductores y oxidantes (monóxido y dióxido de nitrógeno o amoníaco, entre otros). Algunas películas de ftalocianinas han sido empleadas para la fabricación de dispositivos electrónicos. El comportamiento semiconductor de las ftalocianinas permite también su aplicación en células fotovoltaicas. También se ha mostrado el potencial como dispositivos electrocrómicos, en película fina o en fase cristal líquido, de otras, gracias a las propiedades redox de estos derivados. Otra área de aplicación tecnológica de las ftalocianinas la constituye los "displays" en color de cristal líquidos y la electrocatálisis¹⁴.

Las ftalocianinas y los complejos macrocíclicos han sido estudiadas con profundo detalle. Las principales aplicaciones que se les dio, fue como secadores o catalizadores. Actualmente, las ftalocianinas y muchos de sus derivados encuentran aplicaciones en un gran campo. Debido a sus propiedades especiales, las ftalocianinas y sus compuestos son de gran interés en la investigación. Son usadas en óptica; películas de Langmuir-Blodget (LB), almacenamiento de datos ópticos, dispositivos de rectificación, como cristales líquidos, como sustancias electrocrómicas, metales de baja dimensión o sensores de gas. Los derivados sustituidos de las ftalocianinas encuentran aplicaciones en varios procesos con luz visible; reacciones fotorédox o fotoelectroquímicas en solución, o células fotovoltaicas.

Las ftalocianinas tienen una alta estabilidad térmica, no reaccionan con facilidad, son inertes a ácidos y bases, además tienen alto poder de tinte. La pureza e intensidad de color les ha asegurado reputación y gran aplicación en la industria, tales como de pinturas, impresiones, textiles y papel, así como en procesos de tinte de fibras químicas y plásticos, ya que se obtiene una alta calidad de color con los pigmentos azul, azul verdoso y verde. También se usan derivados clorados de ftalocianinas y sus complejos como pigmentos¹⁹.

Los limitadores *ópticos* son una de las aplicaciones más importantes de las propiedades ópticas no lineales de las ftalocianinas y se puede decir que éstas se encuentran entre los materiales más prometedores para esta función. Son dispositivos que presentan una transmisión de la luz dependiente de la intensidad, de manera que para intensidades normales la transmisión es alta, disminuyendo ésta cuando se hace incidir un haz intenso. Estos dispositivos pueden desempeñar funciones muy útiles como la protección del ojo humano de fuentes de luz de gran intensidad.

La ftalocianina de cobre presenta polimorfismo, las dos especies más conocidas son la forma α , y la estable, la forma β . Todos los métodos de producción para la ftalocianina de cobre, producen forma β que no es muy útil para pigmentación. Pero esta se puede convertir por precipitación en ácido sulfúrico a la forma α que sí es útil en procesos de pigmentación.

Actualmente con el descubrimiento¹⁷ de las propiedades de la ftalocianina de cobre se han realizado esfuerzos para emplear estas en el campo de los colorantes, por su color y alta estabilidad, se usa principalmente en el tinte de papel y algodón.

Se han realizado grandes esfuerzos para producir complejos macrocíclicos metálicos que tengan propiedades comparables con las ftalocianinas pero que cubran el resto del espectro visible, en particular el rojo. Una gran variedad de

complejos macrocíclicos han sido preparados y existen numerosas patentes, pero ningún producto de importancia comercial ha surgido. Es cierto que los compuestos relacionados con las ftalocianinas incluyendo las porfirinas, el complejo Níquel el cual tiene un color púrpura, y las hemiporfirinas tales como metalohemiporfirazina, triazolohemiporfirazina²¹, metales complejos, los cuales presentan colores que van del café-anaranjado al verde.

1.3 POLIETILENO.

Por la polimerización de etileno, operación que suele realizarse a temperaturas y presiones elevadas, pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas. Estos productos tienen en común la estructura química fundamental $(CH_2 - CH_2 -)_n$, y en general tienen las propiedades químicas de un alcano de peso molecular elevado. Entre ellos hay líquidos, grasas, ceras duras y blandas y termoplásticos de propiedades físicas y mecánicas muy diversas.

Al polietileno²⁰ nos referiremos como un sólido termoplástico de peso molecular comprendido entre 10,000 y 40,000. Este tipo de polímero se creó para usarlo como aislamiento eléctrico, pero después ha encontrado muchas aplicaciones en otros campos, especialmente como películas y para envases.

1.3.1 ESTRUCTURA QUIMICA Y FISICA.

El análisis del polietileno (C, 85.7%; H, 14.3%) corresponde a la fórmula empírica $(CH_2)_n$, resultante de la adición al etileno. Aunque en general las propiedades químicas del polietileno son las que podrían esperarse de un alcano lineal de alto peso molecular, algunas diferencias sugieren que la molécula no es una cadena sencilla de grupos metilenos. Esto es confirmado por las propiedades físicas, muy variables, que se encuentran entre muestras del mismo peso molecular medio. La estructura de un polietileno típico difiere de la de un alcano de cadena recta en que es de cadena ramificada y contiene grupos olefinicos de tres tipos. Por otro lado, la condición ramificada de la cadena del polímero, influye profundamente en las propiedades físicas tanto del polietileno sólido como del

polietileno fundido. En consecuencia, las propiedades físicas se refieren no sólo a un intervalo de pesos moleculares, sino también a cierto tipo de polímeros de cadena ramificada. Variando las condiciones en que se realiza la polimerización, es posible variar el grado de ramificación entre límites amplios y producir gran número de tipos de polímeros.

Un polietileno tiene una estructura parcialmente cristalina, parcialmente amorfa, y muestra un cambio gradual, a medida que aumenta la temperatura, hasta el estado completamente amorfo fundido. El grado de cristalinidad a temperaturas ordinarias se determina fácilmente por una medida del peso específico, y es aproximadamente 60 % para un polietileno normal. Pueden hacerse muestras más o menos cristalinas, y esta variación es debida a la variación en el grado de ramificación de la cadena.

Varias propiedades físicas y mecánicas son directamente afectadas por la cristalinidad y, en consecuencia, por el grado de ramificación. Son ejemplos la dureza, el punto de reblandecimiento y el punto de cadencia por la atracción. Algunas propiedades, como la resistencia a la atracción, la flexibilidad a temperaturas bajas y la resistencia al choque, son principalmente funciones del peso molecular medio. El gran número de tipos de polietileno es una consecuencia de la extensa variación en el peso molecular y en el grado de ramificación, y por consiguiente en la cristalinidad, propiedades que varían según las condiciones en que se realiza la polimerización.

1.3.2 PROPIEDADES QUIMICAS.

Como podía esperarse de su estructura sustancialmente parafínica²⁰, el polietileno es uno de los polímeros más estables e inertes. Sin embargo, tiene algunas reacciones que limitan sus usos y que exigen adoptar ciertas precauciones durante su tratamiento.

En ausencia completa de oxígeno, el polietileno es estable hasta 290°C. Entre 290 y 350°C, se descompone y da polímeros de peso molecular más bajo, que son normalmente termoplásticos o ceras, pero se produce poco etileno a temperaturas superiores a 350°C. Se producen productos gaseosos en cantidad creciente, pero el producto principal no es el etileno, sino el butileno. La degradación térmica del polietileno se ha estudiado con algún detalle: la cinética es de ruptura al azar de los enlaces entre carbonos, con preferencia en los puntos de ramificación de la cadena. En presencia de oxígeno, el polietileno es mucho menos estable. Se han observado cambios en las propiedades físicas y químicas que indican oxidación y degradación de las moléculas del polímero a 50°C y en presencia de la luz se produce una degradación incluso a las temperaturas ordinarias.

La oxidación térmica del polietileno es importante en el estado fundido, porque influye sobre el comportamiento en los procesos de tratamiento, y en el estado sólido porque fija límites a ciertos usos. Los principales efectos de la oxidación del polietileno son variaciones en la masa molecular que se manifiesta primero por cambios en la viscosidad y cuando son más intensos, por deterioro en la resistencia mecánica, variación en las propiedades eléctricas (especialmente aumento en el factor de potencia), desarrollo de olor rancio y cambio de color al amarillo, pardo y en casos extremos, al negro. A temperaturas más altas, los halógenos reaccionan con el polietileno por sustitución y desprenden el ácido correspondiente.

1.3.3 GENERALIDADES DE POLIETILENO.

El polietileno de alto peso molecular es un sólido blanco y translúcido. En secciones delgadas es casi del todo transparente. A las temperaturas ordinarias es flexible, y tiene una superficie relativamente blanda que puede rayarse con la uña. A medida que aumenta la temperatura, el sólido va haciéndose más blando y finalmente se funde a unos 110°C, transformándose en un líquido transparente. Si

se reduce la temperatura por debajo de la normal, el sólido se hace más duro y más rígido, y se alcanza una temperatura a la cual una muestra no puede doblarse sin romperse. La mayor parte del polietileno que hoy se fabrica tiene, en estado de fusión, una viscosidad del orden de 10,000-50,000 poises, medida en un plastómetro de extrusión a 200°C, pero se fabrican productos con viscosidades no mayores de 1 poise y hasta 200,000 poises.

La viscosidad del polietileno fundido disminuye a medida que aumenta la temperatura; se reduce aproximadamente a la mitad por un aumento de 25°C en la temperatura. Los polietilenos de alto peso molecular muestran más orientación que los materiales de peso molecular bajo, y la orientación disminuye a medida que sube la temperatura.

Todas las propiedades mecánicas del polietileno son sensibles a la historia térmica del ejemplar. Si el material se enfría rápidamente desde el estado fundido, el sólido tiene densidad y cristalinidad menores; por consiguiente, es más blando y más flexible y, por lo menos al principio, es más resistente al agrietamiento a bajas temperaturas y al agrietamiento en presencia de líquidos orgánicos. Por otro lado es probable que contenga más tensiones internas. El enfriamiento lento partiendo del estado fundido o el recocido de la muestra, por ejemplo, por tratamiento en agua hirviendo, da un producto más cristalino, más duro y algo más quebradizo; pero el sólido puede estar sometido a menos tensiones y es menos probable que se produzcan cambios lentos en las dimensiones al elevarse después la temperatura.

El polietileno es insoluble en agua y sólo absorbe ésta en un grado muy limitado. Una cifra típica para las temperaturas ordinarias es 0.1% para la absorción de agua por el polietileno; pero esta absorción es muy sensible al contenido de grupos afines al agua en el polímero. Si se introducen, por ejemplo, grupos carbonilos por oxidación, aumenta la absorción de agua. La absorción de agua aumenta con la temperatura.

Polietileno	Cristalinidad %	Densidad gramos/cm ³	Punto de fusión °C
Alta densidad	80 -95	0.94 a 0.97	Hasta 135
Baja densidad	50-75	0.91 a 0.93	105 a 110
Lineal de baja densidad	70-90	0.92 a 0.95	110 a 125

La ventaja del polietileno lineal sobre el ramificado de igual densidad es su mayor rigidez, que permite hacer películas más delgadas con propiedades mecánicas comparables. El ahorro en material compensa el mayor del polietileno lineal de baja densidad.

1.3.4 APLICACIONES DEL POLIETILENO.

Los usos²¹ del polietileno se fundan en las propiedades eléctricas del polímero, en su inercia química, su baja absorción, su baja permeabilidad al vapor de agua y sus propiedades mecánicas generales. Las primeras aplicaciones del polietileno se basaron en sus excelentes propiedades eléctricas, y hasta su uso como aislante. Recientemente, han adquirido mayor importancia los usos que se basan en su inercia y su resistencia al agua, y hoy se usa el polietileno en grado cada vez mayor para hacer botellas y otros envases, tuberías para agua y películas para envolver, usos que consumen más de la mitad del polietileno producido.

El polietileno ha encontrado amplia aceptación en virtud de su buena resistencia química, falta de olor, atoxicidad, poca permeabilidad para el vapor de agua, excelentes propiedades eléctricas y ligereza de peso. Se emplea en tuberías, fibras, películas, aislamientos eléctricos, revestimientos, envases, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes y artículos de fantasía

La irradiación gamma de la película de polietileno (dosis 0.5-20 megarröntgenes) mejora señaladamente la retención de tinta. El espectro infrarrojo de

los productos irradiados indica que está presente el grupo carbonilo, aunque no se aprecian cambios en la cantidad de insaturación, y el examen de las películas irradiadas por la luz polarizada no muestra reorientación molecular. Otra prueba más de que la mejor retención de tinta se debe a la oxidación de las moléculas de la superficie, es la desaparición del efecto de retención al frotar la superficie de la película con un disolvente orgánico.

Como polímero inerte y atóxico, el polietileno se usa mucho en la práctica médica. Se pueden usar tubos de polietileno flexibles para catéteres o para infusiones intravenosas.

1.4 PROPIEDADES OPTICAS DE COMPUESTOS DE COORDINACION:

Los compuestos de coordinación poseen brillantes colores, cuya explicación de por sí, es importante. Además, la relación que guardan estos colores con la composición de un compuesto dado y su estructura, convierten el estudio de estas propiedades en un importante método de investigación para el químico. También podemos mencionar que existen parámetros medibles espectroscópicamente, como es la diferencia de desdoblamiento del campo cristalino, puede medirse o relacionarse con otras propiedades como, por ejemplo, las termodinámicas, electrónicas²², estructurales.

Las propiedades ópticas de los sólidos son de una gran importancia tecnológica. Uno de los grandes avances en las últimas dos décadas ha sido la extensión de las técnicas ópticas y de la espectroscopía con un alto nivel de resolución en el rango que abarca desde la luz visible hasta las microondas. La física del estado sólido ha contribuido y favorecido a este desarrollo. La principal contribución ha sido en el campo de los detectores fotoconductores. La respuesta espectral de estos dispositivos es una propiedad óptica del sólido y se determina por la energía fotónica necesaria para remover un electrón del material.

Las propiedades ópticas de los sólidos quedan determinadas por la forma en que los electrones del material responden a la radiación incidente

1.5 FOTOLUMINISCENCIA.

La influencia más evidente de la presencia de impurezas dentro de un cristal es, en general, sobre sus propiedades ópticas. Es por esto que el estudio de las impurezas se ha venido realizando principalmente a través de técnicas ópticas. En particular la técnica de *Fotoluminiscencia*²³ destaca por su alta sensibilidad para detectar aspectos dinámicos y estructurales de los sólidos.

La técnica consiste en la excitación de la muestra con una longitud de onda específica y en el subsecuente análisis espectral de la luz emitida en todas direcciones. La excitación se lleva a cabo con una longitud de onda elegida previamente del espectro de absorción de la muestra. El registro de la intensidad emitida para cada longitud de onda de emisión dentro de un determinado intervalo es lo que constituye el espectro de emisión de la impureza dentro de esa matriz.

Es posible también, fijar una longitud de onda de emisión y registrar la intensidad emitida en esa longitud de onda, como función de las diferentes longitudes de onda con que se va excitando la muestra. Este registro constituye el espectro de excitación y en general, reproduce el espectro de absorción de la impureza y es empleado como un discriminador de los diferentes sitios de emisión.

Cuando la emisión de luz de un sólido se da como resultado de la excitación con fotones, se habla del fenómeno de fotoluminiscencia. Para ilustrar el fenómeno puede usarse el modelo de coordenada configuracional que ha sido aplicado a diversos tipos de luminiscencia. El modelo se basa en la aproximación adiabática de Born Oppenheimer²³, en la cual se considera que los electrones responden instantáneamente al potencial creado por el ión impureza y los iones vecinos estáticos. Esta aproximación es un resultado de que la aceleración de los

electrones, dada su pequeña masa, es mucho mayor que las variaciones en la velocidad de los iones. Los iones pueden responder lentamente al cambio de configuración de los electrones, mientras que los electrones responden rápidamente (en forma adiabática) al cambio en posición de los iones.

En la siguiente figura 1.2 se representa esquemáticamente las curvas en coordenadas configuracional de los estados base y excitados de una impureza hipotética. En el eje vertical se representa la energía total de los estados del sistema, incluidos tanto los términos fonónicos (vibración de la red cristalina) como los electrónicos, para el estado base y para uno de los estados excitados.

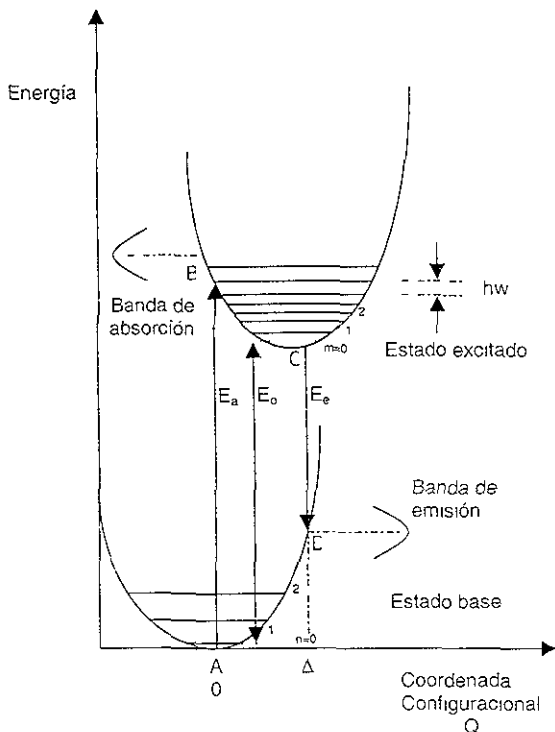


Fig 1.2 Diagrama de energía en coordenadas configuracional de los estados base y excitado

Las energías propias del sistema acoplado son $E_b = (n+1/2)h\nu_b$ y $E_o = h\nu_b/2 + m h\nu_o + E_o$, siendo n y m números cuánticos vibracionales y E_o la energía de separación entre los estados vibracionales correspondientes a n y m iguales a cero. La posición de equilibrio del estado base se representa en $z = 0$ A 0 K el único nivel vibracional ocupado en el estado base corresponde a $n = 0$. Si la impureza absorbe luz, se realiza una transición E_a al estado excitado en el punto B.

La transición es vertical puesto que, de acuerdo al principio de Franck-Condon²³, la transición electrónica ocurre en un tiempo muy corto comparado con el tiempo necesario para que los iones se muevan apreciablemente. Los iones se relajan hasta alcanzar la posición de equilibrio en $z = \Delta$ en C, la diferencia de energía entre B y C se cede a la red en forma de fonones. Una vez alcanzada la posición de equilibrio en C, ocurre la emisión luminiscente E_e de C a D. Los iones se relajan nuevamente a la posición $z = 0$ en A y los electrones regresan al estado base con $n = 0$ en A emitiendo fonones nuevamente. Como $E_a > E_e$, existe un corrimiento entre las posiciones relativas en energía de las bandas de absorción y emisión.

1.5.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE FOTOLUMINISCENCIA.

Para el desarrollo experimental de la técnica de fotoluminiscencia²⁴ se empleó un espectrofotómetro de luminiscencia modelo Perkin-Elmer 650-10S. Este se encuentra integrado básicamente por una fuente de Xenón de 150 W, un monocromador de excitación, un monocromador de emisión, un fotomultiplicador y una graficadora modelo 56.

En la figura 1.3 se ilustra en forma esquemática un equipo experimental de fotoluminiscencia. El monocromador de excitación se mantiene fijo y selecciona, de la luz proveniente de la lámpara de Xe, un haz monocromático que corresponde a la longitud de onda de excitación (λ_{em}). La emisión de luz es analizada por el monocromador de emisión que selecciona una longitud de onda (λ_{em}) dentro de un intervalo de 220 a 830 nm. El haz a la salida pasa al

fotomultiplicador, después del cual se amplifica y mide su intensidad. Posteriormente se envía a la graficadora una señal proporcional a la intensidad de la luz analizada que se gráfica contra su longitud de onda.

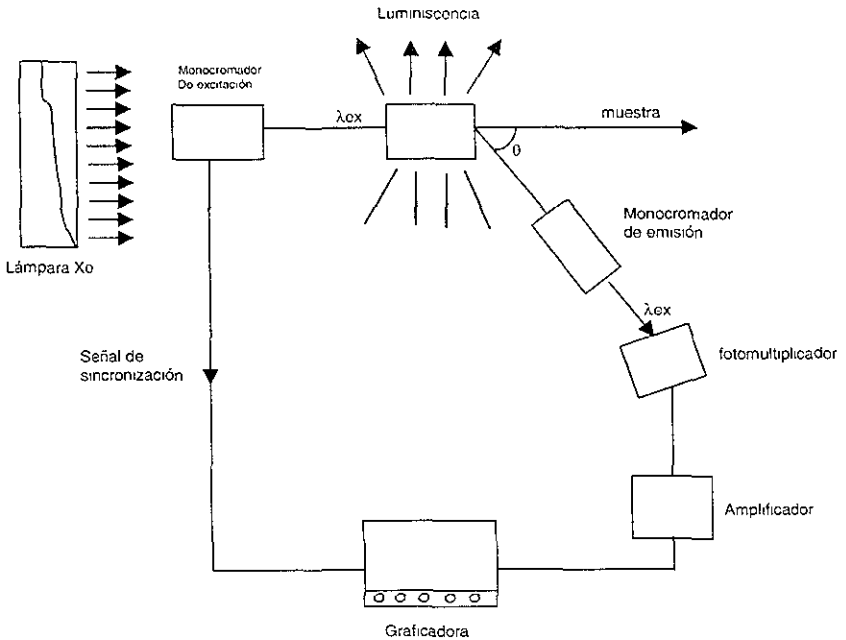


Fig 1 3. Representación esquemática del sistema experimental de Fotoluminiscencia.

CAPÍTULO 2

MÉTODO EXPERIMENTAL.

CONTENIDO:

- 2.1 Preparación de Películas.
- 2.2 Espectrofotómetro Milton Roy.
- 2.3 Equinox 55.
- 2.4 Prensa Hidráulica Carver.
- 2.5 Espectrofotómetro de Fluorescencia.

CAPÍTULO II.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL.

Los elementos utilizados en los experimentos efectuados se listan a continuación:

Reactivos.

- 10 y 30 mg de Ftalocianina
- 2 g de Polietileno
- 1 g de KBr

Material y Equipo

- 1 balanza analítica
- 1 vaso de precipitados
- 1 espátula
- 1 prensa térmica
- 1 papel aluminio
- 1 pastilladora
- frascos viales
- 1 mortero de ágata
- 1 espectrofotómetro de UV-visible
- 1 espectrofotómetro FT-IR
- 1 prensa hidráulica térmica Carver
- 1 espectrofotómetro de Fotoluminiscencia
- 1 medidor de presión
- 3 placas de hierro
- 2 medidores de temperatura

2.1 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS.

La preparación de las películas se realiza mediante el método de mezcla de impregnación de reactivos, usando 10 mg de ftalocianina, previamente adicionada en 2 g de polietileno (matriz), a esta mezcla se le lleva a la prensa térmica de formación de películas y así se colocan en la prensa a una temperatura aproximada de 160 °C y a una presión de 7 ton / métricas.

De tal manera que se forma una película de 2.98 g, con lo que se tiene una concentración del 1 % y 0.5 % respectivamente.

MORTERO DE ÁGATA.

Se utilizó para realizar una buena mezcla de la ftalocianina con la matriz de polietileno, ya que los dos reactivos se encuentran en fase sólida. Y así obtener una mezcla homogénea, adecuada para la investigación del proyecto.

2.2 ESPECTROFOTÓMETRO MILTON ROY.

En la obtención de los espectros de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 3000 Array.

Este espectrofotómetro tiene un arreglo de fotodiodos y funciona de la siguiente manera: la luz blanca es dispersada por una rejilla inmóvil de tal modo que una parte del espectro electromagnético (de 200 a 900 nm), llega al citado arreglo de fotodiodos en forma simultánea. La luz que proviene del equipo de iluminación es dirigida a través de la muestra colocada en la porta muestra. La luz transmitida a través de la muestra es dispersada y detectada en el espectrógrafo.

De este modo, es posible obtener espectros de absorción en el intervalo, de 200 a 900 nm, con una precisión de 2 nm (0.5 nm en el mejor de los casos), sin

necesidad de realizar un barrido en la longitud de onda, como en otros espectrofotómetros de absorción óptica. El dispositivo de iluminación dirige un haz intenso, ya sea de luz ultravioleta, o visible que es enfocada para formar una imagen pequeña e intensa que incide en medio del porta muestras, la radiación atraviesa la muestra colocada en el compartimiento del porta muestras, la radiación que atraviesa la muestra se dirige posteriormente hacia una rejilla de difracción, la radiación difractada por la rejilla llega a un arreglo de fotodiodos. En este punto, la luz es procesada y comparada con un espectro de referencia, que previamente fue tomado sin muestra y que se encuentra guardado en la memoria magnética, finalmente se muestra el espectro de absorción en el monitor, de donde se puede registrar en una impresora o guardar en la memoria magnética del espectrofotómetro de absorción.

2.3 EQUINOX 55.

El EQUINOX 55 es un equipo de sistema óptico de base de configuración y especificación, es un espectrofotómetro **FT-IR** diseñado por los laboratorios de aplicaciones analíticas. **OPUS/IR** es el software de control del espectrómetro y este nos ayuda a un mejor manejo e interpretación de los espectros de IR.

Especificaciones del equipo utilizado:

PARTES DEL EQUIPO	DESCRIPCIÓN
Peso del equipo	40 Kg
Intervalo de long. de onda	7500-370 cm^{-1}
Resolución	más de 0.5 cm^{-1}
Construcción	Envoltura óptica cerrada, seca y libre de impurezas
Fuente	Fuente de sodio IR medio
División transversal	Vidrio revestido de KBr
Detector	DLATGS con ventana de KBr con preamplificador integrado. Y un segundo detector de MCT (Mercury Cadmium Telluride).
Compartimiento de la muestra	25.5*26*19 cm.

Además podemos encontrar, en él, un controlador ambiental que es esencial para la instrumentación óptica y la larga capacidad térmica que éste nos proporciona, con una temperatura de:

18 a 30 °C y menos de 70 % de humedad (no se considera del todo)

La temperatura no fluctúa significativamente y no excede de 1°C en una hora y no más de 2°C por día.

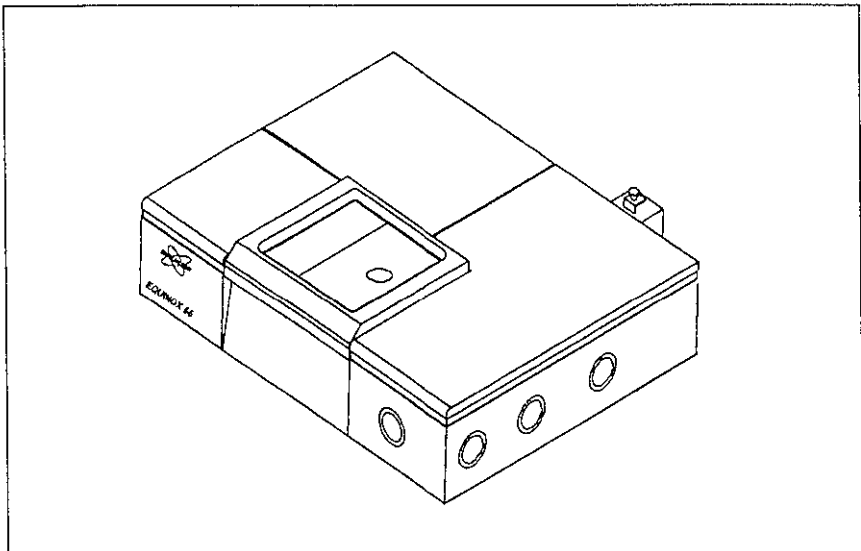


Fig.2. EQUINOX 55 FT-IR. Espectrofotómetro de infrarrojo.

2.4 PRENSA HIDRÁULICA TÉRMICA CARVER.

El equipo utilizado está aprobado por la ASTM (*American Society of Testing and Materials*), donde podemos modelar y elaborar placas (películas) de polietileno y polipropileno. También podemos observar que tiene otras aplicaciones como: el moldeo de compuestos, trituración, encapsulado, para la elaboración de pastillas de KBr para la medición de ellas en el infrarrojo y vulcanización de estampados de caucho.

Las partes de que se compone son las siguientes:

BARRAS ROSCADAS.

Tenemos alta tensión en estas barras roscadas de acero inoxidable, donde las vemos en una forma paralela para un mejor manejo y ajuste de la platina.

SISTEMA HIDRÁULICO.

Esta compuesto por un gato hidráulico de rosca cilíndrica para la elevación de la platina y también esta compuesto por un medidor de presión en US Tons.

PLATINA.

La barra es de hierro colado, para la formación de los compuestos que se requieren para la experimentación. Tiene un campo de presión regulado, además de tener la opción que ésta puede ser elevada en su temperatura por medio de barras térmicas alimentadas por electricidad y reguladas por un medidor de temperatura en °F.

VÁLVULA DE LIBERACIÓN DE PRESIÓN.

Se encarga de liberar la presión ejercida por el gato hidráulico, al elevar la platina para la producción del compuesto. Ésta actúa como el sistema de alivio de la prensa.

CONTROL DEL TERMOSTATO

Básicamente el calentador de las platinas es controlado por un sensor integral e individual y el encargado de ello es un termopar en las platinas de un intervalo de 65 °C a 398 °C.

ESPECIFICACIONES.

ACCESORIOS	UNIDADES
Capacidad	12 (24,000) Tons (lb.).
Platinas	6X6 (in).
Dimensiones	16X18 (in).
Controles de temperatura	2 (65 °C - 398 °C).
Capacidad eléctrica	115 a 230 volts.
Largo de la prensa	30 (in)
Peso de ella	190 (in)
Presión ejercida por la prensa	10 US Tons.

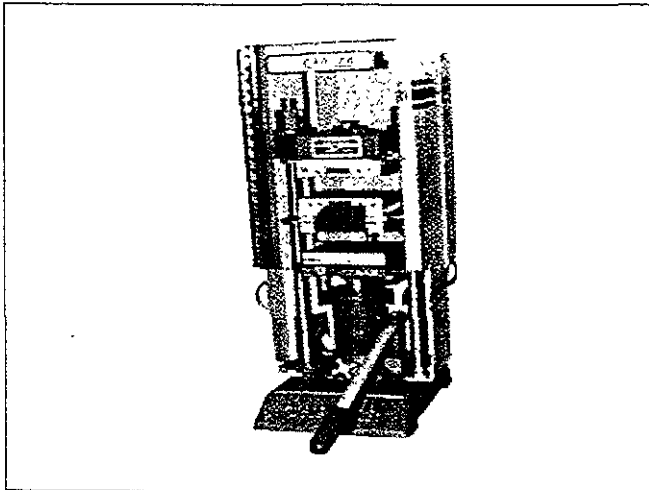


Fig 2.1. Prensa Carver.

2.5 ESPECTROFOTÓMETRO DE FOTOLUMINISCENCIA.

El modelo 650-10S de Perkin-Elmer, se diseñó para la obtención de espectros de emisión, por medio de una previa medida, de una longitud de onda de excitación. Este equipo se opera manualmente, no requiere de un software específico para su utilización.

Y para su uso es necesario conocer o determinar el mejor rendimiento del sistema de instrumentación. La fuente es una lámpara de Xenón de 150 watts, el monocromador que incide con una luz de excitación, es de un intervalo aproximado de 220 a 830 nm y el monocromador de emisión nos permite seleccionar medidas de la intensidad de absorción en un intervalo permitido de 220 a 830 nm de longitud de onda al igual que el monocromador de excitación. La señal eléctrica compensa la variación de la intensidad de la lámpara.

Características del espectro de fluorescencia.

Ya que por medio de una longitud de onda de excitación, obtenemos un espectro de una variedad de longitudes de onda de emisión.

La aplicación del espectro de fotoluminiscencia y la longitud de onda de excitación, son seleccionadas por el monocromador de excitación para ser usada de una forma de determinación cuantitativa y cualitativamente para compuestos orgánicos y biológicos (usualmente aromáticos y moléculas no saturadas). También para compuestos de metales de transición y compuestos inorgánicos, al igual de óxidos y iones inorgánicos, que se pueden analizar de una manera natural en el modelo 650-10S. El uso de una referencia, como el espectro de absorción requiere de un análisis fluorimétrico para una mejor interpretación de los espectros obtenidos.

La velocidad de la graficadora en que se lleva a cabo la obtención de un espectro de emisión es de 15, 30, 60 y 120 nm/min

El espectrofotómetro de fluorescencia está acoplado a una fuente de poder Perkin-Elmer 150, con una lámpara de Xenón como luz de excitación, sistemas de selección de frecuencia. Y todo esto se dirige a una graficadora Perkin-Elmer recorder 56.

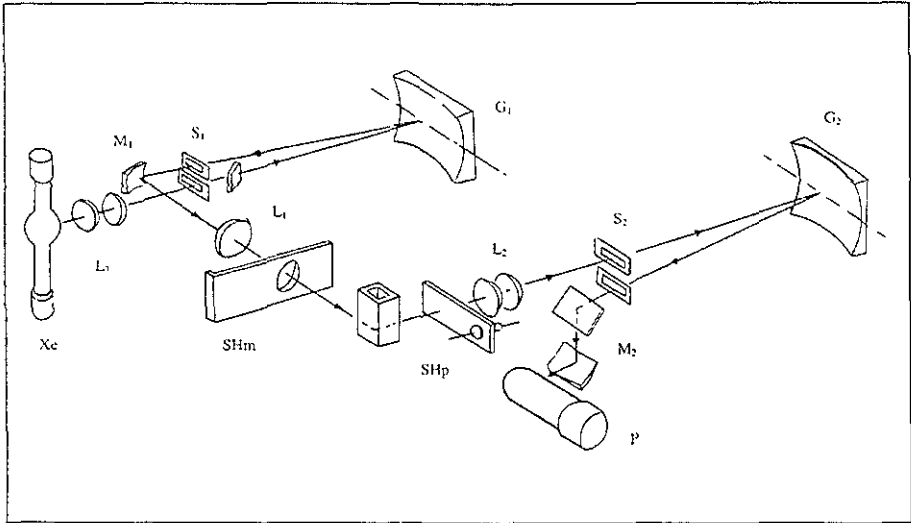


Fig. 2.2. Esquema óptico del modelo 650-10.

- Xe = Lámpara de xenón.
- SHm = Obturador manual.
- SHp = Protector del obturador.
- G₁, G₂ = Pared reflectora.
- L₁, L₂, L₃ = Lentes.
- S₁, S₂ = Ranuras.
- P = Fotomultiplicador.

CAPÍTULO 3

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.

CONTENIDO:

- 3.1 Espectroscopia en UV-visible.
- 3.2 Espectroscopia en el Infrarrojo.
- 3.3 Fotoluminiscencia.

CAPÍTULO III.

3. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización por espectroscopía de IR, UV-Vis y fotoluminiscencia en la región UV-Vis de las ftalocianinas de Co, Ni, Cu, Pb y Zn soportadas en una matriz de polietileno, estos resultados se comparan con los obtenidos para estos mismos compuestos en KBr como solución sólida, que es la manera tradicional de soportar compuestos insolubles para someterlos a caracterización espectroscópica. Se muestran también algunas de las gráficas obtenidas durante este trabajo, las concentraciones utilizadas se expresan como porcentaje en masa para cada uno de los componentes, al final de los resultados experimentales se encuentra el algoritmo de cálculo.

Espectroscopia en UV-visible.

En la obtención de los espectros de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 3000 Array.

Se presentan los resultados obtenidos por medio de las técnicas de fotoluminiscencia (espectros de emisión) y de absorción del sistema.

Para encontrar la concentración adecuada para la ftalocianina de zinc en la película de polietileno, que permitiera la mejor caracterización espectroscópica, se probaron varias relaciones en masa. Se hizo la variación de la cantidad de ftalocianina soportada en la matriz de polietileno del 1%, 0.1 %, 0.2 %, 0.4% y del

0.5% de acuerdo a la capacidad física del soporte de suspensión, estos resultados nos dieron lo necesario para tomar la decisión de utilizar la concentración de 0.5 % para este estudio. Los resultados se muestran a continuación.

Respuesta espectroscópica de las películas de ftalocianinas de Co, Ni, Cu, Pb, Zn al 0.5% en matriz de polietileno y KBr.

TABLA DE LONGITUDES DE ABSORCIÓN EN UV-VISIBLE PARA PELÍCULAS AL 0.5 %. M/M EN POLIETILENO.

Ftalocianinas	Longitud de onda en nm				
Co ⁺²	279	315		666	781
Ni ⁺²	291	328	631	666	714
Cu ⁺²	292	343, 373		663	747
Pb ⁺²		342	642	673	712
Zn ⁺²		350	607	642	672

TABLA DE LONGITUDES DE ABSORCIÓN EN UV-VISIBLE PARA PASTILLAS AL 0.5 %. M/M EN KBr.

Ftalocianinas	Longitud de onda en nm				
Co ⁺²	258	289	331	617	685
Ni ⁺²	261	312	343	625	674
Cu ⁺²	238	312	343	616	706
Pb ⁺²	267	343	373	697	730
Zn ⁺²	264	335	384	641	691

ESPEORES DE PELÍCULA EN PASTILLA Y POLIETILENO.

Ftalocianina de	Espesor en 1/100 de mm		
	Referencia	Matriz Polietileno	Matriz KBr
Co		63	71
Ni		62	56
Cu		63.5	84
Pb		62	84
Zn		60	75
Polietileno	65		
KBr	84		

TABLA DE ABSORTIVIDAD PARA PELÍCULAS AL 0.5 %. M/M EN POLIETILENO.

Ftalocianinas	α Absortividad ($M \cdot cm^{-1}$)				
Co ⁺²	47.574	47 193		52.639	52 567
Ni ⁺²	41.491	43 274		44.166	47.286
Cu ⁺²	26.512	55 562		17.844	11.388
Pb ⁺²		61.104	65.264	63.221	54.009
Zn ⁺²		65.827	71.239	70.817	41.185

TABLA DE ABSORTIVIDAD PARA PASTILLAS AL 0.5 %. M/M EN KBr.

Ftalocianinas	α Absortividad ($M \cdot cm^{-1}$)				
Co ⁺²	9 601	8.855	5.547	11.158	14.467
Ni ⁺²	9.87	15.586	7.732	29.774	28.582
Cu ⁺²	3.125	11.487	7.814	21.632	20.096
Pb ⁺²	11.35	8 088	2.824	31.694	55.299
Zn ⁺²	56.562	49 683	45.169	63.747	71.088

Película de ftalocianina de Zn en polietileno

Las bandas intensas que se observan en (250 a 350 nm) están asociadas a aminas, después se tienen bandas debidas a sustituciones aromáticas en (380 a 400 nm)²⁵.

Se observan bandas de absorción características en las regiones de 350 a 610 nm y de 640 a 680 nm en el espectro de UV-visible de la ftalocianina de zinc Se toma esta como referencia, ya que el Zn⁺² posee una configuración electrónica de capa

cerrada d^{10} , que no presenta actividad óptica y permite discriminar sólo las características del ligante en la matriz de polietileno.

Película de ftalocianina de plomo en polietileno.

Presenta una banda de absorción que se encuentra dentro de la región del ultravioleta en el rango de 340 nm mientras que en el espectro de la región visible se observan tres bandas de menor energía en la región de 650 nm, 670 a 720 nm.

Película de ftalocianina de cobre en polietileno.

Bandas de absorción características en las regiones del ultravioleta en 290 a 350 nm, además de una banda en 375 nm y de dos de menor energía en 660 a 750 nm. La intensidad de las bandas es semejante en respuesta, a la obtenida en la pastilla de Zinc.

Película de ftalocianina de cobalto en polietileno.

Las bandas de absorción de la ftalocianina de cobalto en película con respecto a pastilla son menos intensas, por lo que se dificulta la lectura e interpretación de las longitudes de onda máximas en el espectro de absorción, sin embargo se observa una banda en la región del ultravioleta en 315 nm y dos bandas menor energía centradas en 666 nm y 781 nm respectivamente.

Película de ftalocianina de níquel en polietileno.

Se observa en la región del ultravioleta una banda de 290 a 350nm, además de dos bandas en 631 nm, 666 nm y de una banda en 714 nm, semejante a la obtenida en espectro de la película de ftalocianina de plomo.

Ftalocianinas disueltas en KBr:

Las bandas intensas se observan en (600 nm y 750 nm) difieren un poco de las bandas de absorción encontradas en las películas de polietileno, se propone que esto se debe a efectos hipocrómicos del soporte.

Ftalocianina de zinc en solución sólida de KBr

Se observan bandas de absorción características en las regiones de 260 a 400 nm y de 600 a 700 nm en el espectro de UV-visible de la ftalocianina de zinc.

Ftalocianina de plomo en solución sólida de KBr.

El espectro de absorción óptica en la región UV-visible presentó una banda de absorción dentro de la región del ultravioleta en el rango de 260 a 400 nm. (banda estrecha), mientras que en el visible se observan dos bandas de menor energía en la región de 697 a 736 nm y una banda más que se desplaza a una longitud característica de 870 nm con respecto a la banda de Zinc.

Ftalocianina de cobre en solución sólida de KBr.

Bandas de absorción características en las regiones de 280 a 380 nm, además de dos bandas de menor energía en 600 nm y 707 nm. Presentando una disposición de bandas centradas de manera semejante a la obtenida con la pastilla de Zinc.

Ftalocianina de cobalto en solución sólida de KBr.

Se presenta una banda ancha en la región del ultravioleta en un rango espectral de 250 a 340 nm y dos bandas más de menor energía centradas en 617 nm y 685 nm respectivamente.

Ftalocianina de níquel en solución sólida de KBr.

Se observa una banda de absorción de 260 a 350 nm, además de dos bandas en 625 nm y 673 nm.

A continuación se presentan las gráficas comparativas entre los espectros de UV-visible de ftalocianinas soportadas en polietileno y solución sólida de KBr, donde se observa más claramente la tendencia de las bandas descritas en los resultados para cada una de las ftalocianinas.

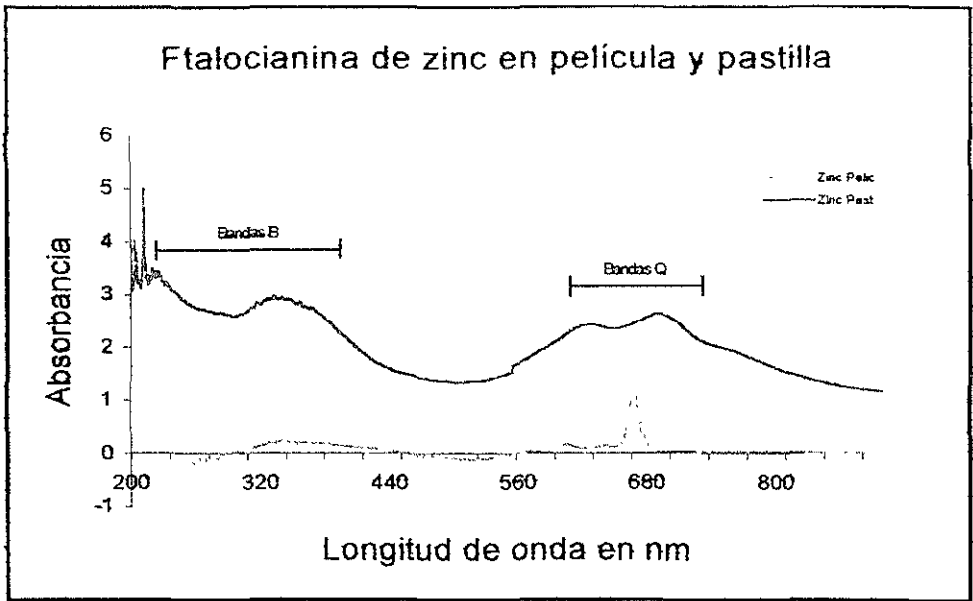


Fig. 3.1 Espectro comparativo de absorción UV-visible de película y pastilla de ftalocianina de zinc. Película de polietileno: Bandas B: 350 nm. Bandas Q: 607 nm, 642 nm, 672 nm. Pastilla de KBr: Bandas B: 264 nm, 335 nm, 384 nm. Bandas Q: 641 nm, 691 nm.

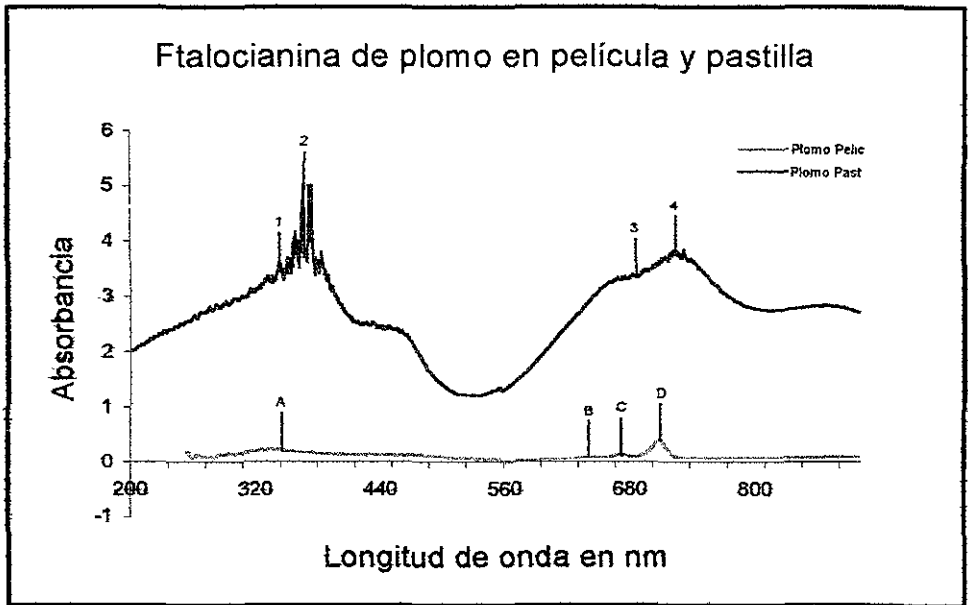


Fig. 3.2 Espectro comparativo de absorción UV-visible de película y pastilla de ftalocianina de plomo. Película de polietileno: A: 342 nm, B: 642 nm, C: 673 nm, D: 712 nm. Pastilla de KBr: 1: 343 nm, 2: 373 nm, 3: 697, 4: 730 nm.

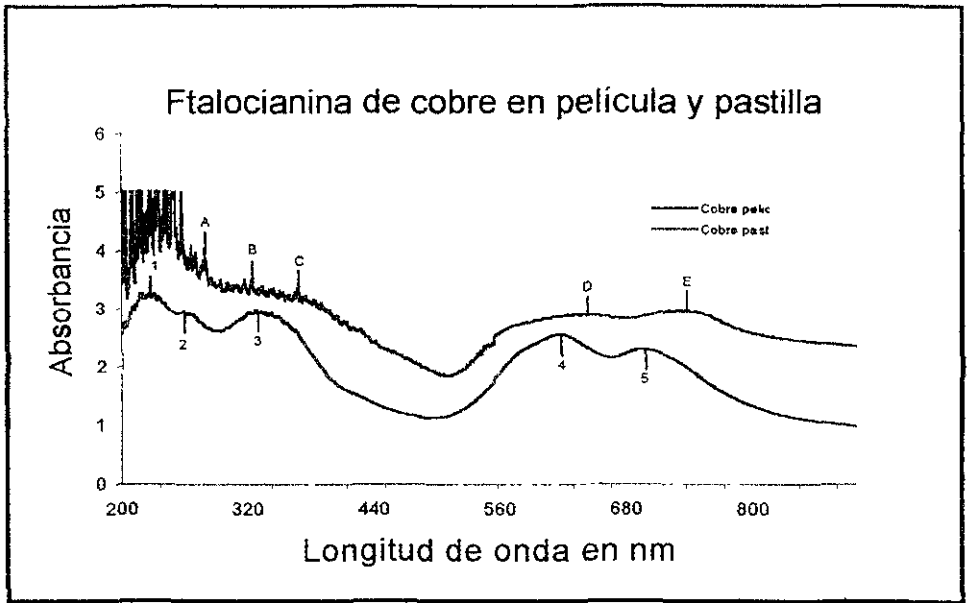


Fig.3.3 Espectro comparativo de absorción UV-visible de película y pastilla de ftalocianina de cobre. Película de polietileno. A: 292 nm, B: 343 nm, C: 373 nm, D: 616 nm, E: 747 nm. Pastilla de KBr: 1: 238 nm, 2: 312 nm, 3: 343 nm, 4: 616 nm, 5: 706 nm.

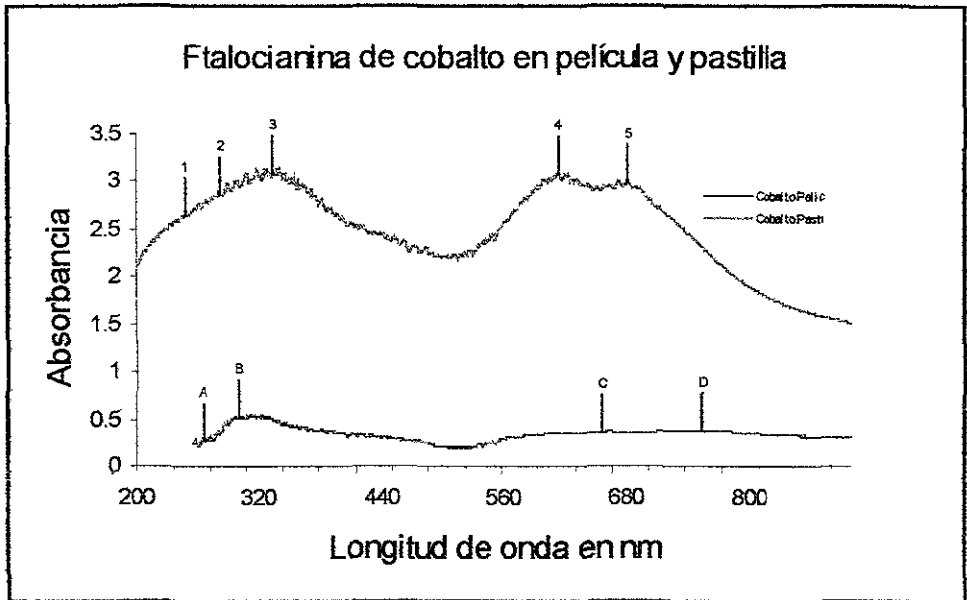


Fig. 3.4 Espectro comparativo de absorción UV-visible de película y pastilla de ftalocianina de cobalto. Película de polietileno: A: 279 nm, B: 315 nm, C: 666 nm, D: 781 nm. Pastilla de KBr: 1: 258 nm, 2: 289 nm, 3: 331 nm, 4: 617 nm, 5: 685 nm.



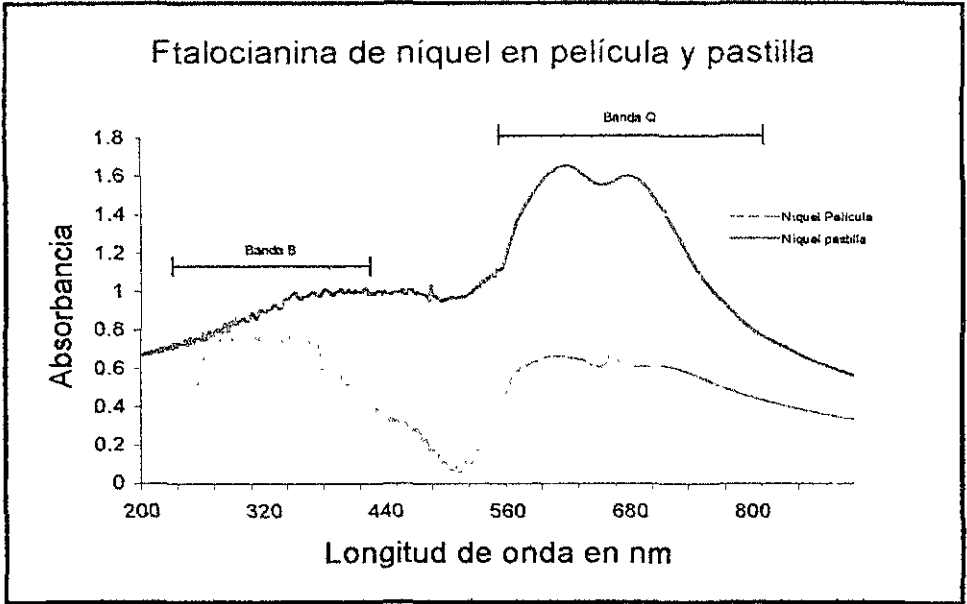


Fig 3.5 Espectro comparativo de absorción UV-visible de película y pastilla de ftalocianina de níquel. Banda B: 260 a 343 nm. Banda Q: 620 a 720 nm

Espectroscopia en el Infrarrojo.

En la obtención de los espectros de infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro FT-IR. EQUINOX 55.

Los picos de absorción observados entre $1500-1250\text{ cm}^{-1}$ proporcionan información acerca de los grupos funcionales en nuestra molécula, donde se tienen picos de estiramiento C=C y de flexión C-H como resultado de anillos bencénicos en la molécula.

El espectro característico observado de cada una de las ftalocianinas presentan picos en la región de $1250\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ ($8\text{ a }20\ \mu$) esta región recibe el nombre de *región de huellas digitales* por que hay poca posibilidad de que dos moléculas tengan las mismas absorciones en esta región.

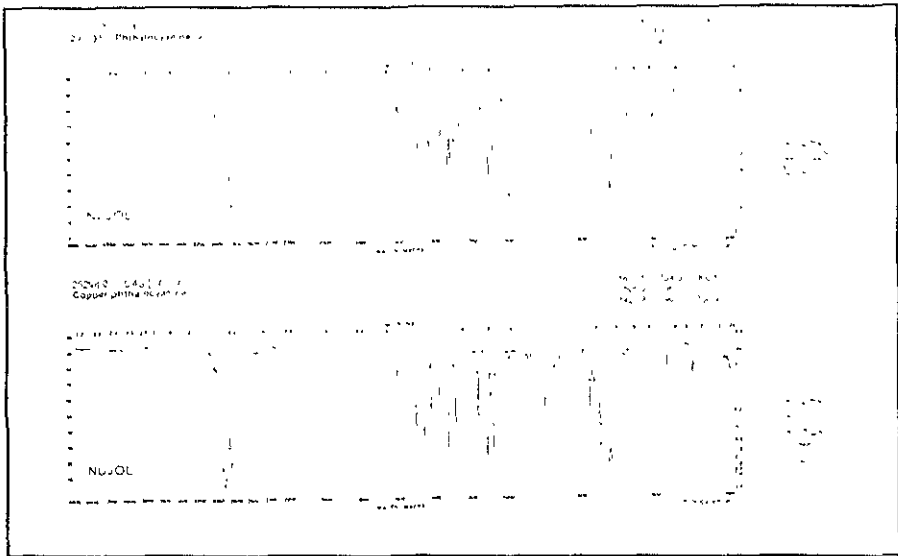


Fig.3.6 Espectros de Infrarrojo de ftalocianina libre de metal y ftalocianina de cobre obtenidos del IR Espectra de Aldrich como referencia.

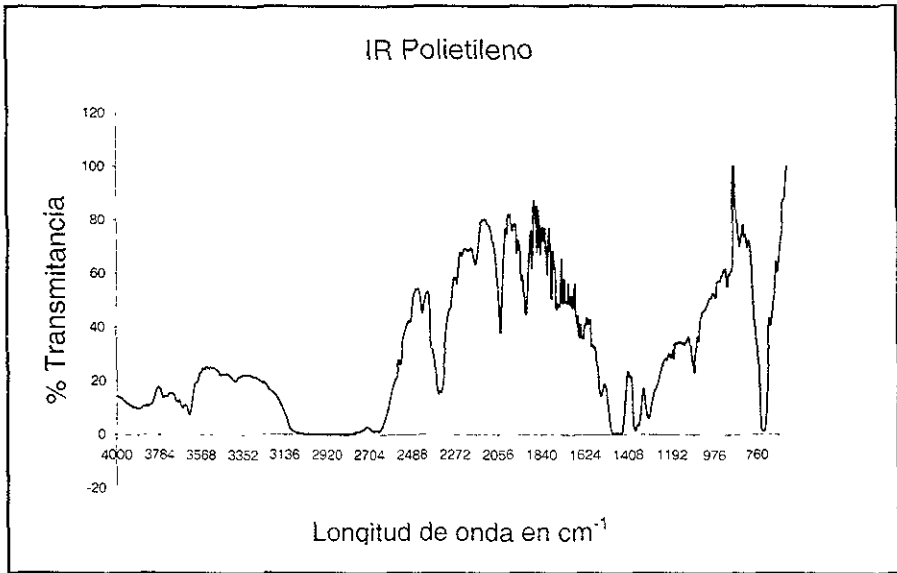


Fig. 3.6.1 Espectro de polietileno en IR referencia

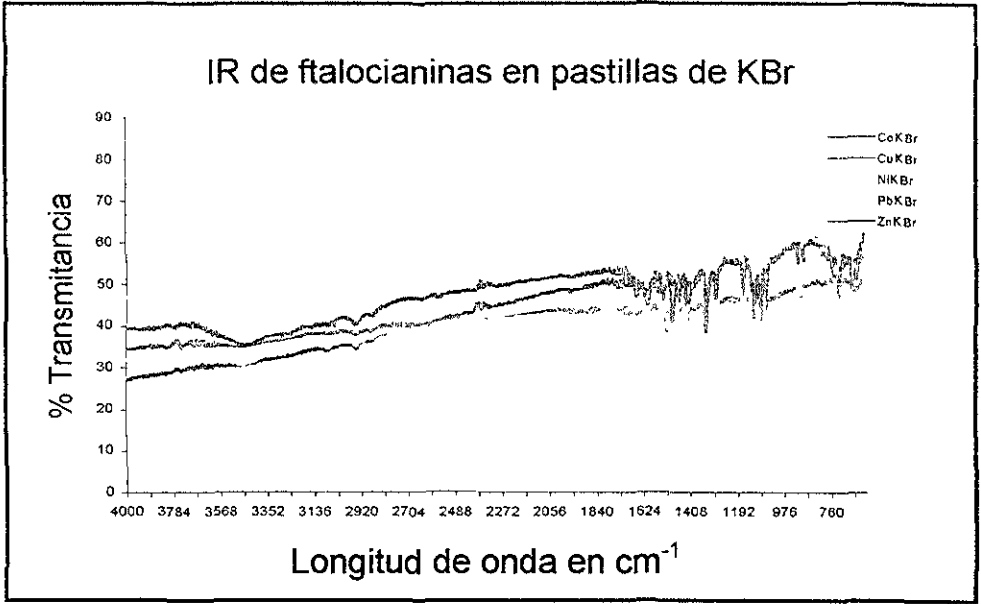


Fig. 3.7 Espectro comparativo de IR de ftalocianinas en solución sólida de KBr

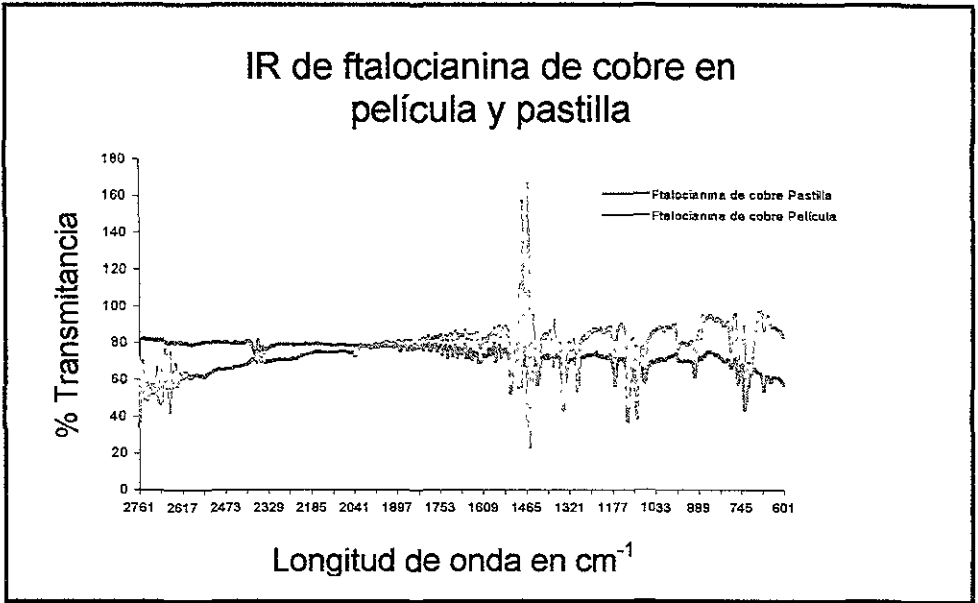


Fig. 3.8. Espectro comparativo de IR de ftalocianina de cobre en pastilla y película.

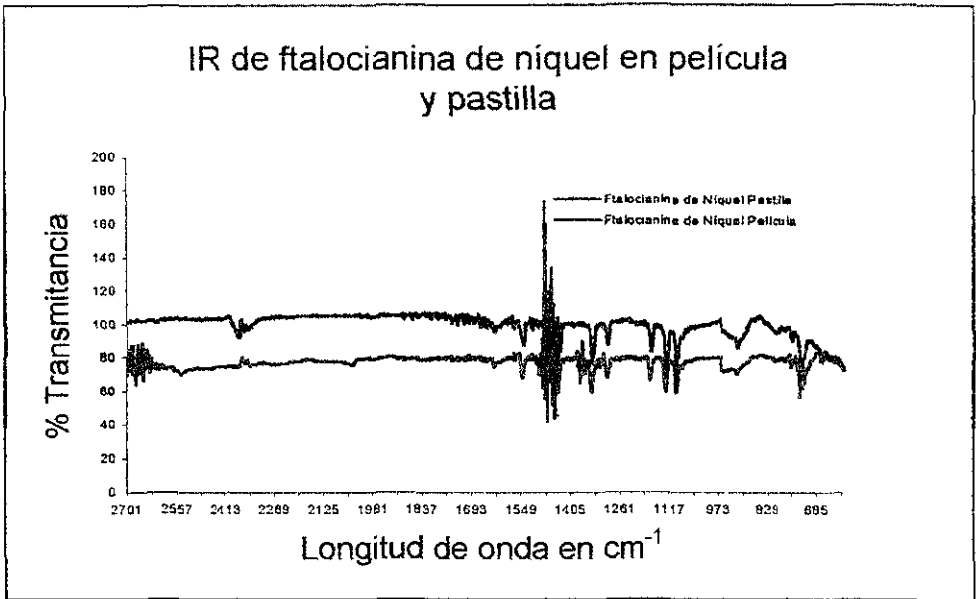


Fig. 3.9. Espectro comparativo de IR de ftalocianina níquel en pastilla y película.

Comparando las figura 3.6 y 3.6.1 con la figura 3.9 se observa que el espectro obtenido de la matriz de polietileno presenta interferencias en la zona de 2270-3800 cm^{-1} y de 1400-1549 cm^{-1} .

La interferencia en estas zonas, puede deberse también a la diferencia entre los espesores de la referencia y de la película. Para fines comparativos, resulta en este caso más confiable la solución sólida de KBr, pero en películas más delgadas y homogéneas de polietileno, la interferencia sea mucho menor y por lo tanto también sea un soporte viable para realizar esta espectroscopía.

3.3 Fotoluminiscencia.

RESPUESTA FOTOLUMINISCENTE

Para encontrar la respuesta fotoluminiscente de los ligantes de ftalocianina coordinados a metales de transición se tomaron como base los datos obtenidos del espectro de absorción en la región UV-vis.

Se tomaron como base cada una de las longitudes de onda en las cuales los compuestos absorben energía lumínica. Las respuestas en todos los casos fueron semejantes, pero se encontró que a mayor energía de excitación, era mayor la intensidad en la respuesta, por lo que se eligió la longitud de onda de 270 nm que corresponde para todos los casos con el borde superior de energía de la banda más energética de absorción en el UV, asociada al fragmento de aminas. Se utilizó también un filtro para evitar interferencias por la presencia de luz de rebote y del armónico de esta longitud de onda.

Estos resultados permiten evidenciar que el espectro de emisión esta compuesto de tres bandas de emisión anchas y simétricas que van de 405 a 435 nm, 550 a 585 nm y de 605 a 625 nm, centradas en 423, 570 y 615 nm respectivamente, para la película de ftalocianina de cobalto

Las emisiones obtenidas al excitar el compuesto de ftalocianina de níquel, son tres bandas anchas y simétricas que van de 410 a 440 nm, 550 a 590 nm y de 600 a 635 nm respectivamente, centradas en 424, 567 y 618 nm.

El resultado de la película de ftalocianina de cobre se observan tres bandas, que van de 400 a 435 nm, 555 a 695 nm y de 605 a 640 nm, centradas en 420, 573 y 619 nm, respectivamente.

En los resultados obtenidos para la película de ftalocianina de plomo, se describen resultados similares a los de la película de níquel, se observan tres bandas de emisión parecidas entre ellas además de presentar una estructura semejante; estas bandas se encuentran centradas en 427, 575 y 622 nm.

Para la película de ftalocianina de Zinc⁺², en la cual el metal no posee actividad óptica (ya que su configuración electrónica es de capa d llena y no hay transferencia de electrones s-p), se presentan tres bandas de emisión, que van de

405 a 435 nm, 545 a 585 nm y 605 a 635 nm, centradas en 422, 567 y 618 nm, respectivamente.

Máximos de emisión de ftalocianinas soportadas en película de polietileno.

ftalocianinas de	λ Emisión en nm		
Co ⁺²	423	570	615
Ni ⁺²	424	567	618
Cu ⁺²	420	573	619
Pb ⁺²	427	575	622
Zn ⁺²	422	567	618

Datos de emisión cuando se excita con luz de 270 nm en películas de ftalocianinas soportadas en polietileno. Utilizando un filtro de 200 – 270 nm.

En la respuesta fotoluminiscente para las pastillas de KBr, los resultados obtenidos muestran cambios poco notables en las bandas de emisión de los compuestos y el desplazamiento de la longitud de onda. En todos los casos se ve la misma tendencia sistemática predominante para algunas zonas del espectro. Las pastillas de ftalocianina de cobalto, cobre y zinc, presentan tres bandas anchas y simétricas, en la ftalocianina de cobalto las regiones van de 400 a 435 nm, 555 a 585nm y de 600 a 635 nm, presentan su centro 419, 573 y 619 nm, respectivamente.

Cuando excitamos en 270 nm a la pastilla de ftalocianina de cobre, los resultados son semejantes a lo obtenido en película, se observan tres bandas que van de 405 a 440 nm, 555 a 590 nm y de 600 a 635 nm, centradas en 424, 472 y 617 nm respectivamente.

La pastilla de ftalocianina de zinc presenta tres bandas de emisión, que van de 405 a 435 nm, 550 a 585 nm y de 600 a 635 nm. Centradas en 423, 569 y 618 nm respectivamente.

Máximos de emisión de ftalocianinas en solución sólida de KBr

ftalocianinas de	λ Emisión en nm		
Co ⁺²	419	573	619
Ni ⁺²	425	566	619
Cu ⁺²	424	572	617
Pb ⁺²	415	559	616
Zn ⁺²	423	569	618

Datos de emisión cuando se excita con luz de 270 nm en pastilla de ftalocianinas en KBr. Utilizando un filtro de 200 – 270 nm.

A continuación se presentan algunas de las gráficas más representativas de los resultados del estudio por la técnica de fotoluminiscencia.

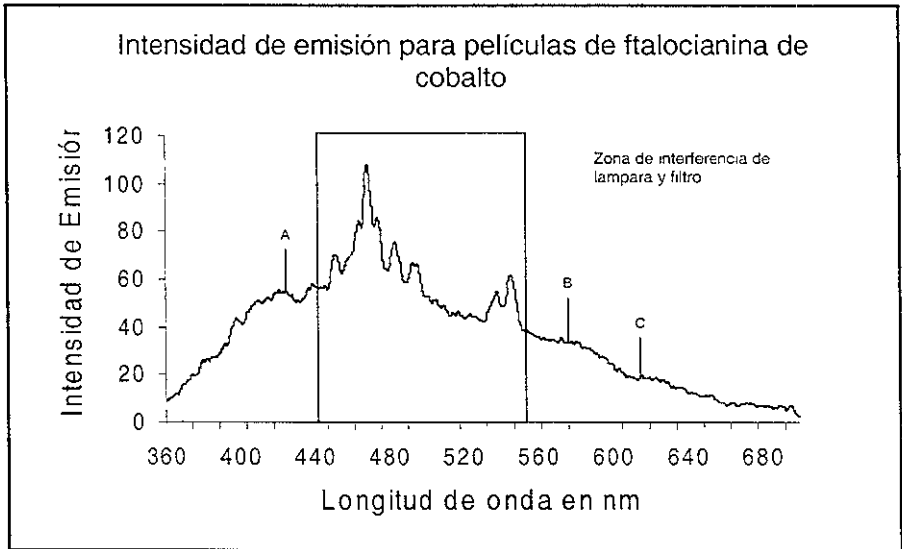


Fig.3.10 Espectro de fotoluminiscencia de ftalocianina de cobalto en película de polietileno.

Ftalocianina de cobalto en película: A: 423 nm, B: 570 nm y C: 615 nm.

En la fig. 3.10 se observa una zona de interferencia que corresponde a la lámpara de Xenón y al filtro que se utilizó para un mejor manejo de los datos de fotoluminiscencia.

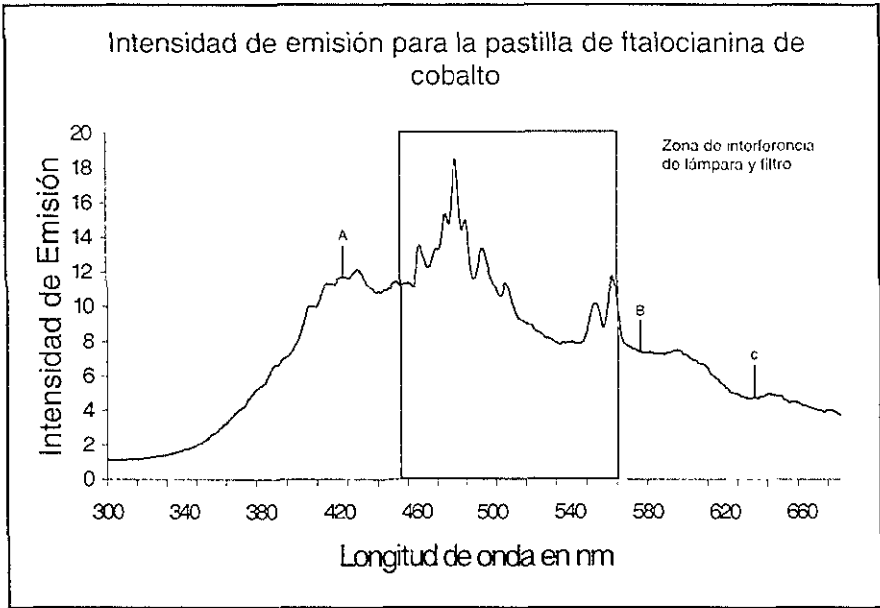


Fig.3.11. Espectro de intensidad de emisión de pastilla de ftalocianina de cobalto. Ftalocianina de cobalto en pastilla: A: 419 nm, B: 573 nm y C: 619 nm.

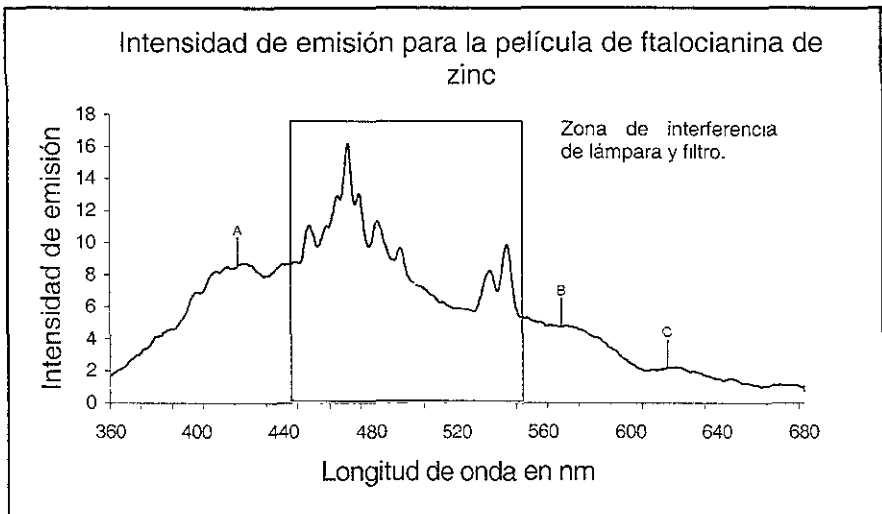


Fig 3 12 Espectro de intensidad de emisión de película de ftalocianina de zinc. Ftalocianina de zinc en película. A: 422 nm, B: 567 nm y C: 618 nm.

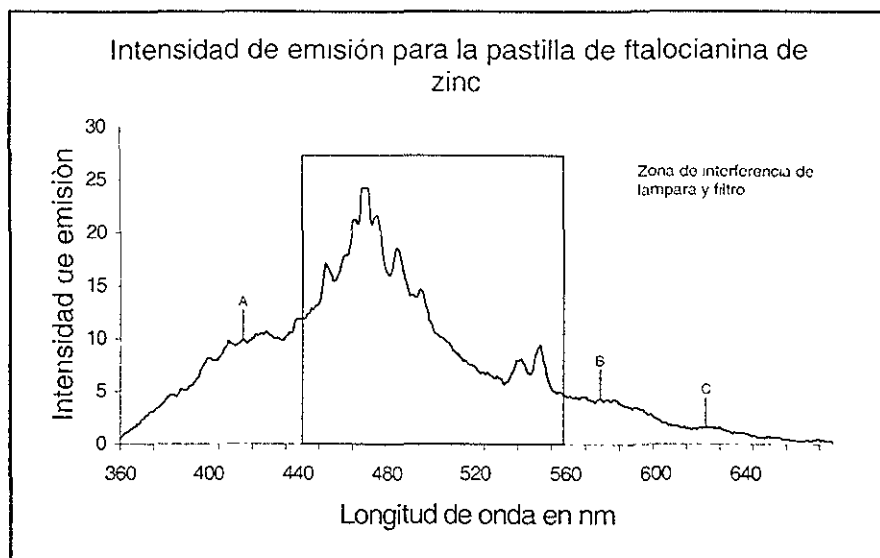


Fig.3.13 Espectro de intensidad de emisión de pastilla de ftalocianina de zinc.
Ftalocianina de zinc en pastilla. A: 423 nm, B: 569 nm y C: 618 nm.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CAPÍTULO IV.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El objetivo principal de este trabajo ha sido evaluar las ventajas y desventajas del uso de polietileno como soporte en el estudio de propiedades ópticas en la región UV-visible del espectro electromagnético, para muestras insolubles en disolventes orgánicos comunes.

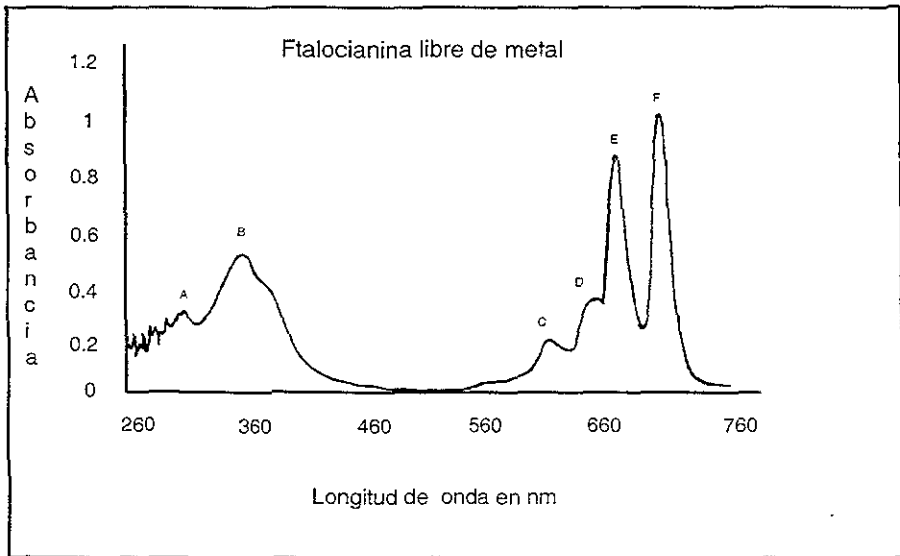
Los resultados obtenidos de los análisis de muestras de ftalocianinas de Co, Ni, Cu, Pb y Zn soportadas en matrices de polietileno y bromuro de potasio como patrón de referencia se presentan a continuación.

4.1 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.

La espectroscopia UV-Vis es uno de los métodos espectroscópicos para medir transiciones electrónicas en las moléculas, en este trabajo se estudian compuestos macrocíclicos llamados ftalocianinas con regiones de absorción características en el UV -Visible.

Se compararon los espectros de absorción en la región de UV-Visible. De 200 a 900 nm, para muestras de ftalocianinas de metales de transición soportadas en polietileno y en bromuro de potasio. Los espectros obtenidos fueron relativamente semejantes en ambos casos, con variaciones en los coeficientes de extinción para películas, en los cuales existe un incremento significativo con respecto al valor encontrado en KBr. También se observaron corrimientos ligeros de las longitudes de onda de absorción a menores frecuencias en polietileno. Como es el caso de la ftalocianina de cobre que se observa en la figura 3.3.

Las ftalocianinas presentan como características generales bandas B (banda de Soret) y Q que está asociadas a una transición $\pi-\pi^*$ en el ligante macrociclo y se escribe como (Q (0-0)) de la ftalocianina metálica, estas bandas se observan en 620 - 750 nm para la ftalocianina libre de metal en la región visible, o bien una banda definida en la región de más alta energía de la región visible. Esta señal puede ser interpretada como la banda vibrónica (debida a las oscilaciones periódicas de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio) denotada como Q (0-1) como se pueden observar en las figuras 3.1 a 3.5, tiene su máximo acerca de 610, desplazada hacia el azul (desplazamiento hipocrómico²⁶). La absorción más intensa en la región del ultravioleta de 200 - 380 nm, se atribuye también a una transición $\pi-\pi^*$ en el macrociclo, se denota con la letra B y se le llama banda de Soret.



4.1 Espectro de Absorción UV-visible de la Ftalocianina libre de metal, donde podemos observar 6 bandas ubicadas en 310, 600, 650, 680, 715 y 720 nm respectivamente.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para ftalocianinas en película de polietileno y en pastilla de KBr:

Tabla de resultados de Ftalocianinas en matriz de polietileno.

FTALOCIANINAS	BANDAS B		BANDAS Q		
Co ⁺²	279	315	666	781	
Ni ⁺²	291	328	631	666	714
Cu ⁺²	292	343, 373	663	747	
Pb ⁺²		342	642	673	712
Zn ⁺²		350	607	642	672

Tabla de resultados de Ftalocianinas en matriz de KBr.

FTALOCIANINAS	BANDAS B			BANDAS Q	
Co ⁺²	258	289	331	617	685
Ni ⁺²	261	312	343	625	674
Cu ⁺²	284	312	343	616	706
Pb ⁺²	267	343	373	697	730
Zn ⁺²	264	335	384	641	691

De acuerdo con los resultados que se observan en las tablas anteriores se observa que en la matriz de polietileno todos los casos la banda Q (O-O) van de 600 a 780 nm, para la transición $\pi-\pi^*$, a diferencia de los resultados en la matriz de KBr donde tienen una posición de 615 a 730 nm.

La absorción más intensa en la región ultravioleta, con un máximo de desdoblamiento de 230 - 350 nm para la matriz de polietileno se atribuye a una transición $\pi-\pi^*$ en el macrociclo se le conoce como banda de Soret (B), para la ftalocianina en la matriz de KBr se observan de 250 a 380 nm, se pueden observar más claramente en las figuras 3.1 y 3.5.

La banda vibrónica¹⁷ que aparece en la ftalocianina sin metal tiene su máximo acerca de 610 nm. Para la ftalocianina con metal en la matriz de polietileno se ubica en el intervalo de 670 a 750 nm y en la pastilla de KBr va de 680 a 730 nm, ver figura 3.1.

Se espera que estas bandas en la región del ultravioleta no se modifiquen, ya que están relacionadas directamente con la estructura molecular del pigmento. Y las que se espera que cambien son las encontradas en el visible, que están relacionadas con la movilidad de la estructura del compuesto suspendido en una matriz de polietileno.

Por otro lado, la comparación de espectros de muestras de películas de polietileno y de pastillas de KBr muestran pocas diferencias entre sí, excepto para los valores asociados a bandas vibrónicas ya que pueden cambiar de posición de acuerdo al tipo de compuesto y la molécula que se desea analizar, por lo que el soporte de polietileno se puede considerar una herramienta adecuada para el análisis de compuestos poco solubles, que permite caracterizar sus propiedades por diferentes técnicas espectroscópicas.

Al observar los resultados de los espectros de absorción obtenidos de las películas de polietileno, tenemos longitudes de onda más largas (λ mayor) dándonos un efecto hiperocrómico²⁶ en donde el coeficiente de extinción molar se aumenta en una forma significativa en comparación con los obtenidos en pastillas de KBr, en las que se observan bandas a longitudes de onda más cortas (λ menor) cuyos coeficientes de extinción molar se disminuyen en un intervalo de 33 a 55 $M \cdot cm^{-1}$ con respecto al efecto del polietileno, dándonos un efecto hipocrómico.

Los corrimientos observados en la matriz de polietileno a menores longitudes de onda se atribuyen a un efecto *hipsocrómico*²⁶ ocasionado por interacción del pigmento con la matriz orgánica.

4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR).

Tenemos que para el espectro de IR del polietileno como soporte básico de nuestra investigación nos proporciona bandas características de su espectro que interfieren con la calidad del espectro obtenido, cosa que no se presenta cuando se usa KBr como soporte.

La absorción en IR entre $1400\text{-}1549\text{ cm}^{-1}$ y de $2270\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a una región espectral característica de la matriz de polietileno (ver figura 3.6) que no permite observar adecuadamente los picos espectrales. Gran parte de esta absorción se debe al estiramiento y presencia de C-H.

La figura 3.8 muestra resultados en los cuales las bandas de polietileno ocultan las del compuesto y no permiten una interpretación adecuada, caso contrario a la solución sólida de KBr donde las absorciones se ven claramente. Se observan las mismas bandas en la misma frecuencia pero con una mejor definición. Se puede observar en el espectro de IR de la ftalocianina de cobre que prácticamente todas las bandas coinciden tanto en la matriz polietileno como en KBr.

Lo anterior muestra que el soporte de polietileno interfiere con la calidad del espectro y es poco recomendable para ser usado en espectroscopia de IR. Sin embargo, las bandas características de la ftalocianina con metal aparecen en las mismas frecuencias tanto en KBr como en polietileno en el intervalo de $1405\text{ a }685\text{ cm}^{-1}$ (ver figura 3.8). La interferencia en estas zonas, puede deberse también a la diferencia entre los espesores de la referencia y de la película.

4.3 FOTOLUMINISCENCIA.

En el análisis de los resultados del estudio de la técnica de fotoluminiscencia usando la zona de excitación de 270 nm para las ftalocianinas

de Co, Ni, Cu, Pb y Zn se encuentran tres bandas de emisión anchas y simétricas. Los resultados obtenidos en las pastillas de KBr, no presentan cambios notables en las bandas de emisión de los compuestos ni en su desplazamiento con respecto a las obtenidas de ftalocianinas soportadas en polietileno. Para encontrar la mejor λ de excitación se usaron las longitudes de absorción de 240, 250, 260 y 280 nm. En todos los casos la posición del pico de la banda de emisión prácticamente no varía. Estos resultados permiten evidenciar que el espectro de emisión para el soporte de polietileno y de KBr es semejante.

CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis de los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo permitió llegar a las siguientes conclusiones:

Se desarrolló una metodología para la obtención de películas de ftalocianinas (Co, Ni, Cu, Pb, Zn) en un sustrato de polietileno,

La posibilidad de preparación de películas de compuestos ópticamente activos en polietileno abre muchas posibilidades de aplicaciones tecnológicas (dosímetros, filtros, etc).

Se obtuvieron cinco películas de ftalocianinas soportadas en polietileno, que permitieron estudios de UV-visible Infrarrojo y Fotoluminiscencia.

Se creó una nueva metodología en la aplicación del uso del polietileno como soporte para su aplicación a espectroscopía

El polietileno puede ser utilizado como matriz para suspender compuestos de diferentes solubilidades y así obtener películas de larga vida, fácilmente manipulables, que puedan utilizarse en estudios de espectroscopía de UV-visible y fotoluminiscencia en la región del ultravioleta-visible y posiblemente en infrarrojo

Las películas soportadas pueden utilizarse varias veces, almacenarse por largo tiempo sin modificar sus propiedades, tanto del polietileno como del compuesto, resiste la humedad, disolventes y ácidos, lo que facilitaría hacer estándares de larga duración. Su duración es debida también al tiempo de vida media de la ftalocianina.

El polietileno como matriz sí afecta las bandas vibracionales de ftalocianinas, desplazándolas de menor a mayor longitud de onda. La banda vibracional al ser afectada por la matriz en donde se encuentra soportado el pigmento puede aparecer en la región ultravioleta y la visible.

Las bandas obtenidas para ftalocianinas de metales de transición, varían en desplazamiento de acuerdo a la posición que ocupa el metal en la tabla periódica, se desplazan en el espectro de absorción de 5 a 40 nm hacia el visible conforme aumenta el número atómico del metal central

En la espectroscopía del infrarrojo la matriz de polietileno, en este caso, no permitió tener buenas lecturas en el espectro, ya que presentó fuerte interferencia en la región de $3098\text{-}2770\text{ cm}^{-1}$ y de $1400\text{-}1549\text{ cm}^{-1}$. No se descarta la posibilidad de usarlo como soporte para infrarrojo ya que no hay variación en las bandas características de los compuestos.

El uso de las películas de polietileno resultó ser un método recomendable para pruebas de UV-Visible y fotoluminiscencia en compuestos de baja o ninguna solubilidad.

En el estudio de las propiedades fotoluminiscentes, los resultados obtenidos muestran que la matriz de polietileno proporciona los mismos resultados que la solución sólida de KBr y por lo tanto es recomendable para esta técnica de análisis.

De los resultados obtenidos por la técnica de fotoluminiscencia en la región de UV-Vis. se concluye que, las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ que se excitan en el macrociclo, con una longitud de onda de 270 nm son las responsables en mayor medida de las bandas de emisión y que la banda más intensa de emisión se encuentra en 240 a 295 nm que corresponde a la transición más favorecida $\pi\text{-}\pi^*$ al regreso de los electrones a su estado basal.

RECOMENDACIONES.

Se recomienda el uso del polietileno para compuestos térmicamente estables entre 120°C hasta 135°C que es la temperatura necesaria para moldear una película de polietileno.

La matriz de polietileno se recomienda para muestras orgánicas en estudios de UV-visible y Fotoluminiscencia, para espectroscopía infrarroja.

Se recomiendan concentraciones bajas de soluto (pigmento) en polietileno para así obtener mejores resultados en espectroscopía y para un mejor manejo de las películas y su elaboración.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA.

1. T.J. Marks, *Science*. vol. 2, 227, 881. 1985.
2. J.S. Miller, *Adv. Mat.*, vol. 2, 98. 1990.
3. J.Simon, F. Tournilhac, J. J. André, *New. J. Chem.*, vol II, 383. 1987.
4. J.S. Miller, *Adv. Mat.*, vol. 6, 322. 1994.
5. D. Haarer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Adv. Mat.* vol. 6, 28, 1544. 1989.
6. *Phthalocyanines. Properties and Applications* (Eds.: C.C. Leznoff y A.B.P. L.) VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, vols. 1-4. 1989, 1993, 1996.
7. P.J. Collings, *Liquid Crystals. Natures Delicate Phase of Matter*, Princenton University Press, Princeton (New Jersey), 1990.
8. Y. Rosenthal, E. Ben-Hur en *Phthalocyanines. Properties and Aplications* (Eds C.C. Leznoff y A.B.P. Lever), VCH Publishers (LSK) Ltd , Cambridge, vol. 1, p. 393. 1989.
9. Boucher, L. J. "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds"; Melson, G.A., Ed. Plenum Press, New York Cap. 7, 1979
10. Huheey, J.E., " *Inorganic Chemistry* " 2da. Ed. Harper y Rew. New York, p. 732. 1978
11. *The Phthalocyanines* (Eds.: F.H. Moser y A.L. Thomas), C R C. Press, Boca Ratón, Florida, vols. 1 y 2. 1983.
12. Berezin, B.D. "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines". ed. John Wiley and Sons New York. 209, 219 1981.

13. Donzello, M. P. Dimeric Osmium. "*Phthalocyanine Organized in Discrete Mag and Electrical Conductivity*". vol. 6, 4210 1985.
14. *Molecular Nonlinear Optics* (Ed.. J. Zyss), Academic Press, New York, 1993.
15. James H. Sharp and Marcel Lardon "Spectroscopic Characterization of a New Polymorph of Metal-Free Phthalocyanine". *J. Phys. Chem.*, vol. 68, 3230, 3235 1968.
16. Jacques M. Assour. "On the Polymorphic Modifications of Phthalocyanines".. Princeton, New Jersey., vol. 69. *J. Phys. Chem.*, 2295, 2299 1965.
17. Zayas Perez, M. Teresa "Preparación y caracterización de ftalocianinas de Ru (II) con sistemas biplanos como ligantes axiales" Tesis de Maestría(Química) UAM. División de ciencias Básicas e Ingeniería. México. P.5, 11. 1987.
18. *Langmuir-Blodgett Films* (Ed.: G.G. Roberts), Plenum Press, New York, 1990.
19. M. Hanack, M Lang, *Adv. Mat.*, vol. 6, 819. 1994.
20. Vera Graciano, Ricardo. "Formulación para el Mejoramiento de las Propiedades de Polietileno de Alta Densidad". I.I.M.. UNAM. 1998.
21. Kirk-Othmer. "*Encyclopedia Chemical Technology*". 3 ed. A wiley-Interscience Publication. Ed. John Wiley and Sons. New York, vol. 22; p. 845, 876. 1982.
22. M. A. Díaz, Y. Ledoux, J. A. Duro, T. Torres, F. Agulló, J. Zyss, *J. Phys. Chem* vol. 4, 98, 8761 1994
23. Medrano Perez, Carolina del C.R.."Estudio de las Fases precipitadas de Eu^{2+} en Monocristales de RbCl y RbBr utilizando las Técnicas de Absorción Óptica y Fotoluminiscencia" México. Tesis Doctorado (Doctorado en Ciencias Físicas). UNAM. Fc. de Ciencias. 1983.

24. López Escalera Romano, Rosa Elena. "Corrientes de despolarización termicamente estimuladas y Fotoluminiscencia en cristales de NaCl con impurezas de Mn^{2+} y Eu^{2+} ". México. Tesis de Licenciatura (Física). UNAM. Fc. de Ciencias. 1984.
25. Robert P. Bauman. "*Absortion Spectroscopy*". 2da. Ed. John Wiley and Sons. New York. London p.334-335. 1963
26. Wingrove S. Alan and Caret L., Robert. "*Organic Chemistry*"., Ed. Harper and Row. Publishers. New York. p. 502, 513. 1981.
27. *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications* (Ed.: J.L Serrano) VCH Weinheim, 1996.
28. R H. Tredgold, *J. Mater. Chem.*, vol. 5, 1095. 1995
29. G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mater. Chem.* Vol. 7 8, 1671. 1998.
30. F.Fernández-Lázaro, A. Sastre, T. Torres, *J. Chem Soc , Chem. Commun.* Vol. 5, 1525. 1994.
31. A. Sastre, M. A. Díaz-García, B. del Rey, C. Dhenuat, J. Zyss, Y. Ledoux, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Phys. Chem.*, vol. 8, 101, 9773. 1997.
32. Fluorescence Spectroscopy. Guilbart, Gerge, G. "*Practical Fluorescence: Theory, Methodos, and Techniques*". New York: Marcel Dekker. Vol 22, 845, 876. 1982.
33. Fluorescence Spectroscopy. Schulman. Stephen Gregory. "Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy Physicochemical Principles and. Practice". New York. Marcel Dekker. 846. 1984

34. M. Schmidt, W. Siebert, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol.2, A. F. Trotman Dickenson, de., Pergamon Press, Oxford, p.795. 1973.
35. *Comprehensive Coordination Chemistry*. The Syntesis, Reactions, Properties y Aplications of Coordination Compounds. vol 6, 87, 93 1980

APÉNDICE A

ESPECTROSCOPIA.

Con la luz UV se tiene suficiente energía para causar transiciones entre los niveles electrónicos de energía, proporcionando así la base de espectroscopia UV. Esto sucede cuando hay electrones móviles como en los pares de electrones de no enlace o en los enlaces π y las nubes π , normalmente no en los enlaces σ , a los que los electrones están fuertemente unidos.

En la región IR existe suficiente energía para medir el estiramiento y flexión de los enlaces, lo cual da como resultado la espectroscopia IR. Dado que la energía asociada con la región IR es relativamente baja (1 a 11 Kcal/mol (4 a 46 KJ/mol)) no cambia permanentemente la molécula (es decir, no se rompen enlaces). La energía lumínica de la radiación es absorbida por la molécula, pero luego es rápidamente liberada en forma de calor.

Aunque se podría graficar la absorbancia, la mayoría de los instrumentos de infrarrojo señalan la gráfica del *porcentaje de transmitancia* (% T), que es la razón de la intensidad de la luz que pasa por la muestra (I) a la intensidad de la luz incidente sobre la muestra (I₀) por 100. El % de T se gráfica respecto a la longitud de onda (o frecuencia) de la radiación. Esta relación es:

$$\% T = I/I_0 \times 100$$

Los espectros de infrarrojo se obtienen por irradiación de la muestra con luz de la región IR del espectro electromagnético. Se trata de la región 5000 a 500 cm⁻¹. Las unidades de uso más común son los recíprocos de centímetros también llamados números de onda. El número de onda asociado a una longitud de onda dada y señala el número de longitudes de onda de la luz contenida en 1 cm.

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA.

En contraste con la espectroscopia IR, que mide el estiramiento y flexión de los enlaces covalentes, la espectroscopia UV es un método instrumental para medir *transiciones electrónicas* en las moléculas. Las regiones UV y visible del espectro electromagnético, son adyacentes entre si. Dependiendo de la molécula en estudio, las absorciones pueden ocurrir en la región del UV o del visible o en ambas. Por lo regular, la espectroscopia UV comprende la absorción de la energía que no es visible a simple vista

La descarga eléctrica de gases inertes provoca que los electrones se eleven a orbitales atómicos más altos. Cuando los electrones regresan a su estado fundamental o estado basal, se emite en forma de luz visible. Cada gas inerte produce su color único en tubos de descarga eléctrica. La espectroscopia ultravioleta comprende básicamente lo mismo, cambios electrónicos entre los niveles de energía, pero esta vez tales cambios se realizan por la aplicación de la luz UV y generalmente involucran pares de electrones no compartidos o electrones en los enlaces π . Los espectros ultravioleta cubren normalmente la región de 200 a 400 nm donde $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

Los principios de un espectrofotómetro UV son parecidos a los de un espectrofotómetro IR en el que la muestra en estudio se disuelve en un disolvente orgánico adecuado y se coloca en una celda, en tanto que el disolvente o el compuesto puro se sitúa en otra. Los disolventes típicos para los espectros UV son el metanol, el etanol, el hexano y el agua, que son transparentes a la radiación UV. La fuente de luz es usualmente una lámpara de hidrógeno, y la óptica y celdas se hacen de cuarzo, por que la mayoría de los otros materiales claros, absorben energía UV. La luz para ambas celdas, y se registra la cantidad neta de energía absorbida en una gráfica.

Hay varios factores que rigen la cantidad de la luz o energía absorbida por una muestra. Una de estas es la estructura del compuesto que se estudia. Otra es el número de moléculas en la muestra, que depende de la concentración del compuesto y la longitud de la celda que se emplea. La relación entre la absorbancia, la concentración y la longitud de la celda, se puede expresar mediante la siguiente ecuación que se conoce como la *ley de Lambert-Beer*.

$$\text{Absorbancia} = \log I_0/I = kcl$$

donde:

I_0 = intensidad de la luz incidente (a una cierta longitud de onda).

I = intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (misma longitud de onda).

c = concentración de la muestra en moles por litro.

l = longitud de la celda en cm.

k = coeficiente de absorción (constante de proporcionalidad).

El espectrofotómetro UV gráfica la *absorbancia* (A) como función de la longitud de onda de la radiación incidente. Cuando se da la concentración en molaridad y la longitud de la celda en centímetros, el coeficiente de absorción k se denomina *coeficiente de extinción molar*, que se simboliza por ϵ . La ecuación anterior ahora se convierte en:

$$A = \epsilon cl$$

Si se conoce la absorbancia, la concentración y la longitud de la celda (l) se puede calcular el coeficiente de extinción molar (ϵ) que es una valiosa información que puede usarse en relación con los espectros UV. A menudo, los espectros se pueden representar al graficar ϵ con respecto a λ expresada en nm o Å. El

coeficiente de extinción molar varía de 10 a 10000, y a menudo se utiliza $\log E$ en la gráfica de UV.

Como ya hemos establecido algunos términos relacionados con la espectroscopia UV, se puede estudiar el efecto de la estructura sobre los espectros UV es el de las transiciones electrónicas, en las que se requiere energía para promover electrones a un nivel de energía más alto. Esta absorción de energía requerida para la excitación electrónica, varía de acuerdo con la naturaleza del enlace químico y la estructura molecular.

A. Enlace σ .

Los electrones en un enlace σ están fuertemente unidos entre núcleos atómicos y pueden excitarse a un estado de energía más alto, sólo por longitudes de onda muy cortas en la región del UV lejano. La excitación de los electrones de valencia en los enlaces σ C-C y C-H (como en los alcanos) requieren una radiación de 130 nm o menos (220 Kcal/mol). La elevación de estos electrones a un estado más alto de energía se denominan *transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$* por que los electrones se excitan de un orbital de enlace σ a un orbital de antienlace σ^* . Tales transiciones requieren de gran energía y rara vez se observan.

B. Enlace π .

A diferencia de los electrones que constituyen los enlaces σ , los electrones de enlace en los enlaces π se enlazan menos fuertemente y son más móviles. Como resultado de ello, es más sencillo excitarlos a niveles de energía más altos (y menos estables), y estas transiciones electrónicas se pueden observar en la región UV con la mayoría de los instrumentos. Ejemplo de grupos funcionales que muestran transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ son C=C (alquenos), C=O (grupo carbonilo).

TERMINOLOGÍA DE LA ESPECTROSCOPIA UV.

Las definiciones siguientes se emplean común mente en la espectroscopia UV:

Cromóforo: Grupo no saturado (o colección de grupos) que es el causante de la absorción UV; literalmente significa "que tiene color", aún cuando muchos compuestos incoloros producen espectros UV.

Auxocromo: Un sustituyente (generalmente saturado) que altera la longitud de onda y el coeficiente de extinción molar del máximo de absorción cuando se une a un cromóforo.

Desplazamiento batocrómico: El desplazamiento del máximo de absorción a longitud de onda más larga (λ mayor) causando por cualquier sustitución en el cromóforo (por un auxocromo) o un cambio en el disolvente.

Desplazamiento hipsocrómico: El desplazamiento a longitud de onda más corto (λ menor) como resultado de una sustitución o cambio del disolvente.

Efecto hipercrómico: Aumento en el coeficiente de extinción molar (ϵ).

Efecto hipocrómico: Reducción en el coeficiente de extinción molar (ϵ).

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La región infrarroja del espectro electromagnético abarca desde los 0.75 hasta los 1000 μm . En general los espectros de absorción IR, están constituidos por bandas estrechas, características de asociaciones atómicas, y debidas a modificaciones de estados vibracionales.

Para que una forma de vibración sea activa en el infrarrojo, esto es, para que haya absorción de radiación es necesario que haya un acoplamiento entre el

campo eléctrico de la radiación electromagnética y el movimiento de vibración molecular, para lo cual el proceso de vibración debe producir un momento dipolar oscilante en la molécula. Por consiguiente no presentan espectro IR. las moléculas homo polares, como el H_2 , O_2 , etc , no originan banda espectral, las vibraciones que no modifican el momento dipolar.

Además de las frecuencias fundamentales, ν_1 , ν_2 , ν_3 , etc., aparecen otras denominadas sobre-tonos que corresponden a múltiplos enteros de las fundamentales ($2\nu_1$, $2\nu_2$, etc.,) y combinaciones de tonos que tienen lugar a frecuencias suma de las frecuencias fundamentales ($\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_3$, etc.,).

Todo ello hace que el espectro de infrarrojo de una molécula, aunque sencillo, sea extraordinariamente complejo, no pudiendo a veces, asignarse cada banda a un proceso vibracional determinado. Sin embargo, dicha complejidad presenta la ventaja de que un espectro de IR es como una huella digital de la sustancia que lo produce.

La frecuencia a la que puede vibrar los átomos está determinada por sus masas y la fuerza del enlace.

La descripción de las ondas a enlaces químicos permite la identificación del espectro de la sustancia desconocida. Dada la multitud de las bandas espectrales características de cada especie, la coincidencia de dos espectros permite confirmar la identidad de la sustancia problema.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

APÉNDICE B

PROPIEDADES ÓPTICAS DE MATERIALES.

Una definición fundamental en los espectrofotómetros es la magnitud conocida **densidad óptica**, la cual solo utilizamos para materiales sólidos, como no es el caso de la Ley de Lambert-Beer.

$$OD = \log_{10} (I_0/I_T) = + \log (1/T)$$

donde:

$$OD = - \log T$$

$$T = 10^{-OD}$$

que significa:

DO ≈ 1	T ≈ 10 ⁻¹	I _T = 0.1 I ₀
DO ≈ 3	T ≈ 10 ⁻³	I _T = (1/100)*I ₀

Y la relación que puede ser posible es:

DO ≈ -2	T = 10 ²	I _T = 100 I ₀
---------	---------------------	-------------------------------------

Además de que puede relacionarse para diferentes estados como son:

Líquidos

$$OD = \epsilon Md$$

M = concentración molar.

ε = coeficiente de extinción molar.

d = distancia entre las celdas.

Soluciones

$$I = I_0 e^{-kcd}$$

Ley de Lambert-Beer.

c = concentración.

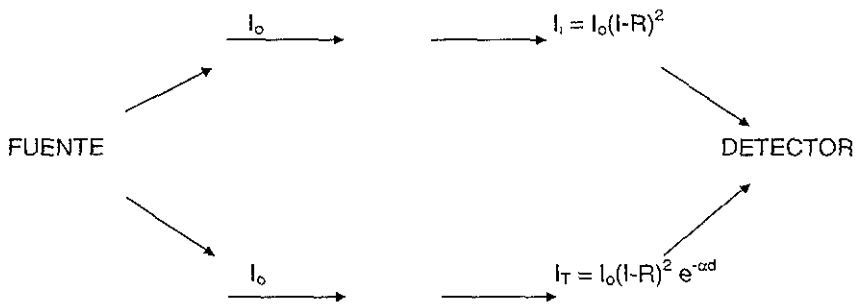
k = absorción/concentración.

Finalmente un espectrofotometro mide I_T y otra intensidad que le sirve para referencia de la intensidad incidente.

Doble haz:

$$I_0 = I_i$$

$$I_i = I_0(1-R)^2$$



Ahora bien, tenemos las siguientes ecuaciones:

$$OD = \log \frac{I_0}{I_0(1-R)^2 e^{-\alpha d}}$$

$$OD = \log (I/I_T) = \log e^{\alpha d}$$

$$OD = \log(I-R)^2 e^{\alpha d}$$

$$OD = (\log e)\alpha d + 2\log(1-R)$$

$$OD = \alpha d * \log e$$



Por lo que llegamos a la siguiente ecuación

$$\alpha = \frac{2.303 \cdot OD}{d}$$

donde.

OD = densidad óptica

d = espesor de la muestra sólida.

α = absorptividad ó factor de extinción molar, para muestras sólidas.