



Diana M. Castellanos Rodríguez¹, Eugenia P. Tomasini² y M. Gabriela Lagorio¹

¹ INQUIMAE-CONICET y Departamento de Química Inorgánica, analítica y química física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, CABA, Argentina. dianamarcelacr@gmail.com, mgl@qi.fcen.uba.ar

² Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura (IIAC, Universidad Nacional de Tres de Febrero), CABA, Argentina. E-mail: eugeniatorasini@gmail.com

UNTREF

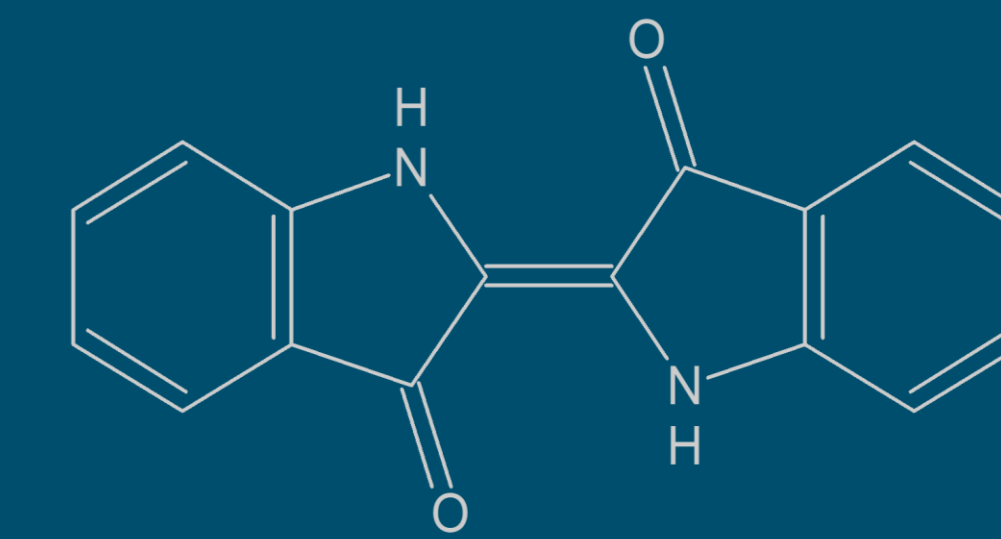
UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRES DE FEBRERO

INTRODUCCIÓN

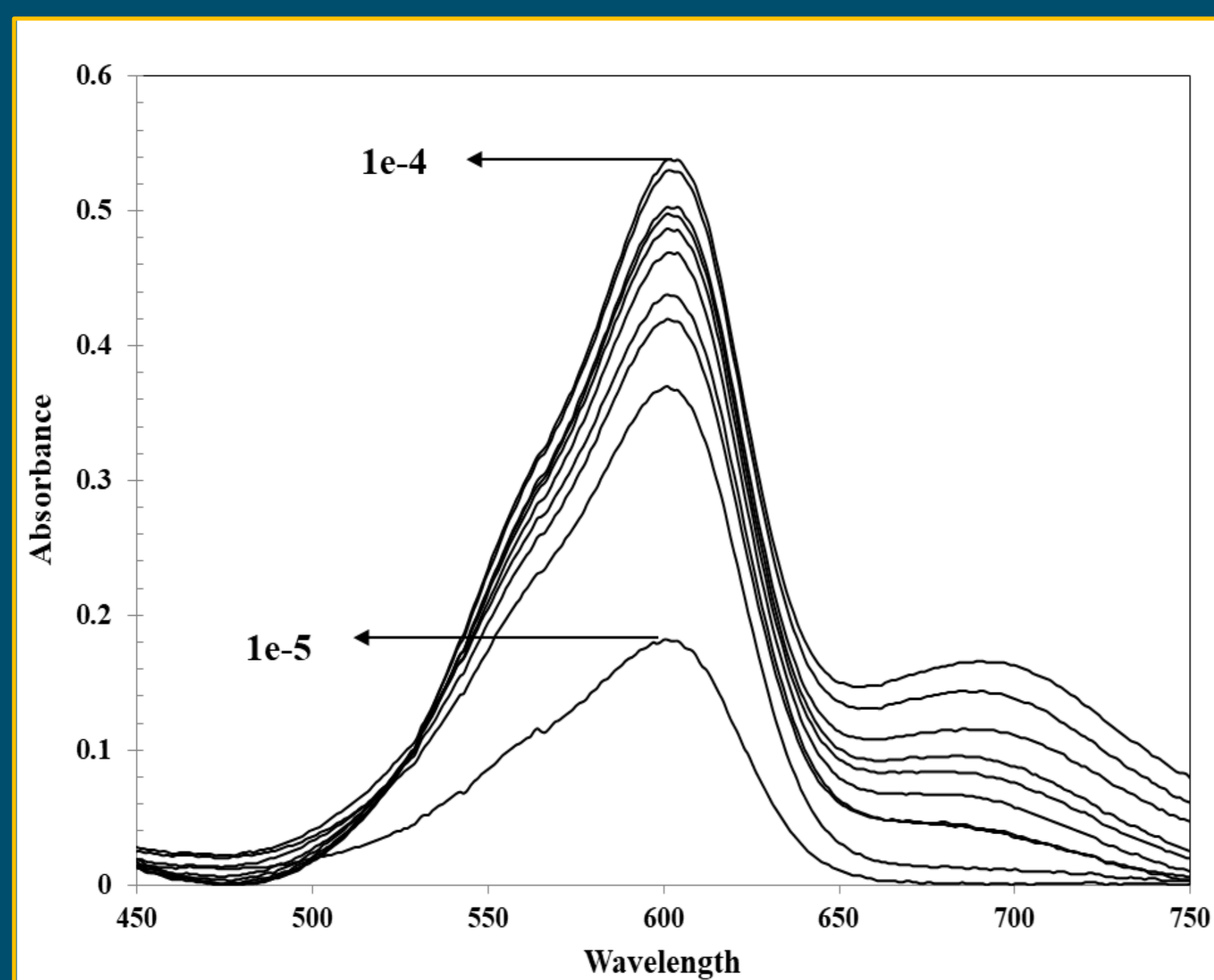
El colorante azul conocido como añil o índigo se obtiene a partir de los extractos de hojas de plantas, principalmente del género *Indigofera* y su principal componente es la indigotina. El añil era conocido en la antigüedad por civilizaciones de Asia, Egipto, Grecia, Roma y Perú, las cuales lo utilizaban como pigmento artístico y como colorante textil^[1].

El índigo es uno de los tintes orgánicos más estables a la luz, característica que explica su amplio uso en la antigüedad hasta la era premoderna. Se sabe que protegido de la luz y en un ambiente seco el índigo es muy estable, esto es lo que se observa en textiles precolombinos andinos^[2] y lo que motiva su estudio en obras de arte coloniales andinas, especialmente en murales dado el excelente estado de conservación del color^[3].

El objetivo de este trabajo es estudiar mediante espectrofotometría de absorción y espectroscopia de fluorescencia los fenómenos de agregación, además determinar los rendimientos cuánticos de las especies formadas ya que resultan útiles para continuar con estudios de fluorescencia del índigo en fase sólida. Para el desarrollo de esta investigación se obtuvieron los espectros de absorbancia y de fluorescencia (FF) para un conjunto de soluciones de índigo en cloroformo (1×10^{-5} - 10×10^{-5}).



ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

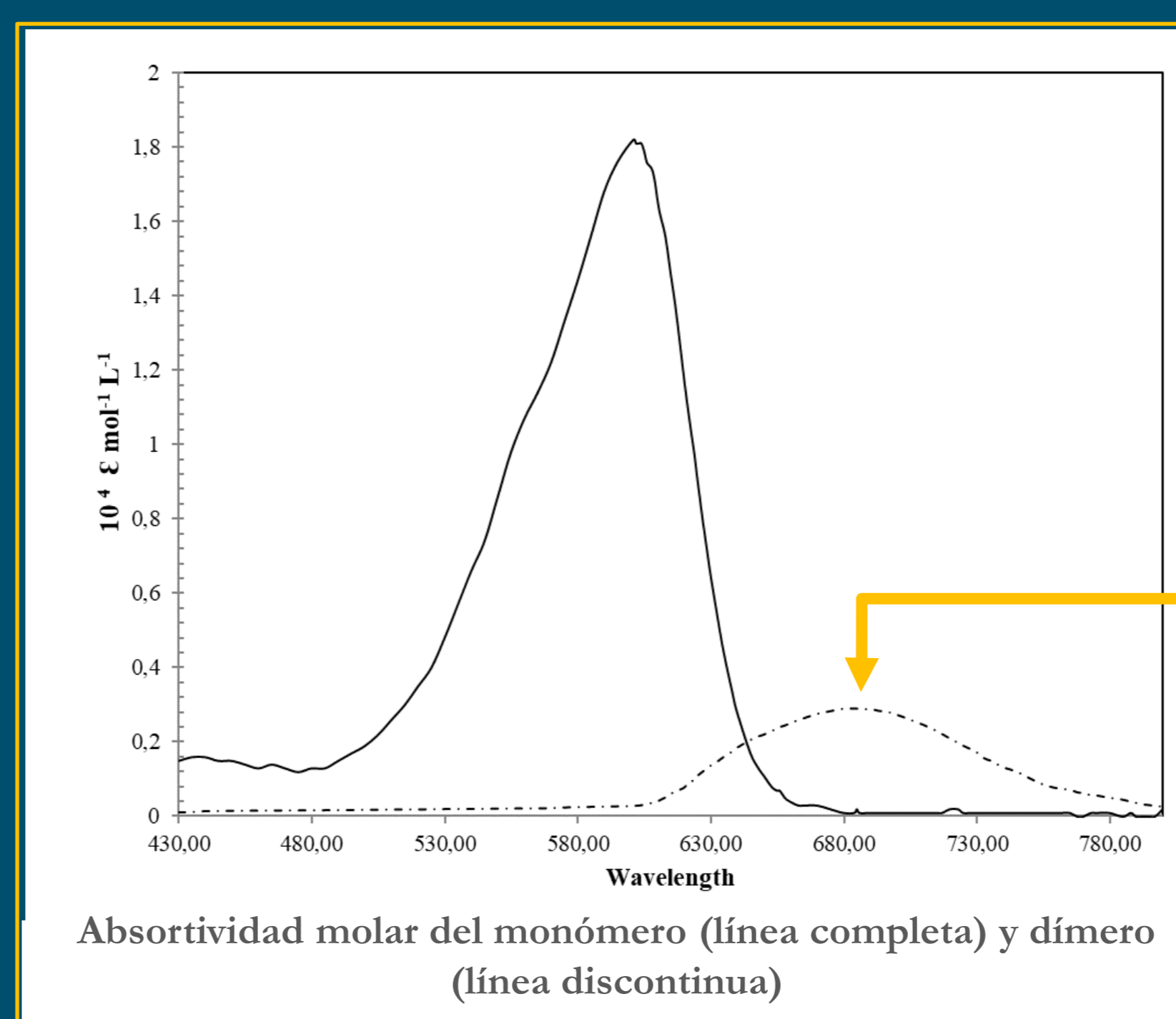


Espectros de distintas concentraciones de índigo en CHCl_3

Los espectros mostraron una fuerte intensa de absorción a 600 nm junto con una banda más débil a 690 nm, que han sido atribuidas a las especies de monómero y dímero del índigo, respectivamente. Al aumentar la concentración de las soluciones de índigo, la intensidad de la banda del dímero aumenta mostrando un punto isobéptico alrededor de 650 nm.

Determinación de la constante de dimerización (K_d)

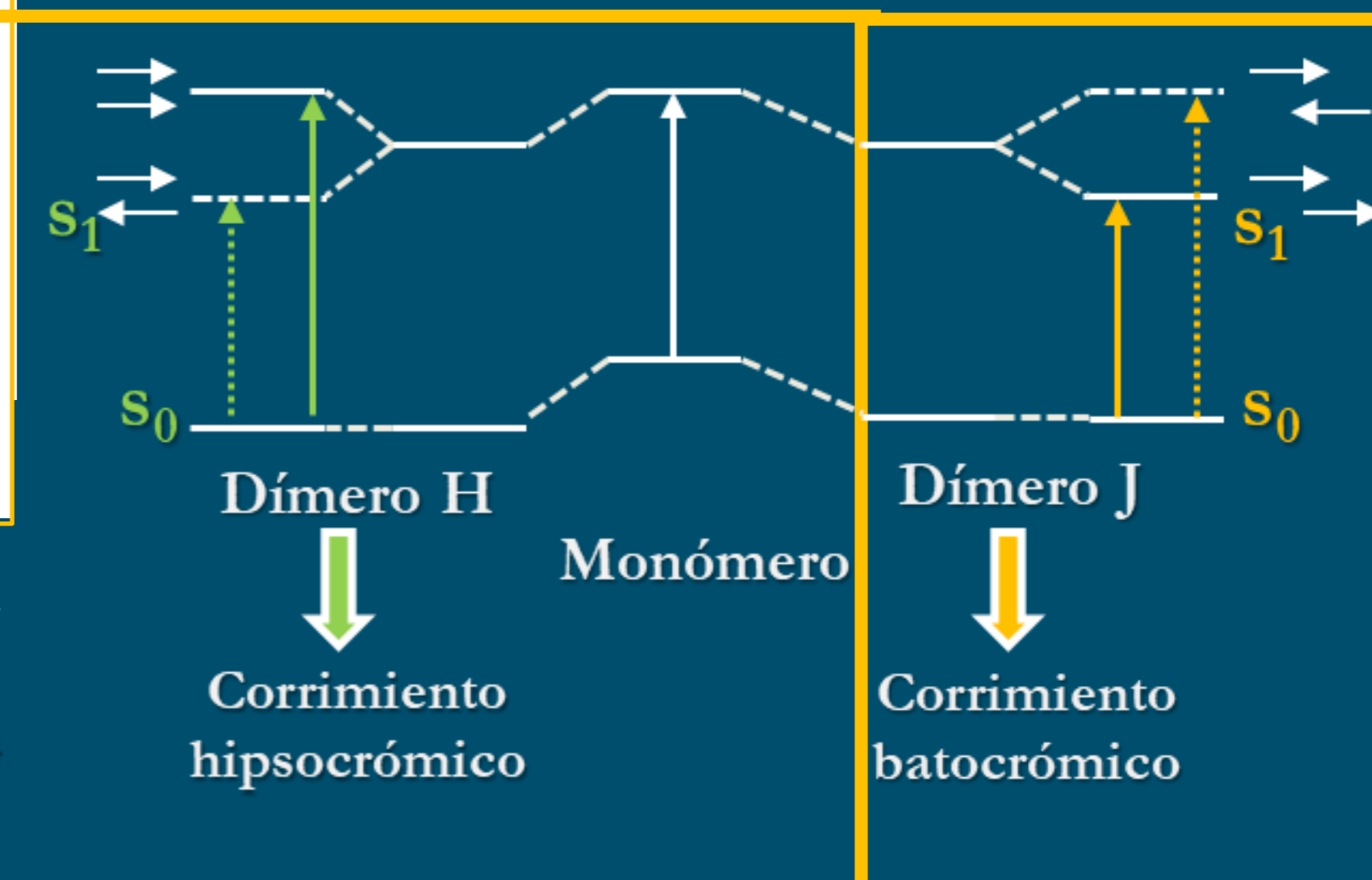
$$A_T = E_M \left(\frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8K_d C T}}{4K_d} \right) + E_D K_D \left(\frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8K_d C T}}{4K_d} \right)^2$$



El espectro del dímero se expresa por unidad monomérica, es decir, dividido por dos. **Constante de dimerización de $(4 \pm 1) \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$**

A partir de los valores medidos y tomando los datos de los máximos de absorbancia (601 nm y 699 nm), se calculó K_d ⁴. Para realizar este cálculo se estimó la absorptividad del monómero (E_M) a partir de la absorbancia de la solución más diluida ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

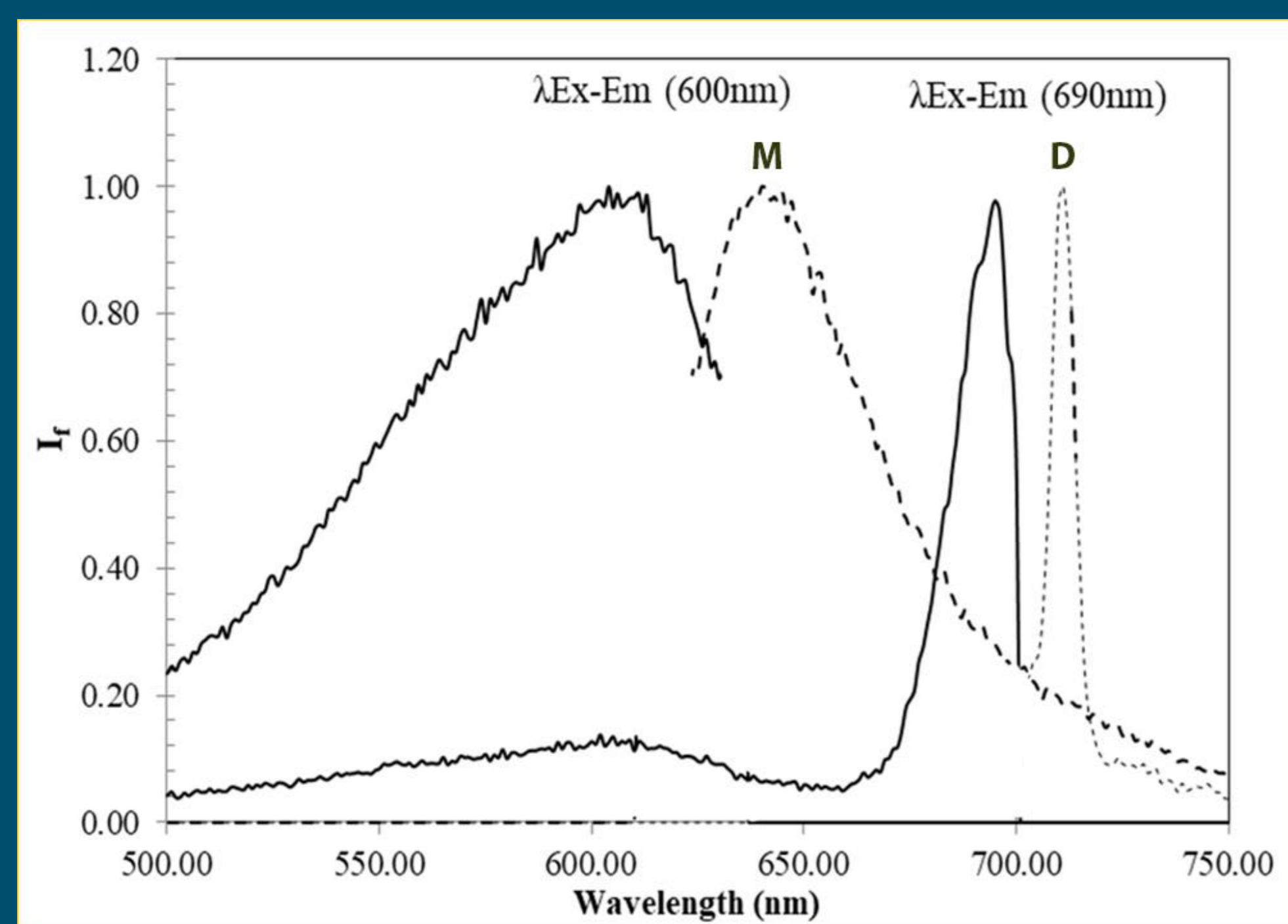
Estructura del dímero:



ESTUDIO DE FLUORESCENCIA

Los espectros de emisión se registraron a partir de la longitud de onda de excitación a 600 y 690 nm respectivamente. Para corregir la atenuación por absorción de la luz emitida de los espectros se aplicó la ecuación de Lakowicz.

$$F_{corr} = F_{obs} \text{ antilog} \left(\frac{OD_{ex} \pm OD_{em}}{2} \right)$$



Espectros de emisión y excitación de las dos especies (M: monómero, D: dímero)

Estimación del rendimiento cuántico de fluorescencia del dímero:

La determinación del rendimiento cuántico se realiza teniendo en cuenta los fenómenos de reabsorción y de re-emisión de la fluorescencia⁵ aplicando las siguientes ecuaciones y considerando como referencia un valor de Φ de 1×10^{-3} para el monómero⁶

01 A partir de la ecuación de Birks⁷ se calcula el rendimiento afectado por reabsorción

$$\Phi R_A^M = \frac{\Phi \alpha (1 - P)}{1 - \Phi P \alpha}$$

02 $\alpha = \frac{Abs \text{ Monomero}}{Abs \text{ Total}}$

03 $P = 1 - \int \frac{f(\lambda)}{\text{antilog} \left(\frac{OD_{ex} \pm OD_{em}}{2} \right)} d\lambda$

P se calcula a partir del espectro de emisión del monómero corregido por el factor de Lakowiz para cada concentración usando los espectros de emisión con una excitación de 600 nm.

04 Se calcula el rendimiento cuántico del dímero (ver Levitus⁸)

$$\frac{\Phi R_A^D}{\Phi R_A^M} = \frac{n_D^2}{n_M^2} \times \frac{\int_0^\infty I_f^D(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) d\lambda_{em}^{710}}{\int_0^\infty I_f^M(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) d\lambda_{em}^{640}} \times \frac{(1 - 10^{A^M(\lambda_{ex}^{600})})}{(1 - 10^{A^D(\lambda_{ex}^{690})})}$$

$$\Phi = \frac{\Phi R_A^D}{\alpha - P(\alpha - \alpha \Phi R_A^D)}$$

RENDIMIENTO CUÁNTICO DE FLUORESCENCIA DEL DÍMERO $\rightarrow 3.4 \pm 0.5 \times 10^{-4}$

05 Una vez obtenido ΦR_A^D se calcula Φ del dímero nuevamente con la ecuación de Birks⁷, para este caso P se calcula a partir del espectro de emisión del dímero corregido para cada concentración.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS:

- Se investigó la agregación molecular del índigo que se encuentra en la forma Keto en una solución de cloroformo concentrada, observando la formación de agregados fluorescentes de tipo J.
- El rendimiento cuántico reportado en bibliografía del índigo en cloroformo es bajo (1×10^{-3}); sin embargo, se evidencia en los espectros con valores de Φ_f en el orden de 10^{-4} .
- Los resultados obtenidos constituyen una base para la futura investigación sobre la caracterización fotoquímica del índigo en matrices sólidas. Esto último resulta relevante en relación a su uso como colorante en pinturas murales y de caballetes en arte colonial andino.

Agradecimientos: Universidad de Buenos Aires (UBACyT20020170100037BA) por el financiamiento. D.M.C. desarrollo este trabajo con una beca otorgada por CONICET

1. Chavan, R. B. 3 - Indigo dye and reduction techniques A2 - Paul, Roshan. Woodhead Publishing, 2015.
2. Sousa, M.M.; Miguel, C.; Rodrigues, I.; Parola, J.A.; Pina, F.; Seixas de Melo, J.S.; Melo, M.J. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2008, 7, 1353-1359.
3. Tomasini, E.; Castellanos Rodríguez, D.; Gómez, B. A. de Faria, D. L. A.; Rua Landa, C.; Siracusano, G.; Maier, M.S. *Microchem. J.*, 2016, 128, 172-180.
4. Florence; Naorem, H. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, vol. 198, p. 255-258.

5. Rodríguez, H.B.; Miranda, M.; Lagorio, M. G., San Román, E. *Acc. Chem. Res.*, 2019, 52(1), 110-118
6. Castellanos Rodríguez, D., Tomasini, E.; Lagorio, M.G. *a enviar a Photochem. Photobiol. Sci.* 2021
7. Julia I. Bricks et al. *Methods Appl. Fluoresc.* 6.2018
8. Levitus, Marcia. *Methods and applications in fluorescence* 8.3. 2020