



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**SÍNTESIS E INCORPORACIÓN EN PELÍCULAS DE LANGMUIR Y
LANGMUIR-BLODGETT DE DENDRÍMEROS DE POLI(BENCIL
ÉTER) CON NÚCLEO DE PORFIRINA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I. Q. RAÚL BAUTISTA ROSAS

TUTORA: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO



MÉXICO, D.F

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

RESUMEN

En este trabajo de tesis de maestría se realizó la incorporación y la caracterización de tres nuevos dendrímeros de poli(bencil éter) con núcleo de porfirina en películas de Langmuir (L) y Langmuir-Blodgett (LB). Se evaluó la influencia de la generación de los dendrímeros, para estudiar las características estructurales de estos compuestos en una interfase aire/agua, y su posterior depósito en sustratos sólidos como películas LB. Las películas de Langmuir han sido estudiadas a partir de las isothermas de compresión, curvas de histéresis y microscopía de ángulo de Brewster (BAM) y las películas LB han sido caracterizadas por espectroscopia UV-Visible, microscopía de fuerza atómica (AFM).

ABSTRACT

The use of dendritic macromolecules in different areas of research is steadily increasing. The interest in these highly branched molecules lies in their many interesting properties, such as large number of end groups, good solubility, and the possibility to have the control of their properties: A very interesting one is their ability to form a microenvironment inside. The porphyrins have been studied for a multitude of different applications. They have shown to be useful in light-emitting diodes, photodynamic therapy, chemical sensors and optical limiters. In past years, there has been a considerable increase in the number of reports dealing with porphyrin-dendrimers. The studies have dealt with for example, light harvesting, energy transfer and site isolation. A large number of different dendrimers have been utilized, using Fréchet-type benzyl ether dendrimers.

In the present work, we report the incorporation of propyl dendrimers of first, second and third generation with a porphyrine core, in Langmuir and Langmuir-Blodgett films.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por haberme abierto las puertas, a su mundo de conocimientos dentro y fuera de las aulas.

Al Posgrado de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Por haberme dado la oportunidad de adquirir el desarrollo profesional que ahora tengo y por sus enseñanzas académicas.

A mis sinodales:

Por su colaboración en la revisión de la presente tesis y por sus observaciones que lograron enriquecer este trabajo.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M

Por haberme dado la oportunidad de desarrollar este trabajo de tesis y por el apoyo para la obtención de recursos académicos y económicos.

Al Dr. Alejandro Frank, director del Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M

Por el apoyo para la realización de esta tesis.

A la DGAPA-UNAM

Por el apoyo económico para realizar esta tesis (Proyecto Num. IN-118808).

A la Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro

Por integrarme a su equipo de trabajo, por su apoyo incondicional, por darme la oportunidad de encontrar la actividad que me gusta dentro de sus proyectos y por brindarme su amistad.

Al Dr. Víctor Manuel Velázquez Aguilar

Por compartir sus conocimientos conmigo y por su asesoría.

Al Sr. Salvador Ham

Por su apoyo en la elaboración de dispositivos de vidrio.

A Martín Cruz (Unidad de cómputo)

Por su ayuda en la instalación de software necesario para la realización de esta tesis.

A la M. en Biblio. Magdalena Sierra Flores, coordinadora de la biblioteca del ICN y a la Pasante en Bib. María de la Luz Escamilla

Por su ayuda en la búsqueda bibliográfica.

Al Dr. Miguel Alcubierre, coordinador de la Unidad de Docencia y Formación de Recursos Humanos

Por el apoyo económico brindado para que participara en congresos nacionales.

Al Fís. Luis Flores de la Facultad de Ciencias, U.N.A.M

Por su ayuda y apoyo en la obtención de las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica

A los M. en C. Yazmín Valdez y Baldemar Jiménez, por su apoyo en la técnica de Langmuir-Blodgett y BAM.

A mis amigos del Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.

Por los momentos de convivencia y ayuda durante mi estancia en el Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.

DEDICATORIAS

A Dios por darme fortaleza y entereza para el logro de este trabajo.

A mi madre por su apoyo incondicional y por representar la fuerza interna que me alienta a salir adelante. ¡ Madre te amo!.

A mis hermanas por su apoyo y comprensión en momentos difíciles en mi vida.

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro por confiar en mí, y por el apoyo moral e intelectual para la realización de este trabajo. Gracias.

A mis maestros, todos y todas, por la formación recibida gracias.

ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	5
CAPITULO 2 GENERALIDADES	
2.1 Porfirinas	6
2.2 Dendrones y Dendrímeros	20
2.2.1. Síntesis de dendrímeros y dendrones	24
2.2.2. Métodos de síntesis	25
2.2.2a. Síntesis divergente	25
2.2.2b. Síntesis convergente	27
2.2.3. Dendrímeros derivados de poli (bencil éter)	29
2.2.4. Ejemplos de síntesis de dendrímeros	30
2.3 Técnica de Langmuir-Blodgett	35
2.3.1. Formación de monocapas de Langmuir	36
2.3.2. La isoterma	36
2.3.3. Histéresis	38
2.3.4. Preparación de sustratos	38
2.3.5. Tipos de sustratos	39
2.3.6. Formación de películas de Langmuir-Blodgett (LB)	40
2.3.7 Razón de transferencia	41
2.3.8. Caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett	41

ÍNDICE

2.3.9. Aplicaciones de las películas de Langmuir-Blodgett	42
CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
3.1. Compuestos utilizados	44
3.2. Equipo utilizado	48
3.3. Obtención de imágenes por BAM	51
3.5. Caracterización de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett	53
3.5.1 Métodos espectroscópicos	53
3.5. 2 Métodos de AFM	53
CAPITULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	55
4.1. Películas de Langmuir	55
4.1.2. Isotermas	55
4.1. 3. Curvas de Histéresis	59
4.1. 4. BAM	61
4.2 Películas de Langmuir-Blodgett	62
4.2.1 Razón de transferencia	62
4.2.2. Espectroscopía UV-Visible	63
4.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	68
CAPITULO 5 CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	73

ÍNDICE

Introducción y Objetivos

1.1 Introducción

En la última década, la nanotecnología ha sido desarrollada a tal grado que actualmente permite visualizar numerosas y posibles aplicaciones en diversas áreas de la ciencia como la biología, la medicina o la ciencia de nuevos materiales. La nanotecnología puede entenderse como el diseño, creación, síntesis, estudio y aplicación de sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala. Por medio de ésta es posible crear nuevos materiales y dispositivos electrónicos que pueden tener un gran impacto en la industria o en la medicina, entre otras áreas. Hoy en día la nanotecnología representa un enorme potencial dentro de la ciencia, siendo el propósito principal de ésta crear nuevas estructuras y productos con un gran impacto. Estas nuevas estructuras construidas con precisión atómica (nanotubos de carbono, dendrímeros o pequeños dispositivos moleculares), pueden ser el inicio de una segunda revolución industrial, la cual supondrá numerosos avances, creación de nuevos materiales con nuevas propiedades, nuevas aplicaciones en informática con componentes increíblemente más rápidos o incluso sensores moleculares capaces de detectar y destruir a las células cancerígenas en el cuerpo humano.

Uno de los ejemplos de nanotecnología aplicada más recientes son los dendrímeros, que son nanoestructuras hiper-ramificadas que pueden ser

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

diseñadas y preparadas para aplicaciones específicas y muy diversas. Por ejemplo, pueden ser utilizadas para encapsular diferentes tipos de fármacos para transportarlos y liberarlos dentro del cuerpo humano; o bien como sensores moleculares capaces de detectar y capturar células cancerígenas. La arquitectura dendrítica es probablemente una de las topologías más abundantes en la naturaleza basta observar un árbol para percatarse de ello; además ésta puede observarse en sistemas biológicos tales como: neuronas, y sistemas vasculares; y también puede observarse en sistemas no biológicos como cristales de nieve. En donde las dimensiones varían de los metros (árboles), pasando por los milímetros (cristales de nieve), hasta los micrómetros (neuronas).

Los dendrímeros representan una etapa clave en la evolución de la química macromolecular. Hoy día, gracias a los diversos métodos de síntesis que han sido desarrollados, es posible diseñar y preparar estructuras dendríticas con numerosas aplicaciones que se encuentran relacionadas con la topología de los dendrímeros, la cual está formada por tres regiones específicas: el núcleo (parte central del dendrímero), las ramificaciones (que forman la matriz dendrítica) y la periferia (parte externa del dendrímero). Actualmente una de las principales áreas de investigación a nivel mundial es el diseño y síntesis de nanoestructuras dendríticas con propiedades electrónicas para la fabricación de nuevos dispositivos electrónicos (LED's) y fotovoltaicos (celdas fotovoltaicas).

Se sabe que la energía renovable y notablemente el efecto fotovoltaico representan actualmente un gran interés en la comunidad científica mundial en razón de la disminución de las reservas de petróleo así como los problemas ambientales ligados a esta fuente de energía. Si

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

actualmente la eficiencia de celdas fotovoltaicas construidas a partir de silicio ha sido ampliamente demostrada, esta fuente alterna de energía va a encontrarse rápidamente confrontada con un problema de escasez de material de base. En efecto, el silicio actualmente utilizado para la fabricación de celdas fotovoltaicas, resulta ser un subproducto de la industria electrónica y por otra parte la transformación del silicio metalúrgico no permite la obtención de un material con la pureza adecuada para su aplicación en la fabricación de tales dispositivos, además de que el costo de dicho proceso de transformación resulta ser excesivamente elevado.

Con base en su fácil preparación y bajo costo de producción, los nanomateriales orgánicos utilizados para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos parecen ser una alternativa a su contraparte inorgánica. Sin embargo, numerosos problemas conceptuales y tecnológicos tienen que ser aún resueltos, por ejemplo, en un primer plano figura la necesidad de sintetizar nuevos nanomateriales fotoestables capaces de funcionar bajo las condiciones extremadamente duras e impuestas por el fenómeno fotovoltaico. En particular, las porfirinas son moléculas que presentan características interesantes para este tipo de aplicaciones:

- metaladas o no, estas moléculas con electroactivas: éstas pueden almacenar cargas en estados redox discretos, proporcionando una “programación” accesible vía reacciones de oxidación o de reducción,
- ofrecen un gran abanico de posibilidades de síntesis que permiten adaptar mejor la morfología de la molécula a las propiedades esperadas,

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- son resistentes desde el punto de vista térmico, la cual puede ser una característica indispensable para resistir el proceso de integración en un componente.

La miniaturización de los componentes electrónicos ha continuamente progresado, en el curso de las últimas décadas. En la época reciente, la aproximación por vía descendente (“top-down”), que consiste en trabajar con componentes macroscópicos e ir disminuyendo progresivamente su tamaño, era la única posibilidad. Esta aproximación, conducía a los físicos e micro-electrónicos a manipular elementos cada vez más pequeños, lo cual representa limitaciones físicas y tecnológicas.

Una nueva metodología ha sido imaginada para mitigar estas limitaciones, la cual se ha designado como la aproximación ascendente (“bottom-up”). En esta aproximación, a partir de elementos nanoscópicos concebidos de manera adecuada, es decir de moléculas, se busca ensamblarlas a fin de obtener propiedades funcionales interesantes. En este contexto, se ha demostrado que las moléculas pueden ser ensambladas en arquitecturas lógicas, en donde la técnica de formación de películas de Langmuir-Blodgett (LB) ofrece múltiples ventajas, como el que los materiales puedan ser depositados en sustratos en forma de películas y que tengan un perfecto orden y empaquetamiento, homogeneidad y control en el espesor de la película, lo que permite el diseño de estructuras con características muy específicas al ser ensambladas por esta técnica.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este trabajo se realizó la incorporación en películas de Langmuir-Blodgett de nuevos dendrímeros de poli (bencil éter) con núcleo de porfirina, con la finalidad de estudiar sus propiedades al ser ensambladas por la técnica LB.

1.2 Objetivos

- Estudiar la incorporación de tres generaciones de dendrímeros de poli (bencil éter) con núcleo de porfirina por la técnica de Langmuir-Blodgett (LB), para evaluar la influencia de la generación en la estabilidad de las películas de Langmuir y de Langmuir-Blodgett.
- Caracterizar la películas de Langmuir por la isoterma, curvas de histéresis y por microscopía de ángulo de Brewster (BAM).
- Caracterizar las películas LB obtenidas empleando las técnicas de: Espectroscopia UV-Visible, FTIR-ATR y por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

2.1. PORFIRINAS

Las porfirinas existen en la naturaleza como parte de tres grupos de compuestos: clorofila, vitamina B₁₂(cobalamina) y heme, y cada uno está formado de un tetrapirrol, la estructura es muy similar y sólo se diferencian porque cada una está unida a un metal diferente, la clorofila contiene magnesio, la cobalamina cobalto y el heme hierro[1,2].

Debido a su estructura, anillo del tetrapirrol, un sistema de dobles enlaces conjugados, las porfirinas muestran una intensa banda de absorción cerca de 400nm (con un coeficiente de extensión > 200.000), conocida como la banda de Soret. Cuando se irradian con luz de esta longitud de onda, las porfirinas libres muestran una intensa fluorescencia de color rojo, propiedad que permite su detección y cuantificación en laboratorios.

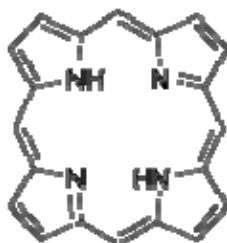


Fig. II.1 Estructura del núcleo de porfirina.

Estas van seguidas por otra banda de absorción más débil (bandas Q), pero con longitudes de ondas mayores (450 a 700 nm).

Las variaciones de los sustitutos periféricos en el anillo de porfirina, causan a menudo cambios de menor importancia a la intensidad y a la longitud de onda de estas absorciones. La protonación de dos de los átomos internos del nitrógeno o de la inserción de un metal en la cavidad de la porfirina también cambia el espectro de absorción visible. Estas absorciones pueden a menudo ser muy provechosas en la determinación de ciertas características la porfirina.

El anillo del porfirina es muy estable con los ácidos concentrados, como con el ácido sulfúrico, y sí mismo puede participar en reacciones tanto como ácido o base. Las bases fuertes tales como los alcóxidos pueden quitar los dos protones ($pK_a \sim 16$) a los átomos internos del nitrógeno de una porfirina para formar un di-anión. Por otra parte, los dos átomos libres del nitrógeno del porfirina ($pK_b \sim 9$) pueden ser protonados fácilmente con ácidos, tales como el ácido trifluoroacético.

Química de la porfirina

Los carbonos meso y los carbonos beta-pirrólicos, son los responsables de que la porfirina experimente reacciones químicas muy típicas de los compuestos aromáticos.

La posibilidad de que ciertos sustitutos en una molécula de porfirina puedan ser modificados, conduce a la disponibilidad de una variedad de diversos tipos de porfirinas.

La transformación química de los macrociclos naturales y sintéticos, el estudio de la porfirina y de sus sustitutos periféricos ha sido un área importante de investigación. A través de los años se han desarrollado nuevas y se han modificadas viejas metodologías para el estudio de la funcionalización de la porfirina y de sus derivados. Con lo que se han producido muchos derivados principalmente compuestos sintéticos, y se ha ampliado el conocimiento que se tenía de esta sustancia.

Así, con la modificación del grupo *heme* y de sus compuestos biosintéticos, la naturaleza produce una variedad amplia de moléculas biológicas importantes. Así, muchos de los compuestos modificados sintéticos de la porfirina, se han utilizado como modelos para los sistemas naturales de porfirina.

De acuerdo con cálculos teóricos de la densidad del electrón, las reacciones nucleofílicas y electrofílicas de la sustitución que ocurren en las porfirinas se favorecen preferentemente las posiciones adyacentes al anillo reducido del pirrol.

Para las transformaciones químicas se requiere el uso de reactivos ácidos ya que es necesario proteger los átomos del nitrógeno contra la protonación, evitando la formación de un complejo de metal, ya que la porfirina tiene una importante capacidad de ser metalizada o desmetalizada, por un número de elementos como el Fe, Zn, Cu, Ni, Mg, produciendo sales del metal.

Los complejos de cinc(II), del cadmio(II) y del magnesio(II) tienden a ceder, muy fácilmente, un electrón a los compuestos de los macrociclos de la porfirina, así no siendo los mejores compuestos para la metalización, por lo tanto los complejos de níquel (II), del cobre (II), hierro (II), son los utilizados más comúnmente.

Homoasociación de Porphirinas

El conocimiento y comprensión del comportamiento de agregación molecular de los componentes en un sistema complejo es un paso previo para interpretar el comportamiento físico, químico y biológico de dicho sistema. Entender la agregación permite evaluar su efecto en las propiedades de sistemas complejos y es fundamental para la búsqueda de aplicaciones. Por ejemplo el estudio del autoensamblaje de porfirinoides en la formación de los sistemas fotosintéticos naturales[1,2], el estudio de la agregación de fármacos, que resulta de suma importancia en cuanto a la eficiencia de los mismos[3], y en el caso particular de las porfirinas, el diseño de cromóforos para la terapia fotodinámica[4,5].

Un progreso reciente es la consideración de los procesos de asociación y autoensamblaje como enfoque sintético para la preparación de sistemas complejos. En esta síntesis no-covalente, se pretende conseguir la precisión (en cuanto a la secuencia y estequiometría de los compuestos) y reproducibilidad de la síntesis covalente. Además la síntesis no-covalente constituye un enfoque mimético de la formación de sistemas biológicos y es de gran importancia para comprender las bases químicas de los mismos.

Desde un punto de vista aplicado presenta múltiples beneficios, como por ejemplo:

- a) La integración de todo el material usado en el proceso en el producto final (rendimientos cercanos al 100%).
- b) No existe necesidad de un aporte externo de energía, a que la energía química contenida en los reactivos es suficiente para completar el proceso.
- c) El agua, es un disolvente benigno y barato, es un excelente medio para estos procesos y es de fácil disponibilidad.

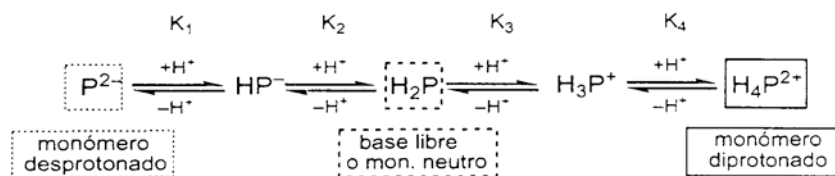
El fenómeno de homoasociación tiene lugar cuando las interacciones entre las moléculas de soluto llegan a ser energéticamente más favorables que las interacciones entre las moléculas de soluto y disolvente. La formación de agregados puede ser reversible y el equilibrio depende de múltiples factores experimentales[6] como el disolvente, la concentración el pH, la fuerza iónica y la temperatura. El aumento en la fuerza iónica es generalmente decisivo en la aparición de fenómenos de agregación[7,8]. Un factor importante es la naturaleza del disolvente. En el caso de la presencia de efectos hidrofóbicos, se conoce desde 1941 que la presencia de un disolvente diferente al agua (por ejemplo MeOH) evita la formación de agregados[9] y en el caso de las moléculas anfifílicas que generan agregados tipo cristal líquido liotrópico la agregación es tanto función de la estructura molecular como del disolvente.

La agregación en el caso de las porfirinas es consecuencia directa del sistema planar π y de la presencia de los nitrógenos pirrolénicos y pirrólicos (NH) del anillo. Las interacciones que generan un determinado estado de agregación de las porfirinas son las siguientes[10,11]:

- a) Interacciones de van der Waals.
- b) Interacciones electrostáticas.
- c) Transferencias de carga.
- d) Desolvatación (interacciones hidrofóbicas).
- e) Interacciones por puentes de H.

La importancia relativa de estos efectos depende mucho del disolvente utilizado. En agua, por ejemplo, las interacciones hidrofóbicas (efectos solvofóbico) juegan un papel decisivo favoreciendo las interacciones π - π . En cambio en las porfirinas que presentan cargas puntuales en la periferia del macrociclo (por ejemplo grupos sulfonato, $-\text{SO}_3^-$) las interacciones electrostáticas son uno de los efectos más importantes que conducen a la agregación. Además también debemos destacar el efecto ejercido por los sustituyentes del anillo, por ejemplo las cadenas alquílicas largas o voluminosas provocan una disminución en la interacción entre anillos de porfirinas, favoreciendo la formación de sistemas discóticos. En cuanto a la dependencia con la temperatura, el aumento de ésta favorece el desplazamiento del equilibrio hacia el monómero excepto en el caso de sistemas homoasociados en donde las interacciones hidrofóbicas son las más importantes, puesto que en estos sistemas un aumento de la temperatura favorece la agregación.

Cuando estudiamos las porfirinas, uno de los aspectos más importantes es el pH del medio. Por ejemplo, las porfirinas que contengan grupos de ácido carboxílico o grupos fenóxido serán solubles en medios básicos, mientras que las que contengan grupos amino o piridilio lo serán en medios ácidos. Serán solubles a pH neutro las porfirinas que contengan grupos iónicos como la tetraquis(N-metil-4-piridil)porfirina (TMPyP) o bien las porfirinas sulfonadas (con un mínimo de dos grupos sulfonato). La especie de porfirina predominante en disolución también depende del pH. En medio neutro predomina la base-libre o monómero neutro (H_2P). en un medio muy básico se pueden llegar a desprotonar los dos NH pirrólicos (pK_1 y pK_2) y en medio ácido se produce la protonación de los dos N de tipo pirrolenínico (pK_3 y pK_4) formándose la especie monomérica ácida, un dicatión (H_4P^{2+}). En general, los valores de pK_3 y pK_4 se diferencian muy poco, por ejemplo en el caso de la Na_2TPPS_4 están entre 4.8 – 4.9 [8, 12-14].



Las porfirinas obedecen la regla de Hückel al tener $4n+2$ ($n=4$) electrones π en un sistema conjugado plano y cíclico, el macrociclo de la porfirina está altamente conjugado, con $26 e^-$ en el sistema π .

En general los protones centrales de las porfirinas en su forma de base-libre sufren una rápida tautomerización a temperatura ambiente y se sabe que los tautómeros *trans* con los H-N opuestos, pero son intermedios en la transformación entre los tautómeros más estables (Fig. II-1)[15,16].

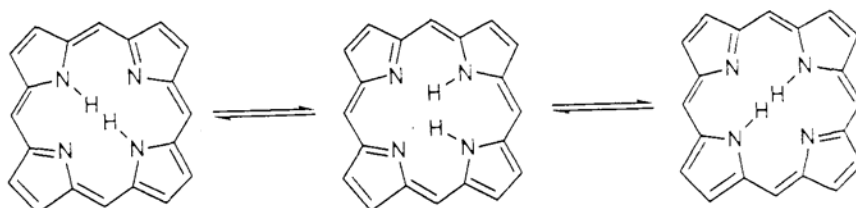


Fig. II.2 Mecanismo de transferencia intramolecular de protón NH en porfirinas.

Aunque se sabe que algunas moléculas adoptan diferentes conformaciones en solución y en estado cristalino, se ha mostrado que los datos de la conformación en estado sólido se pueden relacionar con las propiedades en solución [17]. Basándonos en estudios cristalográficos previos, en el caso de 5,15-diarilporfirinas y de 5, 10, 15, 20-tetraarilporfirinas en su forma base-libre, el anillo central es prácticamente plano con un cierto grado de deformación [18, 19]. La presencia de los protones internos provoca diferencias en la geometría de los dos distintos tipos de anillos: los pirrólicos y los pirrolénicos. Los dos anillos pirrolénicos están en el plano medio de la porfirina, pero los dos anillo pirrólicos están ligeramente inclinados ($\sim 7^\circ$) hacia arriba y hacia abajo respecto del plano medio

[20]. El ángulo $C\alpha -N-C\alpha$ (Fig. II-2) y la distancia entre los N de los anillos pirrólicos son mayores y minimizan los contactos no enlazantes entre los dos hidrógenos internos [18]. Estas y otras diferencias entre los dos tipos de anillos han sido interpretadas en términos de dos formas de resonancia dominantes que conducen a la deslocalización electrónica en un anillo de 18 miembros como se ilustra en la Fig. II-2. No obstante, las diferencias entre las distancia de enlace en los anillos de porfirina son considerablemente más pequeñas que las que se originarían por las diferencias de órdenes de enlace calculados para las estructuras de la Fig. II-2.

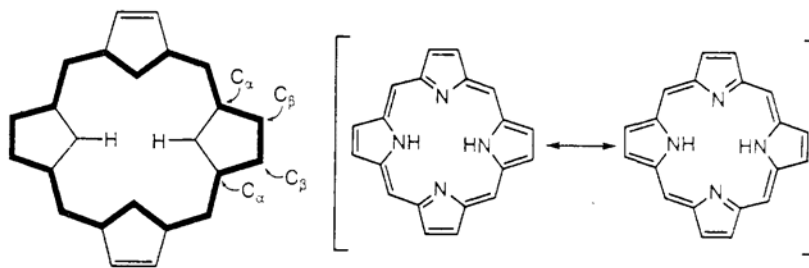


Fig. II.3 Ilustración de las estructuras resonantes dominantes de la porfirina en su forma base-libre que contribuyen al anillo de 18 miembros (línea de trazo más grueso).

En la forma base libre de la TPP, los grupos arilo se sitúan casi perpendiculares ($\sim 80^\circ$, desviados todos en el mismo sentido) respecto al plano medio que forma el anillo central porfirínico. Esto reduce el impedimento estérico entre los hidrógenos fenílicos y los hidrógenos de las posiciones β -pirrólicas vecinas [19]. En este caso, o sea en medio neutros y a baja temperatura, la simetría del anillo central porfirínico es C_i (ligeramente deformada o *ruffled*) pero a

temperatura ambiente se supera la barrera energética de la inversión de la configuración a través del plano principal del anillo y el resultado dinámico es una simetría D_{2h} del conjunto (Fig. II-3^a). Las moléculas de porfirina son relativamente grandes y el empaquetamiento entre los grupos fenilo es difícil, por lo que en la red cristalina se crean numerosos canales y huecos que permiten la incorporación de moléculas de disolvente dando lugar a estructuras similares a clatratos (porfirinas esponja) [20, 21]

La desprotonación o metalación no modifican de manera significativa la estructura respecto a la de la forma base-libre, pero se ha comprobado que la protonación de las porfirinas sí induce cambios estructurales significativos. Cuando la porfirina se encuentra diprotonada (H_4P^{2+}), con los cuatro nitrógenos del anillo central protonados, el anillo central se deforma de manera que los anillos pirrólicos están inclinados alternativamente $\sim 33^\circ$ por encima y por debajo del plano medio del anillo de la porfirina adoptando la geometría de silla de montar (conformación *saddled*) [18]. No obstante en el caso de la *meso*-tetrafenil-porfirina, por ejemplo, el conjunto formado por el macrociclo más sustituyentes adopta una disposición mucho más plana que en la estructura de porfirina base-libre, puesto que los grupos fenilo de la porfirina se colocan más horizontales con respecto al plano medio del anillo de porfirina. La simetría de la *meso*-tetrafenil-porfirina diprotonada es S_4 pero la simetría dinámica del conjunto (dos formas S_4) es D_{4h} y desde un punto de vista espectroscópico se acostumbra a aproximar la simetría del anillo a la D_{4h} (Fig. II-3b).

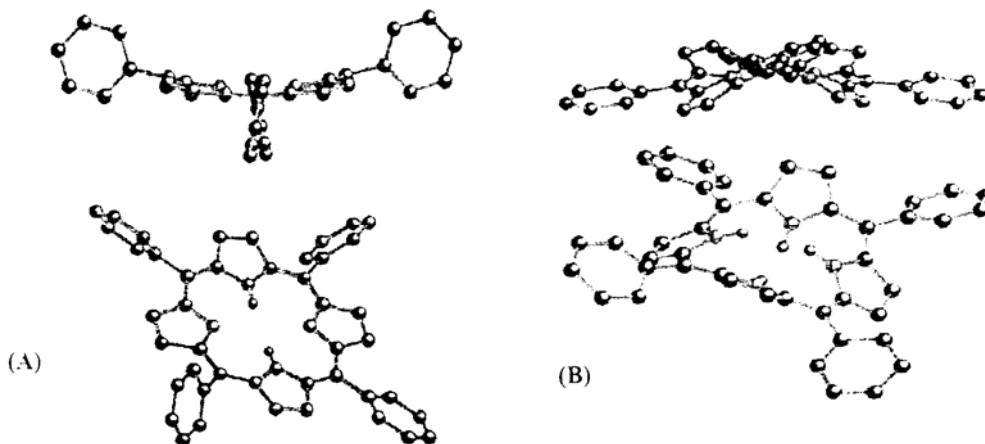


Fig. II-4 Vista de dos perspectivas de la estructura determinada por difracción de rayos X de (A) H_2TPP y (B) H_2TPP^{2+} .

En el caso de la TPP, el cambio conformacional o de geometría al pasar de la especie base libre (H_2TPP) a la especie ácida diprotonada (H_2TPP^{2+}) se traduce en modificaciones en los espectros UV-Vis, de tal manera que se produce un desplazamiento batocrómico de la banda de Soret (banda B, $S_0 \rightarrow S_2$) probablemente debido a la mayor planaridad del sistema protonado (H_2TPP^{2+}). Además el número de transiciones Q ($S_0 \rightarrow S_1$) pasa de 4 para la base-libre a 2 para la especie ácida diprotonada debido al incremento de la simetría del sistema (Fig. II-3).

La homoasociación de porfirinas es estudiada desde hace décadas y puede ocurrir en estado sólido como en solución. En disolución, la planaridad y el gran tamaño del área del macrociclo de la porfirina favorecen las interacciones de apilamiento para la formación de agregados. Cuando no hay efectos cooperativos, la geometría de estos agregados es poco definida. Los grupos iónicos tales como

grupos sulfonato, carboxilato, iminio o amonio, hacen que la molécula de porfirina sea soluble en agua, y se consiguen características muy interesantes de cara a la obtención por autoensamblaje de redes supramoleculares de porfirinas.

En 1937 Alexander [22] estudió capas monomoleculares de varias porfirinas sobre una superficie de agua (capa de Langmuir). A partir de estos estudios llegó a la conclusión de que las moléculas de protoporfirina IX están orientadas verticalmente y empaquetadas cara a cara. Bergeron [23] comprobó la validez de estos resultados y realizó un estudio sobre los cambios espectrales que acompañaban la agregación de las porfirinas. El modelo de agregación cara a cara está aceptado en todos los estudios del fenómeno de homoasociación de porfirinas base-libre y metaloporfirinas [16], pero es necesario un mayor conocimiento del proceso de agregación para la búsqueda de aplicaciones prácticas debido a que a veces un determinado estado de agregación confiere al sistema propiedades distintas de las del sistema “monomérico”.

El medio usualmente utilizado para la detección de agregados por homoasociación de porfirinas es la espectroscopia UV-Vis. Kasha y colaboradores [23] desarrollaron el modelo simple de punto-dipolo para el acoplamiento excitónico (*exciton coupling*) entre las transiciones de cromóforos vecinos. Este modelo, que ha sido mejorado posteriormente [24], constituye por su sencillez una buena herramienta utilizada aún por muchos químicos orgánicos para obtener resultados cualitativos. Si la energía de la transición

electrónica para el monómero se representa en la Fig. II-4A, la Fig. II-4B representa el resultado de la interacción lado a lado de los dipolos de transición del dímero. El acoplamiento entre los dipolos resulta en dos niveles de energía y la transición al nivel más energético está prohibida por razones de simetría, por lo tanto la banda de absorción del dímero sufre un desplazamiento batocrómico respecto a la del monómero. En el caso de tener los dos dipolos de transición en paralelo como se muestra en la Fig. II-4C, de nuevo aparecen dos niveles de energía, pero en este caso la transición permitida es al nivel más energético y la banda de absorción del dímero muestra un desplazamiento hipsocrómico respecto a la banda de absorción del monómero.

De los cambios observados con respecto a la especie no asociada los agregados se definen como agregados-H¹ (cara-a-cara, *face to face*) o agregados-J² (lado-a-lado, *edge-to-edge*) según se produzca respectivamente un desplazamiento hipsocrómico o batocrómico de la banda de absorción electrónica [25-28]. Estos dos tipos de homoasociación presentan propiedades fotofísicas y electrónicas claramente distintas. Hunter y Sanders [10] propusieron que las repulsiones π - π son las interacciones dominantes en la geometría cara-a-cara mientras que las atracciones π - σ dominan en las geometrías lado-a-lado.

¹ La designación H proviene del desplazamiento **H**ipsocrómico que experimentan los agregados H.

² La designación J proviene de **J**elly, quien junto con Scheibe fue el primero en describir estos fenómenos de agregación para los colorantes tipo cianina (1930).

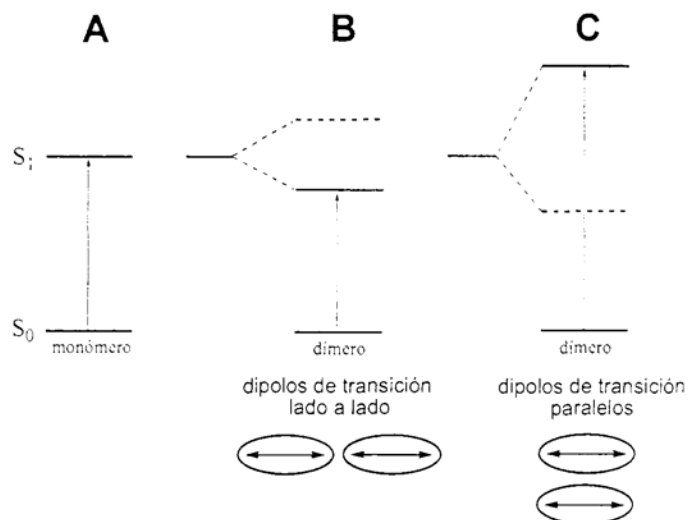


Fig. II.4 Representación esquemática del acoplamiento excitónico para dímeros de porfirina según ref. 24.

La formación de apilamientos de porfirinas con geometría poco definida se manifiesta en desviaciones de la ley de Lambert-Beer e incrementos en la amplitud de las bandas de absorción [2, 6]. Cuando se da este tipo de agregación de geometría no definida se produce un ensanchamiento de la banda Soret (banda B, $S_0 \rightarrow S_2$) y una disminución del valor de ϵ a la longitud de onda de máxima absorción del pico.

Se han propuesto diversos modelos que relacionan los espectros UV-Vis con la estructura de los agregados de porfirinas [10, 26]. Como se observa en la Fig. II-5, para el caso de las meso-tetrasulfonatofenilporfirinas se ha propuesto una diferenciación entre este tipo de agregados dependiendo de ángulo θ de aproximación entre las porfirinas.

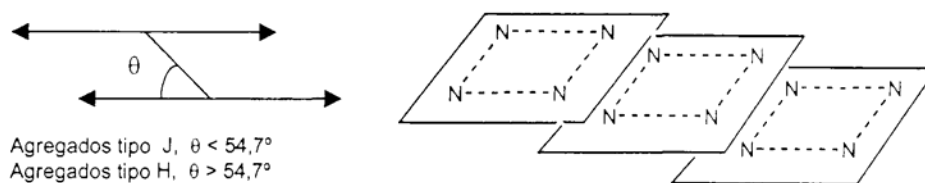
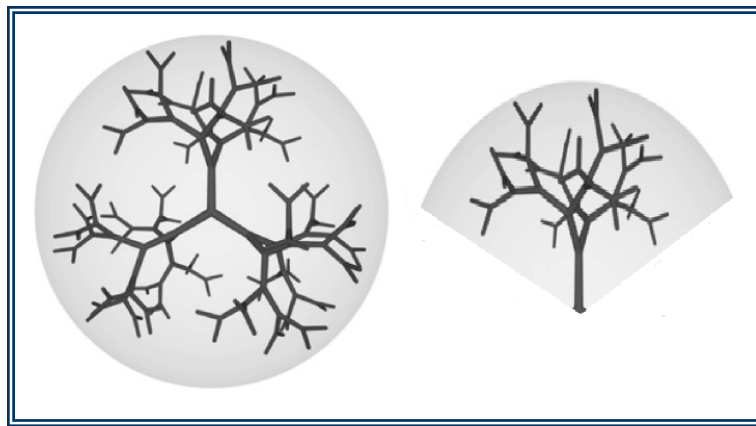


Fig. II.5 Representación esquemática del modelo de interacción en los homoasociados de tetrafenilporfirinas sulfonadas.

Comparando la agregación en disolventes orgánicos y en agua, observamos que en medio acuoso el efecto hidrofóbico o de desolvatación adquiere una mayor importancia favoreciendo interacciones π - π . Por otra parte, en el caso de porfirinas con cargas puntuales en la periferia del macrociclo, adquieren una mayor importancia las interacciones electrostáticas y de puentes de hidrógeno. Además en este último caso se pueden presentar interacciones intermoleculares fuertes con el centro de otras moléculas de porfirinas, por ejemplo, actuando como un ligando axial de una metalporfirina o neutralizando una carga positiva (catión metálico o nitrógenos protonados en medios ácidos) o una carga negativa (nitrógenos desprotonados en medios básicos).

2.2 DENDRONES Y DENDRÍMEROS

Los dendrímeros y los dendrones (Figura II-6) –con sus estructuras tridimensionales– son los dos tipos de moléculas hiper-ramificadas más importantes que existen en la actualidad, ya que poseen una arquitectura molecular bien definida que los hace atractivos para una gran cantidad de aplicaciones. Por lo anterior, representan unas piezas clave en el desarrollo ulterior de la química



macromolecular[28], en especial porque

Fig. II.6 : Principales arquitecturas dendriméricas: Dendrímero (a la derecha) y Dendrón (a la izquierda).

en los últimos años se ha descubierto que las propiedades de estas macromoléculas altamente ramificadas pueden diferir considerablemente de las de los polímeros convencionales [29].

En la actualidad se conocen básicamente cuatro clases de arquitecturas macromoleculares: lineal, entrecruzada, ramificada y dendrimérica (Figura II-7).

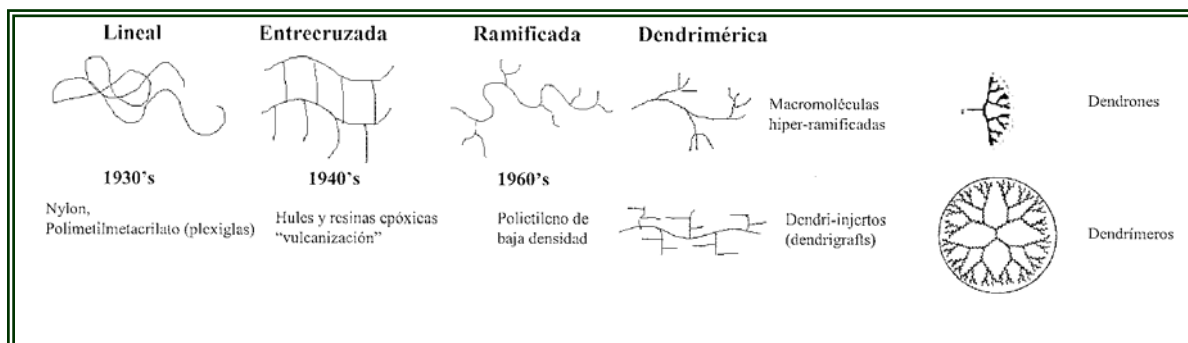


Figura II-7: Principales arquitecturas macromoleculares.

La arquitectura dendrimérica es una de las topologías más encontradas en la naturaleza (Figura II-8), se pueden mencionar innumerables ejemplos de este tipo de patrón estructural, por ejemplo: patrones luminosos, las raíces de los árboles y plantas, los sistemas vascular y neuronal del cuerpo humano, etc.

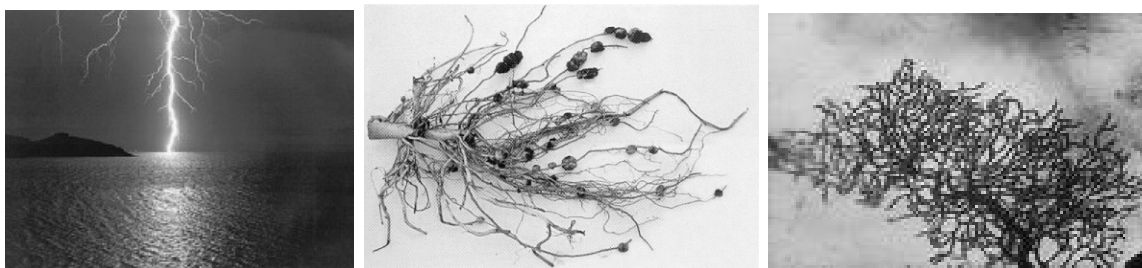


Figura II-8. Dendrones en la naturaleza (Rayo, Raíz, Neuronas).

La topología dendrimérica se ha reconocido como una cuarta gran clase de arquitectura macromolecular, debido a que estos compuestos exhiben nuevas propiedades dentro de este rubro, ya que las conformaciones posibles de estos compuestos son mucho más compactas. Su arquitectura altamente ramificada da lugar a una serie de propiedades interesantes que contrastan con las de sus homólogos poliméricos lineales [30]; como son: mayor solubilidad,

viscosidades intrínsecas muy bajas y, una de sus mayores ventajas, es que pueden ser obtenidas moléculas monodispersas con altos pesos moleculares [31]. Dentro de la arquitectura dendrímica (Figura II-9) se pueden encontrar macromoléculas hiper-ramificadas, dendrigrafts (dendri-injertos), dendrones (arquitectura arbórea) y dendrímeros (arquitectura globular).

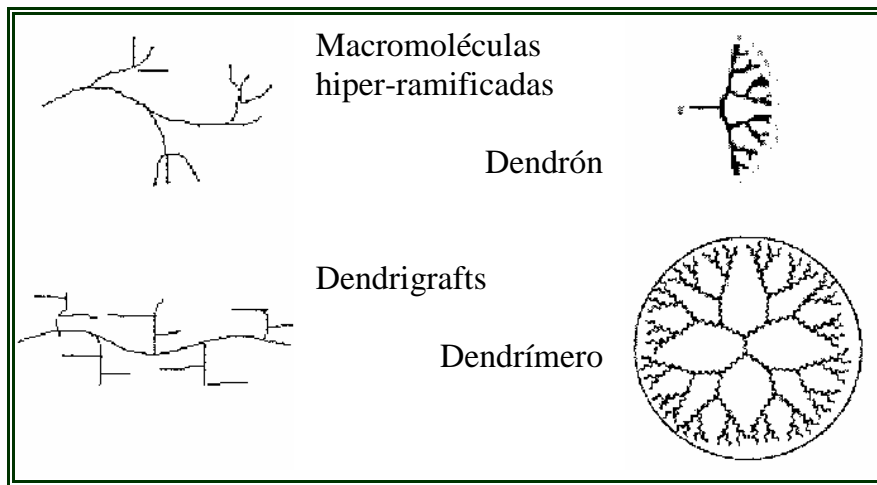


Figura II-9: *Arquitecturas dendrímicas.*

Los dendrímeros, a diferencia de los polímeros lineales, son compuestos hiper-ramificados, fractales, de tamaño tridimensional de forma y topología definida; es decir, poseen una nanoestructura precisa dado que se forman mediante un método iterativo de síntesis que permite el control exacto sobre el número de ramificaciones, de tal manera que el número de pasos sintéticos condiciona su tamaño exacto. A pesar de ser un desafío sintético debido al gran número de etapas de síntesis, un aspecto importante en la construcción, es el potencial para diseñar su arquitectura y orientar sus propiedades con dominios funcionales discretos, que le confieran características

físicas y químicas únicas que los hace atractivos nanomateriales con una gran cantidad de aplicaciones potenciales finales; siendo, estas propiedades, dominadas por los grupos funcionales en la superficie molecular [32].

Los dendrímeros pueden ser usados en campos muy variados. Por ejemplo, se han desarrollado nuevos colorantes para la impresión que, mediante estos polímeros hiper-ramificados, se adhieren tan bien como los colorantes tradicionales sobre transparencias de plástico de diferente estructura química gracias a su superficie cubierta de una gran cantidad de grupos funcionales. De gran interés son también las posibilidades que ofrecen los dendrímeros en el campo de la medicina, por ejemplo como vehículo de transporte para dirigir un fármaco de manera directa y exacta al sitio del cuerpo donde debe actuar (drug targeting). Otra posible aplicación de los dendrímeros es su uso como catalizador. Allí se aprovecha la gran cantidad de grupos reactivos que puede contener cada molécula del dendrímero, lo cual se refleja en una elevada actividad superficial.

2.2.1 Síntesis de dendrones

La primera síntesis de dendrímeros de la cual se tiene reporte fue realizada por Vögtle a finales de los setentas (1978) [33] mediante un método iterativo (Figura II-10), en el que se construyeron derivados

de aminas de bajo peso molecular con una síntesis en cascada en dos pasos (adición tipo Michael seguida de una reducción).

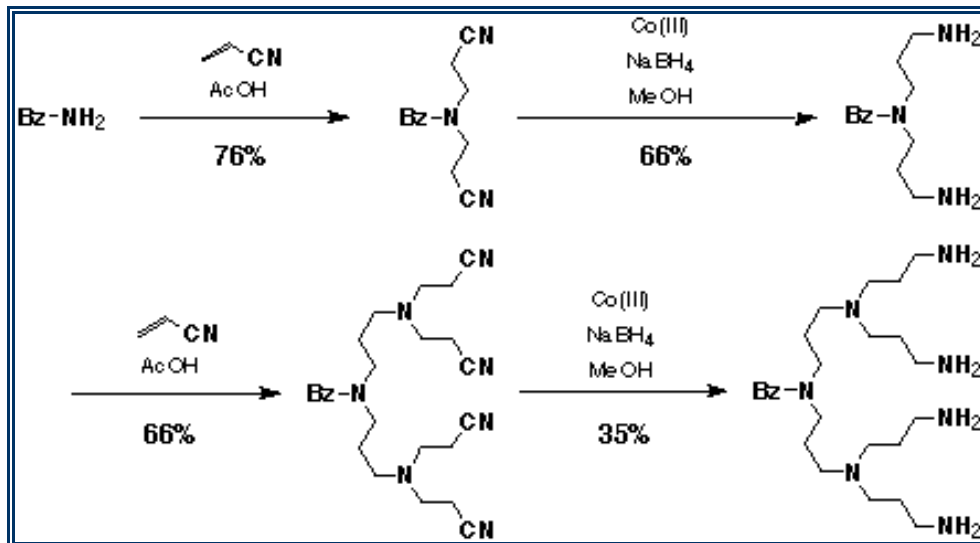


Figura II-10. *Síntesis de Vögtle.*

Posteriormente, a mediados de los ochenta –y más aún durante la década pasada [34] –, con la optimización de la síntesis del poli(amidoamina) PAMAM [35] (uno de los dendrímeros comerciales más importantes), cuando se produjo un creciente interés en la química dendrímeros hiper-ramificados ante las propiedades tan particulares y disímiles que demostraron tener con respecto a los polímeros [36].

La síntesis de dendrímeros y dendrones está basada en el concepto de un crecimiento repetitivo y secuencial mediante la sucesión de reacciones que permita la multiplicación del número de unidades repetitivas y funciones terminales que conlleva a un crecimiento en la

generación dendrímica, conforme se incrementan los puntos de ramificación [37].

La generación dendrímica (Figura II-11) está determinada por el número de puntos de ramificación que tiene el dendrón en su estructura. El primer punto de ramificación se define como la generación cero.

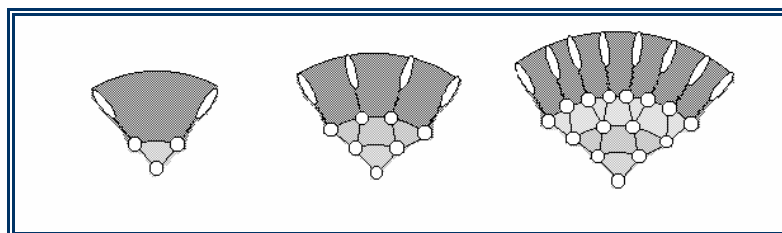


Figura II-11: Incremento de la generación en un dendrón G0, G1, G2 (de izquierda a derecha).

Existen dos metodologías básicas para la obtención de los dendrones: la divergente, que parte de un grupo iniciador, y la convergente, en esta metodología se inicia la síntesis con los compuestos periféricos.

2.2.2 Métodos de Síntesis

2.2.2a Síntesis Divergente

La estrategia divergente (Figura II-12) es la alternativa más general y requiere especies bifuncionales, se basa en los trabajos iniciales de Tomalia [38] y Newkome [39], así como en el modelo de trabajo de Vögtle. En esta síntesis el dendrímero crece desde un núcleo

polifuncional hacia la periferia. Haciendo que el número de grupos terminales crezca de manera exponencial conforme se incrementa el número de generaciones.

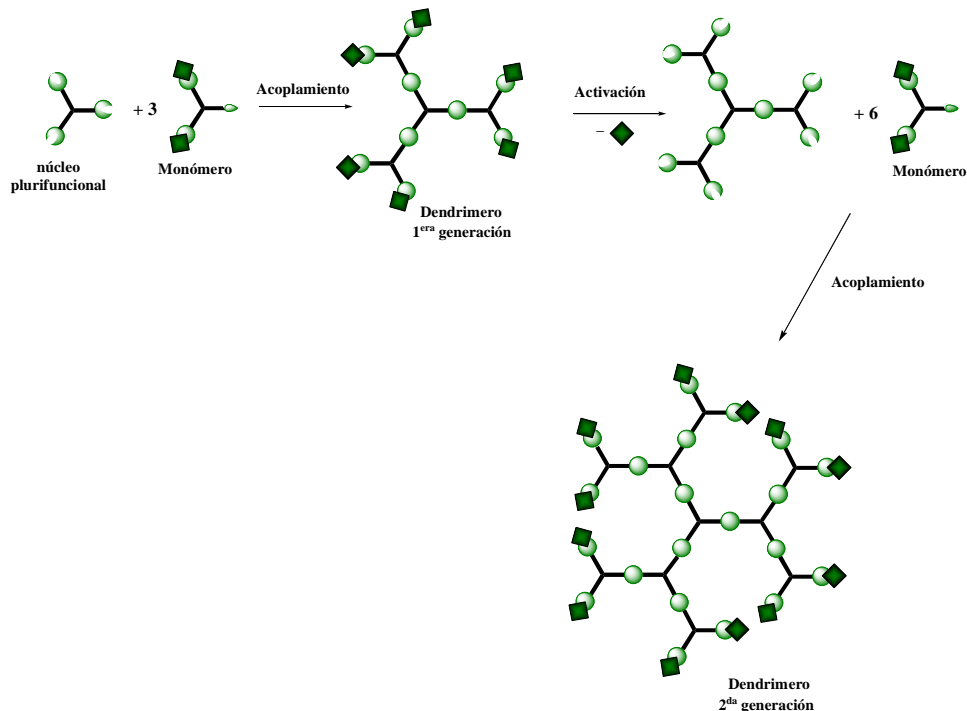


Figura II-12. *Aproximación divergente.*

La construcción del dendrímoro es iniciada mediante una reacción de acoplamiento entre un monómero de base y un núcleo plurifuncional, lo que permite obtener un dendrímoro de primera generación, sobre el cual todos los grupos funcionales o centros reactivos colocados en la periferia se encuentran selectivamente protegidos. Por lo que para poder preparar la segunda generación del dendrímoro es necesario activar todos y cada uno de estos grupos mediante una reacción de activación, obteniéndose así un dendrímoro de primera generación activado. En una etapa posterior, este dendrímoro activado puede reaccionar con más moléculas del

monómero de base obteniéndose un dendrímero de segunda generación no activado. Si esta secuencia iterativa de reacciones de acoplamiento y activación, es repetida sucesivamente, puede llegarse a sintetizar dendrímeros de generaciones más grandes.

2.2.2b *Síntesis Convergente*

En 1989-1990 Hawker y Fréchet [40] introdujeron otra estrategia de síntesis, la síntesis convergente (Figura II-13) –con la síntesis de los derivados de poli(aril éter). Esta estrategia es la alternativa inversa a la estrategia divergente. En este método, la síntesis de las ramificaciones se inicia a partir de un monómero de base que contiene un punto focal o centro reactivo no activado, él cual mediante una reacción de acoplamiento con un grupo terminal permite obtener un dendrón de 1^a generación no activado. La activación (desprotección selectiva) del punto focal de este dendrón de 1^a generación, permite obtener el dendrón activado. Si este dendrón activado reacciona con otra molécula de monómero, se obtiene un nuevo dendrón de 2^a generación no activado, él cual puede ser nuevamente activado y reaccionar con más moléculas de monómero para formar un dendrón de 3^a generación. Si este proceso iterativo de reacciones de acoplamiento y activación es repetido sucesivamente, se puede llegar a preparar dendrones de generaciones más grandes. Finalmente, estos dendrones pueden ser unidos a una unidad central “plurifuncional” obteniéndose así dendrímeros de estructura globular.

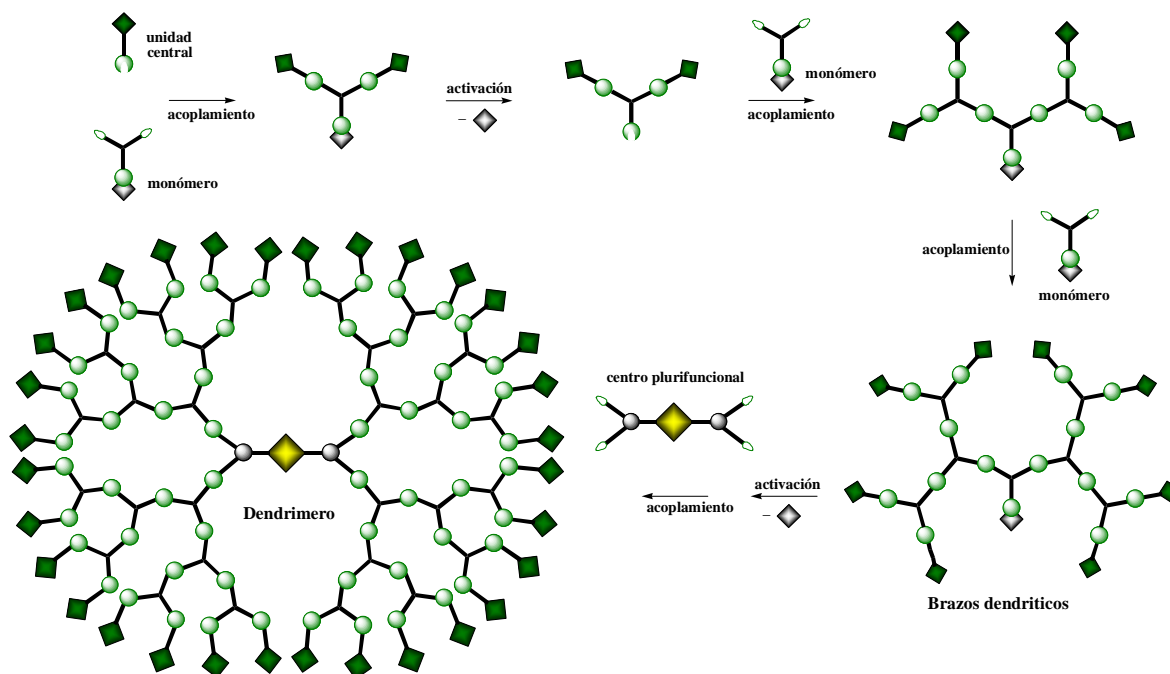


Figura II-13. *Aproximación convergente.*

Las ventajas de este método son que disminuye exponencialmente el requerimiento de materia prima de un paso a otro, se logran obtener generaciones más altas en un menor número de pasos; aun cuando requiere un mayor trabajo de diseño el método divergente posee la versatilidad necesaria para introducir diferentes grupos funcionales de un paso a otro, además prevalece la monodispersidad de una generación a otra conforme aumenta la generación dendrímica; pero la mayor ventaja es que implica un número reducido de reacciones por molécula durante los acoplamientos.

2.2.3 Dendrímeros derivados de poli(bencil éter)

Los derivados del de poli(bencil éter) son los compuestos dendriméricos rígidos más estudiados en la actualidad, por su facilidad de síntesis. La síntesis convergente de estos derivados (Figura II-14), fue desarrollada por Hawker y Fréchet en 1989-1990, la ruta de síntesis hace uso del 3,5-dihidroxibencil alcohol como monómero y fue diseñada para incorporar la eficiencia del acoplamiento de Williamson [41] que se da entre un fenolato nucleofílico y un bromuro bencílico activado [42].

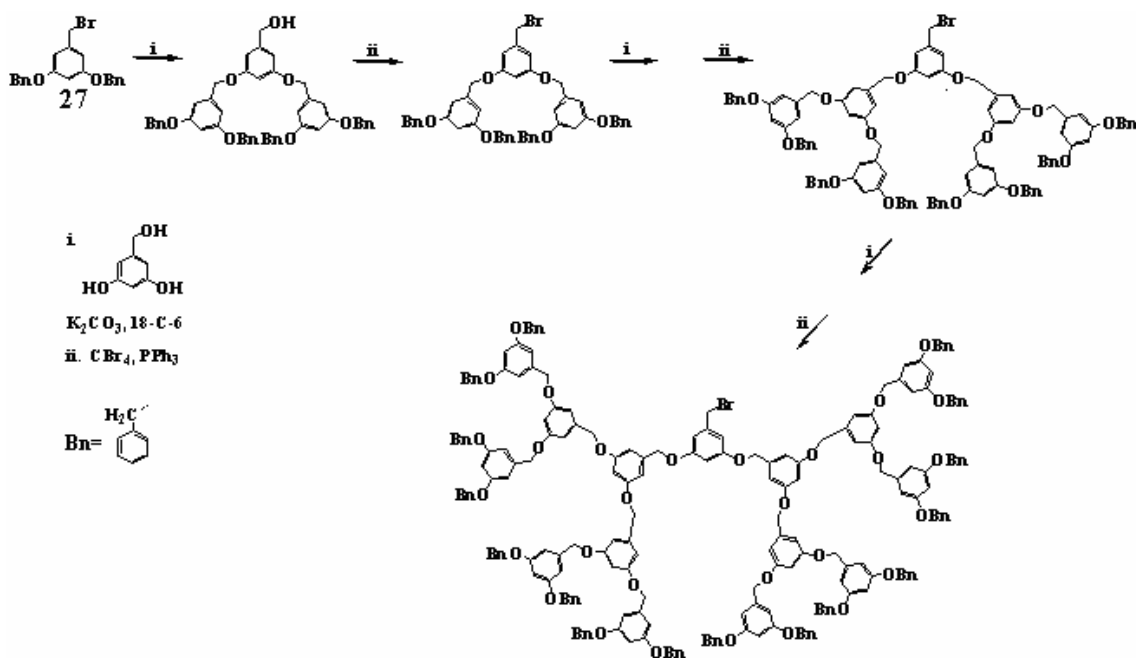


Figura II-14. Síntesis de Hawker y Fréchet.

En esta síntesis los dos grupos fenólicos son acoplados a un bromuro bencílico, en presencia de un exceso de carbonato de potasio, con éter 18 corona 6 como catalizador, en acetona a reflujo,

para obtener los dos enlaces tipo éter, de la segunda generación del bencil alcohol. Posteriormente la función bencílica se activa para el siguiente acoplamiento con una reacción con tetrabromuro de carbono y trifenil fosfina para obtener el dendrón bromado. El acoplamiento se repite utilizando 2 equivalentes de este dendrón bromosustituido y un equivalente del monómero, para obtener la tercera generación del alcohol bencílico. Repeticiones sucesivas del acoplamiento de Williamson y de la bromación llevan a la obtención de las siguientes generaciones.

2.2.4 Ejemplos de síntesis de dendrímeros

En los últimos años se han reportado un gran número de trabajos sobre la síntesis de dendrímeros basados en el uso de estos dos métodos, por ejemplo los trabajos realizados por W. Zhang y E. Simanek, quienes empleando el método divergente reportaron la síntesis de un dendrímero de 3^a generación con un peso molecular mayor a 5000 g/mol (Figura II-15) [43]. La síntesis de este dendrímero fue realizada a partir de adiciones secuenciales de un monómero de base sobre una unidad central (de tipo etilendiamina). Zhang y Simanek, observaron que conforme pasaban de una generación a otra del dendrímero, la purificación de este se dificultaba debido al incremento del número de estructuras defectuosas (no deseadas) como resultado de un acoplamiento incompleto de los grupos funcionales ubicados en la periferia.

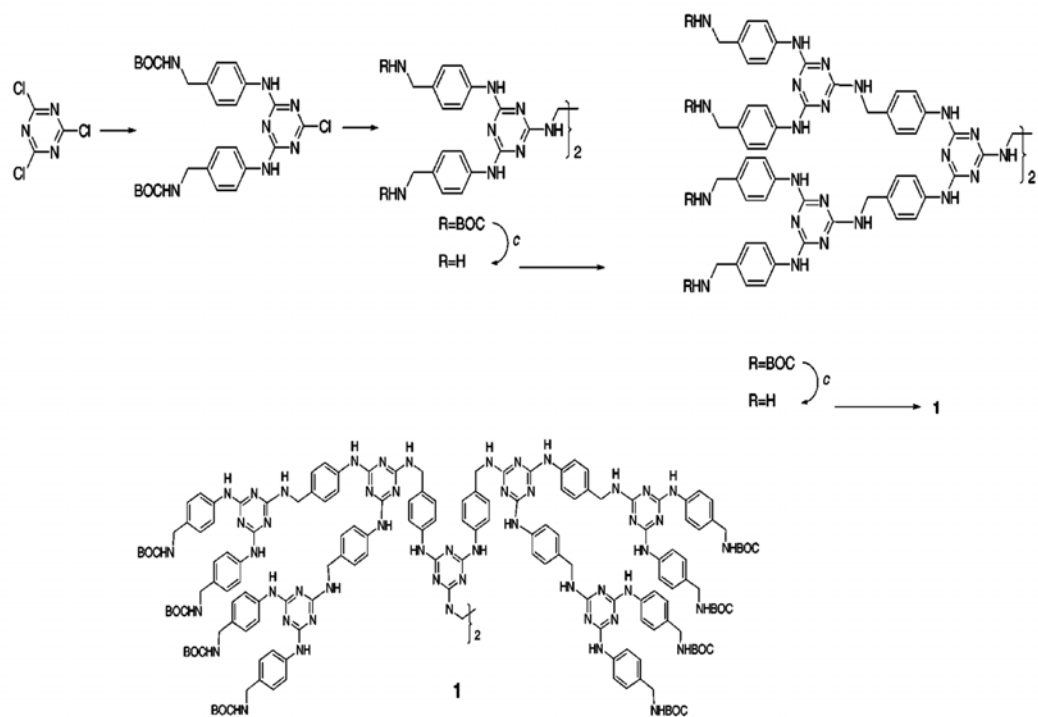


Figura II-15. Síntesis de dendrímeros por método divergente.

Por otra parte, Moore y colaboradores utilizaron el método convergente para la síntesis de dendrones a partir de poli-arilalquinos y fenilacetileno (Figura II-16) [44]. Los dendrones de tipo poli-fenilacetileno resultaron ser insolubles en disolventes orgánicos tales como: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, etc. Por lo que fue necesario incorporar grupos terminales (en la periferia) de tipo 4-ter-butilfenilo y 3,5-di-ter-butilfenilo, para incrementar su solubilidad.

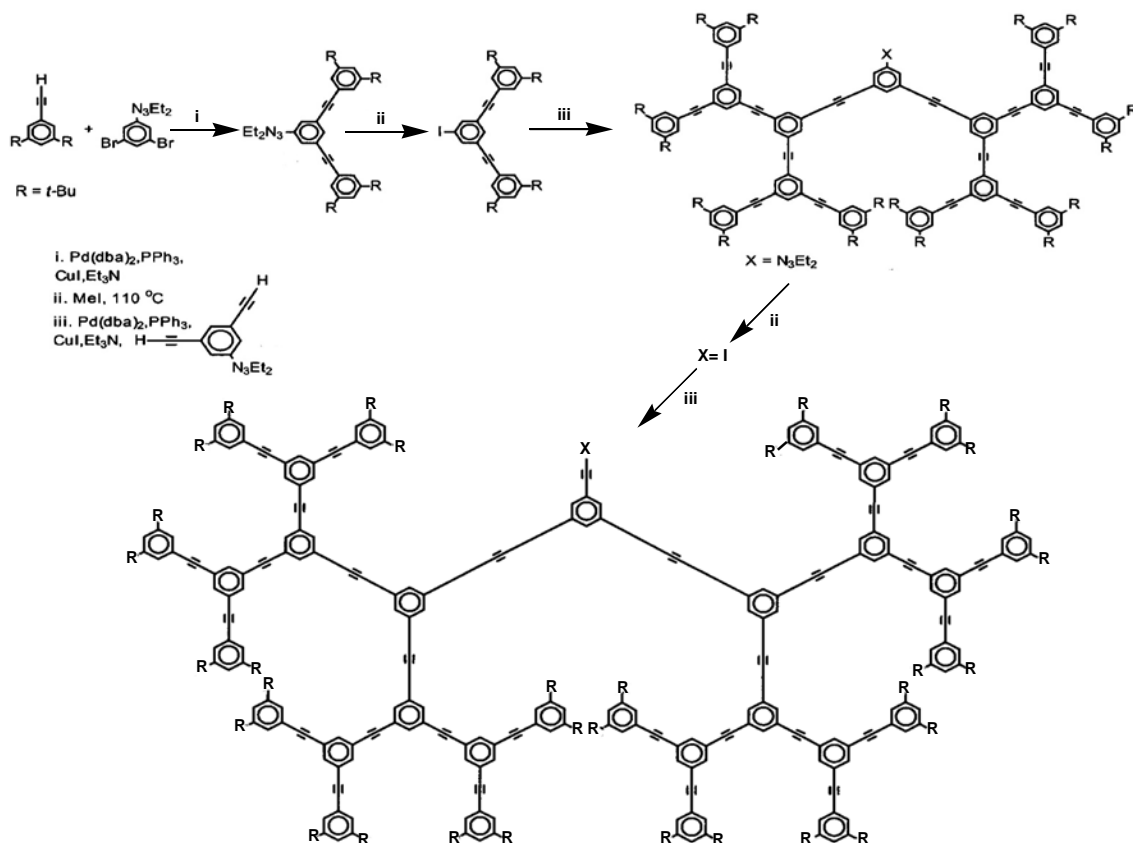


Figura II-16. Síntesis de dendrímeros de tipo poli(aril alquino).

Por medio del método convergente, el grupo de Meier [45] desarrollo la síntesis de dendrímeros conjugados de polí(aril-alquenos) mediante un acoplamiento de tipo Horner-Wadsworth-Emmons, entre un benzaldehído y un monómero (de tipo bis-fosfonato) (Figura II-17).

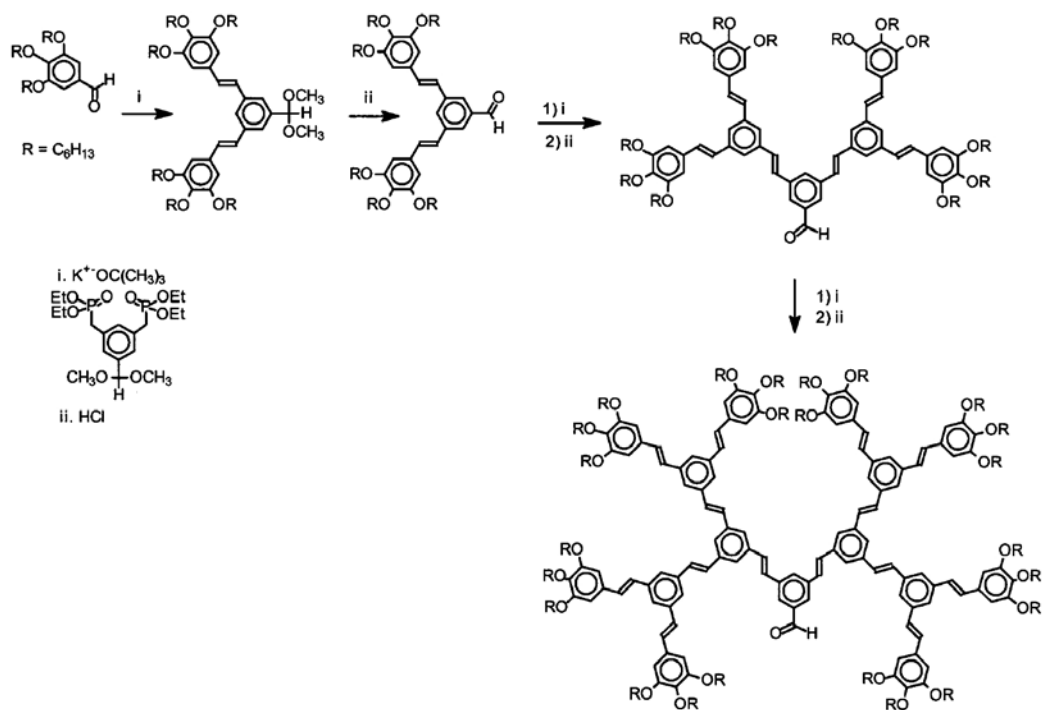


Figura II-17: Síntesis de dendrímeros conjugados de poli(aril alquenos).

Una de las primeras síntesis de copolímeros dendriméricos fue reportada por Hawker y Fréchet [46], ésta fue realizada mediante el acoplamiento convergente de un dendrón de tipo poli(bencil éter) presintetizado con un monómero de tipo poli(bencil éster), seguida de un acoplamiento con un núcleo trifenólico (Figura II-18).

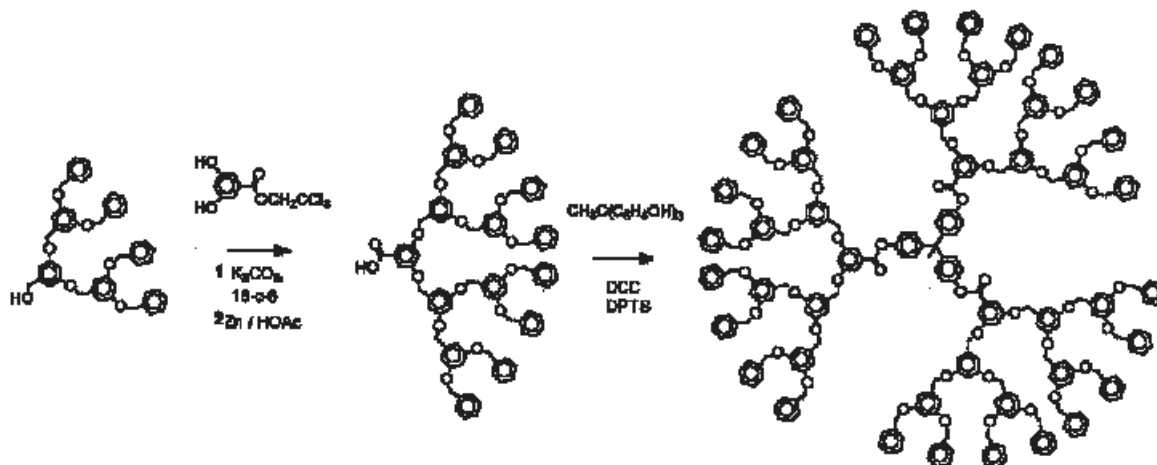


Figura II-18: Síntesis de un copolímero dendrímérico.

Meijer y colaboradores [47], llevaron a cabo la síntesis de dendrímeros mediante la funcionalización de poli(propilenoimina) con sistemas (π -conjugados) derivados de oligo *p*-fenilenvinileno (Figura II-19). Los cuales debido a su carácter anfífilico fueron utilizados para la preparación de películas de tipo Langmuir-Blodgett.

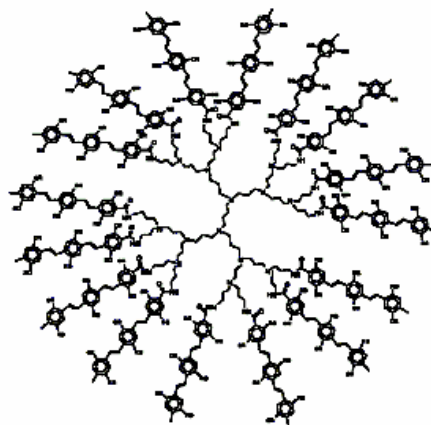


Figura II-19: Dendrímico de poli(propilenoimina) conteniendo grupos de tipo oligo(*p*-fenilenvinileno) en la periferia.

2.3 TÉCNICA LANGMUIR-BLODGETT

La técnica de Langmuir-Blodgett, englobada dentro de las nanotecnologías, permite el control de la arquitectura a nivel molecular de las monocapas Langmuir que se forman en una interfase agua-aire, que posteriormente se depositan en un sustrato sólido [48], para formar las películas Langmuir-Blodgett y así potenciar las propiedades de los materiales sometidos a esta técnica.

La técnica Langmuir-Blodgett permite obtener películas altamente orientadas y ordenadas a nivel molecular y del espesor deseado, esta técnica es muy delicada y requiere de un control muy estricto de las condiciones del ambiente, que básicamente consiste en aislar totalmente al equipo de los alrededores con una frontera real, con la finalidad de evitar los contaminantes que se encuentran en la atmósfera como por ejemplo, polvo e impurezas; además de realizar una buena limpieza en el equipo donde se trabaja. También se tiene un control estricto de la pureza de los compuestos que se utilizan para formar las monocapas Langmuir y las películas Langmuir-Blodgett, esto es con el fin de obtener las propiedades físicas y químicas que se pretenden alcanzar. Por otro lado, la paciencia es fundamental porque es necesario realizar muchas *corridas* para alcanzar las condiciones óptimas. En la figura II-20, se muestra un esquema del equipo utilizado en la técnica Langmuir-Blodgett.

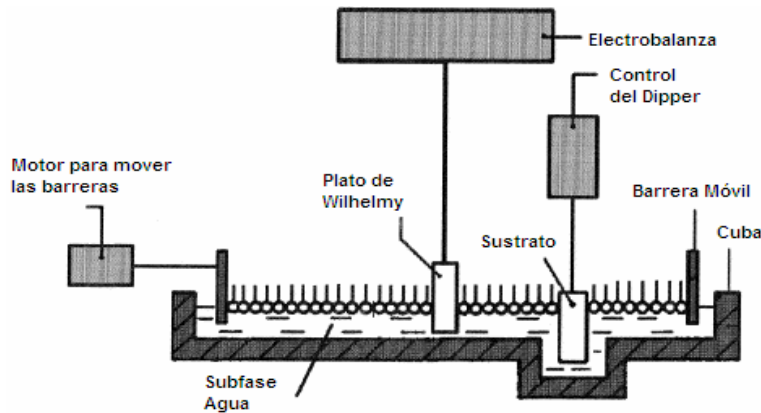


Figura II-20. Esquema del equipo utilizado en la técnica Langmuir-Blodgett.

2.3.1 FORMACIÓN DE MONOCAPAS DE LANGMUIR

Las monocapas de Langmuir se forman cuando una solución de moléculas anfifílicas, insolubles en agua, se inyectan con un solvente en la superficie del agua. Cuando el solvente se evapora, queda solo una membrana monomolecular formada por las moléculas de interés. La formación de la monocapa Langmuir formada en la interfase agua-aire, se debe a que los enlaces por puente de hidrogeno del agua permiten crear redes tridimensionales de moléculas en su superficie, que inevitablemente serán modificadas posteriormente al aplicar una presión superficial que las orienta y organiza y con un espesor específico, de tal forma que se reduzcan las repulsiones para llegar a un mínimo de energía libre, volviendo estables a las monocapas Langmuir.

2.3.2 LA ISOTERMA

Cuando se ha formado la monocapa de espesor monomolecular sobre una superficie acuosa. Un indicador muy importante es la

isoterma que nos da información sobre la estructura interior en la formación de la monocapa, esta se obtiene graficando la presión superficial [nN/m] en función del área molecular [\AA^2] de donde se obtendrán datos sobre las diferentes fases que se generan[49], tamaños moleculares, interacciones. Ver figura II-21.

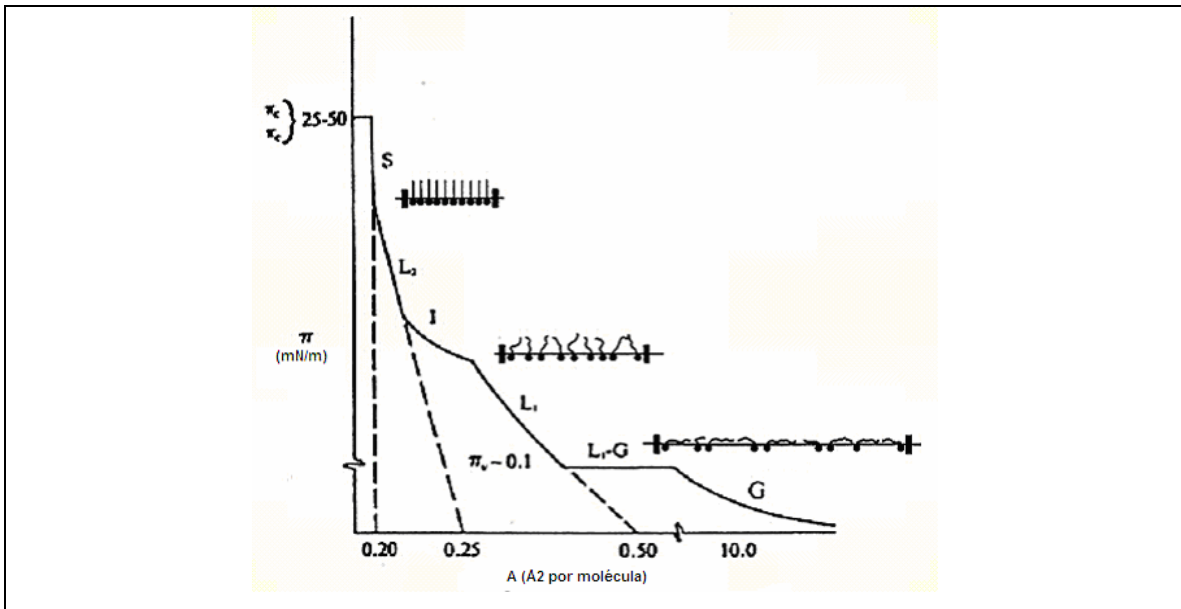


Figura II-21. *Isoterma esquemática para ilustrar las diferentes transiciones de fase que puede sufrir una monocapa durante la compresión para ácido estéarico*⁴⁸

2.3.3 HISTERESIS

Otro factor importante que se considera en la formación de monocapa, es la histéresis del sistema, es decir, esta nos indica si es reproducible nuestro experimento, esta se genera al comprimir y descomprimir la película Langmuir-Blodgett, esto se realiza generalmente hasta la presión superficial a la cual se van a realizar los depósitos de los monocapas en el sustrato, esto con la finalidad de garantizar que siempre se transfiera el mismo número de moléculas en el sustrato.

2.3.4 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

Las monocapas condensadas en la interfase agua – aire, pueden ser depositadas en una gran variedad de clases de sustratos sólidos; la función del sustrato puede ser tan simple que solamente sirva como soporte de la película, o tan importante como en estudios de espectroscopía.

Hay parámetros muy importantes en el sustrato que se tienen que considerar como lo es la estructura física de la superficie, de la que depende la calidad del depósito de la película. Y la actividad química, que depende de la preparación que se le haya hecho al sustrato.

En nuestro estudio el sustrato es de vidrio transparente, y la preparación que recibió es para que funcionara como un sustrato

hidrofílico, que consiste básicamente en un proceso de lavado del sustrato en una solución sulfocrómica por 24 horas., después se lavan los sustratos en un dispositivo llama ultrasonido por 15 minutos, primeramente con agua pura grado uno, después con etanol (grado reactivo) y por último con cloroformo (grado reactivo).

2.3.5 TIPOS DE SUSTRATOS

El depósito se puede realizar de tres formas diferentes: El *tipo Y* sustrato hidrofílico o hidrofóbico en el cual la transferencia de la monocapa al sustrato es durante la inserción y extracción del sustrato, *tipo Z* sustrato hidrofílico es cuando la transferencia de la monocapa al sustrato es solamente durante la extracción y *tipo X* sustrato hidrofóbico en donde la transferencia de la monocapa al sustrato es solo durante la inserción. Ver figura II-22.

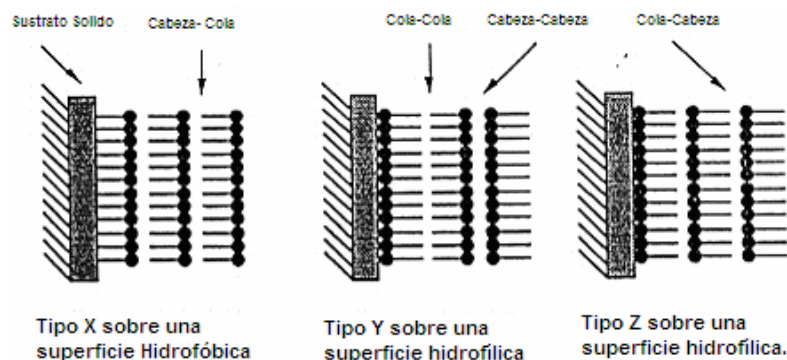


Figura II-22 Representación esquemática de los diferentes tipos de sustratos.

2.3.6 FORMACION DE LA PELÍCULA LANGMUIR-BLODGETT

Recibe el nombre de película Langmuir-Blodgett (LB), cuando las monocapas Langmuir ya están depositadas en el sustrato sólido. El proceso inicia cuando se coloca el sustrato sólido es sumergido verticalmente en la subfase agua, a velocidad constante, después el sustrato se coloca justamente debajo de la monocapa Langmuir, posteriormente el sustrato emerge hacia la superficie, de tal forma que la monocapa Langmuir se va depositando sobre la superficie del sustrato, y finalmente se deja secar a la monocapa depositada en el sustrato, dando como resultado una película Langmuir-Blodgett de una monocapa. Es muy importante el proceso de secado, ya que una vez seca la película Langmuir-Blodgett, servirá como cimiento para formación de películas multicapas. Ver figura II-23.

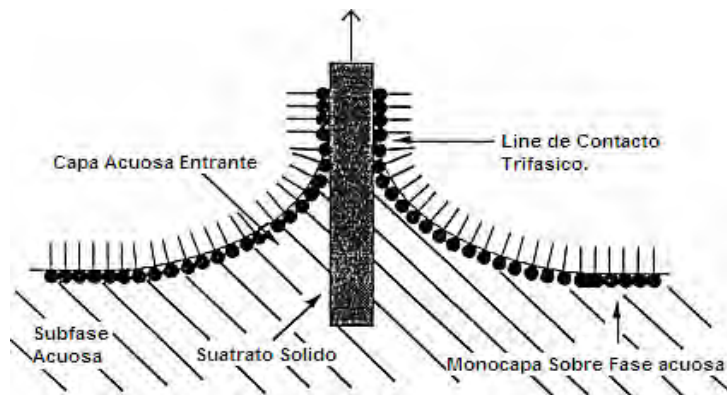


Figura II-23. Representación esquemática de un depósito de una monocapa sobre un sustrato hidrofílico.

2.3.7 Razón de transferencia

La eficiencia del depósito de las monocapas sobre un sustrato sólido se puede caracterizar de acuerdo con la relación dada por Langmuir [50], conocida como razón de transferencia:

$$\tau = A_L/A_S;$$

donde, τ (o RT) es la razón de transferencia; A_L es el decremento en el área ocupada por la monocapa en la superficie del agua (a presión constante) y A_S es el área cubierta del sustrato sólido por la monocapa. La razón de transferencia ideal es 1, esto implica que la totalidad de la monocapa fue depositada sobre el sustrato.

2.3.8 Características de las películas de Langmuir-Blodgett

Las ocho características más importantes de estas películas son: la razón de transferencia, el espesor, la densidad, la composición atómica, la composición química, su estructura química, el orden y los defectos y huecos (pin holes) [51]. Además, para caracterizar completamente a estas películas, se requiere información sobre la orientación molecular, sobre los dominios formados, tanto en las monocapas de Langmuir como en las películas de Langmuir-Blodgett. Sin embargo, es importante considerar que los estudios se hacen a películas de una molécula de espesor, por lo cual la mayoría de estas técnicas se utilizan únicamente de manera cualitativa o semicualitativa. Para caracterizar a estas películas existen una gran cantidad de técnicas de fisicoquímicas, como son: Isotermas de presión superficial-área (monocapas de Langmuir); Microscopia de

ángulo de Brewster (BAM) (para monocapas de Langmuir); Espectroscopia UV-Visible; Reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) acoplada a un equipo de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), Generación del segundo armónico (SHG) y Microscopia de fuerza atómica (AFM), estas últimas para las películas LB.

2.3.9 Aplicaciones de las Películas LB

Debido a que con esta técnica se manipula la arquitectura de las moléculas para optimizar algún parámetro físico específico existen una gran cantidad de aplicaciones potenciales para las películas de Langmuir-Blodgett. Por ejemplo, se pueden generar materiales fotoconductores para electrocopiado; biosensores y sensores químicos capaces de transformar la información química en señales eléctricas; se pueden utilizar en el control de evaporación (esta fue la primera aplicación [52] de una película LB) en reservorios de almacenamiento de fluidos, para evitar que éstos escapen; como calibradores de espesores, debido al espesor controlado de estas películas; para simular membranas biológicas y estudiar la permeabilidad iónica; como lubricantes, ya que puede reducir el coeficiente de fricción y la razón de desgaste, debido a la flexibilidad exterior; como encapsulantes, ya que protegen al material de la atmósfera, para poder aplicarse en la industria de la telecomunicación; en informática, para disminuir el tamaño de los dispositivos electrónicos; para optimizar celdas fotovoltaicas, etc. Una gran cantidad de las aplicaciones de este tipo de películas está

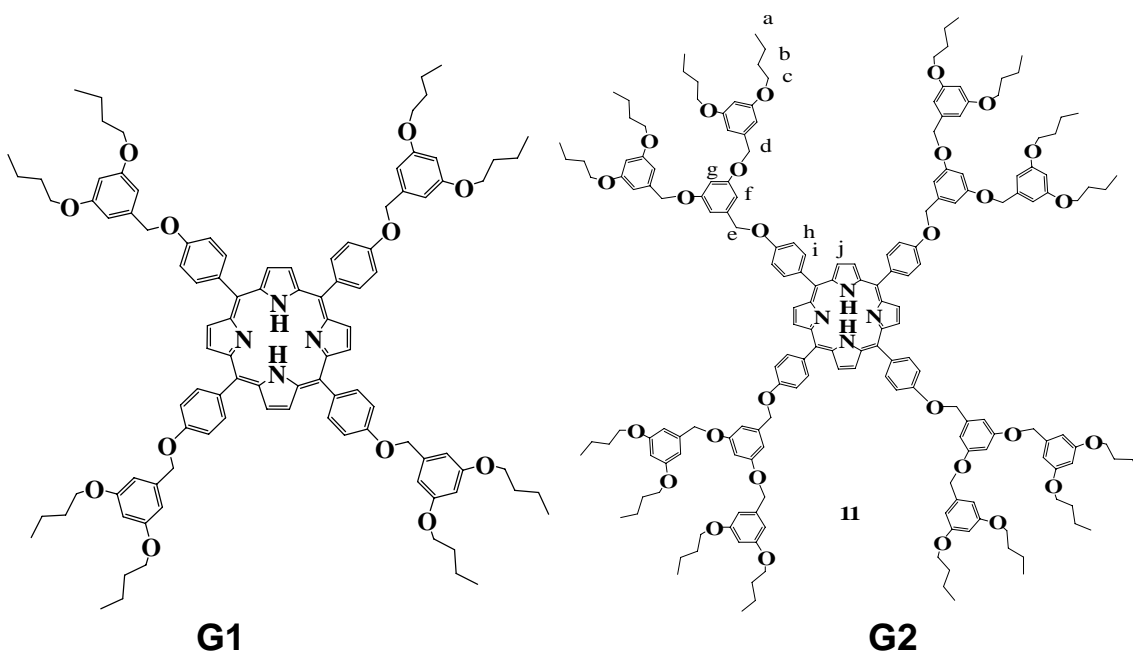
orientada al estudio de procesos de óptica no-lineal, ya sea en fotónica, en optoelectrónica o en procesamiento de información; ya que se requiere de sistemas supramoleculares anisotrópicos. Con esta clase de películas se tiene una gran flexibilidad en la ingeniería molecular, haciendo prometedora la obtención de materiales con modulación electro-óptica, de interruptores ópticos, de almacenadores holográficos, de generadores de onda en terahertz; de materiales con transporte anisotrópico de carga, de guías de onda no-lineales, etc. Es importante notar que el arreglo supramolecular de las moléculas anfifílicas es esencial para alcanzar las aplicaciones deseadas [53].

Con el fin de contribuir en esta área de estudio se propuso estudiar la incorporación a películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de tres nuevos dendrímeros anfifílicos de primera, segunda y tercera generación de poli (bencil éter) con núcleo de porfirina.

Desarrollo Experimental

3.1. Compuestos utilizados

En las figuras III-1y III-2 se muestran los nuevos dendrímeros anfifílicos de primera, segunda y tercera generación de poli (bencil éter) con núcleo de porfirina, que se estudiaron para incorporarlos en películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.



**Figura III-1. Estructuras de los dendrímeros de 1^a y 2^a.
Generación de poli (bencil éter) con núcleo de porfirina.**

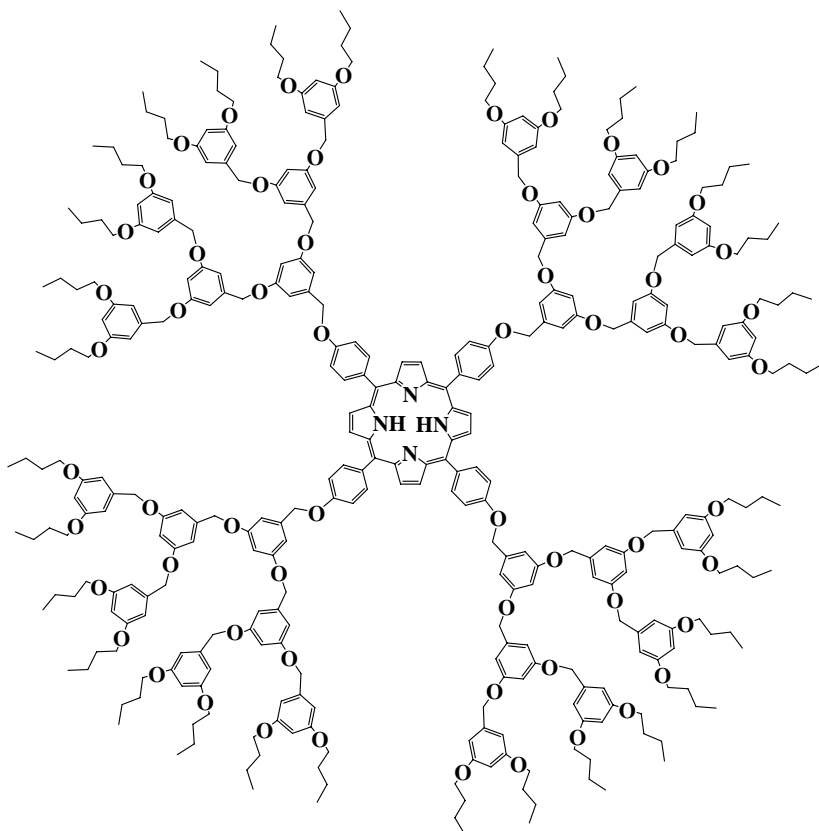


Figura III-2. Estructura del dendrímero de 3^a. Generación de poli (bencil éter) con núcleo de porfirina.

Los compuestos utilizados en este estudio fueron sintetizados previamente [54-56], los cuales fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear de ¹H en CDCl₃ y por espectrometría de Masas por el método MALDI-TOF. En la Fig. III-3 se muestra el espectro RMN-¹H de los dendrímeros de segunda y tercera generación.

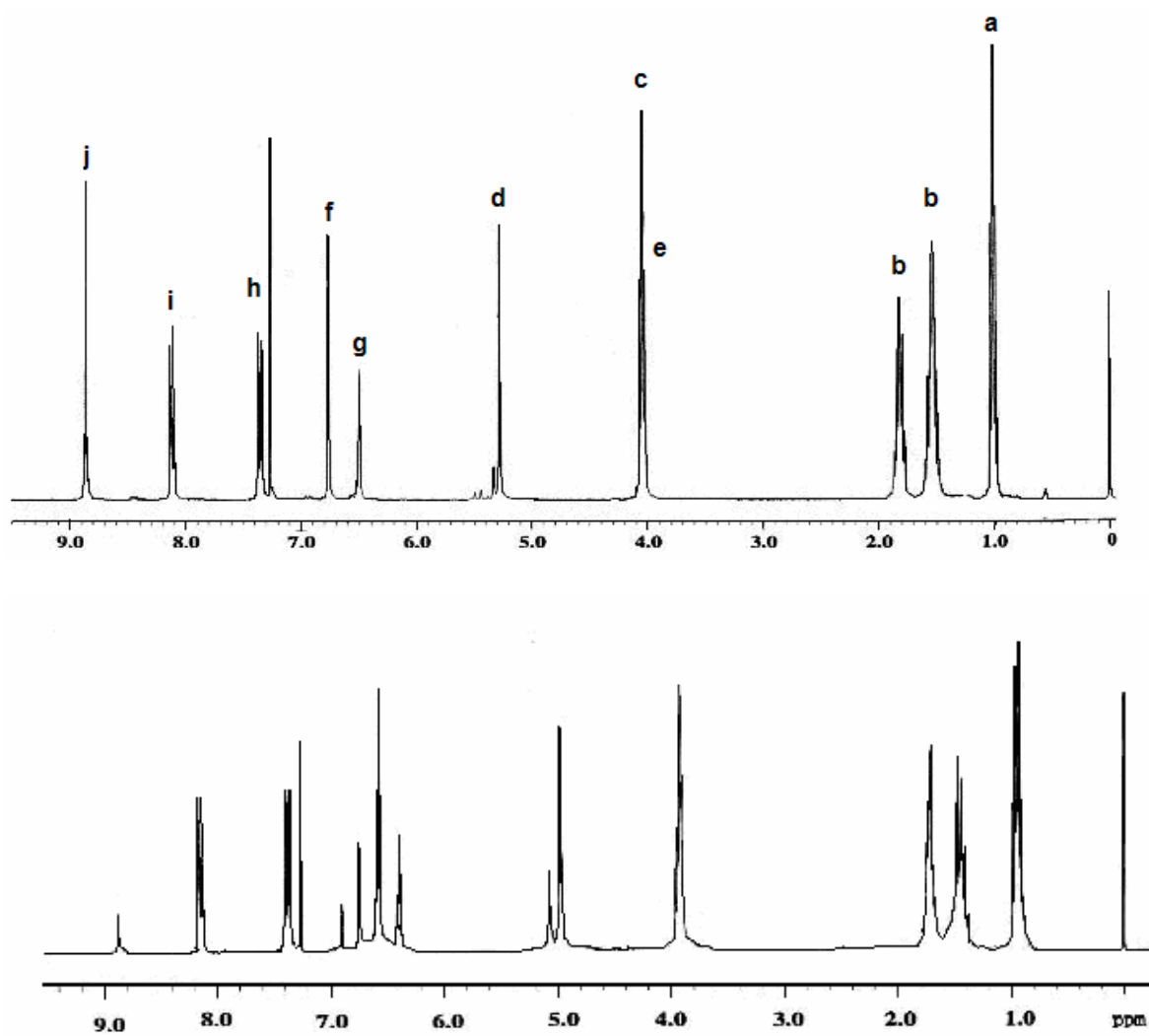


Figure III-3. Espectro de RMN ^1H de los dendrímeros G2 (arriba) y de G3 (abajo) en CDCl_3

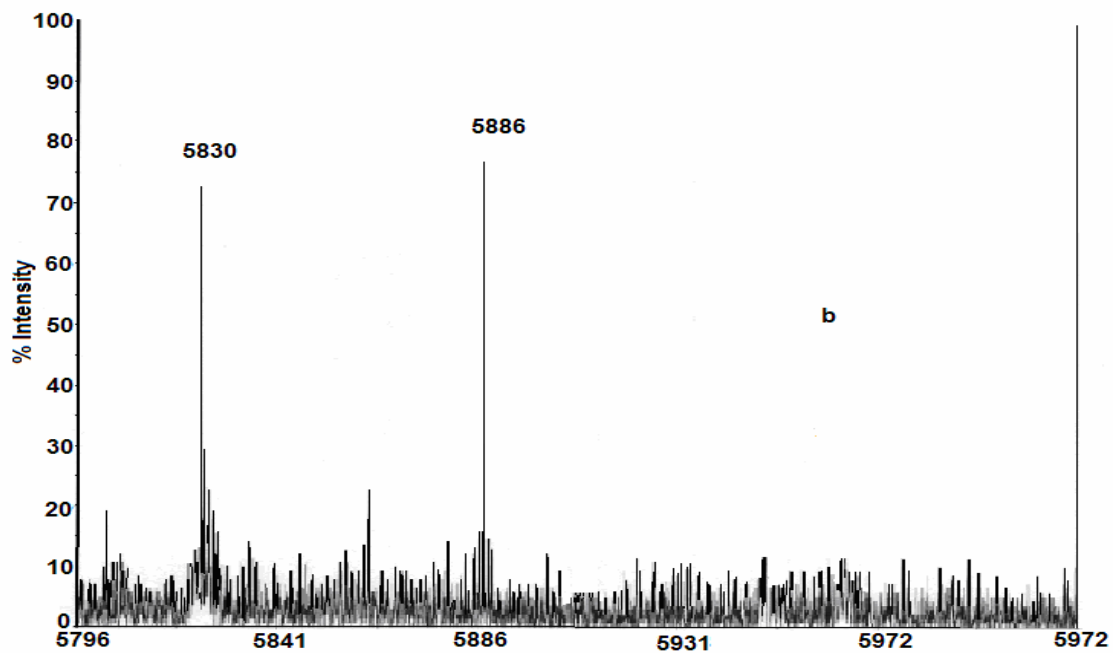
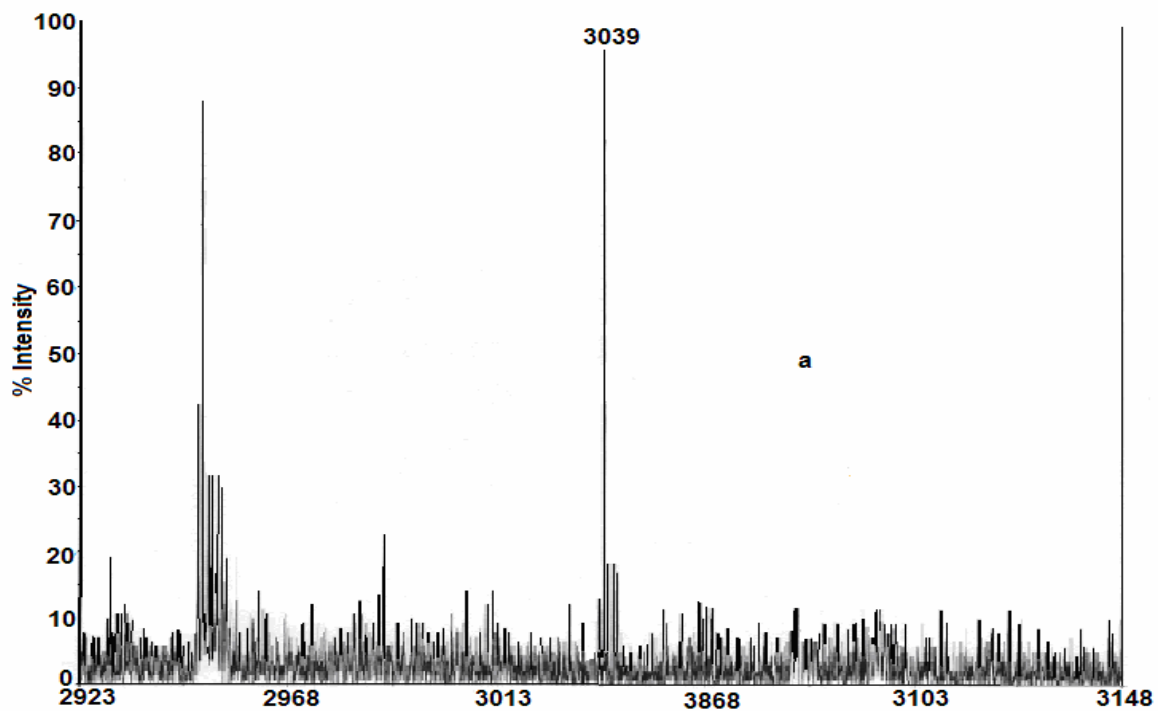


Figure III-3. Espectro de masas MALDI-TOF de los dendrímeros (a) G2 y (b) G3

3.2 Equipo utilizado

El equipo KSV 5000 sistema 3 (ver figura III-4) con el que se desarrolla esta técnica consta esencialmente de dos Cubas (contenedores) de agua, hechas de teflón; cada cuba cuenta con dos barras móviles hechas de teflón, una electrobalanza y una balanza y plato de Wilhelmy y una pantalla indicadora que se encuentra conectada a una computadora de donde se tiene el control de la variables del experimento.

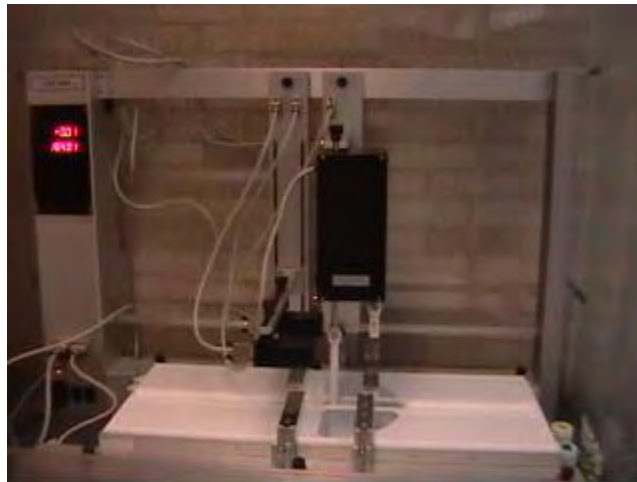


Figura III-4. *Equipo KSV 5000 sistema 3, que se utiliza en la técnica Langmuir-Blodgett.*

El proceso de lavado del equipo es el siguiente, primeramente se prepara una solución al 5% en peso de jabón extran, con esta solución se lava la superficie de teflón de la cuba, barriendo la superficie del teflón en una sola dirección, con el propósito de evitar rayar la superficie de Teflón, se enjuaga con agua pura (grado uno); luego se extrae el agua residual, posteriormente se

seca la superficie de teflón con toallas impregnadas de etanol, y para eliminar totalmente el agua se lava la superficie de la cuba, esta se barre con toallas impregnadas con cloroformo (grado reactivo). Este mismo procedimiento de lavado se realiza para las barreras móviles. Después se llena de agua pura (grado uno) la cuba hasta 2mm encima de la superficie de ésta. Se lava el plato de Wilhelmy que es de platino, primeramente con etanol y después con cloroformo y por último se flamea, es decir, se calienta al rojo vivo, esto con la finalidad de eliminar las impurezas. Una vez terminado este proceso de lavado, se procede a colocar el plato de Wilhelmy en la balanza, que tiene movimiento vertical, la función del plato de Wilhelmy es la de medir la presión superficial del agua en la cuba, y ésta se lee en la pantalla indicadora del equipo, una presión superficial negativa, nos indica que el agua contenida en la cuba, no contiene impurezas. En caso contrario si se tiene una presión positiva, se tiene que realizar un ciclo de aspirado de la subfase acuosa para eliminar las impurezas en ésta, hasta obtener una presión superficial negativa. A continuación se abren las barreras móviles hasta los extremos de la cuba.

Se trabajó con soluciones de 1 a 1.5 mg/ml para cada uno de los dendrímeros de poli (Bencil-éter) con núcleo de porfirina, en cloroformo grado HCPL, inyectando en promedio de 100 a 150 μ l. Después se espera aproximadamente 15 minutos para que se evapore el cloroformo, y se cierran las barreras móviles para que se inicie la compresión y formación de la monocapa de Langmuir en la

interfase agua-aire. Se genera la Isoterma y la histéresis. Y finalmente se realizó el depósito de la monocapa Langmuir en el sustrato de vidrio para la formación de la película de Langmuir-Blodgett; el proceso inicia cuando se coloca el sustrato sólido en el Dipper, mecanismo que tiene un brazo recto con una pinza para sujetar al sustrato y su función es la de sumergir parcialmente al sustrato verticalmente en la subfase agua, a velocidad constante, posteriormente un segundo brazo en forma de *L*, toma al sustrato y lo sumerge totalmente dentro de la subfase agua, y con un movimiento de desplazamiento se coloca justamente debajo de la monocapa Langmuir, este brazo se eleva parcialmente con el sustrato, de tal forma que la monocapa Langmuir se va depositando sobre la superficie del sustrato, luego el brazo recto que se encuentra libre sujeta al sustrato que contiene ya a la monocapa Langmuir y lo extrae totalmente, y finalmente se deja secar a la monocapa depositada en el sustrato, dando como resultado una película Langmuir-Blodgett de una monocapa. Es muy importante el proceso de secado, ya que una vez seca la película Langmuir-Blodgett, servirá como cimiento para el depósito de más monocapas para la formación de películas Langmuir-Blodgett multicapas, ver figura III-5.



Figura III-5. *Formación y secado de la película Langmuir-Blodgett.*

3.3. Obtención de imágenes por BAM

Para obtener las imágenes empleando la Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM) se utilizó un microscopio miniBAM plus de Nanofilm Technology GmbH, el cual cuenta con los siguientes componentes:

Fuente de Luz: Diodo Láser visible de alta potencia (30mW) y una longitud de onda de 660 nm con un ángulo de incidencia comprendido entre 52° y 54° para agua como subfase.

Sistema de imagen: Resolución menor a $20\ \mu\text{m}$, campo de visión de $4.8\ \mu\text{m}$ por $6\ \mu\text{m}$, imagen en tiempo real, distorsión geométrica baja cámara CCD sensible que transfiere fragmentos en blanco y negro (60 Hz), control de nivel de ganancia y control automático de ganancia (AGC).

Montaje: Apoyo en tres puntos con ajuste de nivel, perilla de ajuste fino para alineamiento vertical, ajuste del ángulo de incidencia a través del nivel de los tres puntos de apoyo.

Dimensiones de la cabeza del microscopio: 32 por 5.5 por 8 cm y un peso aproximado de 2.5 Kg.

Monitor: Monitor LG a color de alta calidad

Un DVD marca LG, empleado para grabar las imágenes obtenidas de la cámara CCD del miniBAM.

Una computadora con lector de DVD que cuenta con el programa Power DVD para tomar fotos del DVD y el programa ImageJ de licencia libre para el procesamiento y análisis de las imágenes.

Un equipo NIMA para llevar a cabo el depósito de la monocapa y la corrida de la isoterma, la cual se observa con el miniBAM plus. El equipo NIMA se compone de una cuba de teflón, dos barreras móviles del mismo material y una balanza sobre la que se cuelga un papel filtro de forma rectangular de dimensiones 22 mm por 10 mm y peso estandarizado empleado para medir la presión superficial en mN/m.

El procedimiento empleado para la obtención de imágenes por Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM) se llevo a cabo de la siguiente forma:

1. Se realiza el montaje del microscopio sobre la cuba, colocando previamente un vidrio negro para que absorba la luz del láser y así la cámara pueda capturar la luz reflejada por la monocapa que se encuentra en la interfase agua-aire.
2. Se enciende el minibar, el DVD, el monitor, observando que no haya impurezas flotando en la interfase agua-aire, si hay impurezas en la interfase se aspira en la superficie del agua hasta que no se observen contaminantes en el agua.
3. Se registra la isoterma y se graba la apariencia de la monocapa cada vez que aumenta la presión de unidad en unidad, cambios de pendiente que indican un cambio de fase o el ordenamiento de las moléculas.
4. Ya que está grabado en el DVD todo el trayecto de la monocapa, se abre en una computadora con el programa Power DVD, se toman fotos de las imágenes que interesen y se analizan con el programa imagen para obtener perfiles de homogeneidad en base a las diferentes intensidades de grises.

3.5. Caracterización de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.

3.5.1 Método Espectroscópico

Se utilizó un espectrofotómetro de UV-Visible marca Varian modelo Cary 100 Fast Scan, de 700 a 200 nm,

3.5.2 Método de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para obtener las imágenes de AFM, se empleo un equipo NANOTEC ELECTRÓNICA, en donde las imágenes fueron analizadas con el programa WSxM (Fís. Luis Flores, Facultad de Ciencias-UNAM)

El proceso que se lleva a cabo es el siguiente:

1. Colocar la muestra en el soporte porta muestras.
2. Colocar la cabeza de barrido sobre su soporte
3. Acercar la punta de lectura a través del control de altura del programa.
4. Autoajustar para que quede a la distancia establecida para recibir respuesta al realizar el barrido.
5. Fijar los parámetros, como la fuerza con que se va a barrer, la amplitud y la frecuencia de oscilación del cantilever y el área de barrido.
6. Iniciar el barrido (en caso de que la imagen no sea adecuada, reajustar los parámetros).
7. Analizar las imágenes obtenidos, utilizando el programa WSxM
8. Extraer información e imágenes que se consideren importantes.

Resultados y Análisis de Resultados

1.1. PELÍCULAS DE LANGMUIR

4.1.1 Isotermas de presión superficial – área

A continuación se presentan las condiciones experimentales utilizadas para trazar las isotermas de presión superficial (π) -Área molecular (A) (Tabla 4.1) para los tres dendrímeros.

Tabla 4.1: Condiciones experimentales utilizadas para trazar las isotermas de presión superficial-área con los dendrímeros.

Dendrímero	Concentración (mg/ml)	Volumen inyectado (μ l)	Masa Molecular (g/mol)
G1	1.50	100	1614
G2	1.15	100	3039
G3	1.15	100	5886

Fue posible incorporar en películas de Langmuir los tres dendrímeros. Las isotermas obtenidas experimentalmente (Figuras IV-1, IV-2 y IV-3) mostraron que es posible formar monocapas de Langmuir inclusive al aumentar la generación, es decir mostraron que es posible formar monocapas de Langmuir, aún a pesar de que poseen cadenas alifáticas pequeñas, y grupos aromáticos rígidos terminales.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La diferencia en la forma de las gráficas más que radicar en la naturaleza de los compuestos radica en la diferencia en la cantidad de moléculas depositadas sobre la interfase agua/aire en cada caso –a mayor número de moléculas depositadas se observa mucho más rápido un incremento en la presión superficial puesto que las moléculas comienzan a interactuar antes con el plato de Wilhelmy.

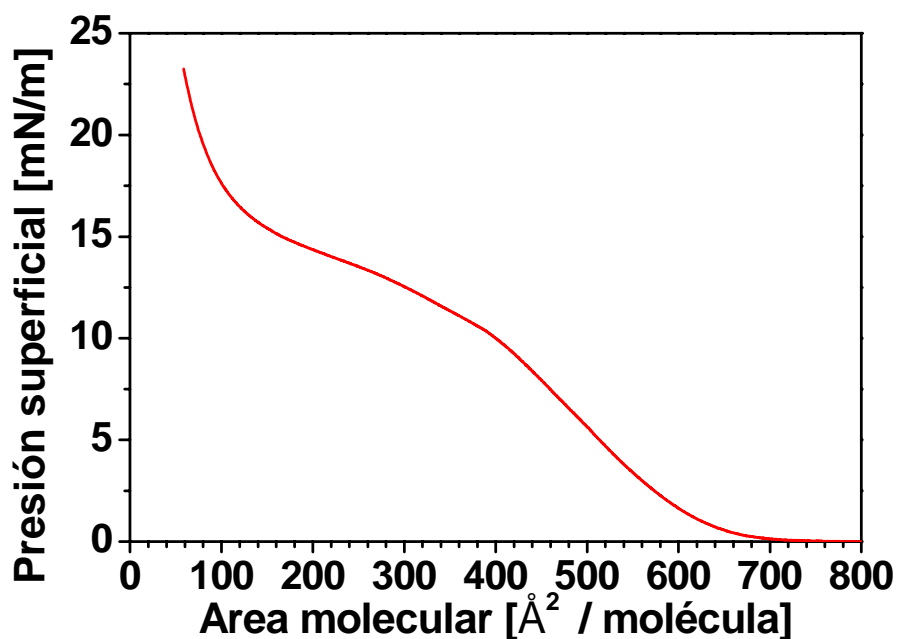


Figura IV-1 *Isoterma de G1 a 25 °C*

Al incrementar la generación del dendrímero, observamos que la estabilidad de las películas también aumenta, en donde se observa que se forma más rápido la monocapa de Langmuir.

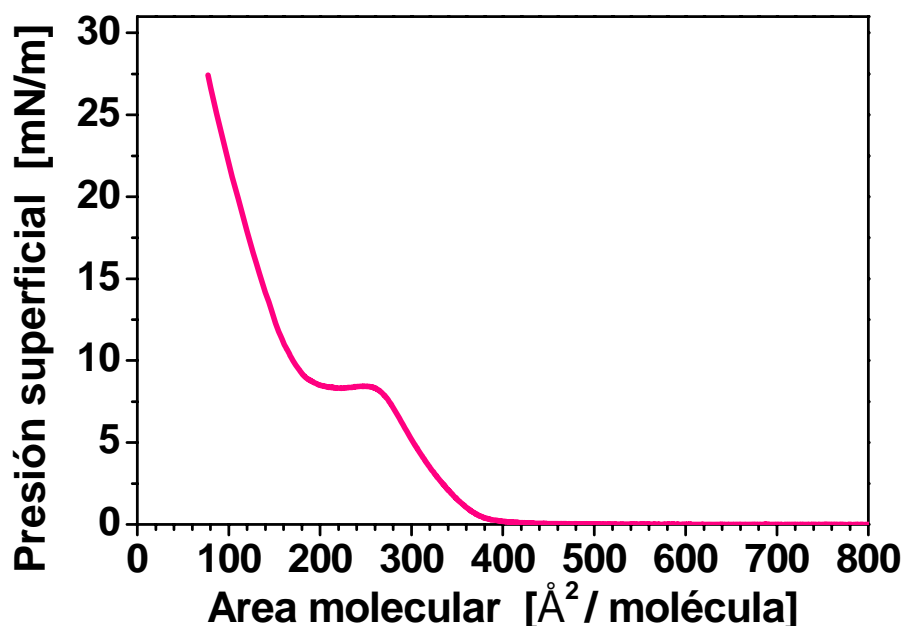


Figura IV-2 *Isoterma de G2 a 25 °C*

Sin embargo, sí hay una diferencia importante de una gráfica a otra: el área por molécula (A_0). Esta área es la que ocupa cada molécula en la monocapa de Langmuir y se determina trazando una tangente sobre la región de líquido condensado de las isotermas de presión superficial – área molecular. En las gráficas se puede observar que el dendrímero de mayor generación, G3 es el que ocupa menor área molecular siendo de $320 \text{ Å}^2/\text{molécula}$; y conforme disminuye la generación el valor del área aumenta a $360 \text{ Å}^2/\text{molécula}$ para G2 y hasta un considerable incremento en el área molecular de $620 \text{ Å}^2/\text{molécula}$ para G1. Lo anterior nos indica que al aumentar la generación dendrímica tenemos una mayor estabilidad y empaquetamiento al aumentar el número de grupos funcionales en la periferia que permiten una mejor orientación al formar las monocapas. El área molecular ocupada por el dendrímero de primera generación es poco más del doble

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

del área molecular ocupada por el dendrímero de segunda generación. Entre la segunda y tercera generación, prácticamente se obtiene el mismo valor de área por molécula, lo cual nos indica que de manera transversal, ambos dendrímeros están orientados prácticamente de la misma forma.

Otro parámetro importante es la presión colapso, es decir, la presión a la cual la película después de haber sido orientada y ordenada en la interfase agua-aire, y continuar la compresión de ésta, la película empieza a romperse. Notamos que si bien la estabilidad aumenta con la generación, la presión de colapso (π_c) tiene un valor menor, debido al impedimento estérico que se tiene a generaciones mayores. Esto se resume en la Tabla 4.2, en esta tabla también se indica la presión de depósito (π_d) a la cual se realizarán los depósitos.

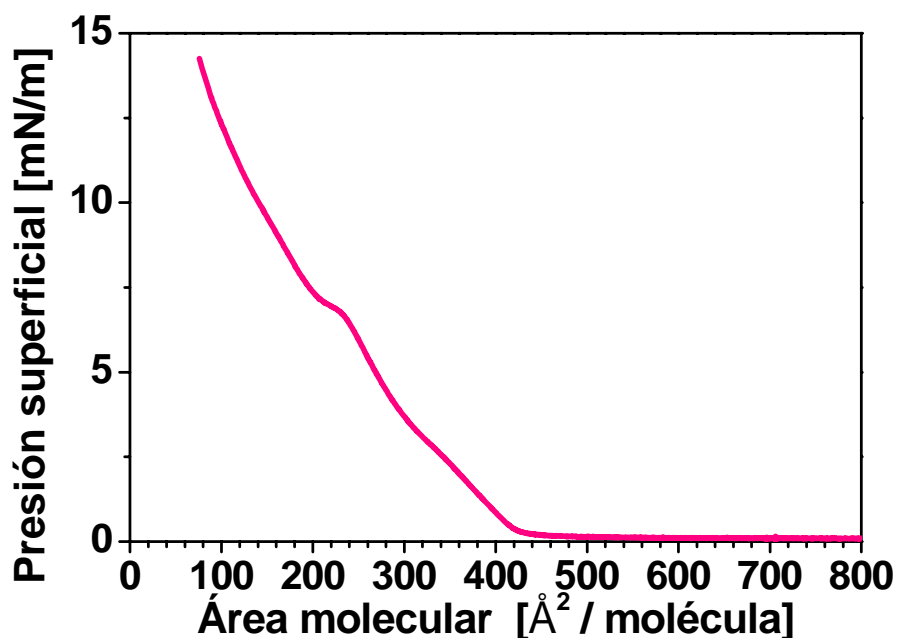


Figura IV-3 *Isoterma de G3 a 25 °C*

Tabla 4.2: Condiciones experimentales obtenidas de las isothermas de presión superficial-área con los dendrímeros.

Dendrímero	A_o [Å ² /molécula]	π_o [mN/m]	π_d [mN/m]
G1	620	24	14
G2	360	27	10
G3	320	15	9

4.1.2 Curvas de histéresis

Antes de proceder a realizar los estudios de BAM y los depósitos, se trazaron las curvas de histéresis con la cuales fue posible observar la reproducibilidad y la estabilidad de los métodos. Éstas se obtuvieron con las mismas condiciones experimentales que las isothermas (concentración, velocidad de barrera, volumen inyectado, temperatura) comprimiendo hasta una presión superficial inferior a la de colapso, para enseguida relajar completamente la barrera y repetir el ciclo. En la Figura IV-4 se muestra la curva de histéresis del dendrímero G3 para ilustrar la reproducibilidad del método, en ella se puede observar como, tras cuatro ciclos de compresión y descompresión, el compuesto sigue teniendo el mismo comportamiento. Además se observa un muy ligero cambio continuo en las isothermas consecutivas hacia una baja área molecular, sin que esta disminución implique una pérdida en la estabilidad –esta pérdida se debe únicamente a la organización alcanzada durante los ciclos anteriores, que no se pierde del todo; demostrando una importante reversibilidad, que, entre otras cosas, implica que siempre que se comprima en las mismas condiciones se obtiene la misma organización

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

de las moléculas para este dendrímero, sobre la interfase agua/aire de la cuba de Langmuir.

Para los otros dos compuestos de menor generación se tiene el mismo comportamiento, lo cual nos indica que los tres dendrímeros estudiados presentan una buena reversibilidad al formar las monocapas de Langmuir.

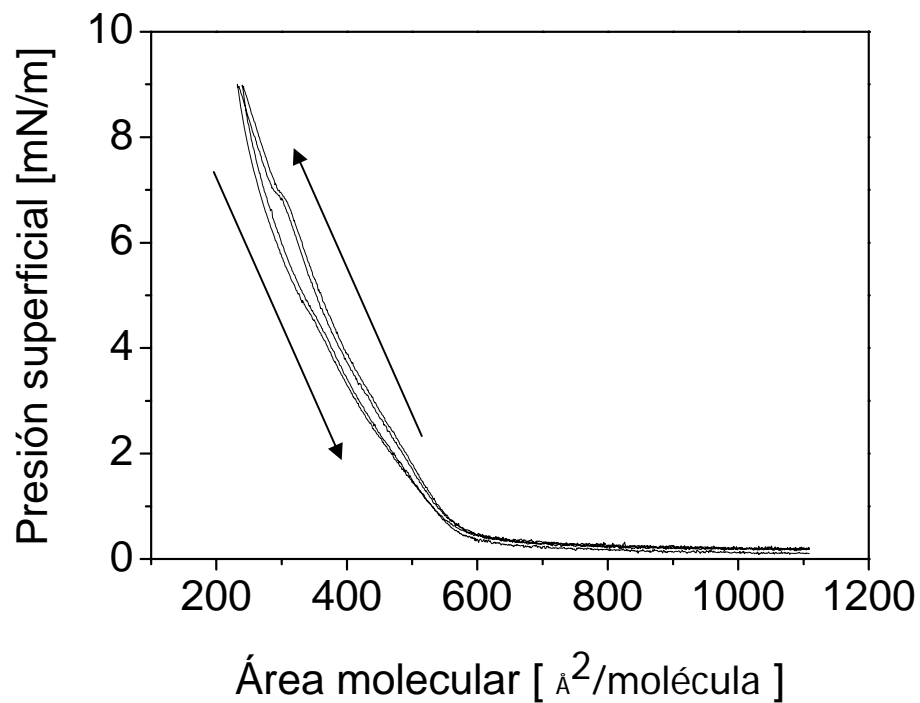


Figura IV-4 *Curva de histéresis de G3 a 25 °C*

4.1.3 Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM)

La Microscopía de Ángulo de Brewster permite observar en tiempo real la formación y evolución de las monocapas de Langmuir.

Con las imágenes BAM (Figura IV-5, para ilustrar se muestran las imágenes del dendrímero G1) de las películas de Langmuir de los tres dendrímeros es posible observar la transición de las monocapas de un estado gaseoso a presión baja hacia un estado de líquido extendido y, en seguida, a un estado de líquido condensado, para posteriormente llegar a un estado sólido con presiones altas; para finalmente colapsar. En todos los casos se obtienen monocapas homogéneas y de buena calidad, en las que no se identifican defectos muy apreciables.

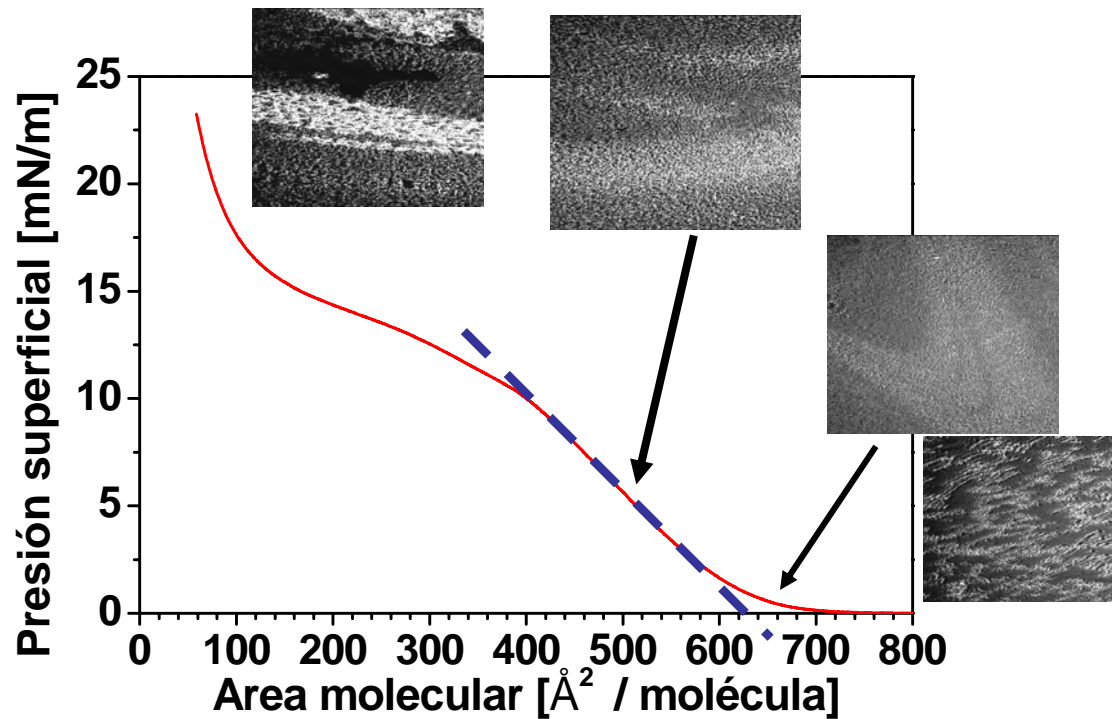


Figura IV-5 *Isoterma de G1 con imágenes BAM a 25 °C*

1.2. PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT (LB)

4.2.1 Razón de transferencia

Las razones de transferencia fueron en todos los casos cercanas a 1 ± 0.1 , y se realizaron depósitos tipo Z depositando hasta diez monocapas para los tres dendrímeros. Esto garantizó que se transfirió de manera íntegra la monocapa al sustrato en cada uno de los depósitos realizados generándose el menor número de defectos estructurales posibles. Para confirmar que se haya logrado un alto orden molecular, se realizaron los estudios de Espectroscopia UV-Visible. En el caso de

compuestos como las porfirinas, es preferible realizar depósitos no centrosimétricos, ya sea tipo X o tipo Z. Considerando que en el caso del tipo Z se requiere un sustrato hidrofílico, se prefirió este tipo de depósito. En el caso de los depósitos no centrosimétricos, se ha observado que este tipo de depósitos permite obtener películas LB más estables y con mejores razones de transferencia, en comparación con las tipo Y [8].

4.2.2 Espectroscopia UV-Visible

El medio usualmente utilizado para la detección de agregados por homoasociación de porfirinas es la espectroscopia UV-Vis. Las porfirinas pueden mostrar la presencia de una banda B o de Soret ($S_0 \rightarrow S_2$) alrededor de 414 nm, y varias bandas Q ($S_0 \rightarrow S_1$), que son cuatro para la base-libre y dos para la especie ácida diprotonada.

En la figura IV-6 observamos el espectro UV-Vis para el dendrímero de primera generación, en donde observamos que la banda de Soret aparece a 443 nm y que la presencia de dos bandas Q. En esta misma gráfica se muestra la relación lineal que existe entre la absorbancia a este longitud de onda en función del número de capas depositadas. La correlación obtenida es de 0.9991.

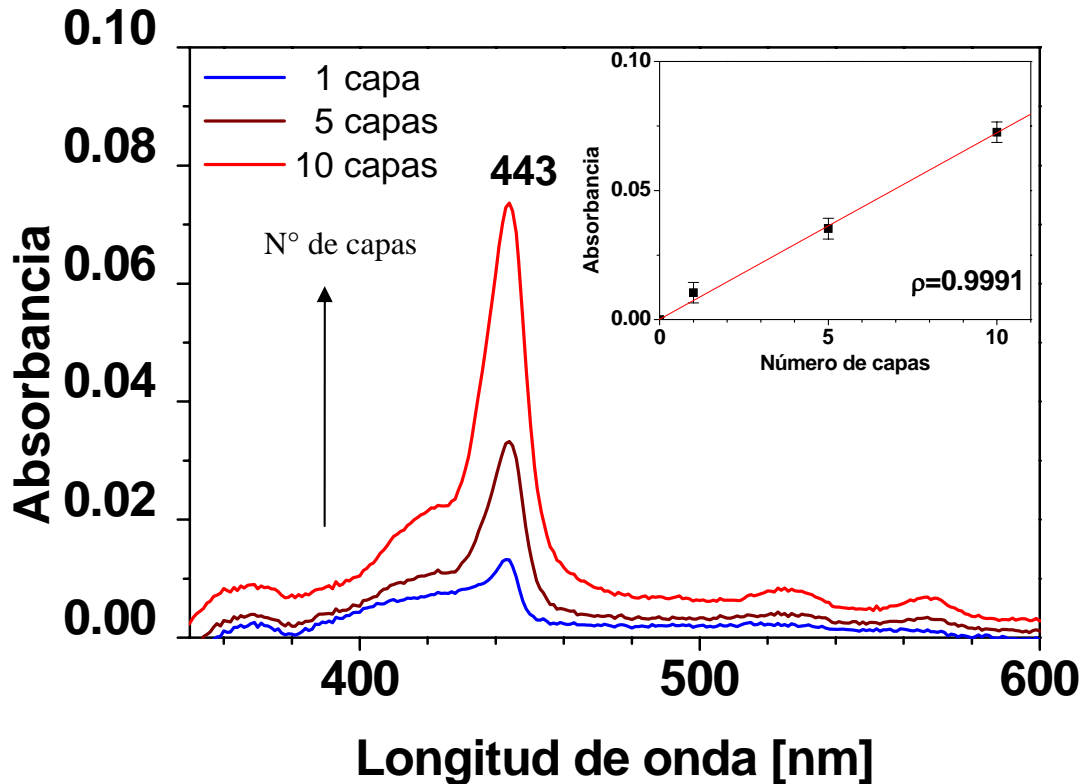


Figura IV-6 Espectro UV-Vis de G1, en el interior se tiene la gráfica de la absorbancia a 443 en función del número de capas depositadas.

Para la segunda generación se observó un comportamiento similar, sin embargo la banda de Soret mostró un desplazamiento hipsocrómico, es decir ahora el valor se observa a una longitud de onda de 436 nm y se siguen observando dos bandas Q. En la figura IV-7 podemos observar el espectro UV-Vis para G2. Se tiene también la gráfica de la absorbancia a esta longitud de onda en función del número de capas depositadas, en donde se tiene un coeficiente de correlación lineal de 0.9915.

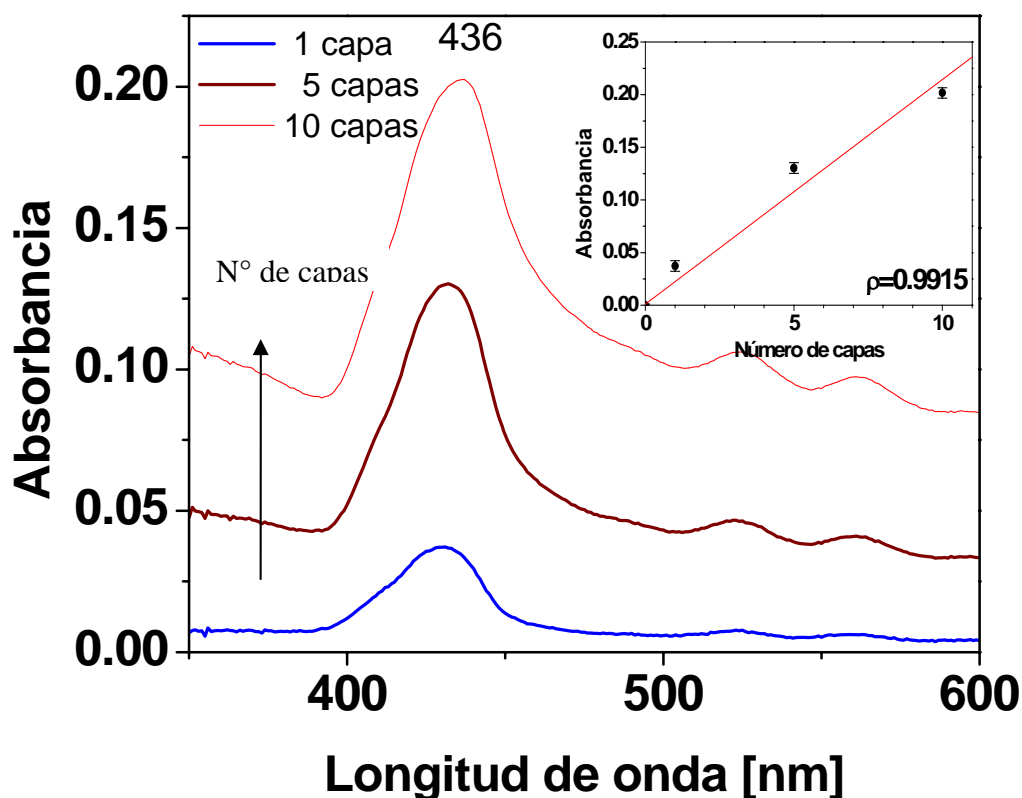


Figura IV-7 Espectro UV-Vis de G2, en el interior se tiene la gráfica de la absorbancia a 436 en función del número de capas depositadas.

Quando se aumenta la generación del dendrímero, podemos observar para el caso de G3 también un desplazamiento hipsocrómico con respecto a las dos generaciones anteriores, el valor de la banda de Soret presenta ahora un valor de 428 nm y se siguen observando sólo dos bandas Q, lo cual indica que se pasa de 4 para la base-libre a 2 para la especie ácida diprotonada debido al incremento de la simetría del sistema. Esto lo podemos ver la figura IV-8, en donde también se muestra la gráfica de la absorbancia a esta longitud de onda en función del número de capas depositadas, en donde se tiene un coeficiente de correlación lineal de 0.9999.

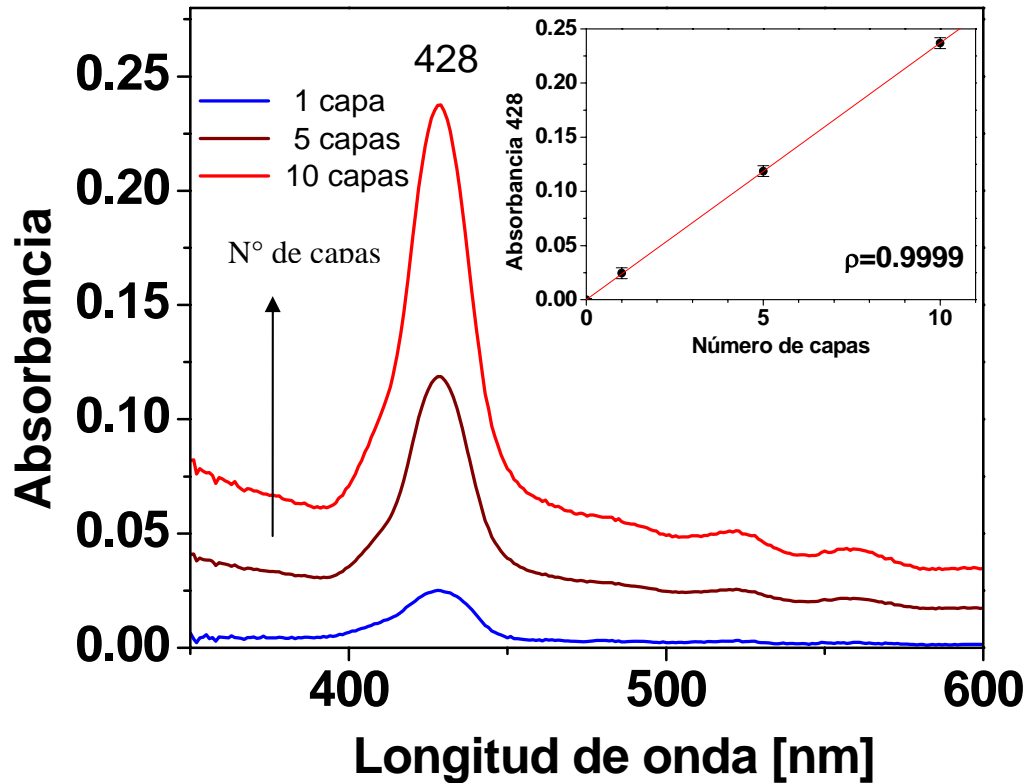


Figura IV-8 Espectro UV-Vis de G3, en el interior se tiene la gráfica de la absorbancia a 428 en función del número de capas depositadas.

Por medio de la espectroscopia UV-Visible se observó en los tres casos, en la absorbancia un incremento lineal del máximo de absorción directamente proporcional conforme se incrementa el número de monocapas depositadas, teniendo una correlación lineal prácticamente cercano a 1. Esto indica que se formaron películas de Langmuir-Blodgett homogéneas y de buena calidad.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

De los cambios observados por espectroscopia UV-Vis, al aumentar la generación del dendrímero, se nota que existe la formación de agregados H (cara-a-cara, face to face), considerando el desplazamiento hipsocrómico (al azul) de la banda de absorción electrónica, Hunter y Sanders propusieron que las repulsiones π - π son las interacciones dominantes en la geometría cara-a-cara. Esto puede resumirse en la tabla 4.3

Tabla 4.3: Banda de Soret de los dendrímeros

Dendrímero - Porfirina.	λ_{\max} [nm]
G1	443
G2	436
G3	428

Durante el proceso de transferencia también se generan defectos estructurales, como huecos y rotación de moléculas, los cuales también tienen relevancia en la estabilidad de las películas de LB; sin embargo, la tendencia a formar estos defectos disminuye conforme la razón de transferencia es más cercana a 1.

4.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para completar el estudio y la caracterización de las películas LB formadas de los dendrímeros de las tres generaciones hemos utilizado una de las principales microscopias de Campo Cercano: la Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). El principal sustrato utilizado ha sido el vidrio de calidad óptica y hemos trabajado siempre al aire. El método que se ha utilizado es el de tapping.

En la figura IV-9 se muestran las imágenes de AFM de tres películas LB con 1 capa depositada de cada uno de los dendrímeros. En estas imágenes observamos que en todos los casos se obtuvieron películas homogéneas y uniformes.

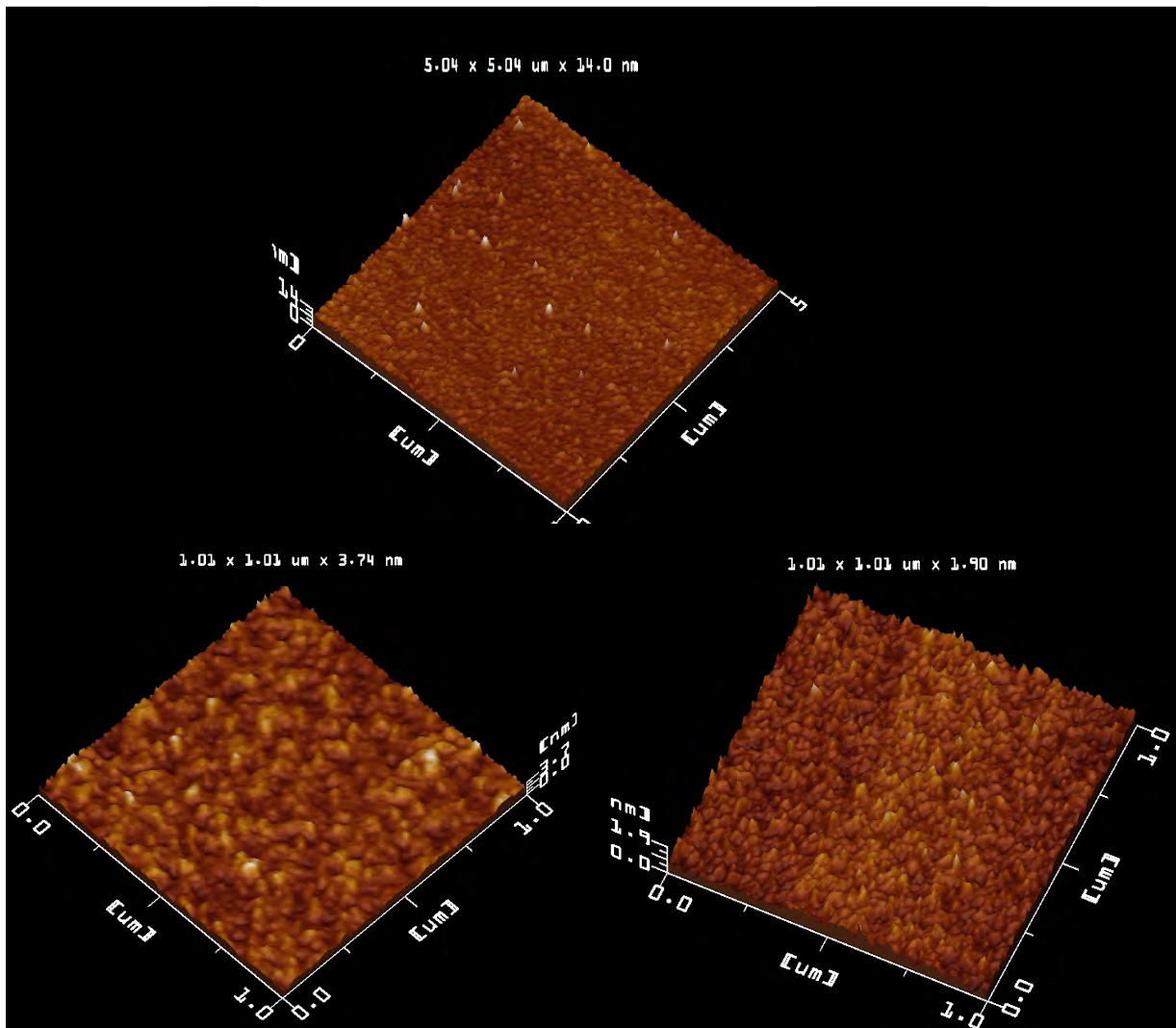


Figura IV-9 Imágenes de AFM de los tres dendrímeros: G1, G2 y G3

Conclusiones

Una de las metas actuales en química supramolecular es el control de los métodos de síntesis no-covalente en el control de la estructura de sistemas supramoleculares, como es el caso de la incorporación en películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de los dendrímeros con núcleo de porfirina estudiados en este trabajo. Hasta ahora han sido publicados pocos trabajos sobre el control en la formación (por interacciones no covalentes) de estructuras supramoleculares de porfirinas. Algunos de estos trabajos se basan en la dependencia jerárquica intrínseca propia de los procesos de autoensamblaje, en los que la técnica de Langmuir-Blodgett ofrece múltiples ventajas, como son un control más preciso en el ordenamiento de las moléculas, una mayor homogeneidad y espesor controlado a nivel de nanómetros.

En este trabajo se cumplieron los objetivos planteados, ya que:

- Se formaron monocapas de Langmuir homogéneas, estables y reversibles de los tres dendrímeros con núcleo de porfirina, lo cual fue confirmado por las curvas de histéresis obtenidas para cada uno de los dendrímeros. Se observó que el largo de las cadenas alifáticas internas conserva su impacto en el área molecular al aumentar la generación dendrímica, puesto que se observó que los dendrones de primera generación ocupan un área molecular mayor que los dendrímeros de tercera generación, siendo ésta casi

CONCLUSIONES

del doble, lo cual está en concordancia, con el incremento del tamaño molecular y con el número de grupos periféricos terminales, al favorecerse las interacciones a medida que se aumenta la generación, lo que permite obtener una monocapa más estable y compacta en la interfase agua-aire. Por BAM pudimos comprobar que en todos los casos se formaron monocapas estables.

- Se realizaron depósitos tipo Z –sobre un sustrato hidrofílico– de las monocapas L, teniendo siempre una razón de transferencia cercana a uno. Esto garantiza que se transfirió de manera íntegra la monocapa al sustrato en cada uno de los depósitos realizados, con un número reducido de defectos estructurales, lo que dio lugar a la formación de películas de buena calidad (esto se comprobó mediante espectroscopia UV-Visible en la que se observó una buena correlación lineal conforme incrementaba el número de monocapas depositadas).
- Observamos un desplazamiento hipsocrómico de la banda B o de Soret, conforme se aumentó la generación del dendrímero, lo cual implica la formación de agregados-H (cara-a-cara), con propiedades fotofísicas y electrónicas claramente distintas a las que se presentan en los agregados –J. Se considera que las repulsiones π - π son las interacciones dominantes en la geometría cara-a-cara.

CONCLUSIONES

- Por AFM fue posible asegurar la calidad en la morfología de las películas obtenidas, siendo las de 3^a. Generación las que presentaron una mayor homogeneidad.

Bibliografía

1. Grayson, S.M. and Frécher, J.M.C. Chem. Rev. 2001, 101, 3819-3867.
2. Hecht, S.; Fréchet, J.M.J.J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6959-6960.
3. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F., Synthesis, 1978, 155-158.
4. Jean M. J. Fréchet and Donald A. Tomalia. Dendrimers and other dendritic polymers. Wiley series in polymer science 2001, 3-40.
5. Kang Shi-Zhao, Xu Sai Long, Deng Guojun, Wu Peng, Fan Qinghua, Wang Chen, Wang Lijun and Bai Chunli. Chemical Physics Letters 2003, 542-547.
6. Shalley, C.A., Vögtle.F. Dendrimers V. Applications in Materials and Life Sciences. Board. 206-221.
7. Dynarowicz-Latka P., Dhanabalan and Oliveira Jr. O. Modern Physicochemical Research on Langmuir Monolayers. Advances in Colloid and Interface Science. 2001. 221-293.
8. Ulman Abraham. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly.1991. 101-108
9. Gaines, George L. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. Research Laboratory General Electric Company, Schenectady, New York, 1966, interscience publisher John Wiley. 30-39.
10. KSV Instruments Ltd. Introduction Manual for Windows 95/98/NT/2000. KSV 5000. 8-19.
11. Gareth Roberts. Langmuir-Blodgett Films. Plenum Publishing Corporation. 1990. 18-25
12. Holister Paul, Román Vas Cristina and Harper Tim. Dendrimers. Cientifica. 2003. 3-15.
13. Torrent Joan and Antó Joan. Brewster Angle Microscope. Basic principles and applications.UPC.2006.
14. Tippens Paul E. Física. Conceptos y Aplicaciones, 6ª. Ed. Mc Graw Hill. 2001. 775-778
15. www.nima.co.uk.

BIBLIOGRAFÍA

16. E. Baca, M. Chacon, W. Lopera, M. E. Gómez, P. Prieto, J. Heiras, R. Di Leo, P. Romano and A.M. Cucolo. Planar-type tunnel junctions with $\text{Bi}^2\text{Sr}^2\text{CaCu}^2\text{O}^8+$ high-temperature superconducting electrodes and $\text{Bi}^2\text{Sr}^2\text{YCu}^2\text{O}^8+$ artificial barriers. *J. App. Phys.*, 1998. 84:2788
17. Angulo, J. L. *Caracterización Físicoquímica de Polímeros*. Ed. Limusa, grupo Noriega editores, 1ª ed. México. 1984.
18. Haitao Yang, Hongjie Tao, Yingzi Zhang, Duogui Yang, Lin Li and Zhongxian Zhao. AFM study of growth of thin films. IOP Publishing Ltd. 1997. 89:953-2048.
19. Xin Wang, Sveinn Olafsson, Per Sandstrom and Ulf Helmersson. Growth of SrTiO_3 thin films on LaAlO_3 (001) substrate; the influence of growth temperature on composition, orientation and surface morphology. 2003. (99):0622.
20. Cocina Alarcón Rodrigo Javier. Síntesis de Nuevos Dendrones Tipo "Octopus" y su incorporación en películas de Langmuir-Blodgett. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias Químicas. 2007.
21. Instruction Manual miniBAM. Brewster Angle Microscopy. 7.
22. Maron Samuel H. and Prutton Carl F. *Principles of Physical Chemistry*. Mcmillan Company. 1994. 813-829
23. Wade L.G. (1993). *Organic Chemistry*. Third Edition. Prentice Hall. U.S.A. 1987. 694-699.
24. www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/diccionario/dendrimer.htm
25. Bardet, E. J.E. Bourée, M. Dixmier, P. Elkaim, J. Le Duigou, A.R. Middy and J. Perrin. The grain size in microcrystalline silicon: correlation between atomic force microscopy, UV reflectometry, ellipsometry and X-ray diffractometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. 198-200; 867-870. G.R. Jones, M. Jacson and K. O Grady. Determination of grain size distributions in thin films. *Journal of Non-Crystalline Solid*. 1999, 193:75-78.
26. Gao Huajian and William D. Nix. Surface roughening of heteroepitaxial thin films. *Annu. Rev. Mater. Sci*, 1999, 29:173-209.
27. Palasantzas G., D. Tsamouras and J. Th. M de Hosson. Roughening aspects of room temperature vapor deposited oligomer thin films onto Si substrates. *Surface science*, 507-510:357-361.

BIBLIOGRAFÍA

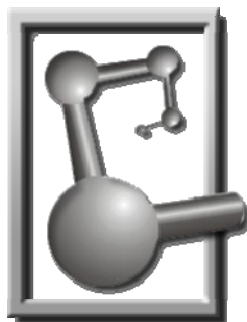
28. Grayson, S.M. and Fréchet, J.M.J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819-3867.
29. Caminade, A.M; Laurent, R.; Majoral, J.P. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2005**, 57, pp. 2130– 2146. Wooley, K. L.; Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. *Polymer* **1994**, 35, 4489-4495. Hawker, C. J.; Malmström, E.; Frank, C. W.; Kampf, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9903-9904. Hawker, C. J.; Farrington, P. J.; Mackay, M. E.; Wooley, K. L.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4409-4410. Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W. A., III *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138-175.
30. Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819-3867. Gehringer, L; Guillon, D; and Donnio, B., *Macromolecules* **2003**, 36, 5593-5601. Vögtle, F. In *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis and Perspectives*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
31. Sivanandan, K.; Sandanaraj, B.S.; Thayumanavan, S. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2937-2944.
32. Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6959-6960. Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 74. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*; VCH: Weinheim, 1996.
33. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F., *Synthesis*, **1978**, 155-158.
34. Astruc, D.; and Chardac, F. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2991-3023.
35. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J., Tokyo*, **1985**, 17, 117. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, V.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules*, **1986**, 19, 2466. Maiti, P. K.; Cüagin, T.; Wang, G.; Goddard, W. A., III. *Macromolecules*, **2004**, 37, 6236.
36. Maus, M.; Mitra, S.; Lor, M.; Hofkens, J.; Weil, T.; Herrmann, A.; Mullen, K. and De Schryver, F.C., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 3961-3966
37. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*; VCH: Weinheim, Germany, 1996. Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. *Comprehensive Polymer Science, 2nd Supplement*, Pergamon: Oxford, England, 1996; pp 140-206.
38. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym, J.* **1985**, 17, 117-132. Tomalia, D. A.; Dewald, J.; Hall, M.; Smith, P. *Polym, Sci. Jpn. (Kioto)* **1984**, 65.
39. Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K., *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003-2004.

BIBLIOGRAFÍA

40. Hawker, C.J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
Hawker, C.J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc. Commun.* **1990**, 1010-1013.
41. Jayaraman, M.; Fréchet, J.M.J, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12996-12997.
Grayson, S.M.; Jayaraman, M.; Fréchet, J.M.J., *Chem. Commun.*, **1999**, 1329-1330.
42. Grayson, S.M.; Fréchet, J.M.J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3819-3867.
43. Zhang, W.; Simanek, E. E. *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 843-845.
44. Vögtle, F.; Gestermann, S.; Hesse, R.; Schwierz, H.; Windisch, B. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 987-1041.
45. Meier, H.; Lehmann, M. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 643-645.
Lehmann, M.; Schartel, M.; Hennecke, M.; Meier, H.; *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 13377-13394. Meier, H.; Lehmann, M. ; Kolb, U., *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2462-2469.
46. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8405-8413.
47. Schenning, P.H.J.A.; Peeters, E.; Meijer, E.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4489-4495.
48. Blodgett, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1935, *57*, 1007.(12).
49. Blodgett, K. A. *Phys. Rev.* 1937, *51*, 964.(13).
50. Langmuir, I.; Schaefer, V.J.; Sobokta, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1751-1759.
51. Dynarowicz-Latka, P.; Dhanabalan, A; and Oliveira Jr., O., *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *91*, p. 223.
52. Hedestränd, *J. Phys. Chem.*, **1924**, *28*, 1244; Lamer, *Retardation of evaporation by monolayers*, Academic Press, NY (1962).
53. Jin, S.; Tiefel, T. H.; Wolfe, R.; Sherwood, R. C.; J., M. J. *Science* **1992**, *446*, 356. Zhu, Y.-M.; Lu, Z.-H.; Jia, X. B.; Wei, Q. H.; Xiao, D.; Wei, Y.; Wu, Z. H.; Hu, Z. L.; Xie, N. G. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2573. Lednev, I. K.; Petty, M. C. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 615. Henderson, P.; Beyer, D.; Jonas, D.; Jonas, U.; Karthaus, O.; Ringsdorf, H.; Heiney, P. A.; Miliszewskyj, N. C.; Ghosh, S. S.; Mindyuk, O. Y.; Josefowicz, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *119*, 4740.
54. Flores Maturano, Jacob. Tesis de licenciatura. Síntesis de dendrímeros de polibenciléter com uma porfirina como molécula núcleo. FQ-UNAM (2005).

BIBLIOGRAFÍA

55. Flores Maturano, Domínguez Chávez, J.G. Kilmova, T., Lijanova, I. Carreón-Castro, M.P. Gutiérrez-Nava, M. And Martínez, M. Synthesis of dendrimers with porphyrine core and their supromolecular complexes with fullerene C₆₀. J. Nanoscience and Nanotechnology. (En Prensa, 2008).
56. Bautista Rosas, R., Flores Maturano Domínguez Chávez, J. G., Kilmova, T. Lijanova, I. Carreón-Castro, M.P. Gutiérrez-Nava, M. And Martínez, M. Synthesis and incorporation in langmuir and langmuir-blodgett films por poly(bencyl ether) dendrimers with porphyrine core. Thin Solid Films (Enviado 2008).



El presente trabajo se llevó a cabo bajo la dirección de la Dra. María del Pilar Carreón Castro, en el laboratorio de Langmuir-Blodgett del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dra. María del Pilar Carreón Castro

Tutora

I. Q. Raúl Bautista Rosas

Alumno