



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MORFOLÓGICAS DE
PELÍCULAS DELGADAS TIPO LANGMUIR-BLODGETT DE
DERIVADOS DE BENZOTIADIAZOL

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

RAFAEL ANTONIO MEDINA FLORES



Ciudad Universitaria, CD. MX.

AÑO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

VOCAL: Profesor: REINA GARCIA SANCHEZ

SECRETARIO: Profesor: VIOLETA ÁLVAREZ VENICIO

1er. SUPLENTE: Profesor: MARIA EUGENIA LUGO LOPEZ

2º SUPLENTE: Profesor: RAFAEL OMAR ARCOS RAMOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE NANOPELÍCULAS DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE RADIACIONES Y RADIOQUÍMICA DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA: DRA. VIOLETA ÁLVAREZ VENICIO

SUPERVISOR TÉCNICO: Q. RAFAEL OMAR ARCOS RAMOS

SUSTENTANTE: RAFAEL ANTONIO MEDINA FLORES

Agradecimientos

- 🧪 A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- 🧪 Al Instituto de Ciencias Nucleares por brindarme todas las facilidades en el desarrollo de este proyecto.
- 🧪 A la Facultad de Química por brindarme los cimientos de mi carrera profesional.
- 🧪 Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN206018.
- 🧪 A la Dra. Violeta Álvarez Venicio por su valiosa orientación y los conocimientos transmitidos para la realización de este trabajo, gracias por su tiempo y dedicación.
- 🧪 A los miembros del jurado Luis Miguel Trejo Candelas, Reina García Sánchez.
- 🧪 A la Dra. María del Pilar Carreón Castro por su apoyo en la realización de este trabajo.
- 🧪 A la Dra. Margarita Rivera del Instituto de Física.
- 🧪 Al Dr. Rafael Omar Arcos Ramos por las enseñanzas compartidas.
- 🧪 A Manuel Aguilar Franco, Jaqueline R. D. Cañetas Ortega y Diego Quiterio Vargas del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física por los estudios de AFM y SEM.
- 🧪 A Martín Cruz Villafañe de la Unidad de Computo y Seguridad Informática, por todo el apoyo y soporte técnico recibido en el área de computo.
- 🧪 A la Mtra. María Magdalena Sierra, María de la Luz Escamilla y Yolsi Gamboa de la Unidad de Biblioteca e Información del ICN.
- 🧪 A todos mis profesores por haberme transmitido sus conocimientos.
- 🧪 A mis padres Rafael y Gabriela, por todo su amor y apoyo incondicional, esta tesis es el resultado de todo nuestro esfuerzo.
- 🧪 A mis hermanos Esmeralda y Fernando por todo su apoyo.

- 🧪 A Yadira, por ser mi compañera de vida, por darme todo su apoyo y motivación en buenos y malos momentos.
- 🧪 A todos mis amigos que me acompañaron en todo este trayecto, en especial a Jann, Gise, Geo, Rodrigo, Edgar.

Índice

GLOSARIO	xi
1 Introducción	1
2 Antecedentes	3
2.1 Compuestos derivados de Benzotiadiazol	3
2.2 Esteroides	7
2.3 Películas delgadas	9
2.3.1 Películas mediante evaporación física	10
2.3.2 Spin-Coating	10
2.3.3 Langmuir y Langmuir-Blodgett	13
2.3.3.1 Preparación de la monocapa	15
2.3.3.2 Isotermas	16
2.3.3.3 Histéresis	17
2.3.3.4 Tipos de depósito	19
2.4 Caracterización de películas delgadas	21
2.4.1 Espectroscopia de absorción UV-Visible	21
2.4.2 Microscopia de Fuerza Atómica	21
2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	23
3 Objetivos	26
3.1 Objetivo General	26
3.2 Objetivos Particulares	26
4 Metodología Experimental	28
4.1 Derivados de BTD estudiados	28
4.2 Caracterización Fotofísica	29
4.3 Películas de Langmuir	30
4.4 Caracterización de las películas de Langmuir	30
4.5 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	31
4.5.1 Sustratos	31
4.5.2 Formación de las películas de Langmuir-Blodgett	31
4.5.3 Caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett	31
5 Análisis de Resultados	33

5.1	Caracterización fotofísica en disolución.....	33
5.1.1	Absorción en disolución	33
5.1.2	Determinación del coeficiente de extinción molar.	35
5.1.3	Emisión en disolución.....	36
5.1.4	Desplazamiento de Stokes	37
5.1.5	Rendimiento Cuántico de Fluorescencia	38
5.2	Películas Langmuir	39
5.2.1	Isotermas y curvas de histéresis.....	39
5.3	Películas Langmuir-Blodgett	46
5.3.1	Depósito de las monocapas sobre un substrato.....	46
5.3.2	Espectroscopía UV-Visible de películas LB.	49
5.3.3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	52
5.3.4	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	55
6	Conclusiones.....	61
7	ANEXOS	62
7.1	ANEXO I. Caracterización por FTIR.....	62
7.2	ANEXO II Calculo del band gap óptico	65
7.3	ANEXO III. Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia.....	67
8	Bibliografía	70

Índice de Figuras

<i>Figura 2-1. Síntesis del 2,1,3-benzotiadiazol.</i>	4
<i>Figura 2-2. Síntesis del 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.</i>	5
<i>Figura 2-3. a) Estructura química del ciclopentanohidrofenantreno, b) numeración de los átomos de carbono en un esteroide.</i>	7
<i>Figura 2-4. Estructura química del colesterol.</i>	8
<i>Figura 2-5. Derivados esteroideos de tiadiazol.</i>	9
<i>Figura 2-6. Etapas del proceso Spin-Coating.</i>	11
<i>Figura 2-7. Cuba de Langmuir.</i>	14
<i>Figura 2-8. Fases de la monocapa en una Isoterma.</i>	17
<i>Figura 2-9. Formación de la Histéresis.</i>	18
<i>Figura 2-10. Tipos de depósitos.</i>	20
<i>Figura 2-11. Componentes de un equipo AFM.</i>	22
<i>Figura 2-12. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).</i>	25
<i>Figura 4-1. Estructura química del Compuesto 1 y 2.</i>	29
<i>Figura 5-1. Espectro de absorción de UV-Vis. a) Compuesto 1 b) Compuesto 2. Para ambos compuestos se utilizó tolueno, cloroformo y metanol con una concentración de 1×10^{-6} [M].</i>	34
<i>Figura 5-2. Espectro de absorción de UV-Visible a) Compuesto 1 b) compuesto 2. Concentraciones de 1×10^{-6} a 6×10^{-6} [M] en cloroformo.</i> 35	
<i>Figura 5-3. Espectros de emisión del Compuesto 1 y 2, en cloroformo a diferentes concentraciones excitados con una $\lambda_{max} = 387$ nm.</i>	37

<i>Figura 5-4. Gráfica de las Isothermas del Compuesto 1 con diferentes volúmenes de inyección.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 5-5. Isotherma del Compuesto 1. Inyección de 40 μL con una concentración de 1 mg/mL.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 5-6. Histéresis del Compuesto 1, se realizaron 2 ciclos de compresión-descompresión de la monocapa del compuesto 1 disuelto en CHCl₃. a una presión de 12 [mN/m]......</i>	<i>42</i>
<i>Figura 5-7. Gráfica de las Isothermas del Compuesto 2 con diferentes volúmenes de inyección.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 5-8. Isotherma del Compuesto 2. Inyección de 40 μL con una concentración de 1 mg/mL.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 5-9. Histéresis del Compuesto 2. Inyección de 40 μL con una concentración de 0.9 mg/mL y a una presión de 10 y 15 mN/m.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 5-10. Inyección de compuesto 1 en la cuba de Langmuir, con una inyección de 40 μL y concentración de 1 mg/mL.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 5-11. Espectros de UV-Vis del Compuesto 1 con 1, 3, 5, 7 y 10 capas.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 5-12. Gráfica de absorción de UV-Vis en función del número de capas depositadas del Compuesto 1.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 5-13. Espectro de UV-Vis del Compuesto 2 con 1 capa.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 5-14. Micrografías del sustrato de vidrio limpio a 4,000 y 16,000 aumentos.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 5-15. Micrografías de una capa del Compuesto 1 a 4,000 y 16,000 aumentos.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 5-16. Micrografías de 5 capas del Compuesto 1 a 4,000 y 16,000 aumentos.</i>	<i>53</i>

<i>Figura 5-17. Micrografías de 10 capas del Compuesto 1 a 4,000 y 16,000 aumentos.</i>	54
<i>Figura 5-18. Micrografías de una capa del Compuesto 2 a 4,000 y 16,000 aumentos.</i>	55
<i>Figura 5-19. Micrografía de AFM de la película LB del compuesto 1. Escala 20 micras.</i>	56
<i>Figura 5-20. Micrografía de la película LB para 1 capa del compuesto 1. Escala 10 micras.</i>	56
<i>Figura 5-21. Micrografía de AFM de la película obtenida mediante LB de 10 capas del Compuesto 1. Escala 20 micras.</i>	57
<i>Figura 5-22. Micrografía de AFM de la película obtenida mediante LB de 10 capas del Compuesto 1. Escala 10 micras</i>	58
<i>Figura 5-23. Micrografía de AFM de la película LB del Compuesto 2. Escala 20 micras.</i>	59
<i>Figura 5-24. Micrografía de la película LB para 1 capa del Compuesto 2. Escala 10 micras.</i>	59
<i>Figura 7-1. Espectro de infrarrojo del Compuesto1.</i>	62
<i>Figura 7-2. Espectro de infrarrojo del Compuesto 2.</i>	63
<i>Figura 7-3. Gráficas de intensidad de fluorescencia integrada contra la absorbancia. En ambas gráficas se observa las rectas para la referencia.</i>	68

Índice de Tablas

<i>Tabla 5-1. Rendimiento Cuántico de fluorescencia de ambos compuestos.</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 5-2. Razones de transferencia del Compuesto 1.</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 5-3. Razones de transferencia para el Compuesto 2.</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 7-1. Cálculo del band gap óptico.</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 7-2. Rendimiento Cuántico de fluorescencia.</i>	<i>69</i>

GLOSARIO

A	Absorbancia
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
BTD	Benzotiadiazol
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo
L	Langmuir
LB	Langmuir-Blodgett
LED	Diodos Emisores de Luz
OFETs	Transistores orgánicos de efecto de campo
OLED	Diodo Orgánico de Emisión de Luz
OPV	Celdas Fotovoltaicas Orgánicas
RT	Razón de Transferencia
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
ϵ	coeficiente de extinción molar
Φ_{FL}	Rendimiento Cuántico de la Fluorescencia
λ	Longitud de onda

1 Introducción

Actualmente el interés por la síntesis de nuevas moléculas orgánicas pequeñas (OSM de sus siglas en inglés) ha incrementado debido a las propiedades que presentan como, bajo peso molecular, mejor fotoestabilidad, mayor emisión y una amplia gama espectral, lo que los hace ideales para estudiar sus propiedades ópticas no lineales¹, propiedades biológicas, su uso en marcadores fluorescentes², y sus propiedades electrónicas como moléculas aceptores de electrones.

Actualmente, existen varios tipos de OSM semiconductoras que presentan fuertes interacciones intermoleculares que hacen que su organización molecular sea ordenada cuando están en estado sólido como es el caso de los derivados de benzotiadiazol los cuales presentan propiedades electrónicas³.

El uso de OSM tiene varias ventajas, una de ellas es que son compatibles con sustratos rígidos y flexibles, debido a esto es que este tipo de moléculas se pueden incorporar en películas delgadas y tienen diferentes aplicaciones como en transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs)⁴, diodos orgánicos electroluminiscentes (OLEDs)⁵ y celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV)⁶.

En este trabajo se estudiaron dos compuestos derivados de benzotiadiazol unidos a un esteriode mediante un acoplamiento de Sonogashira. Los compuestos exhibieron absorción en la región del ultravioleta cercano (390 nm) debidas a las transiciones electrónicas de π - π^* presentes en la molécula, presentando coeficientes de extinción molar mayores a 15000 [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]. Otro estudio que se realizó fue la determinación de la emisión de ambos compuestos en la cual se observó un desplazamiento de Stokes

mayor a 70 nm, que probablemente se debió a un mecanismo de transferencia de carga en el estado excitado. Por otra parte, se llevó a cabo la formación de películas delgadas de tipo Langmuir-Blodgett en donde para el compuesto 1 se pudieron depositar hasta 10 capas, mientras que para el compuesto 2 sólo se logró deposita una capa, cabe mencionar que para todas las películas se midió su absorción en el UV-visible observando que a medida que aumenta el número de capas la absorbancia aumenta proporcionalmente. Finalmente, para conocer la morfología de las películas se determinó su homogeneidad mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en donde se observó que las películas son homogéneas y presentan un espesor del orden de nanómetros.

2 Antecedentes

2.1 Compuestos derivados de Benzotiadiazol

En la última década, el interés en los nuevos fluoróforos orgánicos que están libres de metales y típicamente modelados en los sistemas de tipo D- π -A- π -D ha aumentado debido a numerosas ventajas, como la diversidad de estructuras moleculares, los altos coeficientes de extinción molar, síntesis simple, bajo costo, problemas medioambientales y aplicación en células solares sensibilizadas con colorante (DSSC)⁷. La combinación de grupos aromáticos donadores de electrones con sistemas de receptores de electrones, como el 2,1,3-benzotiadiazol, conduce a conjuntos de fluoróforos con una longitud de onda π conjugada ajustable, alta fluorescencia y alta afinidad por los electrones⁸. Por lo tanto, este compuesto se usa ampliamente como un constituyente en sistemas π -conjugados para mejorar la capacidad de transporte de electrones y la electroluminiscencia en celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV)⁹, diodos orgánicos emisores de luz (OLED's)¹⁰, transistores orgánicos de efecto de campo (OFET's), transistores orgánicos de película delgada (OTFT), entre otros¹¹.

Los derivados de BTD generalmente poseen muchas características deseables como su fuerte capacidad de atraer electrones y facilitan la transferencia de carga intramolecular estabilizando procesos en sondas para determinar imágenes de fluorescencia¹². El benzotiadiazol (BTB) está entre los más importantes núcleos en la química de compuestos luminiscentes¹³. La síntesis del 2,1,3-benzotiadiazol se reportó por primera vez en 1889 por O. Ver Hinsberg¹⁴. Éste compuesto es generalmente preparado a partir de fenildiamina (benceno-1,2 diamina)

con Cloruro de tionilo usando tolueno como solvente a través de un método de cierre de anillo^{15,16}. En la Figura 2-1 se observa la síntesis del 2,1,3-benzotiadiazol. Nunn y Ralph encontraron que a la temperatura de ebullición de los reactivos en reflujo por 3 horas tenían un rendimiento del 85% del heterociclo¹⁷.

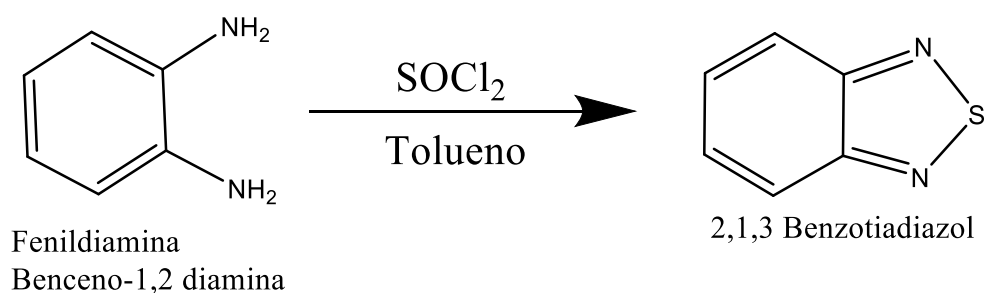


Figura 2-1. Síntesis del 2,1,3-benzotiadiazol.

Sin embargo, el compuesto comúnmente usado como intermediario para los derivados del benzotiadiazol es el 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, el cual se sintetizó por primera vez por Pilgram y colaboradores en el año de 1970¹⁸. Este compuesto es preparado a partir del 2,1,3-benzotiadiazol con bromo por una lenta adición en ácido bromhídrico (HBr) obtenemos el 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol^{19,20}. En la Figura 2-2 se observa la síntesis del 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.

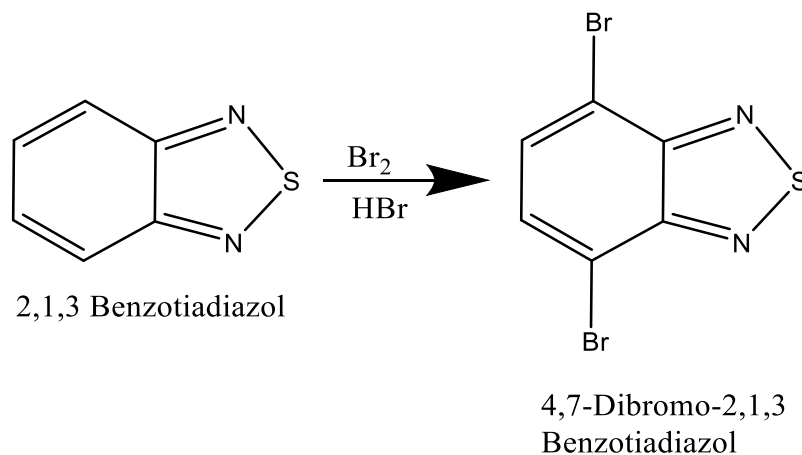


Figura 2-2. Síntesis del 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazol.

Los compuestos fluorescentes que pueden proveer información útil de respuestas biológicas mediante interacciones específicas son de importancia en el estudio de la medicina, química y otras ciencias interdisciplinarias. En particular los compuestos que contienen benzotriazol han recibido mucha atención en especial en la última década debido a sus potenciales usos. Por ejemplo, la tizanidina es un adrenérgico agonista generalmente prescrito como relajante muscular. Las posibles aplicaciones biológicas de nuevas moléculas fluorescentes son de hecho ilimitadas. Las aplicaciones biológicas de los derivados del 2,1,3-Benzotriazol (BTD) en los últimos años han tenido resultados excelentes debido a que se han sido construido sobre este núcleo un gran número de sensores fluorescentes. También se ha revisado el beneficio de los BTDs para aplicaciones en fotoluminiscencia²¹, incluso para su potencial para marcación mitocondrial selectiva²². En adición a esto tiene propiedades para su uso en materiales luminiscentes y como componente en dispositivos optoelectrónicos de películas delgadas, incluyendo los diodos emisores de luz (LED), celdas solares y biosensores^{23,24}.

En un dispositivo optoelectrónico de película delgada los componentes de la capa activa deben de estar correctamente organizados en escala nanométrica para conseguir una óptima eficiencia. En los dispositivos fotovoltaicos, por ejemplo, los componentes deben tener un ordenamiento para absorber luz, promoviendo la separación de cargas y facilitando su transporte a los electrodos^{25,26,27,28}.

Una serie de nuevos fundamentos diseñados con derivados fluorescentes de 2,1,3-benzotiadiazol (BTD) se ha sintetizado y aplicado para la tinción celular selectiva de células cancerosas en experimentos de imagenología celular. Cuatro nuevos derivados de BTD sintetizados mostraron una selección celular pobre o razonable, pero con una excelente intensidad de fluorescencia y casi ninguna señal de fondo emitida en los canales azul o verde. Sin embargo, el conocimiento adquirido al analizar su arquitectura molecular permitió la planificación y síntesis de un BTD fluorescente, que luego se probó con éxito y mostró una selección mitocondrial superior con resultados sobresalientes en experimentos de bioimagen en células vivas. El nuevo marcador (llamado Splendor) se comparó con el MitoTracker Red disponible en el mercado (también a través de experimentos de co-tinción) y mostró una selección mitocondrial mucho mejor, Intensidad de fluorescencia y estabilidad química. Las imágenes mitocondriales y el seguimiento (cambios dinámicos) fueron posibles utilizando Splendor durante todo el ciclo de división celular. Se realizaron cálculos de DFT para ofrecer información sobre el origen de la química y la fotoestabilidad de los derivados de BTD. Además, los cálculos de acoplamiento molecular apuntan a una posible diana molecular para los derivados de BTD en la proteína mitocondrial adenina nucleótido translocasa, que puede explicar la selectividad mitocondrial de Splendor frente a los otros cuatro derivados de BTD²⁹.

2.2 Esteroides

Los esteroides son un grupo de productos naturales de gran interés por la gran variedad de sus compuestos, la importancia biológica de la mayor parte de ellos, sus actividades fisiológicas y sus aplicaciones farmacológicas.

La mayoría de los esteroides derivan de un núcleo fundamental formado por los tres anillos de un fenantreno hidrogenado y un ciclopentano; son, por tanto, derivados de un cicloalcano tetracíclico: el ciclopentanohidrofenantreno. Los cuatro anillos son designados como A, B, C y D (Figura 2-3a). La numeración de los átomos de carbono se inicia en el anillo A (Figura 2-3b).

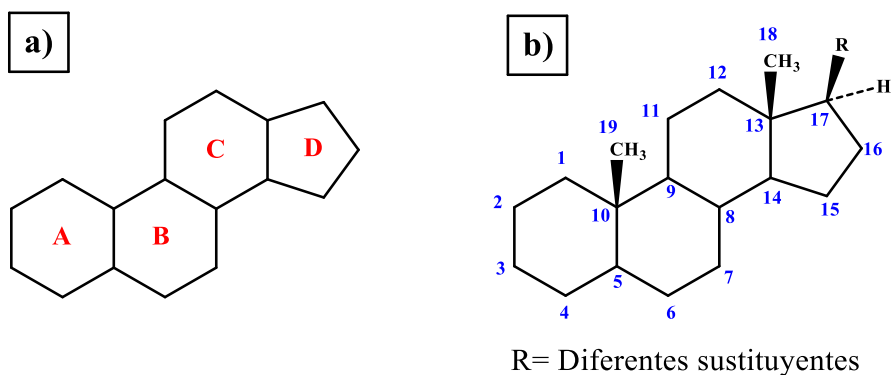


Figura 2-3. a) Estructura química del ciclopentanohidrofenantreno, b) numeración de los átomos de carbono en un esteroide.

Los distintos esteroides se diferencian entre ellos por el número y la posición de los dobles enlaces, así como por el tipo y la posición de diversos sustituyentes (grupos hidroxilo, alquilo, carbonilo). El colesterol (Figura 2-4), es el esteroide más importante sintetizado por la mayoría de

las células humanas, principalmente en el hígado. Es un componente necesario de las membranas celulares, actúa como un precursor de la síntesis de hormonas esteroideas, vitamina D y ácidos biliares.

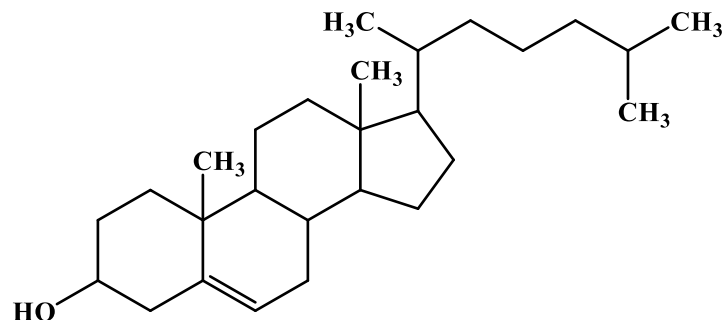


Figura 2-4. Estructura química del colesterol.

El colesterol desempeña un papel vital en la vida, particularmente en las membranas celulares y como un precursor de la biosíntesis de varias hormonas esteroideas. El grupo de Huang³⁰ y colaboradores diseñaron una ruta sintética de seis pasos basada en el colesterol como material de partida para preparar nuevos derivados esteroideos de tiadiazol con un grupo sustituyente (R= H, Me). En éste estudio se evaluó la actividad antiproliferativa de los compuestos **a-d** de la figura 2-5 contra varias líneas celulares de cáncer y los resultados mostraron que los compuestos **c** y **d** los cuales tiene un sustituyente fenilo (R = Ph) y metilo (R = Me) respectivamente, mostraron una excelente inhibición selectiva de la célula A-549 (carcinoma de pulmón humano).

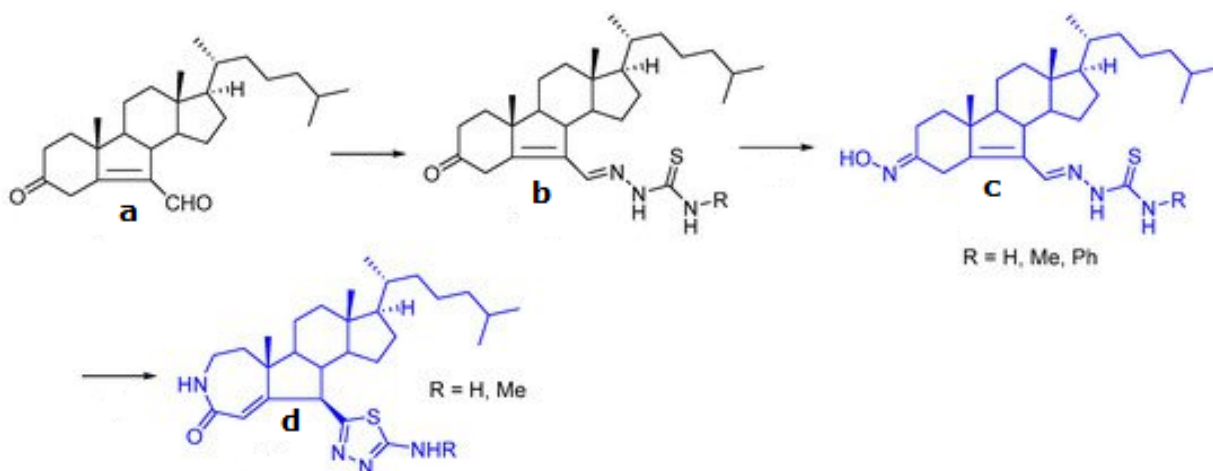


Figura 2-5. Derivados esteroideos de tiadiazol.

2.3 Películas delgadas

Una película se forma cuando ésta crece a partir de átomos o moléculas que inciden sobre la superficie de un sustrato³¹. Las películas se clasifican de acuerdo a su grosor en dos grupos: 1) ultradelgadas, cuyo espesor debe ser menor de 10 nm y 2) delgadas, de grosor no mayor a 100 nm^{32,33}.

Las películas de espesor monomolecular son de gran interés debido a sus diversas aplicaciones en sensores, pantalla, detectores, circuitos, óptica, etc. Estas películas se emplean, por ejemplo, como modelo para entender el funcionamiento de las membranas biológicas, controles en la evaporación de fluidos, para estudios teóricos de interacciones moleculares, materiales con propiedades ópticas no lineales, entre otros. Actualmente se ha encontrado que los sistemas Π -conjugados pueden conferir interesantes propiedades ópticas y optoelectrónicas a los materiales, las cuales son la base de los dispositivos optoelectrónicos orgánicos tales como diodos emisores de luz orgánicos (OLED),

transistores de efecto de campo (OFETs), y de celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVC)³⁴.

Actualmente se ha estudiado el efecto del espesor y la rugosidad de las películas delgadas son dos parámetros muy importantes que determinan muchas de las propiedades de un material. El control de estos parámetros ha adquirido una mayor relevancia durante estos últimos años, debido a que el desarrollo de dispositivos a nivel nanométrico requiere un control óptimo de ambos.

Existen diversos métodos para la formación de películas delgadas, las más comunes son: Evaporación física y química, Spin-Coating y Langmuir Blodgett. A continuación, se menciona en que consiste cada una de ellas.

2.3.1 Películas mediante evaporación física

Este método es utilizado en sustancias que se pueden evaporar sin modificar sus propiedades. El material se deposita en una cámara de vacío y se calienta por medios eléctricos, en la parte superior de la cámara se coloca el sustrato dónde se depositará el material. Las moléculas al ser evaporadas ascenderán de forma vertical depositándose sobre el sustrato. Para obtener una película de espesor uniforme, todas las partes de la superficie por recubrir deben ser igualmente accesibles a las moléculas de vapor.³⁵.

2.3.2 Spin-Coating

Esta es una de las técnicas más simples y más utilizadas para la formación de películas delgadas sobre sustratos planos. Con ésta técnica se obtiene películas delgadas uniformes, planos y de buena calidad.

El proceso para la realización de ésta técnica se encuentra dividido en 4 etapas, en la Figura 2-6 se encuentra un esquema dónde se visualizan las 4 etapas.

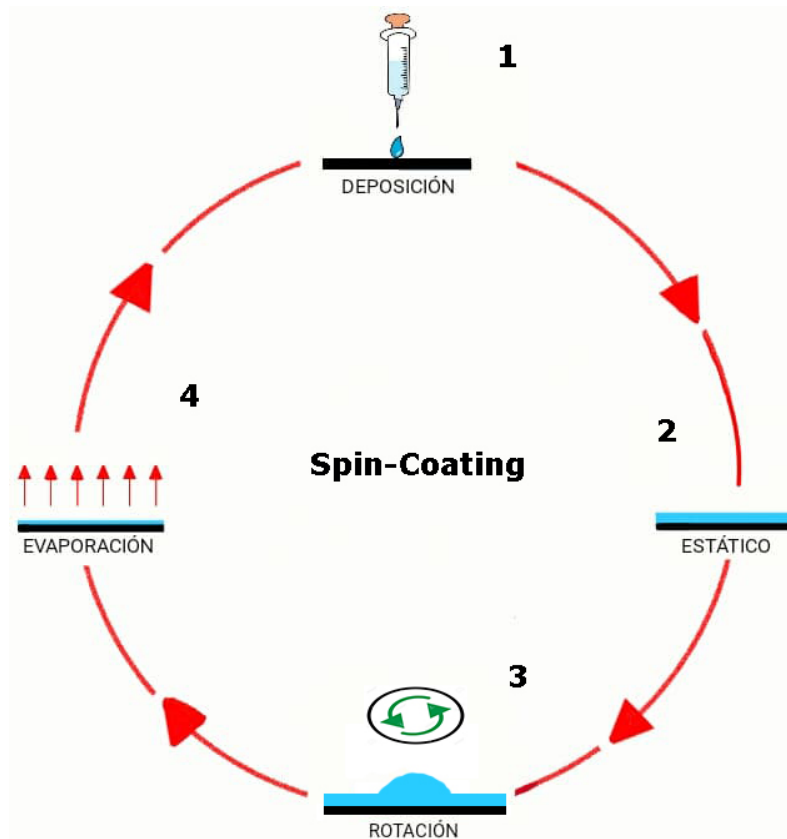


Figura 2-6. Etapas del proceso Spin-Coating.

- 1) Deposición

Se prepara una disolución con el material a depositar con un disolvente con una volatilidad alta, después se coloca cierta cantidad sobre un

sustrato plano. Una sustancia que no tiene una presión de vapor medible es no volátil, mientras una que sí presenta una presión de vapor es volátil³⁶. La United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) define a los compuestos orgánicos volátiles como sustancias con bajos puntos de ebullición y una presión de vapor mínimo de 0.13 KPa a 25°C y 101 KPa, y que presenten en sus moléculas uno o más átomos de carbono (excluyéndose el CO, CO₂ y otras especies inorgánicas)³⁷.

- 2) Estático

La disolución se tiene que extender por toda la superficie del sustrato para tener una capa uniforme, en este paso se debe tener cuidado de dañar el sustrato para obtener una película más uniforme.

- 3) Rotación

En esta etapa la velocidad de giro deseada se ha alcanzado y el sustrato se encuentra girando a una velocidad constante, en este punto el espesor de la película debe ser uniforme.

- 4) Evaporación

También es conocida como la etapa de secado y es debido a la evaporación del disolvente, como consecuencia el espesor de la película se reduce³⁸.

La rapidez de rotación del sustrato, el tiempo de rotación y la concentración de la disolución utilizada son factores que deben ser ajustados para obtener el espesor deseado.

2.3.3 Langmuir y Langmuir-Blodgett

Las películas de Langmuir son monocapas de moléculas anfifílicas esparcidas sobre una interfase agua-aire. Las moléculas anfifílicas son compuestos polares en un extremo y no polares en el otro, generalmente el grupo no polar ó grupo hidrofóbico está constituido por cadenas alifáticas y dentro de los grupos polares o grupos hidrofílicos más comunes se encuentran los siguientes: $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, entre otros. Las moléculas en una disolución están sujetas a fuerzas de atracción, sin embargo, en una interfase las fuerzas son diferentes y el efecto provocado es forzar las moléculas en la periferia en la mayor parte de la solución³⁹, este efecto provoca un aumento en la tensión superficial.

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB) permite controlar la morfología y el espesor de una película delgada⁴⁰. Este es un método clásico de la química de superficies para el depósito de monocapas moleculares y multicapas la cual fue estudiada por primera vez en 1915 por Irving Langmuir quien desarrolló un estudio sistemático de monocapas en la interfase agua-aire con moléculas anfifílicas, concluyendo que el espesor de las monocapas es monomolecular y que las moléculas se encuentran orientadas con el grupo polar hidrofílico inmerso en agua y el grupo no polar (hidrofóbico) orientado perpendicularmente a la superficie. Posteriormente en 1919 con la ayuda de Katharine Blodgett lograron la transferencia de las monocapas de la interfase agua-aire a un sustrato sólido⁴¹.

Fue Agnes Pockels la primera en diseñar una cuba con barreras para la manipulación de la película en la interfase agua-aire, que posteriormente a los estudios de Irving Langmuir se conocería como cuba de Langmuir. En este diseño las barreras se colocaban a través de los bordes de la

cuba⁴². Hoy en día la cuba de Langmuir es totalmente computarizada cómo la que se muestra en la Figura 2-7.

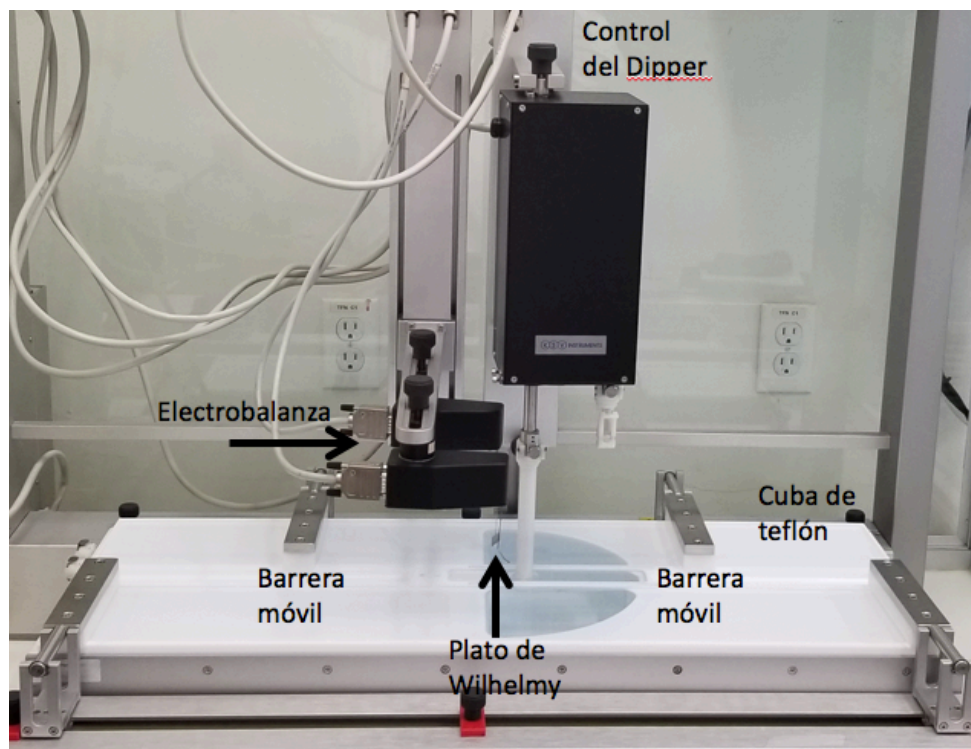


Figura 2-7. Cuba de Langmuir.

En la Figura 2-7 observamos diferentes componentes de la cuba de Langmuir, la cuba o recipiente y las barreras móviles están hechas de un material hidrofóbico cómo Teflón (politetrafluoroetileno) que es un polímero que facilita la limpieza, las barreras se deslizan de manera simultánea para el control del área disponible de las moléculas, la subfase más común usada es agua, aunque también se ha usado mercurio, glicerol y otros materiales. El agua usada es desionizada a través de un sistema Millipore que también contiene un filtro al final para remover bacterias, finalmente el agua atraviesa un filtro para remover polvo

residual inmediatamente antes de su uso. En la mayoría de los casos, el pH de la subfase tiene que ser ajustada y controlada. La subfase que se utilice debe rebasar ligeramente el borde de la cuba para evitar que la monocapa se deslice por debajo de las barreras. La presión superficial se mide utilizando un plato de Wilhelmy en conjunto de la electrobalanza, el plato de Wilhelmy es un rectángulo hecho de platino que al acercarse a las barreras es jalado hacia la subfase.

2.3.3.1 Preparación de la monocapa

La formación de una monocapa en una interfase se debe a las fuerzas de cohesión presentes en todas las sustancias, éstas mantienen unidas a las moléculas. En una interfase hay exceso de energía porque las fuerzas que actúan en las moléculas en contacto con la otra fase no están en equilibrio. Una monocapa se forma cuando ciertos compuestos orgánicos se orientan a una interfase líquido-líquido o líquido-gas de forma que se reduzcan las repulsiones y así llegar al estado mínimo de energía libre⁴³.

Para la formación de una monocapa en la interfase agua aire se coloca una cantidad de la sustancia anfifílica, la inyección del compuesto debe hacerse muy cerca de la interfase tratando de no alterar la superficie del agua y racionando todo el compuesto en el área de la cuba, esto hará que el compuesto ocupe toda la superficie disponible y una vez transcurrido cierto tiempo para permitir la distribución del compuesto y la evaporación del disolvente se cerrarán las barreras, con esto el área disponible disminuirá logrando una orientación de las moléculas y formando la monocapa.

2.3.3.2 Isotermas

Una vez depositado el compuesto en la cuba de Langmuir e iniciado al proceso de compresión la monocapa, ésta formará distintas fases, las cuales se visualizan en una isoterma. Una isoterma es una gráfica dónde se presenta el cambio de la presión superficial en función del área disponible de la superficie del agua (Π -A). Se denomina isoterma porque la monocapa se realiza a una misma temperatura durante todo el proceso.

Las fases que se presentan en una monocapa son: 1) Fase gaseosa: al tener un gran espacio las moléculas se comportaran como un gas, ocupando la mayoría del área en la cual las interacciones entre ellas es mínima por lo que la presión superficial no cambia 2) Fase líquida: al tener menos área las interacciones comienzan a ser mayores y tienden a comportarse como un líquido 3) Fase sólida: el área es reducida, todas las moléculas están orientadas de la misma manera, a este se le llama empaquetamiento, aquí es cuando se tiene la monocapa 4) Colapso: al tener un espacio sumamente reducido la monocapa comienza a sobreponerse (sobreposición de monocapas), es decir, las moléculas comienzan a estar un encima de la otra y se pierde el ordenamiento.

En la Figura 2-8 observamos una representación gráfica de una isoterma de presión superficial en función del área molecular, la cual, nos aporta información útil sobre cómo se va formando la monocapa, el área que ocupan las moléculas y transiciones de fase⁴⁴.

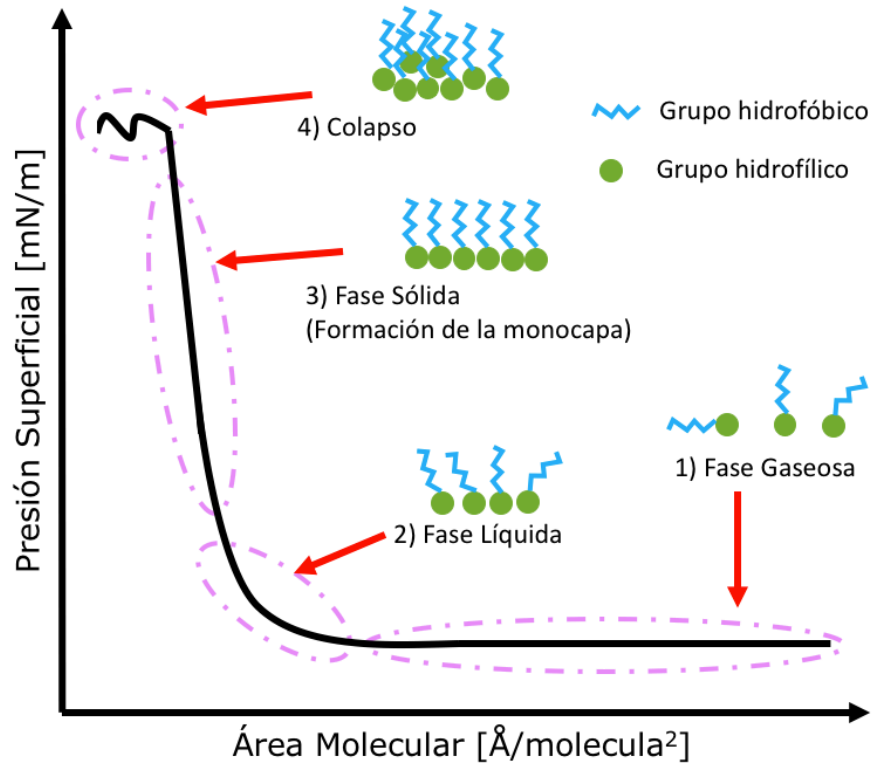


Figura 2-8. Fases de la monocapa en una Isoterma.

2.3.3.3 Histéresis

Una forma de conocer la estabilidad de la monocapa es realizando una curva de histéresis, la histéresis se realiza a la monocapa de Langmuir, en este proceso se realizan ciclos de compresión y descompresión a una determinada presión superficial. Ésta se realiza a la presión superficial a la cual se realizará el depósito, la presión superficial se definió anteriormente en la gráfica de la isoterma, dicha presión respalda que se encuentra la monocapa en fase sólida e igualmente que se transfiera la monocapa al sustrato. En la Figura 2-9 se observa un esquema del proceso para la realización de la histéresis, se puede observar el ciclo de

compresión y descompresión que se realiza al compuesto, también el ordenamiento que adquiere el compuesto a través de todo el ciclo.

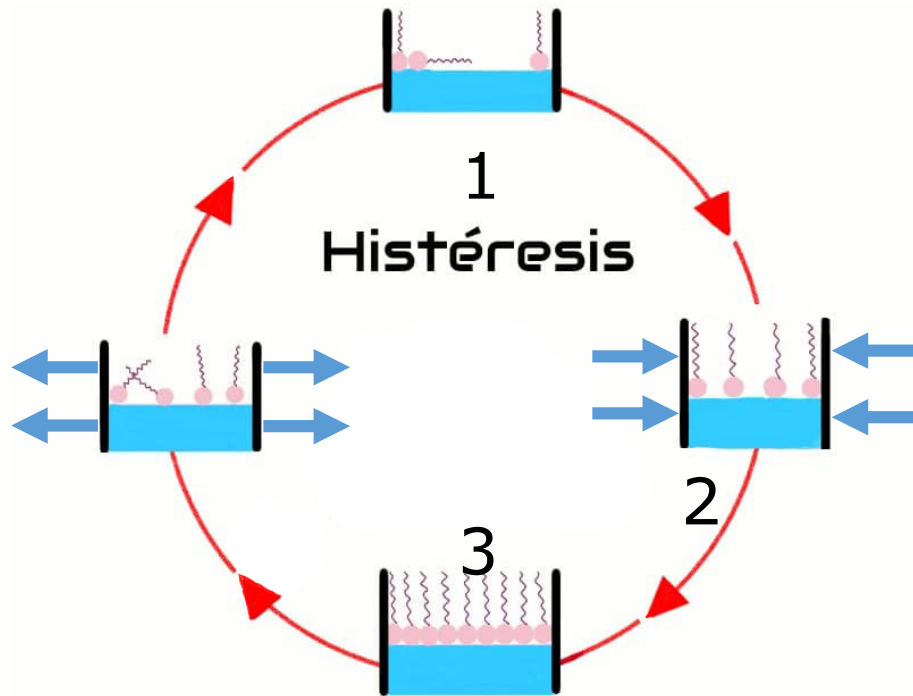


Figura 2-9. Formación de la Histéresis.

El ciclo comienza con la inyección del compuesto en el punto 1, en este punto las barreras están completamente abiertas, en el paso 2 se cierran las barreras, una vez que se ha alcanzado la presión superficial donde se encuentra la monocapa las barreras se detienen (paso 3), en el paso 4 las barreras se abren hasta alcanzar una presión superficial de 0 mN/m ó hasta alcanzar la apertura máxima (como en el punto 1) y el ciclo se repite hasta alcanzar el número de ciclos deseado.

2.3.3.4 Tipos de depósito

Es importante señalar que el término monocapa de Langmuir (L) se refiere únicamente a la que se ha formado en la interfase agua-aire y el término película de Langmuir-Blodgett (LB) se refiere a la capa o capas transferidas a un soporte sólido.

Katharine Blodgett en 1919, demostró detalladamente que las películas de Langmuir se pueden depositar en sustratos sólidos y formar multicapas. Realizó trabajos muy completos del proceso de la transferencia de las monocapas a un sustrato sólido y estudió a detalle las propiedades ópticas de las películas⁴⁵.

Algunas de las características que posee la técnica de LB son: a) El control preciso del grosor (nm) de la película, b) el depósito homogéneo de la monocapa sobre el sustrato, c) la posibilidad de formar estructuras de multicapas con variación en la composición de éstas y d) las monocapas pueden ser depositadas sobre sustratos diferentes.

La razón de transferencia (RT) se define como el decremento en el área de la monocapa dividida por el área del sustrato. Una razón de transferencia cercana a la unidad proporciona información sobre cómo se llevó a cabo la transferencia, si fue una transferencia uniforme y si la presión superficial fue la adecuada para realizar el depósito, si la RT fue menor a la unidad indica una transferencia de la monocapa parcial y si la RT es mayor a la unidad señala un colapso de la monocapa⁴⁶.

Existen diferentes tipos de depósitos (Figura 2-10), pueden ser de tipo Y, X o Z. El tipo Y es cuando la transferencia de la película se hace durante la inmersión y el ascenso. Éste es un arreglo centrosimétrico, ya que en cada paso varía el carácter del soporte, de hidrofóbico a hidrofílico y viceversa. Éste es el arreglo más estable para un depósito⁴⁷.

El depósito de tipo X ocurre durante la inmersión, son utilizados sustratos hidrofóbicos los cuales tienen una mayor afinidad por los grupos no polares de las moléculas anfifílicas.

El de tipo Z cuando sólo se hace durante el ascenso. Usualmente si se trata de un soporte hidrofóbico, el depósito se hará durante la inmersión (tipo X); y en el caso de que se tenga un soporte hidrofílico, el depósito será durante el descenso (tipo Z)⁴⁸.

Independientemente del tipo de depósito realizado, es posible que la película tenga una orientación diferente. Esto dependerá de qué arreglo sea más estable e incluso, de las condiciones de presión y temperatura en la que se realiza el depósito.

Tipos de depósitos

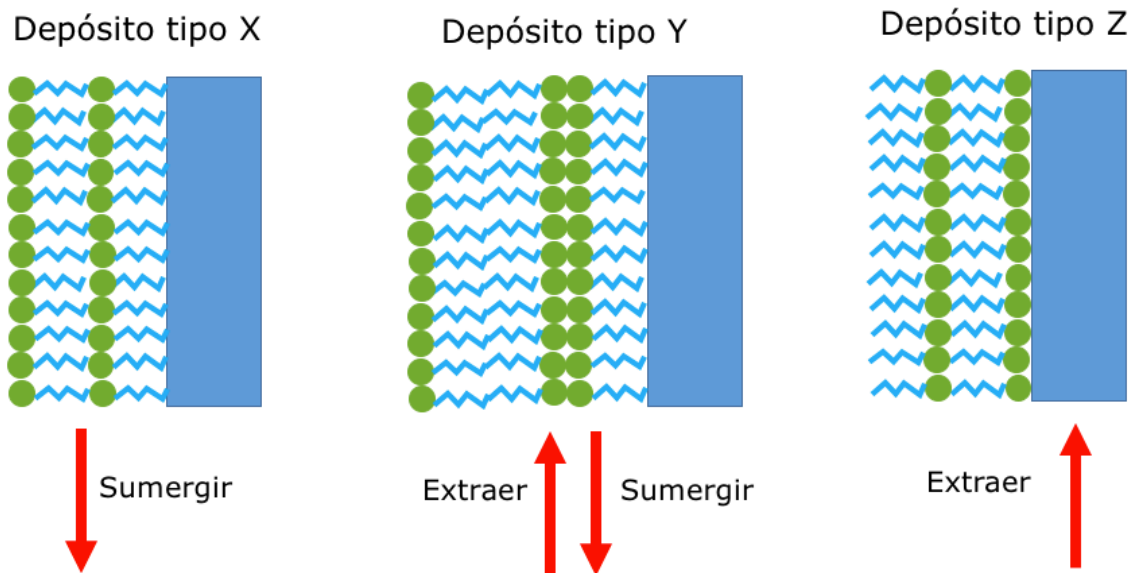


Figura 2-10. Tipos de depósitos.

2.4 Caracterización de películas delgadas

2.4.1 Espectroscopia de absorción UV-Visible

Esta técnica nos proporciona información sobre la longitud de onda dónde se encuentra el máximo de absorción y la intensidad de una muestra, se aplica a moléculas orgánicas que presentan enlaces conjugados, dobles y triples. Es el método de análisis óptico más usado en el área de investigación. Es la medida de la cantidad de energía radiante absorbida por las moléculas de una muestra en función de las longitudes de onda específicas. El rango de longitudes de onda para el UV-Visible es de aproximadamente de 200 a 900 nm.

La absorción de la radiación UV-Visible por moléculas generalmente se produce por la excitación de los electrones de enlace. Los métodos espectroscópicos se basan en la capacidad de las sustancias de absorber o emitir radiación electromagnética, y tales métodos se pueden emplear para determinar la concentración de un reactivo o producto durante una reacción⁴⁹.

2.4.2 Microscopia de Fuerza Atómica

La técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy) AFM, se usa para obtener información morfológica, tamaño y forma de dominios, la heterogeneidad de los agregados, fases y coexistencia de éstas; así el comportamiento en el punto de colapso de la monocapa. En esta técnica la muestra es barrida por un detector con punta de diamante montado en resorte menor a 1 mm. La interacción entre los átomos del

detector y de la muestra produce fuerzas de atracción o repulsión que desvían el resorte⁵⁰.

En la Figura 2-11 se observa las partes más importantes que constituyen al equipo de AFM.

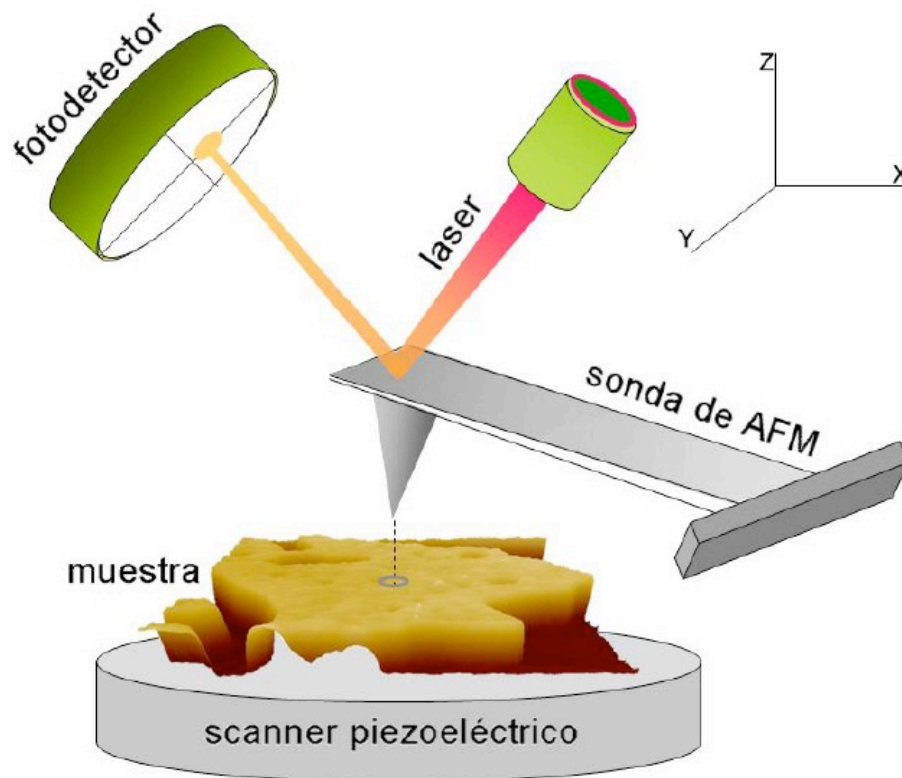


Figura 2-11. Componentes de un equipo AFM.

Las fuerzas que actúan sobre la punta y los átomos son varias, entre ellas se encuentran las fuerzas de Van Der Waals, electrostáticas, magnéticas, entre otras. Además, no hay interferencia en las mediciones si el material

es conductor o no, tampoco es necesario usar un sistema de vacío como en otras técnicas de microscopía que se rigen por el mismo principio de funcionamiento⁵¹. Como las fuerzas implicadas son muy pequeñas no hay peligro de que se dañe la muestra una de las ventajas que presenta ésta técnica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma.

La microscopia de Fuerza Atómica es hoy en día una herramienta muy usada para el estudio de la morfología de superficies de materiales⁵². De manera específica es muy útil en el estudio de superficies de películas delgadas. Dentro del estudio morfológico se incluyen estudios de formación de granos⁵³, estudios de rugosidad superficial⁵⁴ y rugosidad de superficies límites entre dos películas unidas en forma de multicapas. De esta manera, la aplicabilidad de esta técnica ha llevado a un desarrollo acelerado de la física de superficies y ha permitido la confrontación de estudios experimentales y teóricos.

2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio es un instrumento diseñado para hacer visibles objetos que el ojo no es capaz de distinguir. La posibilidad de estudiar la morfología de diversas muestras mediante la microscopía electrónica fue posible mediante la creación del microscopio electrónico de barrido (SEM) en 1965 por la Cambridge Instrument Co. Aunque los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935⁵⁵.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos para el estudio de la morfología de las superficies, se basa en la interacción

que se produce cuándo un haz de electrones choca con la muestra y los detectores permiten medir el resultado de la interacción del haz con la muestra y la transforman en una señal eléctrica.

El fundamento del SEM es que los electrones emitidos con un diámetro casi puntual son desplazados sobre la superficie de la muestra, barriendo la muestra con continuas "idas y vueltas". En la interacción de los electrones con la superficie de la muestra se producen electrones secundarios, generalmente se emplea para obtener la imagen de la muestra. Un electrón secundario es aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 electronvoltios y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor a 50 electronvoltios. La intensidad de los electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (mayor número atómico mayor intensidad). Este factor permite distinguir fases de un material con diferente composición química⁵⁶.

En la Figura 2-12 se observa el equipo utilizado para obtener las imágenes de SEM.



Figura 2-12. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

3 Objetivos

3.1 Objetivo General

Llevar a cabo la incorporación, caracterización, evaluación de las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de tipo LB de dos derivados de benzotiadiazol.

3.2 Objetivos Particulares

- a) Estudiar las propiedades electrónicas de cada uno de los derivados de BTD mediante UV-visible en disolución y mediante espectroscopia de emisión.
- b) Incorporar en películas delgadas los dos derivados de benzotiadiazol utilizando la técnica de Langmuir (**L**) y Langmuir-Blodgett (**LB**).
- c) Caracterizar las películas mediante: Espectroscopia de absorción **UV-Visible**.

- d) Evaluar las propiedades morfológicas de las películas LB obtenidas mediante Microscopia de Fuerza Atómica (**AFM**) y Microscopia Electrónica de Barrido (**SEM**).

4 Metodología Experimental

4.1 Derivados de BTD estudiados

En la Figura 4.1 se muestran las estructuras químicas de los dos derivados de BTD con las que se trabajó durante esta investigación. El compuesto 17,17'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-bis(17 α -etnil-2-androsten-17 β -ol) **Compuesto 1** y 17,17'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-bis(17 α -propinil-3-metoxi-2-estradien-17- β -ol) **Compuesto 2** fueron sintetizados en el grupo de investigación del a Dra. María del Pilar Carreón C. El disolvente utilizado en las disoluciones de los compuestos fue cloroformo grado HPLC y los reactivos que se utilizaron en la limpieza de los sustratos tales como etanol, acetona y cloroformo fueron de grado reactivo y se utilizaron sin algún tratamiento previo y se adquirieron a la compañía Sigma-Aldrich.

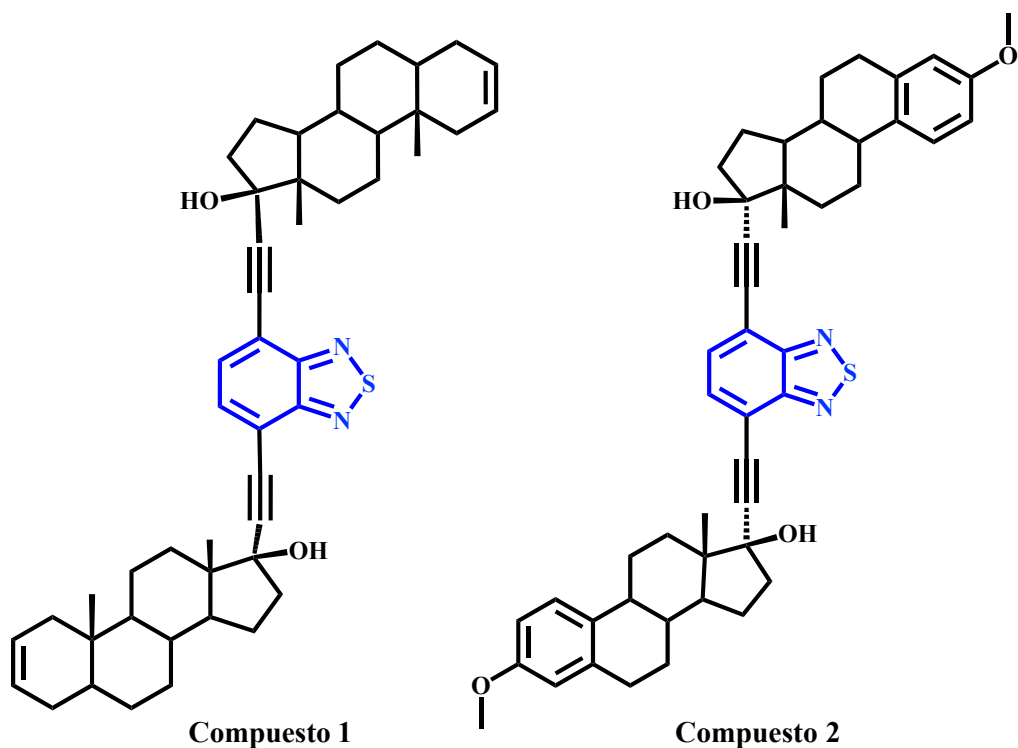


Figura 4-1. Estructura química del Compuesto 1 y 2.

4.2 Caracterización Fotofísica

El análisis de absorción UV-visible y de emisión se llevó a cabo utilizando cloroformo como disolvente en el equipo de espectroscopia UltraVioleta Lambda 35 y en el espectrofotómetro de Fluorescencia LS55 ambos de Perkin-Elmer. El rendimiento cuántico de la fluorescencia (Φ_{FL}) se determinó utilizando disolventes de grado espectroscópico con el método óptico diluido. Se utilizó sulfato de quinina en H_2SO_4 0.1 [M] ($\Phi_{FL}=0.55$) como estándar de rendimiento cuántico.

4.3 Películas de Langmuir

La monocapa de Langmuir se obtuvo en una cuba de teflón con barreras simétricas, equipo *KSV 5000 sistema 3* (KSV Finlandia), colocada dentro de una cabina de plexiglas para protección contra corrientes de aire y de polvo. Las isothermas fueron obtenidas a una temperatura de $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Como subfase, se utilizó agua ultra-pura ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), que se obtuvo de un sistema de purificación *Milli-DI/ Simplicity 185 ultra* de *Millipore*.

Para todos los compuestos se preparó una disolución con una concentración de 1 mg mL^{-1} , utilizando 1 mg de cada uno de los compuestos de BTD en cloroformo (grado HPLC) como disolvente. Para preparar las monocapas de Langmuir de cada uno de los compuestos se tomaron $40 \mu\text{L}$ de la disolución y el volumen mencionado se inyectó lentamente sobre la superficie acuosa de la cuba de Langmuir y la formación de la monocapa se inició 10 minutos después de haber inyectado la disolución del compuesto sobre la superficie del agua, con la finalidad de que el disolvente se evaporara completamente. La monocapa fue comprimida simétricamente con una velocidad de las barreras de 10 mm min^{-1} . Los cambios en la presión superficial se determinaron mediante un plato de Wilhelmy.

4.4 Caracterización de las películas de Langmuir

La formación de la monocapa se observó mediante una Isotherma, mientras que la estabilidad de la monocapa se estudió mediante curvas de histéresis, es decir, mediante un proceso de compresión y de descompresión en de un rango de la presión superficial que no exceda la presión de colapso de la monocapa, cada una de las isothermas se realizó por triplicado.

4.5 PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

4.5.1 Sustratos

Una vez formada la monocapa de los compuestos 1 y 2, estas se depositaron sobre sustratos sólidos como vidrio, de 18 mm de largo, 6 mm de ancho y 1 mm de espesor marca Madesa. Todos los sustratos fueron tratados consecutivamente con mezcla sulfocrómica, agua ultra pura, etanol, acetona y cloroformo (adquiridos en Aldrich grado reactivo). Los sustratos se almacenaron en condiciones de limpieza y en un lugar seco antes de realizar el depósito.

4.5.2 Formación de las películas de Langmuir-Blodgett

Los depósitos de las monocapas de Langmuir sobre cada uno de los sustratos (películas LB) se realizaron a una presión superficial fija, para el compuesto 1 y 2, se fijó una presión superficial de 12 mN m^{-1} . Se utilizó el método de depósito vertical (solamente proceso de extracción de los sustratos) para obtener estructuras multicapa tipo Z. El primer depósito se dejó secar durante 24 horas, esto se hizo con la finalidad de eliminar completamente el agua de la muestra.

4.5.3 Caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett

La caracterización de las películas LB se realizó mediante Espectroscopia UV-visible, los espectros UV-visible de las películas se obtuvieron con un espectrofotómetro Lambda 35 de Perkin Elmer.

La morfología de las películas LB se analizó mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) con el microscopio JEOL-JSPM-4210, configurado para trabajar en modo tapping y se utilizó una punta de silicio a una frecuencia de resonancia de 318 kHz (NanoSensor). La topografía de las películas LB obtenidas se observó mediante Microscopia Electrónica de Barrido utilizando el equipo SEM-5600 LV de JEOL.

5 Análisis de Resultados

5.1 Caracterización fotofísica en disolución.

5.1.1 Absorción en disolución

Mediante técnicas espectroscópicas se determinaron las propiedades ópticas de los compuestos **1** y **2**, estos estudios comprenden la medición de los espectros de absorción y emisión. En el espectro de absorción de la Figura 14 se presentan los resultados de absorción de los 2 compuestos en estudio, con disolventes de diferente polaridad con la finalidad de observar algún desplazamiento hacia longitudes de onda mayores. En este espectro se observa que, para el Compuesto **1** (Figura 5-1a) hay una mayor absorción en tolueno a 390 nm, a la misma longitud de onda hay una menor absorción para cloroformo y en metanol hay un desplazamiento hipsocrómico de 2 nm pues presenta una máxima absorción a 388 nm debida a la polaridad del disolvente. Mientras que para el Compuesto **2**, (Figura 5-1b) se presenta una mayor absorción en cloroformo a una longitud de onda máxima de 387 nm, éste compuesto al estar en tolueno presenta un desplazamiento batocrómico de 2 nm comparado con cloroformo. El Compuesto **2** no se solubilizo por completo en metanol, es por esto que se decidió trabajar en acetona un disolvente polar, los resultados obtenidos con este disolvente mostraron una máxima absorción a 386 nm sin embargo su absorción fue menor en comparación con los otros dos disolventes utilizados. En general ambos compuestos mostraron máximos de absorción en la región del violeta a aproximadamente 390 nm, correspondientes a las transiciones electrónicas de $\pi-\pi^*$ presentes en la molécula. Un aumento en el

momento dipolar del disolvente da como resultado un cambio de emisión a longitudes de onda más grandes debido a la naturaleza de la transición electrónica, lo que permite una mejor deslocalización de los electrones en el estado excitado. Por lo tanto, la fotofísica observada se puede entender cuando un estado excitado relajado es más polar en el estado excitado que en el estado fundamental.

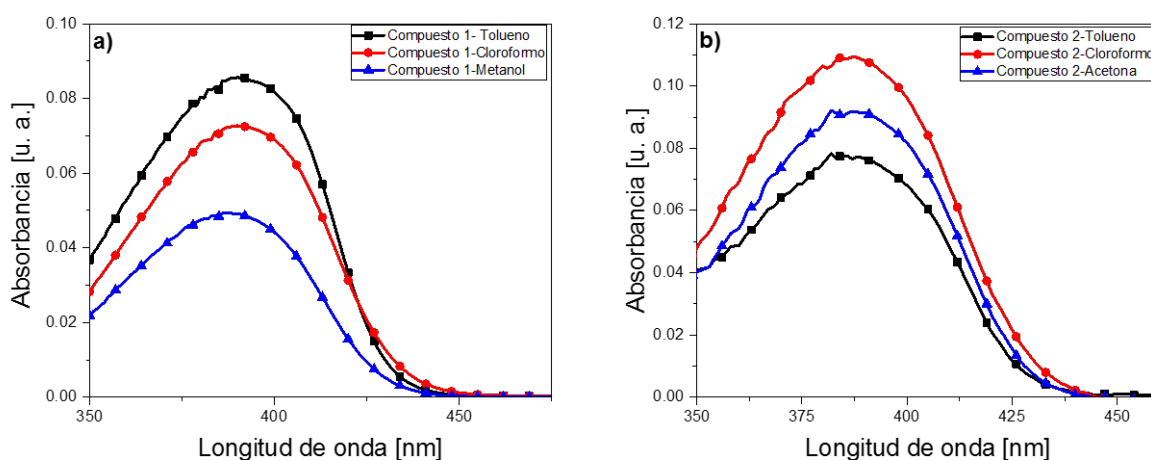


Figura 5-1. Espectro de absorción de UV-Vis. a) Compuesto 1 b) Compuesto 2. Para ambos compuestos se utilizó tolueno, cloroformo y metanol con una concentración de 1×10^{-6} [M].

Un aumento en el momento dipolar del disolvente da como resultado un cambio de emisión a longitudes de onda más grandes debido a la naturaleza de la transición electrónica, lo que permite una mejor deslocalización de los electrones en el estado excitado. Por lo tanto, la fotofísica observada se puede entender cuando un estado excitado relajado es más polar en el estado excitado que en el estado fundamental

5.1.2 Determinación del coeficiente de extinción molar.

Una medida de la cantidad de luz absorbida por unidad de concentración se determina mediante el coeficiente de extinción molar (ϵ). Para determinar el valor de ϵ de cada uno de los compuestos en estudio se realizaron disoluciones con concentraciones de 1×10^{-6} a 6×10^{-6} [M] utilizando como disolvente cloroformo. Las gráficas de absorción para los compuestos 1 y 2 se observan en la Figura 5-2, en las gráficas obtenidas para ambos compuestos claramente se aprecia que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración.

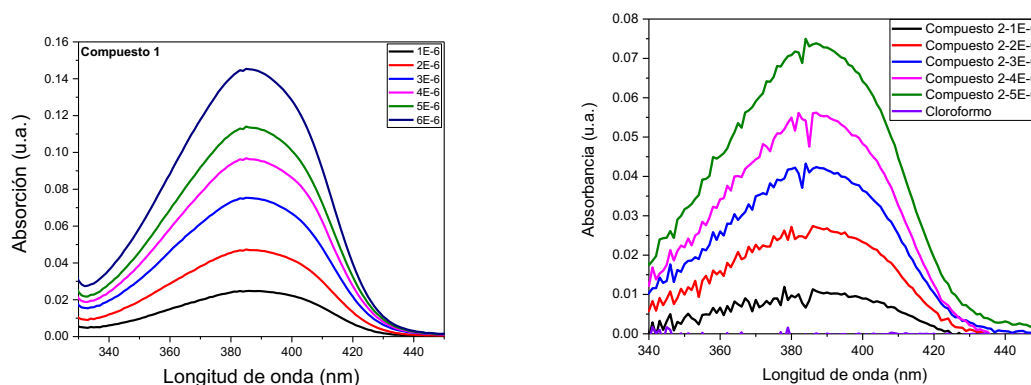


Figura 5-2. Espectro de absorción de UV-Visible a) Compuesto 1 b) compuesto 2. Concentraciones de 1×10^{-6} a 6×10^{-6} [M] en cloroformo.

La ley de Lambert-Beer establece que hay una relación lineal entre la cantidad de luz absorbida a través de una sustancia y la concentración de

la sustancia. La expresión matemática de esta Ley indica que la relación entre la concentración y la absorbancia está dada por:

$$A = \epsilon l c$$

Dónde:

A=Absorbancia

ϵ = Coeficiente de extinción molar [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

l= Longitud de la celda (cm)

c= concentración [M]

Esta expresión matemática obedece a la ecuación de una línea recta donde la pendiente m es igual a ϵ con ordenada en el origen, por lo que a partir de las gráficas de absorción de los compuestos 1 y 2 a diferentes concentraciones se determinó su valor de ϵ . A partir de la ecuación anterior se determinó que el coeficiente de extinción molar para el Compuesto 1 es de $\epsilon=26922.85 [M^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ y para el Compuesto 2 es de $\epsilon= 15860 [M^{-1} \text{ cm}^{-1}]$. Estos valores de los coeficientes indican que ambos compuestos presentan una gran capacidad para absorber luz a una longitud de onda de 387 [nm].

5.1.3 Emisión en disolución

Una de las características que presentan los derivados de BTB es su alta fluorescencia cuando se encuentran en disolución, por este motivo es que

se decidió estudiar estas propiedades. Los espectros de emisión de fluorescencia del compuesto 1 y 2 se muestran en la Figura 5-3. Los compuestos 1 y 2, exhibieron un comportamiento fotofísico similar ya que en ambos compuestos se utilizó cloroformo como disolvente. Las curvas de emisión se obtuvieron excitando los compuestos a la máxima longitud de onda de absorción.

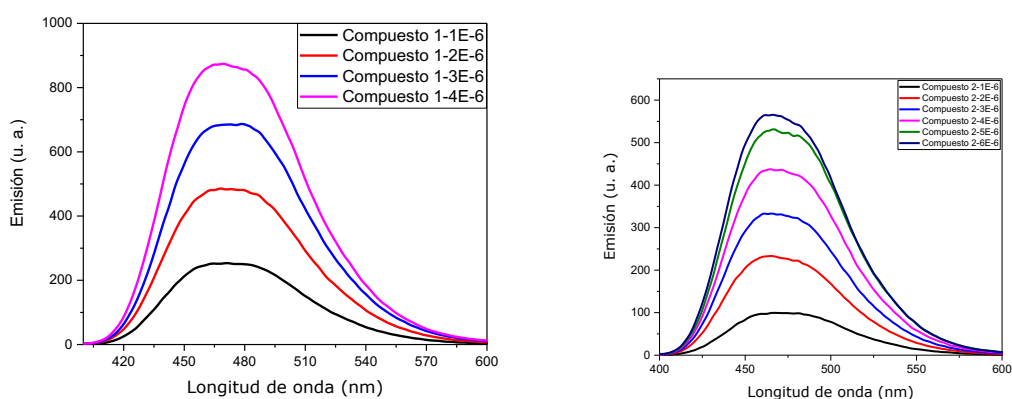


Figura 5-3. Espectros de emisión del Compuesto 1 y 2, en cloroformo a diferentes concentraciones excitados con una $\lambda_{max} = 387$ nm.

5.1.4 Desplazamiento de Stokes

Cuando los electrones pasan del estado excitado al estado basal existe una pérdida de energía vibracional. Como consecuencia, el espectro de emisión es desplazado hacia longitudes de onda mayores respecto al espectro de excitación. Los espectros de absorción y emisión de los compuestos 1 y 2 se muestran en las Figuras 5-2 y 5-3, a y b respectivamente, en las figuras 5-2 y 5-3a se observa que el Compuesto 1 tiene un desplazamiento de Stokes de 88 [nm] mientras que el

compuesto 2. Figuras 5-2 y 5-3b tiene un desplazamiento de 78 [nm]. esta distancia entre las bandas de absorción y emisión de los compuestos depende de su estructura electrónica, sin embargo, debido a que ambos tienen como núcleo al BTB su desplazamiento es muy cercano.

5.1.5 Rendimiento Cuántico de Fluorescencia

Un parámetro clave para la comparación moléculas fluorescentes (fluoróforos) es mediante la determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f), que es la medida directa de la eficiencia de la conversión de la luz absorbida en luz emitida. El conocimiento del (Φ_f), es un parámetro importante para el cálculo de las eficiencias de los procesos de transferencia de energía de fluorescencia⁵⁷. El rendimiento cuántico de la fluorescencia para los compuestos 1 y 2, se determinó utilizando un método indirecto (anexo III), utilizando concentraciones de $1-6 \times 10^{-6}$ [M] en cloroformo, además se utilizó sulfato de quinina en H_2SO_4 0.1 [M] ($\Phi_f = 0.55$) como estándar de rendimiento cuántico. El compuesto 1 y 2 exhibieron emisión de fluorescencia en la región del azul, se observó que los esteroides sustituyentes no juegan un papel fundamental en el estado excitado de estos compuestos. En la Tabla 5-1 se muestra un resumen de los resultados fotofísicos obtenidos.

Compuesto	Disolvente	λ_{\max} excitación (nm)	λ_{\max} emisión (nm)	ϕ
Compuesto 1	Cloroformo	387	469	0.70
Compuesto 2	Cloroformo	387	465	0.65
Quinina	H ₂ SO ₄ 0.1M	345	450	0.55

Tabla 5-1. Rendimiento Cuántico de fluorescencia de ambos compuestos.

Se ha encontrado que algunas moléculas presentan altos coeficientes de extinción molar y valores de rendimientos cuánticos cercanos a la unidad, lo cual los hace de gran interés para ser aplicados en optoelectrónica orgánica y como sensores fluorescentes⁵⁸.

5.2 Películas Langmuir

5.2.1 Isotermas y curvas de histéresis

El primer compuesto que se estudió fue el Compuesto 1, primero se determinó el volumen necesario para formar la monocapa, en la Figura 5-4 se muestran las isotermas obtenidas a diferentes volúmenes. Se inició el estudio con 100 μ l de la disolución de 1mg del compuesto 1 en 1 ml de cloroformo, sin embargo, con este volumen no se logran ver todas las

fases de la monocapa, posteriormente se probó con un volumen de 140 μl y se logró observar todas las fases de la isoterma, pero el área para este volumen fue menor esto posiblemente fue al arreglo que adoptan las moléculas, al tener una mayor concentración y menor área se puede concluir que las moléculas se están sobreponiendo unas sobre otras, motivo por el cual se decidió trabajar con un volumen menor (40 μl), con este volumen se observaron todas las fases de la isoterma.

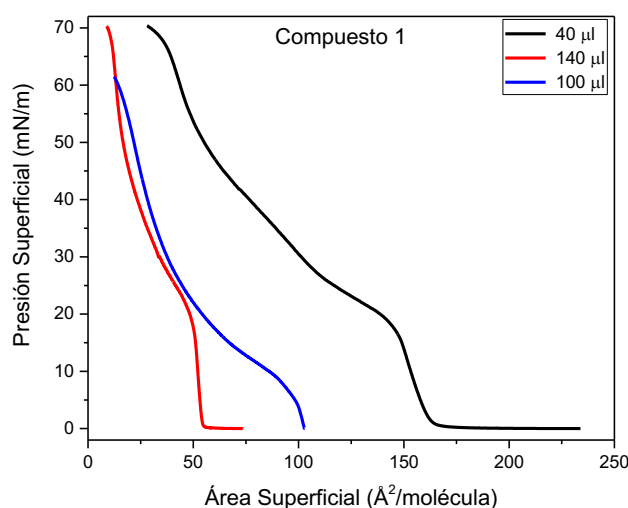


Figura 5-4. Gráfica de las Isotermas del Compuesto 1 con diferentes volúmenes de inyección.

En la isoterma del Compuesto 1 obtenida con un volumen de 40 μl (Figura 5-5), podemos observar que la fase gaseosa se encuentra a una presión superficial entre 0 y 1 mN/m, la fase líquida se encuentra a partir de una presión superficial de 1 mN/m hasta 7 mN/m y la fase sólida se encuentra de 7 a 15 mN/m pasando estos 15 mN/m se encuentra una sobreposición de las moléculas al formar la monocapa, a partir de los 15 mN/m se sigue formando la monocapa al aumentar la presión superficial, pero la sobreposición de las moléculas hace que el área molecular disminuya.

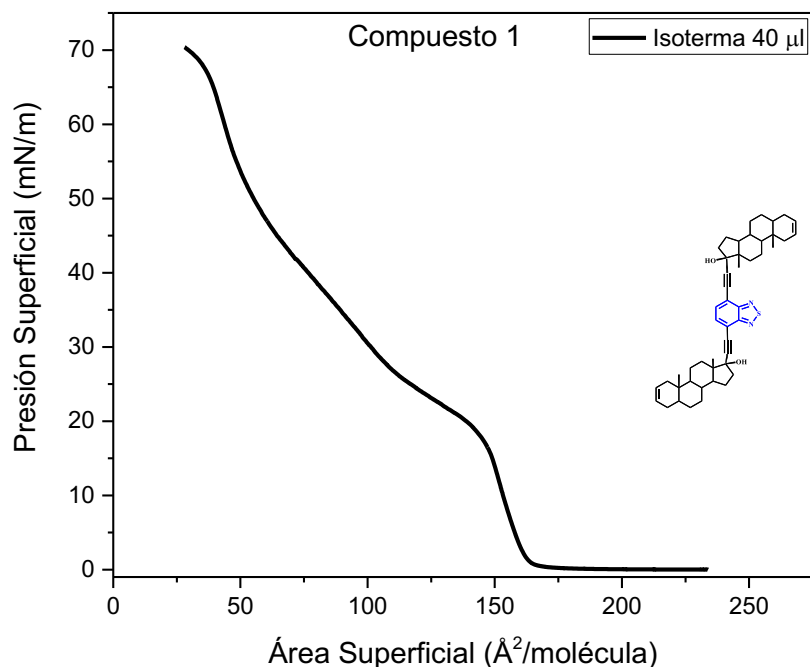


Figura 5-5. Isoterma del Compuesto 1. Inyección de 40 μ L con una concentración de 1 mg/mL.

Con ayuda de estas isotermas se puede pasar al siguiente paso que es la histéresis antes de pasar a los depósitos sobre los sustratos de vidrio. Es importante tener bien claras las condiciones de la isoterma ya que de esto depende nuestro éxito en los siguientes pasos.

En la curva de histéresis (Figura 5-6) se observa que la monocapa es estable ya que el arreglo bidimensional de las moléculas no se pierde independientemente del número de veces que se abren y cierran las barreras, lo cual indica que las moléculas a esta presión nunca se superponen, sólo se posicionan perpendicularmente a la interfase agua-aire.

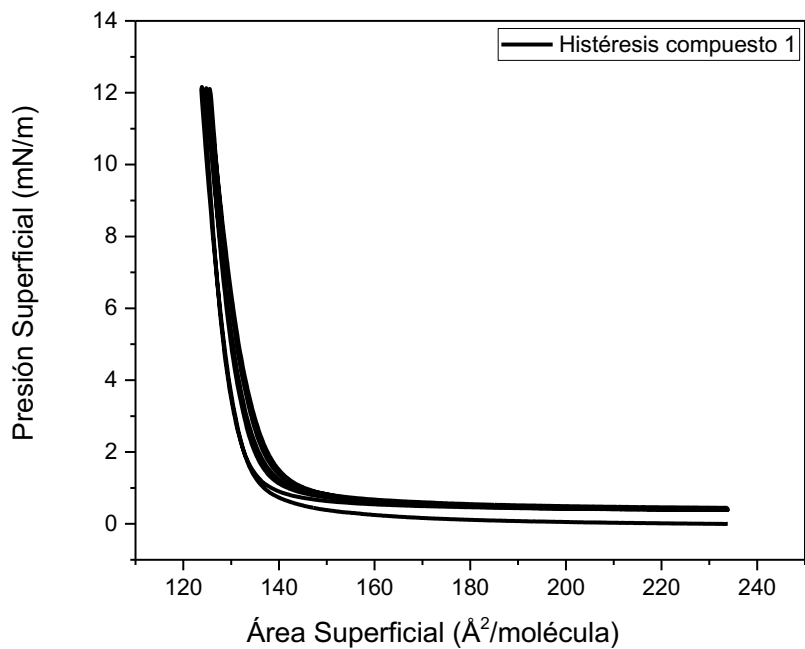


Figura 5-6. Histéresis del Compuesto 1, se realizaron 2 ciclos de compresión-descompresión de la monocapa del compuesto 1 disuelto en CHCl₃. a una presión de 12 [mN/m].

Para el Compuesto 2, se estudiaron tres volúmenes de inyección para encontrar el volumen adecuado para la formación de la monocapa. En la Figura 5-7 se observan las isotermas obtenidas del Compuesto 2.

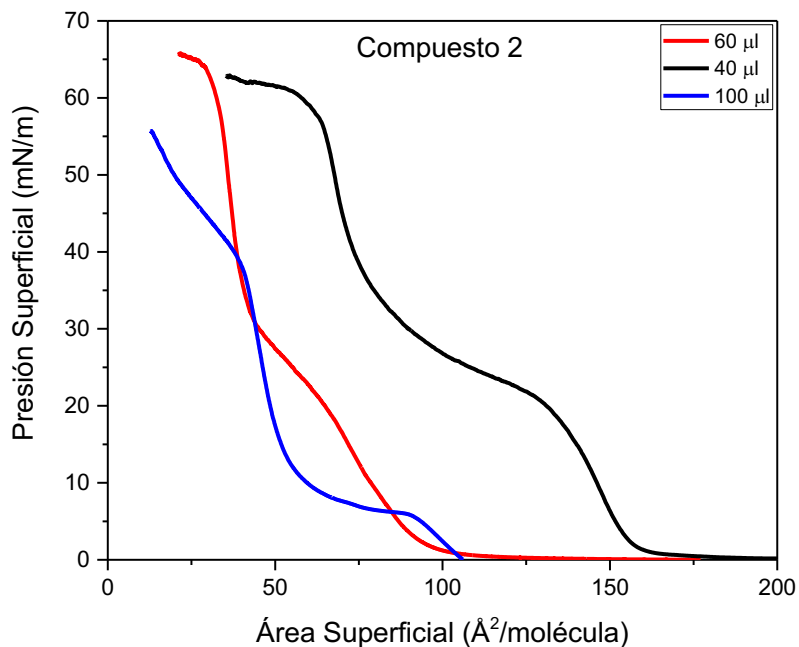


Figura 5-7. Gráfica de las Isotermas del Compuesto 2 con diferentes volúmenes de inyección.

En la Figura 5-8 se tiene la isoterma del Compuesto 2 obtenida con un volumen de 40 μl , a una presión de 0 mN m^{-1} a 0.5 mN m^{-1} se observa la fase gas, en esta fase las moléculas se encuentran distribuidas aleatoriamente en toda la cuba de Langmuir, conforme se va aumentando la presión las moléculas se van juntando hasta formar la fase líquida a que podemos observar en un cambio de pendiente que va de 0.6 a 3 mN m^{-1} , en la isoterma también podemos ver la primera fase condensada esta va de una presión superficial de 3.1 a 20 mN m^{-1} aproximadamente, el área que ocupa una molécula a una presión superficial de 10 mN m^{-1} , es de 160 \AA^2 . La segunda fase condensada se observa a una presión de 30 a 60 mN m^{-1} y el área que ocupa una molécula a 45 mN m^{-1} es de 110 \AA^2 .

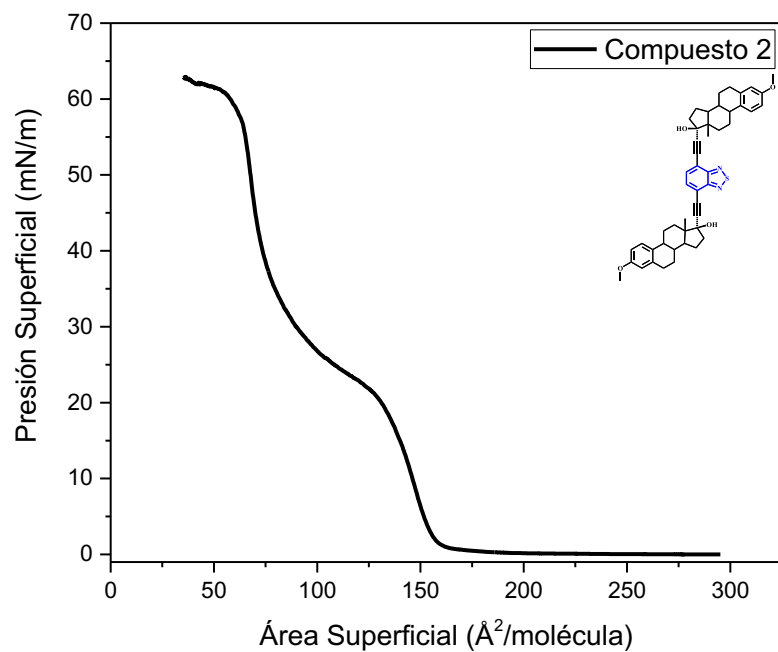


Figura 5-8. Isotherma del Compuesto 2. Inyección de 40 μL con una concentración de 1 mg/mL.

El estudio de la histéresis se realizó a varias presiones para poder determinar en qué presión la monocapa es estable, las histéresis se realizaron a 10 y 15 mN/m

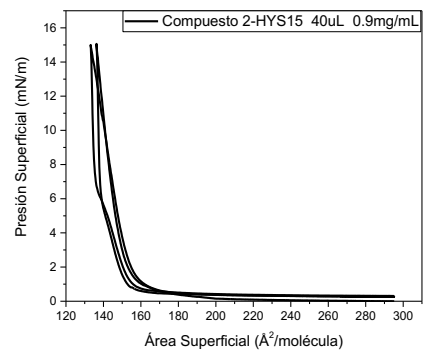
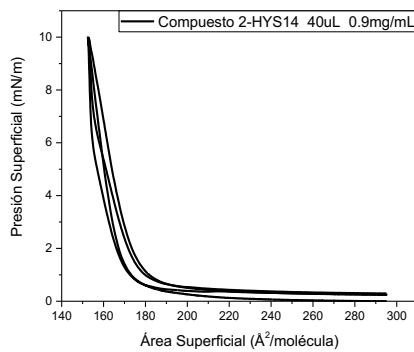


Figura 5-9. Histéresis del Compuesto 2. Inyección de 40 µL con una concentración de 0.9 mg/mL y a una presión de 10 y 15 mN/m.

Con base en la Figura 5-9 podemos decir que tenemos una monocapa estable del compuesto 2 en el rango de 10 a 15 mN/m.

En la Figura 5-10 se observa el momento de la inyección del compuesto el cual es irradiado con una lámpara de luz ultravioleta, donde se observa la dispersión del compuesto en la interfase agua-aire, esta inyección debe hacerse lo más lento posible para no alterar la superficie del agua y así evitar que el compuesto atravesase al seno del líquido.

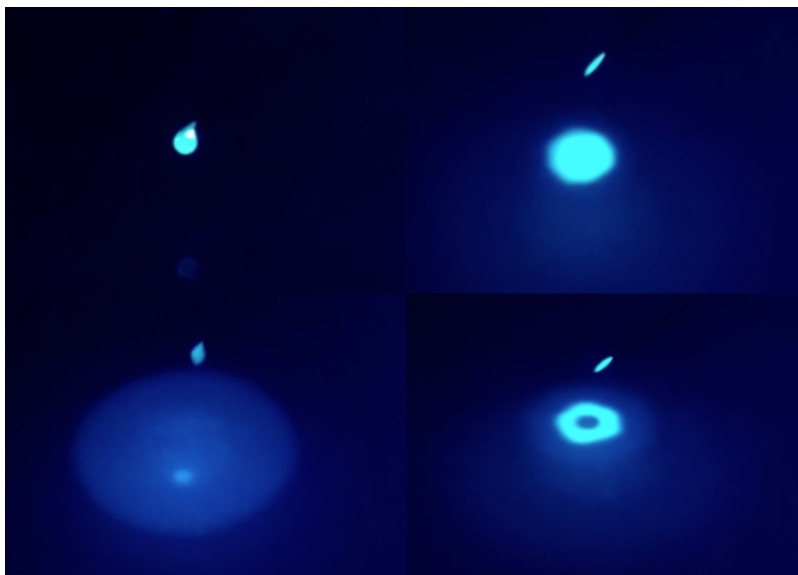


Figura 5-10. Inyección de compuesto 1 en la cuba de Langmuir, con una inyección de 40 μL y concentración de 1 mg/mL.

5.3 Películas Langmuir-Blodgett

5.3.1 Depósito de las monocapas sobre un sustrato

La transferencia de la monocapa de Langmuir a un sustrato sólido se le conoce como películas de Langmuir-Blodgett, para su formación se realizaron depósitos subsecuentes de tipo Z desde la primera hasta la décima capa. La presión superficial de depósito fue de [12 nm/m] para los compuestos 1 y 2 ambos con razones de transferencia (RT) cercanas a la unidad.

En la Tabla 5-2 se observan las razones de transferencia del Compuesto 1 obtenidas de las diferentes multicapas.

COMPUESTO 1									
# de Capas	Razón de Transferencia								
1	0.996	0.727	0.679	0.81	0.758	0.942	0.885	0.852	0.993
2		1.001	0.866	0.876	0.711	0.876	0.985	1.145	1.185
3			0.816	0.797	0.605	0.773	0.856	0.792	0.783
4				0.639	0.714	0.901	0.927	0.779	1.034
5					0.653	0.808	0.803	0.751	0.986
6						0.833	0.835	0.737	0.791
7						0.709	0.908	0.701	0.559
8							0.761	0.902	0.887
9								0.755	0.79
10									0.622

Tabla 5-2. Razones de transferencia del Compuesto 1.

Los resultados obtenidos de razones de transferencia para el Compuesto 2 se presentan la Tabla 5-3, para este compuesto no se pudieron realizar multicapas, debido a que el Compuesto 2 no se acopla de una manera estable y uniforme en la interfase agua-aire, por lo que la monocapa al ser transferida a un sustrato sólido forma aglomeraciones del compuesto por esta razón su RT es mayor a 1, consideramos que en cada prueba el compuesto se acopla de una manera diferente a la prueba anterior, obteniendo así una razón de transferencia diferente entre cada prueba, aún con las mismas condiciones de volumen inyección y de presión superficial.

COMPUESTO 2			
# DE CAPAS	RAZÓN DE TRASNFERENCIA		
1	1.342	1.308	1.108

Tabla 5-3. Razones de transferencia para el Compuesto 2.

Haciendo una comparación de los dos derivados de BTB, podemos decir que el grupo funcional hidrofílico juega un papel importante en la formación de la monocapa. El Compuesto 2, posee un grupo metoxi que hace que existan ciertas interacciones entre éste y la subfase acuosa y por esta razón se obtienen monocapas inestables. Por tal motivo este compuesto se descarta para la formación de multicapas.

Para el Compuesto 1, se lograron obtener multicapas con una razón de transferencia cercana a la unidad, mientras que para el Compuesto 2 sólo se obtuvo una capa con una RT mayor a la unidad, sin embargo, para ambas películas se realizaron sus caracterizaciones mediante UV-Visible, AFM y SEM.

5.3.2 Espectroscopía UV-Visible de películas LB.

En la Figura 5-11 se muestra el espectro de absorción de UV-Vis de la película LB con 1, 3, 5, 7 y 10 capas del Compuesto 1, en el espectro se observa que a medida que aumenta el número de capas sobre el sustrato, la absorbancia aumenta lo cual confirma un crecimiento lineal y regular de las películas LB multicapa, indicando un incremento de acumulación de material homogéneo para cada ciclo de depósito. Además, en este espectro se observa una banda de absorción máxima a 398 nm, el cual muestra un desplazamiento batocrómico de 11 nm comparado con su espectro de absorción en disolución.

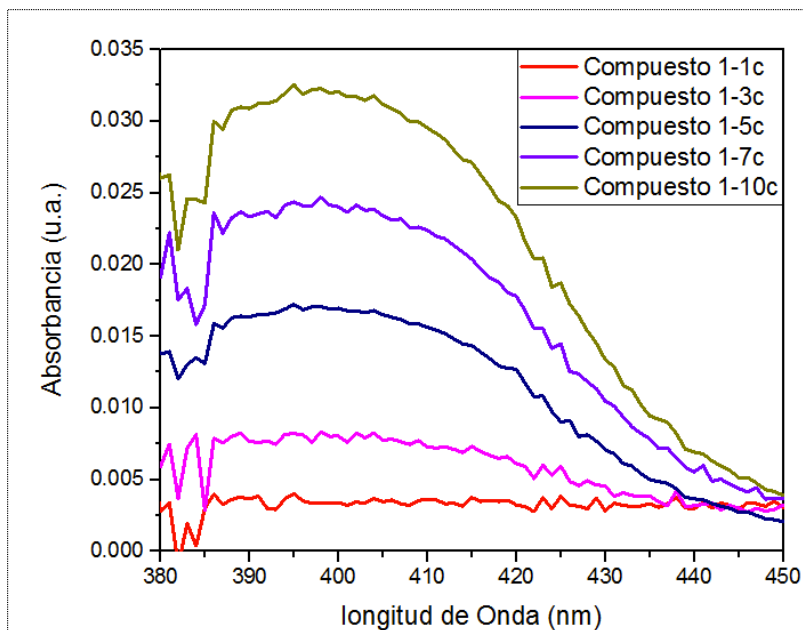


Figura 5-11. Espectros de UV-Vis del Compuesto 1 con 1, 3, 5, 7 y 10 capas.

Para este compuesto se realizó una gráfica de la absorbancia máxima en función del número de capas depositadas. En la Figura 5-12 se observa una relación casi lineal lo cual corrobora que la absorbancia es proporcional al número de capas depositadas.

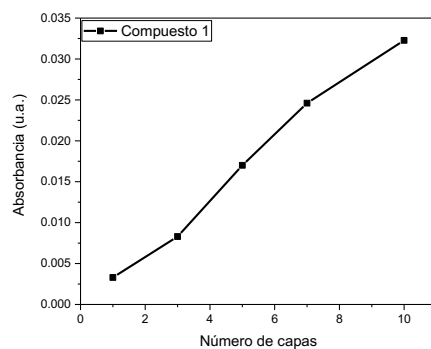


Figura 5-12. Gráfica de absorción de UV-Vis en función del número de capas depositadas del Compuesto 1.

Para el Compuesto 2, sólo se logró realizar la transferencia de una monocapa sobre un sustrato de vidrio y con ella se determinó su espectro de absorción para conocer si existía algún tipo de desplazamiento. En la Figura 5-13 se muestra es espectro de UV-vis obtenido para esta película. En dónde podemos observar que la película muestra una λ_{max} de absorción a 398 [nm] mostrando un desplazamiento batocrómico de 11 [nm].

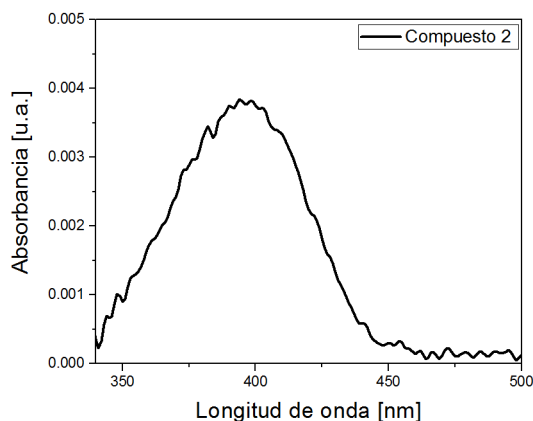


Figura 5-13. Espectro de UV-Vis del Compuesto 2 con 1 capa.

5.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para las pruebas realizadas con el microscopio electrónico de barrido se emplearon los depósitos con 1, 5 y 10 capas, para poder determinar si los depósitos se llevaron de forma adecuada en las micrografías de la Figura 5-14 se puede observar al sustrato limpio, en estas imágenes obtenidas a diferentes aumentos se notan algunas partículas que podrían ser de polvo o pequeños pedazos de vidrio obtenidos cuando se cortó el sustrato para poder llevar a cabo el estudio.

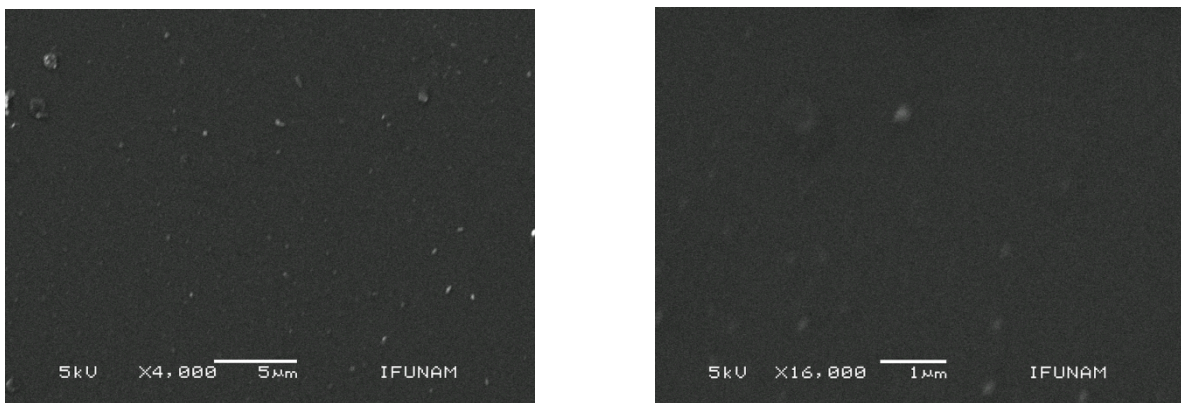


Figura 5-14. Micrografías del sustrato de vidrio limpio a 4,000 y 16,000 aumentos.

Las micrografías 5-15a y b muestran el resultado obtenido para la primera capa del Compuesto 1, en las imágenes se observan películas relativamente homogéneas ya que no se ven aglomeraciones, lo que nos indica que las condiciones del depósito son las correctas para la formación de una película estable y homogénea.



Figura 5-15. Micrografías de una capa del Compuesto 1 a 4,000 y 16,000 aumentos.

En la micrografía 5-16, corresponde al Compuesto 1 con 5 capas, en estas imágenes se observa que la superficie es completamente homogénea, lo que podemos afirmar que los depósitos se realizaron de manera correcta



Figura 5-16. Micrografías de 5 capas del Compuesto 1 a 4,000 y 16,000 aumentos.

La décima capa del Compuesto 1 se puede observar en la Figura 5-17 en la cual podemos analizar una vez más se obtiene la misma morfología de la figura anterior, el sustrato es bastante homogéneo lo que significa que este compuesto acepta un número mayor para ser depositadas sin que se pierda una buena razón de transferencia y conservar su morfología.



Figura 5-17. Micrografías de 10 capas del Compuesto 1 a 4,000 y 16,000 aumentos.

Como se observa en las imágenes obtenidas por SEM el compuesto fue depositado de manera adecuada y después de la quinta capa se logra obtener una superficie más homogénea, cubriendo los huecos que tenía el sustrato de vidrio.

Para el Compuesto 2 solamente se logró depositar una capa con una buena razón de transferencia y en la cual podemos observar que tiene una buena morfología (Figura 5-18), no se observan las partículas que se tenían en la micrografía del vidrio.



Figura 5-18. Micrografías de una capa del Compuesto 2 a 4,000 y 16,000 aumentos.

5.3.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Una forma de determinar la morfología microscópica y la rugosidad de las películas LB obtenidas es mediante AFM. En las Figuras 5-19 y 5-20 podemos observar las micrografías obtenida para el compuesto 1, de la película de 1 capa obtenida por la técnica de LB a condiciones de 12 mN/m de presión superficial y 40 μ L. Se observa una película homogénea sin cambios de rugosidad a dos diferentes escalas.

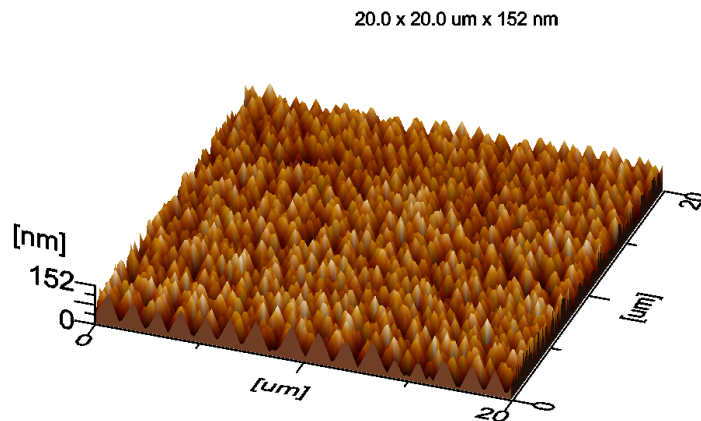


Figura 5-19. Micrografía de AFM de la película LB del compuesto 1. Escala 20 micras.

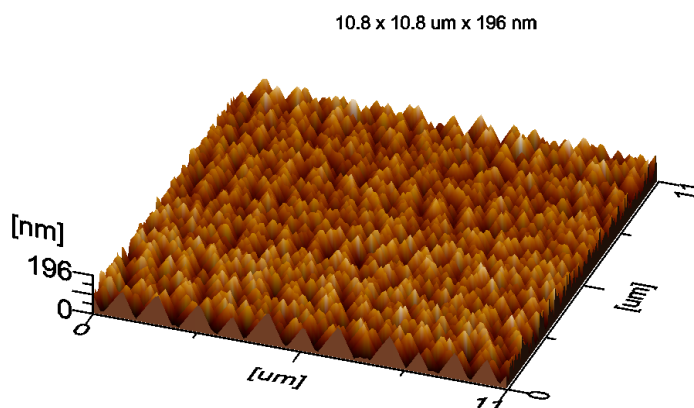


Figura 5-20. Micrografía de la película LB para 1 capa del compuesto 1. Escala 10 micras.

Para la película obtenida con 10 capas, la micrografía obtenida a una escala de 20 micras se muestra en la Figura 5-21, en ella se puede apreciar que la morfología de la película es homogénea a pesar del número de capas depositadas, también se puede apreciar un aumento en el espesor de la película.

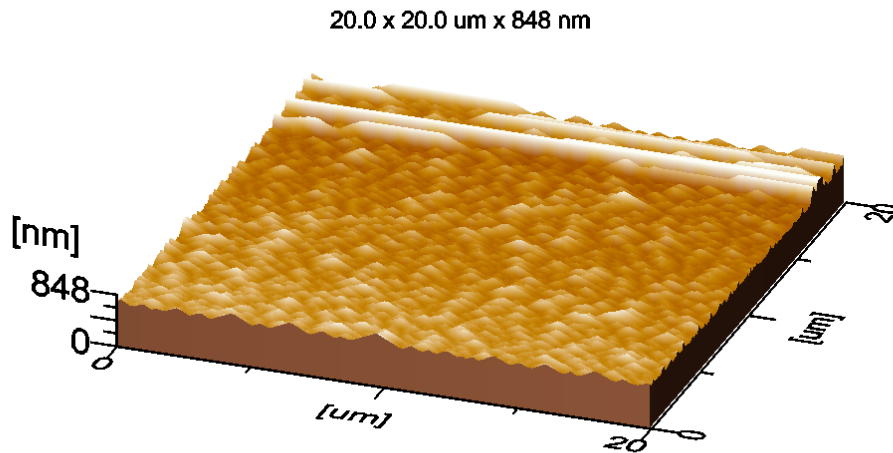


Figura 5-21. Micrografía de AFM de la película obtenida mediante LB de 10 capas del Compuesto 1. Escala 20 micras.

La micrografía obtenida para el Compuesto 1 con 10 capas depositadas sobre el substrato de vidrio a una escala de 10 micras se muestra en la Figura 5-22, en ésta figura se observa un ordenamiento homogéneo de la película a pesar del número de capas depositadas, mostrando la buena calidad de películas que se obtiene mediante el método de LB.

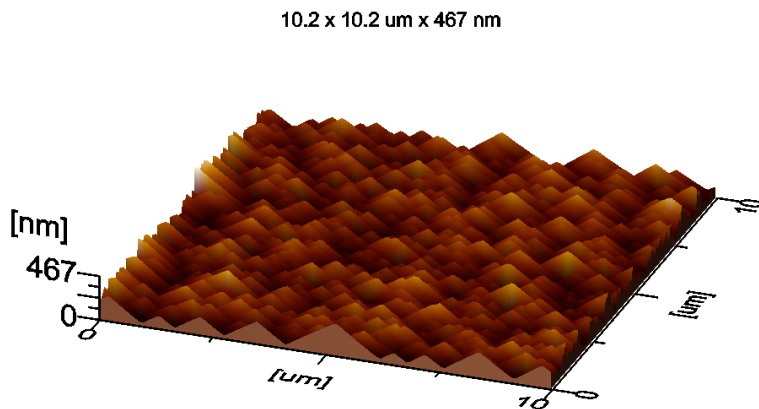


Figura 5-22. Micrografía de AFM de la película obtenida mediante LB de 10 capas del Compuesto 1. Escala 10 micras

Para el Compuesto 2, se obtuvieron las micrografías de AFM a dos diferentes escalas para la película obtenida mediante LB de capa de compuesto depositada sobre el sustrato de vidrio, en donde se observa que para ambas escalas 20 micras (Figura 5-23) y para 10 micras (Figura 5-24) hay una homogeneidad en la película donde no se observan defectos.

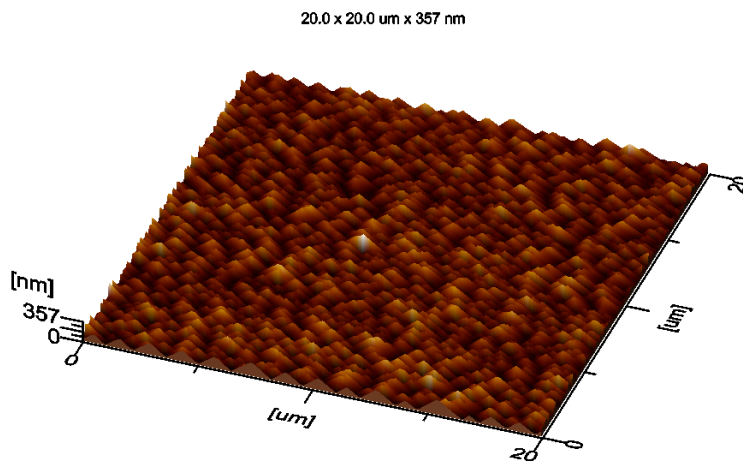


Figura 5-23. Micrografía de AFM de la película LB del Compuesto 2. Escala 20 micras.

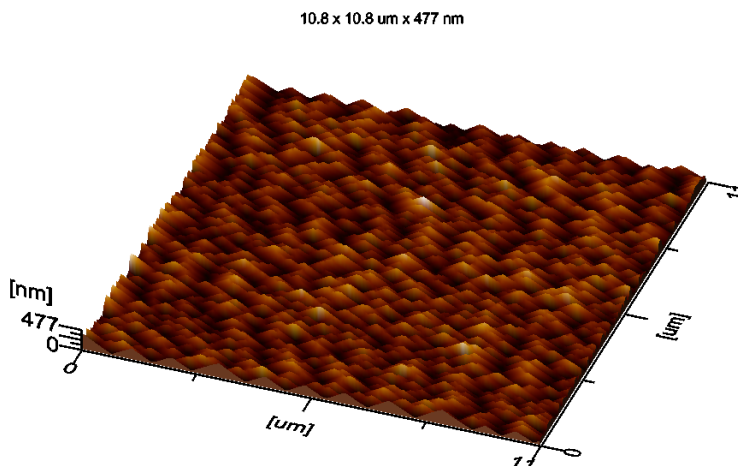


Figura 5-24. Micrografía de la película LB para 1 capa del Compuesto 2. Escala 10 micras.

Las películas obtenidas mediante LB muestran mayor homogeneidad debida al ordenamiento de las moléculas sobre el sustrato de vidrio y se

observa que a pesar del aumento del número de capas la homogeneidad y topografía de las películas es buena.

6 Conclusiones

Se llevó a cabo el estudio de 2 compuestos derivados de benzotiadiazol los cuales se caracterizaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas como FTIR y UV-visible en disolución. Con cada uno de los compuestos obtenidos se formaron películas delgadas mediante las técnicas Langmuir y Langmuir-Blodgett para cada una de ellas se realizó el experimento por triplicado para corroborar la reproducibilidad de nuestros datos.

Las películas de tipo Langmuir se caracterizaron mediante graficas de isotermas e histéresis para conocer las mejores condiciones de trabajo y poderlas transferir a un sustrato de vidrio. Se transfirieron hasta 10 capas del compuesto 1 sobre un sustrato de vidrio, en donde se observó mediante UV-visible que la absorbancia aumenta de forma proporcional al aumentar el número de capas depositadas sobre sustratos de vidrio. Para cada una de las películas obtenidas mediante Langmuir-Blodgett del compuesto 1, se determinaron sus propiedades morfológicas mediante AFM y SEM.

Con el compuesto 2, sólo se logró depositar 1 capa sobre un sustrato de vidrio, para éste, se determinaron sus propiedades morfológicas mediante SEM y se observó que la película es homogénea.

Con los resultados obtenidos de ambos compuestos podemos decir que, las películas obtenidas mediante LB presentan una mayor homogeneidad y una rugosidad promedio.

7 ANEXOS

7.1 ANEXO I. Caracterización por FTIR

Otra técnica para la caracterización de los compuestos es la Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), en esta técnica los compuestos que absorben radiación infrarroja lo manifiestan mediante movimientos vibratorios en los enlaces, por lo cual es posible determinar la presencia de grupos funcionales por los movimientos de flexión y deformación de los enlaces. En la Figura 7-1 se muestra el espectro de FTIR del compuesto 1 y en él se identificaron enlaces tipo O-H en 3374 cm^{-1} , en 2220 cm^{-1} para las vibraciones de tipo $\text{C}\equiv\text{C}$.

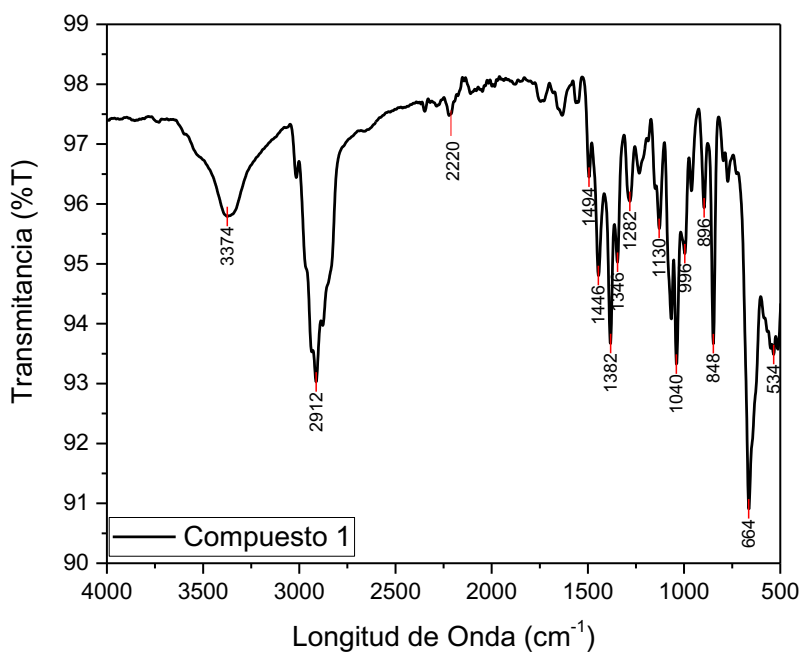


Figura 7-1. Espectro de infrarrojo del Compuesto 1.

A continuación, se indican las bandas de las frecuencias de vibración más representativas del Compuesto 1:

- FTIR Compuesto 1: Frecuencia (cm^{-1}) 3374, 2912, 2220, 1446, 1382, 1040, 848 y 664.

En estas bandas podemos observar que sus señales corresponden al compuesto en estudio.

En la Figura 7-2 se encuentra el espectro del Compuesto 2.

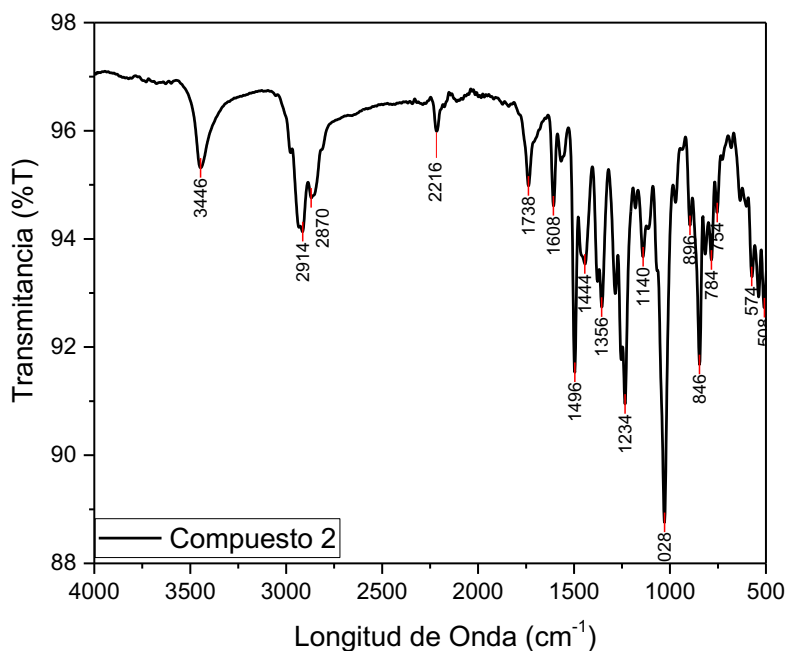


Figura 7-2. Espectro de infrarrojo del Compuesto 2.

Las bandas de las frecuencias de vibración más representativas del compuesto 2 se mencionan a continuación.

- FTIR Compuesto 2: Frecuencia (cm^{-1}) 3446, 2914, 2216, 1738, 1496, 1356, 1234, 1028 y 846.

7.2 ANEXO II Calculo del band gap óptico

Con ayuda de los espectros de absorción de UV-Visible se puede determinar el valor del band gap óptico, la medición de este parámetro es importante para saber si los compuestos tienen propiedades de materiales semiconductores. El término "band gap" hace referencia a la diferencia de energía entre la capa de valencia superior y la última capa de conducción. La energía de band gap para los aislantes es mayor a 3.1 eV (electrón volts) y para los semiconductores es de 3 eV a 1 eV. Con ayuda de la siguiente ecuación y tomando en cuenta un fuerte corte donde la absorbancia es mínima podemos calcular la energía del band gap.

$$\text{Band Gap Energy (E)} = h \frac{c}{\lambda}$$

Dónde:

h = Constante de Plank = 6.626×10^{-34} J*s

c = Velocidad de la luz = 3×10^8 m/s

λ = Corte de la longitud de onda = $\lambda \times 10^{-9}$ m

En la Tabla 7-1 se observa los valores del band gap para ambos compuestos, los valores se encuentran dentro del rango de los materiales semiconductores.

Compuesto	h (J*s)	C (m/s)	λ (nm)	Band gap (J)	Band gap (eV)
1	6.63E-34	3.00E+08	435	4.6E-19	2.86
2			435	4.6E-19	2.86

Tabla 7-1. Cálculo del band gap óptico.

7.3 ANEXO III. Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia.

Para determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia existen 2 métodos, el método absoluto y el método indirecto. El método absoluto requiere el uso de instrumentos tecnológicos más costosos⁵⁹. Por otro lado, el método indirecto requiere menos inversiones económicas y se basa en uso de un patrón de referencia con rendimiento cuántico conocido. Se empleará el método indirecto por las ventajas antes mencionadas.

El método indirecto para determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia se basa en comparar la intensidad de luz emitida, medida como la integral del espectro de emisión, respecto a la absorbancia en el máximo de excitación para la muestra desconocida y para el patrón⁶⁰. La ecuación que demuestra la relación es:

$$\phi_X = \phi_S \left(\frac{I_{FX}}{I_{FS}} \right) \left(\frac{A_S}{A_X} \right) \left(\frac{n_X}{n_S} \right)^2$$

Siendo:

ϕ = Rendimiento cuántico

I_F = Área integrada bajo la curva del espectro de emisión de fluorescencia

A = Absorbancia a la longitud de onda de excitación

n = Índice de refracción del disolvente

El subíndice s y x es para referirse a la muestra de referencia y a la muestra problema respectivamente.

Otra manera de expresar el rendimiento cuántico de fluorescencia es:

$$\phi = \frac{\# \text{ de fotones emitidos}}{\# \text{ de fotones absorbidos}}$$

Una vez obtenido los datos de absorbancia y del área bajo la curva del espectro de emisión de fluorescencia del patrón y de la muestra se emplean en una gráfica de área frente a la absorbancia, el resultado de tal gráfica debe dar una línea recta. Las pendientes de las líneas rectas se utilizarán para el cálculo del rendimiento cuántico.

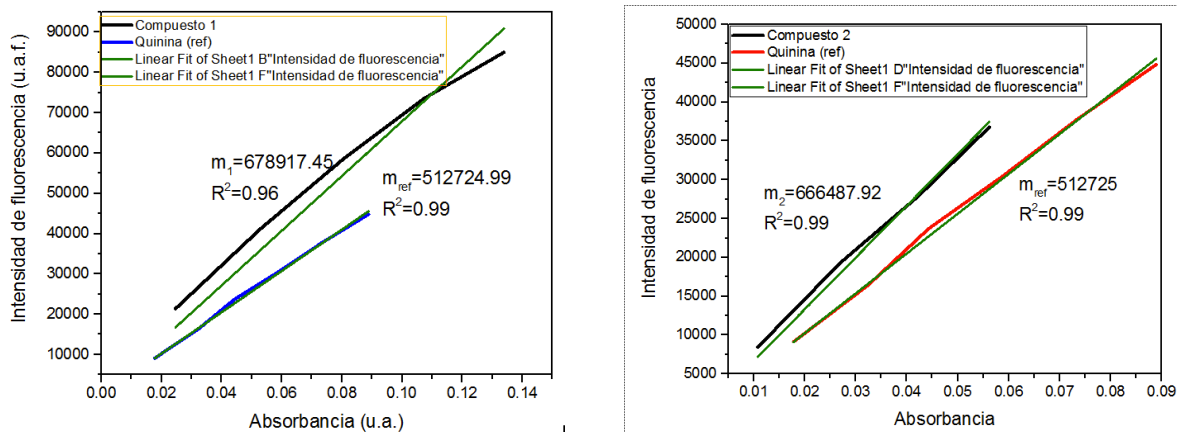


Figura 7-3. Gráficas de intensidad de fluorescencia integrada contra la absorbancia. En ambas gráficas se observa las rectas para la referencia.

El cálculo del rendimiento cuántico a partir de las pendientes del calibrado (Figura 7-3) del patrón y de la muestra se hace con la siguiente ecuación⁶¹:

$$\phi_x = \phi_s \left(\frac{m_x}{m_s} \right) \left(\frac{n_x}{n_s} \right)^2$$

Donde m_x y m_s son las pendientes de las gráficas anteriores.

En la Tabla 7-2 se muestra el valor del rendimiento cuántico de fluorescencia de los dos compuestos estudiados.

	Pendiente	Rendimiento cuántico
Compuesto 1	678917.45	0.698
Compuesto 2	629758.06	0.648
Sulfato de Quinina	512724.9	0.55

Tabla 7-2. Rendimiento Cuántico de fluorescencia.

8 Bibliografía

- ¹ S.-H.JangA.K.-Y.Jen. Structured Organic Non-Linear Optics. *Comprehensive Nanoscience and Technology*. **2011**, 143-187.
- ² Xia T., Li N., and Fang X. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, 64, 459–480.
- ³ K. D. Seo, I. T. Choi, Y. G. Park, S. Kang, J. Y. Lee, H. K. Kim. Novel D-A-p-A coumarin dyes containing low band gap chromophores for dye-sensitised solar cells. *Dyes and Pigments*. **2012**, 469-474.
- ⁴ (a) H. Sirringhaus. 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. *Adv. Mater.* 26, (2014), 1319–1335. (b) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1296–1323.
- ⁵ (a) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices. *Nature* **1998**, 395, 151–154. (b)
- ⁶ C. Grand and J. Reynolds. The interplay between structure, processing, and properties in organic photovoltaic devices: how to translate recent laboratory-scale developments to modules. *MRS Communications*. 5, (**2015**), 155-167. (b) Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T.-Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science* **2007**, 317, 222–225. (c) Overview of high-efficiency organic photovoltaic materials and devices Xuxu Liu, Huajie Chen, Songting Tan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52 (**2015**) 1527–1538.

⁷ D. H. Lee, et al. Organic Dyes incorporating low band gap chromophores based on pi-extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*. **2011**, 91,192-198.

⁸ K. R. J. Thomas, et al. Electro-optical properties of a new anthracene bases organic dyes for dye-sensitized solar cells- *Dyes and Pigments*. **2011**, 91, 33-43.

⁹ Yun D., Yoo H., Heo S. Song H., Moon D., Woo J., et al. Synthesis and photovoltaic characterization of D/A structure compound based on N-substituted phenothiazine and benzothiadiazole. *J. Ind. Eng Chem*. **2013**, 19, 421-426.

¹⁰ Sung-Yu Ku, et al. High-luminiscence non doped green OLEDs based om 9,9-diarylfluorene-terminated 2,1,3-benzothiadiazole derivative. *J. Mater. Chem*. **2009**, 19, 773-780.

¹¹ P. Anant, et al. Synthesis and characterization of donor-acceptor type 4,4'-bis(2,1,3-benzothiadiazole) based copolymers. *Polymer*, **2011**, 52, 4442, 4450.

¹² Brenno A. D. Neto,* Pedro H. P. R. Carvalho, and Jose R. Correa Benzothiadiazole Derivatives as Fluorescence Imaging Probes: Beyond Classical Scaffolds. *Acc. Chem. Res*. **2015**, 48, 1560–1569.

¹³ Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai, T. Miyashi, *Angew. Chem*. **1988**, 100, 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1988**, 27, 434–435; b) A. M. Higgins, S. J. Martin, M. Geoghegan, S. Y. Heriot, R. L. Thompson, R. Cubitt, R. M. Dalgliesh, I. Grizzi, R. A. L. Jones, *Macromolecules* **2006**, 39, 6699–6707; c) M. M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8619–8625.

¹⁴ O. Ver Hinsberg. *Dtsch. Chem. Ges*. **1889**, 22, 2895-2902.

-
- ¹⁵ Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V.; Sharma, S. S.; Vijay, Y. K.; Sharma, G. D. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4679-4688.
- ¹⁶ Xu, S.; Liu, Y.; Li, J.; Wang, Y.; Cao, S. *Polym. Adv. Technol.* **2010**, *21*, 663-668.
- ¹⁷ Nunn, A. J.; Ralph, J. T. *J. Chem. Soc.* **1965**, 6769-6777.
- ¹⁸ K. Pilgram, et al. Bromination of 2,1,3-benzothiadizoles. *J. Heterocyclic Chemistry.* **1970**, 629-633.
- ¹⁹ Misra, R.; Gautam, P.; Jadhav, T.; Mobin, S. M., *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4940- 4948.
- ²⁰ Amedu Okeh, S. (**2014**). *Synthesis and Characterization of Benzo-2,1,3-thiadiazole Derivatives and their Metal Complexes* (Master of science) University of Lethbridge. Lethbridge, Alberta, Canada.
- ²¹ Neto, B. A. D. Lapis, A. A. M. da Silva nior, E. N.; Dupont, J. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 228–255.
- ²² Neto, B. A. D.; Correa, J. R.; Silva, R. G. Selective Mitochondrial Staining with Small Fluorescent Probes: Importance, Design, Synthesis, Challenges and Trends for New Markers. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 5291–5301.
- ²³ Xia, D.; Wang, X.-Y.; Guo, X.; Baumgarten, M.; Li, M.; Müllen, K. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 7124–7129.
- ²⁴ Wang, N.; Chen, Z.; Wei, W.; Jiang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17060–17068.
- ²⁵ Jackson, N. E.; Savoie, B. M.; Marks, T. J.; Chen, L. X.; Ratner, M. A.

J. Phys. Chem. Lett. **2015**, 6, 77–84.

²⁶ Haruk, A. M.; Mativetsky, J. M. Int. J. Mol. Sci. **2015**, 16, 13381–13406.

²⁷ Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D. Chem. Rev. **2013**, 113, 3734–3765.

²⁸ Brabec, C. J.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Nelson, J. Chem. Soc. Rev. **2011**, 40, 1185–1199.

²⁹ Carvalho, P. H. P. R.; Correa, J. R.; Guido, B. C.; Gatto, C. C.; de Oliveira, H. C. B.; Soares, T. A.; Neto, B. A. D. Designed Benzothiadiazole Fluorophores for Selective Mitochondrial Imaging and Dynamics. Chem. Eur. J. **2014**, 20, 15360–15374.

³⁰ Huang, Y y colaboradores. Síntesis y actividad antiproliferativa de nuevos derivados de tiadiazol A-homo-B-norsteroides. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 2952-2954.

³¹ K. L. Chopra, S. R. Das. *Thin Films Solar Cells*. Plenum Press, N. Y. **1983**.

³² Challa S. S. Kumar *Nanostructured Thin Films and Surfaces*. Vol. 5, Ed. Wiley-VCH, Federal Republic Germany, **2010**, 1, 363-365.

³³ Lazo Jimenez, R. (**2017**) *Nuevas Nanoestructuras de complejos organometálicos en forma de películas Langmuir-Blodgett*. (Tesis de Doctorado) Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México.

³⁴ Würthner, F., Meerholz K., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9366–9373.

³⁵ P. Nath, R.F. Bunshah, B.M. Basol, O.M. Staffsud. Electrical and optical properties of In₂O₃: Sn films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films*, **1980**, 463–468.

³⁶ Theodore L. Brown, C. J. (2014). *Química La Ciencia Central* (12^oed.) México: Pearson.

³⁷ José Enrique Jiménez Bonilla (2006). *Análisis a la problemática de las* (Tesis de grado). Universidad de Sevilla, Sevilla, España *emisiones de compuestos orgánicos volátiles en un centro de refinó*

³⁸ López Tapia, R. (2017). *Desarrollo de un sistema de spin coating mediante tecnología Arduino*. (Tesis de Grado en Física). Universidad de Cantabria.

³⁹ Gaines, George L. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Research Laboratory General Electric Company, Schenectady, New York, **1966**, interscience Publisher John Wiley. 30-39

⁴⁰ Ariga K., Yamauchi Y., Mori T. and J. P. Hill. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6477–6512.

⁴¹ A. Ulman. *An Introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self assembly*. Academic Press Inc. **1991**.

⁴² Pockels, A. *Nature* **1891**, *43*, 437.

⁴³ Coria Monroy, C. (2005). *Caracterización de películas ultra delgadas de nuevos derivados anfifílicos para aplicaciones de nanotecnología*. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México.

⁴⁴ Sauer, G.; Kilo, M.; Hund, M. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 1996, *353*, 642-646.

⁴⁵ Álvarez Venicio, Violeta. (2007). *Efecto del grupo funcional en la formación de películas de Langmuir-Blodgett en dendrones de 1^a*

Generacion de Oligofenilenvinileno (OPV). (Tesis de Maestría) Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México.

⁴⁶ Álvarez Venicio, Violeta. (**2013**). *Formación de películas Langmuir-Blodgett de derivados de Fullereno C60 y polímeros π -conjugados para potenciales aplicaciones en celdas fotovoltaicas*. (Tesis de Doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México.

⁴⁷ NIMA technology operating manual. England, Nima technology Ltd, **1999**, 161p.

⁴⁸ Roberts, Gareth. Langmuir-Blodgett films. New York. Plenum, **1990**. 425p.

⁴⁹ Harris D. C. **2001**. Análisis Químico Cuantitativo 2a ed. Ed. Reverté.

⁵⁰ Christian Selene Coria Monroy. Tesis. Caracterización de películas ultradelgadas de nuevos derivados anfifílicos para aplicaciones de nanotecnología. **2005**.

⁵¹ Gunzler H. Williams A. Handbook of analytical techniques. Weinheim, Wiley VCH, **2001**. (2), 1182 p.

⁵² 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.

⁵³ Gao Huajian and Willian D. Nix. Surface roughening of heteroepitaxial thin films. Annu. Rev. Mater. Sci, **1999**, 29:173-209.

⁵⁴ Dana L. Sedin and Kathy L. Rowlen. Influence of tip size on AFM roughness measurements. Applied Surface Science **2001**. 182: 40-48.

⁵⁵ Cuevas, L., Herrera, M.I. (**1991**). Métodos de microscopía electrónica

de barrido. In: Técnicas de inmunocitoquímica en microscopía electrónica. pág.: 253-267. Barcelona, Universitat de Barcelona.

⁵⁶ Eva Montes Blanco (**2015**) *Síntesis y caracterización de Quantum-Dots por difracción de rayos X y microscopía electrónica*. (Trabajo fin de master). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.

⁵⁷ Würth Ch. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples *Nature Protocols*. **2013**, 8, 1535–1550.

⁵⁸ Elisabete Oliveira. Green and Red Fluorescent Dyes for Translational Applications in Imaging and Sensing Analytes: A DualColor Flag ChemistryOpen **2018**, 7, 9.

⁵⁹ D. M. Alzate, R. Rodriguez, C. A. Sierra *Rendimiento cuántico de fluorescencia en sistemas fenilvinildieno*. Revista colombiana de Química, **2010**, Vol. 39, 309-319.

⁶⁰ Suzanne Fery-Forgues, Lavabre D. *Are Fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationary products*. Journal of Chemical Education, **1999**, vol 76. 1260-1264.

⁶¹ Andrea García Suárez (**2015**). *Determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia por métodos indirectos* (Trabajo fin de master). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.