

**UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA**

**UNIDAD
IXTAPALAPA**

**DEPARTAMENTO DE
QUIMICA**

ESTUDIO DE PETROPORFIRINAS EN ACEITES CRUDOS

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN QUIMICA**

PRESENTA

Q.F.B. MARCELA G. ESPINOSA PEÑA

ENERO 1994

JURADO:

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS.

DR. ARMANDO MANJARREZ MORENO.

DR. JESUS VALDEZ MARTINEZ.

LA PRESENTE TESIS FUE REALIZADA EN EL AREA DE QUIMICA INORGANICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, UNIDAD IXTAPALAPA Y EN EL LABORATORIO DE GEOQUIMICA ORGANICA DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO, BAJO LA DIRECCION DEL DR. ANTONIO CAMPERO CELIS.

AGRADECIMIENTOS

AL DR. ANTONIO CAMPERO CELIS POR LA DIRECCION DE ESTE TRABAJO.

AL DR. RUBEN OCAMPO TORRES POR SU ORIENTACION Y APOYO EN LA ESPECTROMETRIA DE MASAS Y CROMATOLOGRAFIA DE HPLC.

AL DR. JUAN PADILLA NORIEGA.

AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO POR TODAS LAS FACILIDADES OTORGADAS Y APOYO FINANCIERO DURANTE LA REALIZACION DE LA TESIS DE MAESTRIA.

A TODAS LAS PERSONAS QUE DE ALGUNA FORMA CONTRIBUYERON EN LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

DEDICATORIAS

A MIS PADRES:

CON CARIÑO.

A MIS HIJAS:

LILLIANA Y MICHELLE

**POR LA PACIENCIA Y COMPRENSION QUE ME TUVIERON DURANTE EL
DESARROLLO DE ESTE TRABAJO. ESPECIALMENTE A MICHELLE.**

**AL ING. CARLOS CUELLAR ANGULO ASESOR DE LA DIRECCION GENERAL DEL IMP, AL
ING. BALDOMERO CARRASCO VELAZQUEZ, SUBDIRECTOR . DE TECNOLOGIA DE
EXPLORACION DEL IMP, AL ING. SALVADOR HERNANDEZ GERENTE DE SERVICIOS TECNICOS
DE LA SUBDIRECCION DE EXPLORACION DEL IMP, AL ING. CRISTOBAL LEON JEFE DE DIV. DE
GEOQUIMICA ORGANICA, AL ING. PORFIRIO GARCIA EX JEFE DEL LABORATORIO DE
GEOQUIMICA Y A LOS TECNICOS ENRIQUE LIMON Y FELIPE GARCIA POR SU APOYO Y
COLABORACION EN ESTE TRABAJO.**

ESTUDIO DE PETROPORFIRINAS EN ACEITES CRUDOS

Resumen.	i
Introducción	iii
Objetivo	v

CAPITULO I

Antecedentes

1.1 Funcionalización de un Oxido inorgánico SiO₂, en fases ligadas ácido sulfónico y ácido perclórico.para separación de petroporfirinas de ión VO²⁺	1
I.2 Métodos convencionalesde extracción, aislamiento, y separación de petroporfirinas	10
1.3. Propiedades Físicas y Químicas de Porfirinas	12

CAPITULO II

Parte Experimental.

2.1 Instrumentación	48
2.2 Procedimiento	50

CAPITULO III

Resultados y Discusión.

3.1 Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)	57
3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB.)	59
3.3 Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-vis)	60
3.4 Cromatografía Liquida de Alta Presión (HPLC)	62
3.5 Resonancia Paramagnética Electrónica (R.P.E.)	64
3.6 Espectrometría de Masas (EM)	74

Discusión **82**

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones **85**

Perspectivas **87**

BIBLIOGRAFIA **88**

RESUMEN

En esta tesis se presenta el estudio de las metaloporfirinas de ion vanadilo (VO^{2+}) extraídas, aisladas, separadas y purificadas del residuo de un aceite crudo destilado y desasfaltado del pozo Ixtal-101, A-367, localizado en la Sonda Marina de Campeche, México. Para ello se utilizaron y optimizaron métodos de cromatografía convencional a fin de obtener porfirinas de vanadilo en tres etapas cromatográficas usando columnas de sílice y alúmina, seguidas de percolaciones sobre columnas empacadas de SiO_2 , previamente preparadas y funcionalizadas. La funcionalización en cuestión fue realizada por primera vez en este trabajo, preparando fases ligadas con ácido sulfónico y fases ligadas con ácido perclórico. La purificación final de las porfirinas se llevó a cabo utilizando cromatoplaque de sílice. Las petroporfirinas de vanadilo así obtenidas, se compararon con las extraídas, aisladas, separadas y purificadas del aceite crudo total del mismo pozo, usando solamente los métodos cromatográficos convencionales. Esto da como resultado: a) la valoración de la eficiencia de preparación de ambas fases ligadas por medio de microscopía electrónica e isothermas de adsorción de nitrógeno, probando su utilidad en la separación y purificación rápida de etioporfirinas de vanadilo b) La caracterización precisa de petroporfirinas de ion vanadilo por espectrometría de ultravioleta visible (UV-Vis), c) método de cromatografía líquida en fase reversa (HPLC), para reconocimiento de la cantidad de compuestos porfirinicos en las mezclas d) resonancia paramagnética electrónica (RPE), que permitió el cálculo de coeficientes con los que contribuyen tanto los orbitales atómicos del ion (VO^{2+}), como de los ligandos (nitrógenos, del macrociclo porfirínico enlazados al metal) en la formación de orbitales moleculares de las metaloporfirinas, así como el estado de covalencia y grado de distorsión que presentan las porfirinas de vanadilo obtenidas y finalmente e) la espectrometría de masas (EM), que permitió la identificación de las principales series homólogas mayores de

alquilporfirinas Etio, cicloalcanoporfirinas DPEP y series menores de rodoporfirinas TBP, BD y B de vanadilo, reconociéndose cambios en la relación DPEP/Etio, cuando las porfirinas son sometidas a altas temperaturas. Lográndose inferir sin embargo, por la distribución de iones moleculares y el intervalo de compuestos con número de carbonos de C₂₈-C₃₂ para las porfirinas DPEP, que ellas pudieran provenir de algunos precursores biológicos potenciales como las clorofilas "a", "b", o "c"^{46,47} y compuestos con intervalo de número de carbonos C₃₄-C₃₈ probablemente puedan tener como precursores a las bacterioclorofilas "c", "d" o "e"⁴.

INTRODUCCION

La composición y estructura químicas de los diversos componentes del petróleo, arenas alquitranadas, carbón y otros combustibles fósiles, ha sido y continuará siendo materia de innumerables estudios para tratar de relacionarlas con su origen, los mejores métodos de extracción, las tecnologías de separación y refinación, así como las consecuencias y características de su utilización.

Dentro de estos estudios hay un número considerable de los que tratan sobre las fracciones y compuestos derivados del petróleo que contienen el elemento vanadio. El interés cada vez mayor que persiguen estas investigaciones está dirigido en especial a dos importantes áreas: al esclarecimiento del origen bioquímico del petróleo y al conocimiento químico de las estructuras donde se halla insertado para eliminarlo de las fracciones del petróleo que se someten a procesos catalíticos, donde el vanadio actúa como un envenenante de los diferentes catalizadores empleados en procesos de refinación y petroquímica. Resulta clara entonces la importancia de poder distinguir, por ejemplo, si el vanadio está ligado de manera orgánica covalente en una metaloporfirina, o bien si éste metal se encuentra presente iónicamente en la región interplanar de ciertas arcillas asociadas con un depósito de petróleo.

Con el propósito de caracterizar apropiadamente las especies de vanadio presentes en los yacimientos de petróleo, es necesario disponer de técnicas de extracción, separación, y purificación que hemos adaptado de los resultados de la literatura y, algunas veces, modificado e implementado de manera original, para mejorar nuestra comprensión acerca de la forma real en que se encuentra el vanadio en las fracciones de nuestro interés.

La espectrometría de masas y sobre todo la resonancia paramagnética electrónica (RPE), aquí nos han sido valiosas; éstas técnicas de resonancia magnética se han usado desde hace bastante tiempo en estudios de combustibles, comenzando por el trabajo de Ingram⁷² que ha utilizado la RPE, y otros investigadores que han hecho aplicaciones

recientes tanto de EPR como de resonancia magnética nuclear RMN en problemas de investigación de hulla enfatizando el componente orgánico. Sin embargo, en forma reciente un número cada vez mayor de investigadores ha usado la RPE en la caracterización de metales en combustibles fósiles mostrando que ésta técnica ofrece ventajas especiales sobre otros métodos analíticos.

Esta técnica tiene alta sensibilidad, puede detectar metales en concentraciones del orden de ppm y además es no destructiva, porque la estructura química donde se encuentra ligado el metal se conserva. Es posible también poder estudiar in situ, los efectos de concentración, temperatura, presión y otras condiciones durante una simulación en un laboratorio de procesos de producción. Una ventaja adicional de RPE en el estudio de las condiciones de proceso, es que los radicales libres paramagnéticos son muy importantes en varias reacciones que sufren los combustibles fósiles, por ejemplo, se ha encontrado una correlación entre el rendimiento en combustible líquido y la concentración de radicales libres.

Objetivo

Dada la importancia de la presencia del elemento Vanadio en diversos componentes del petróleo y el reconocimiento de la forma real de como se encuentra insertado en biomarcadores potenciales tales como las porfirinas de ión vanadilo provenientes de extractos de aceite de sedimentos, lutitas , bitúmenes y Petróleos.

En esta Tesis se plantearon los siguientes objetivos:

1).- Contribuir en la optimización de técnicas cromatográficas de separación y purificación de mezclas de petroporfirinas de vanadilo usando gel de sílice previamente funcionalizada en fase ligada con ácido sulfónico y ácido perclórico de intercambio catiónico fuerte. Caracterizadas por métodos de fisisorción, microscopía electrónica de barrido y análisis elemental para probar su validez.

2).- Conocer el estado de covalencia del ión paramagnético de VO^{2+} , enlazado al núcleo porfirínico y el grado de distorsión tetragonal, que presentan las petroporfirinas obtenidas del aceite crudo total y residuo del aceite destilado y desasfaltado, del pozo Ixtal-101, A-367. por dos diferentes métodos y técnicas cromatográficas. Caracterizándolas por métodos espectroscópicos de RPE.

3).- Conocer la composición relativa de intensidad/cantidad de los compuestos porfirínicos en mezclas puras de las petroporfirinas aisladas del aceite crudo total y residuo destilado y desasfaltado por cromatografía líquida de HPLC. Para evaluar la influencia de la temperatura y la eliminación de la fracción asfáltica en extracción de petroporfirinas.

4).- Finalmente la caracterización por espectrometría de masas EM para reconocimiento e identificación de las distribución de iones moleculares de las dos series homólogas mayores Porfirinas DPEP, Etio y series homólogas menores TBD, BD y B reportadas por la literatura. Así como la inferencia de algunos de sus posibles precursores biológicos.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Funcionalización de un óxido SiO_2 en fases ligadas ácido sulfónico y ácido perclórico para separación de petroporfirinas de ión VO_2^+ .

Características de la gel de sílice.- La gel de sílice empleada para cromatografía de adsorción es un sólido amorfo y poroso, de gran área superficial (30 a más de $500\text{m}^2/\text{g}$), alto volumen de poro (0.4 a 1.2 ml/g) un diámetro de poro uniforme comprendido entre 60 y 300 Å, aunque pueden emplearse mayores diámetros de poro en otras metodologías, típicamente cromatografía de exclusión molecular. Figura 1.

Químicamente, puede definirse como un óxido de silicio hidratado, de tipo $(\text{SiO}_2 + \text{HO}_2)_n$, en el cual sus átomos metálicos internos están ligados entre sí por átomos de oxígeno (puentes siloxano Si-O-Si) y los superficiales a grupos hidroxilo, constituyendo los grupos silanoles (Si-OH); estos silanoles pueden ser de tipo "libre", "vecinal" o geminal y son los responsables de la actividad superficial. Figura 2.

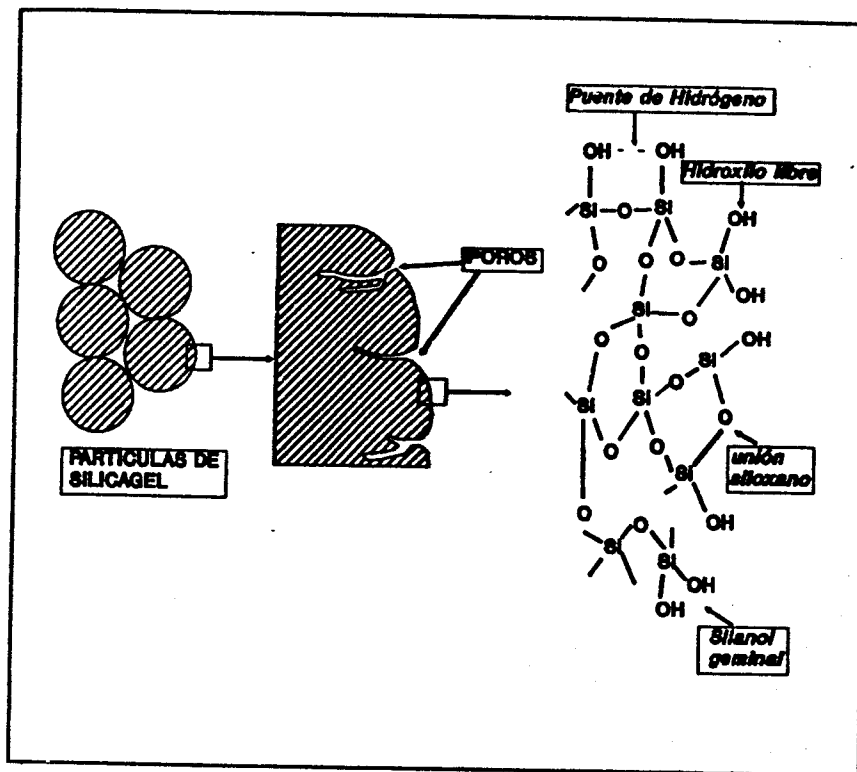


Figura 1. Estructura de la gel de sílice, mostrando sus poros y la estructura química interna y externa.

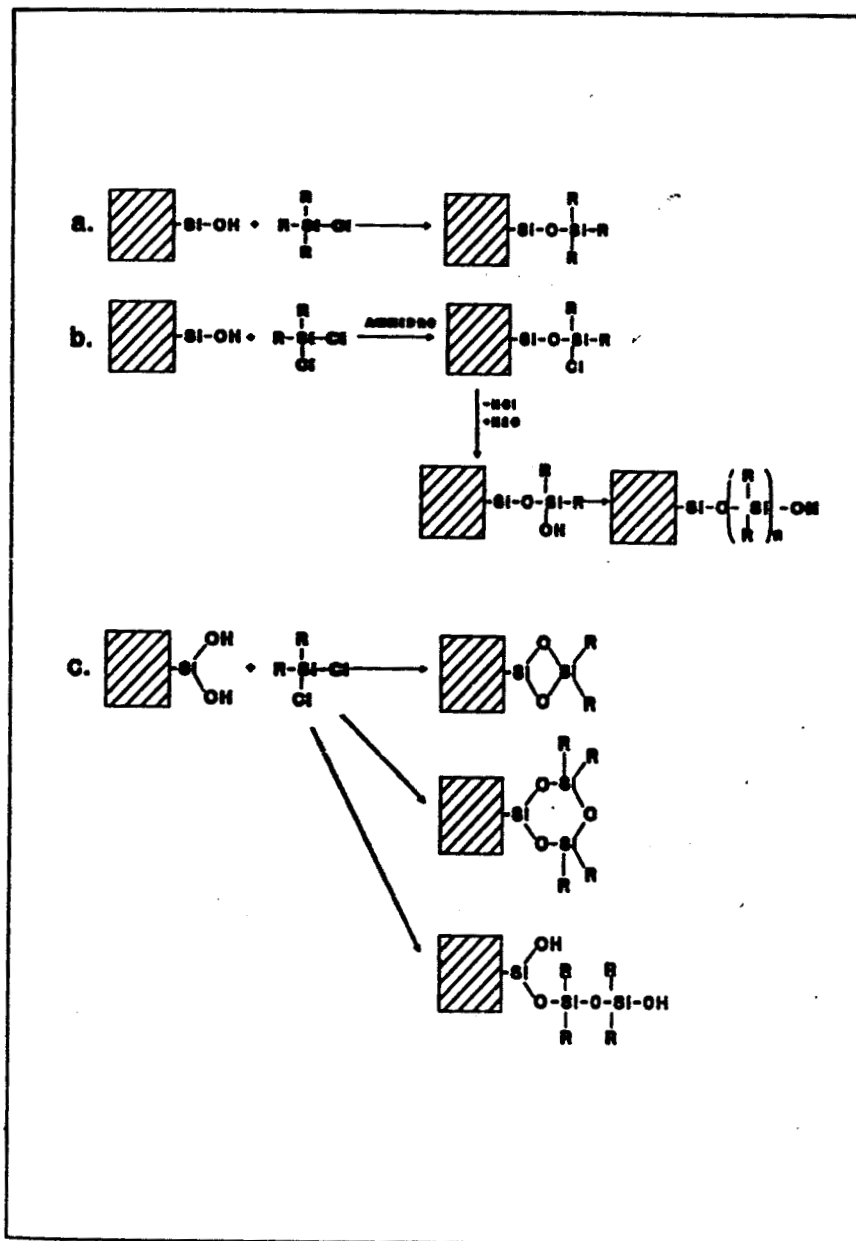


Figura 2. Algunas rutas de síntesis de fase ligada a gel de sílice, mostrando la unión de un organo monoclorosilano-silano a un silanol libre (a), y de un organo diclorosilano a un silanol libre (b) y a un silanol geminal (c).

La gel de sílice es fuertemente higroscópica y el agua fijada por puentes de hidrógeno a los silanoles es responsable de su bloqueo y pérdida de actividad. El agua adsorbida es desorbida por tratamiento térmico a 125 y 175 °C, pero a temperaturas superiores de 200 °C se pierde agua por condensación de los grupos silanoles, con formación de puentes siloxanos estables, produciéndose una gel de sílice hidrófobo e inactivo.

La concentración de hidroxilos superficiales en una gel de sílice totalmente hidroxilada se ha calculado que corresponde a 5 OH-A^2 , los que en partículas de $450 \text{ m}^2/\text{g}$ equivalen⁵¹⁻⁵² a unos $8-9 \text{ } \mu\text{moles}/\text{m}^2$.

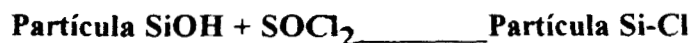
Preparación de una fase ligada.- La partícula de fase ligada está compuesta por material de base, gel de sílice, alúmina, agarosa, copolimero de estireno, divinilbenceno, etc, al que se une químicamente un compuesto que contiene un grupo funcional determinado. La estructura química interna y superficial, su reactividad y pureza, le confieren características muy variadas y determinan profundas diferencias en el tipo de tratamiento. La mayor parte del material disponible comercialmente está formado por el gel de sílice a la cual se ha unido un grupo funcional por unión covalente de tipo siloxano (partículas Si-O-R).

Las uniones clásicas de grupos funcionales a la gel de sílice son básicamente cuatro:

1. Tipo éster (Si-OR)⁵⁶



2. Tipo Amino (Si-NR₂)^{55-58.}

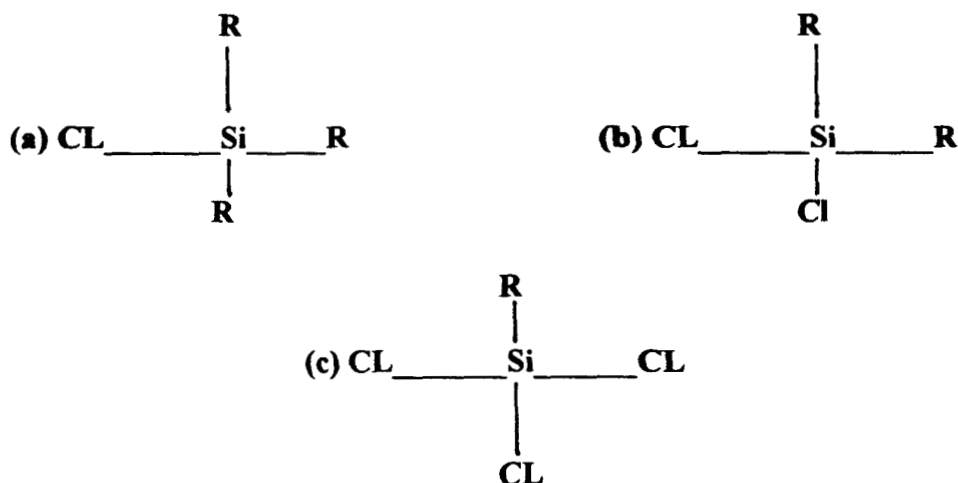


3. **Tipo carbono (Si- CR₃)**⁵⁹.



4. **Tipo siloxano (Si-O-SiR₃)**⁶⁰⁻⁶².

Es la de mayor utilización (prácticamente total, en empaques de base gel de sílice). Y se sintetiza por reacción de los silanoles de la gel de sílice con organo n halo silanos generalmente clorosilanos, que pueden ser (a) monofuncionales, (b) bifuncionales y (c) trifuncionales. Por ejemplo, para un clorosilano:



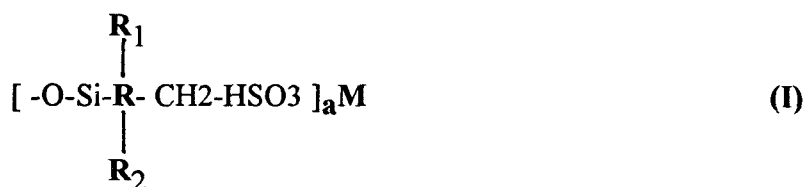
La sílice completamente hidroxilada contiene de 8-9 μmoles OH-/m². Sin embargo, la máxima cobertura lograda para una monocapa con trimetilclorosilano (TMCS) una molécula pequeña es de 4.5-4.9 μmoles/m² suficiente para reaccionar con aproximadamente 50% de los silanoles superficiales y sólo se logra un 4.1 μmoles/m² con n-alquil dimetil silanos, donde el n-alquilo es algo mayor que el metilo del (TMCS)⁵⁴. Esto se debe a factores estéricos.

Silanización de la gel de sílice.- Como la silanización se efectúa sobre los grupos silanoles libres accesibles, se trata de maximizar su concentración superficial. Esto se logra calentando el material con ácidos (clorhídrico o nítrico y sulfúrico)⁵⁹ o por calcinación a 850 °C para aumentar su resistencia mecánica, seguida de un tratamiento con ácido fluorhídrico para producir nuevamente los silanoles superficiales⁶⁰.

Luego el gel de sílice se suspende en un solvente, generalmente tolueno y se calienta a reflujo con clorosilano (por ejemplo octil dimetil clorosilano) y una amina (piridina, imidazol), para tomar el ácido clorhídrico liberado y catalizar la silanización. la cadena carbonada aumentará proporcionalmente con la temperatura y tiempo de reflujo, hasta llegar a una meseta. Luego de la silanización primaria, puede efectuarse una segunda silanización con trimetilclorosilano (end capping). Finalmente el producto se lava con tolueno, metanol, acetona y se seca.

Funcionalización en fases ligadas ácido sulfónico y ácido perclórico.- La funcionalización modificada del SiO₂ desarrollada para éste trabajo fué lograda basandonos en los trabajos de Barwise y Whitehead 1980,⁹.

La sílice contiene en su superficie grupos hidroxilo de fórmula general (I), (II):



R es un radical divalente de una cadena carbonada con más de 20 átomos de carbono, **R₁** y **R₂** son grupos alcoxi conteniendo más de 20 átomos de carbono, o productos de hidrólisis **M** es un ión hidrógeno o metal (**a**), es un entero que corresponde a la valencia del metal **M**. La funcionalización es un proceso que comprende a la reacción de un óxido inorgánico conteniendo en su superficie grupos hidroxilo formando un compuesto de fórmula (III).



R, **R₁**, **R₂** ya han sido definidos y (**Y**) es el átomo de halógeno o un grupo alcoxi o ariloxi conteniendo más de 20 átomos de carbono y **X** es un átomo de halógeno. Este tipo de compuestos después se hace reaccionar con una solución de sulfito inorgánico e hipoclorito para formar la sal de sulfonato y perclorato que después pueden ser convertidos a grupos ácido sulfónico y perclórico por adición opcional de ácido sulfúrico y perclórico diluidos.

Seguindo esta ruta de funcionalización, hemos preparado dos nuevos tipos de fase ligada ácido sulfónico y ácido perclórico, modificando la adición del haloalcoxisilano o haloariloxisilano por la de un organosilano fenil silicón (OV-17). para separación de porfirinas de ion vanadilo.

Dependiendo de la preparación de los óxidos de silicio y los grupos funcionales ligados a ellos se pueden obtener varios grados de cristalinidad. El área de estos óxidos funcionalizados esta relacionada con el grado de cristalinidad, es decir entre más cristalino sea el óxido su área superficial sera menor y entre más amorfo sea, tendrá mayor área superficial. Esto generalmente depende del tiempo de reflujo o la concentración del ácido.

Una forma de conocer si se ha logrado la funcionalización del SiO_2 es por el análisis químico elemental de elementos que forman el grupo funcional ligado al óxido y el grado de cristalinidad mediante el método BET que determina el área superficial. Este método de fisisorción esencialmente toma en consideración la inspección de las isothermas de adsorción de nitrógeno obtenidas para su identidad y clasificación; una vez clasificadas se utilizan para conocer la naturaleza de la histerésis. Figura 3: Cuando son encontradas isothermas de tipo II, IV y VI se pueden construir gráficas con cierto intervalo de linealidad para calcular el A_{BET} la cual después generalmente se valora mediante un método computacional de fisisorción denominado método-t para probar la validez del A_{BET} . Cuando se identifican isothermas de adsorción de tipo IV, (figura 4) se pueden conocer otros parámetros importantes que convalidan su determinación como la medida de distribución de poro que compara el área acumulativa y volumen de poro con el A_{BET} y V_p respectivamente.

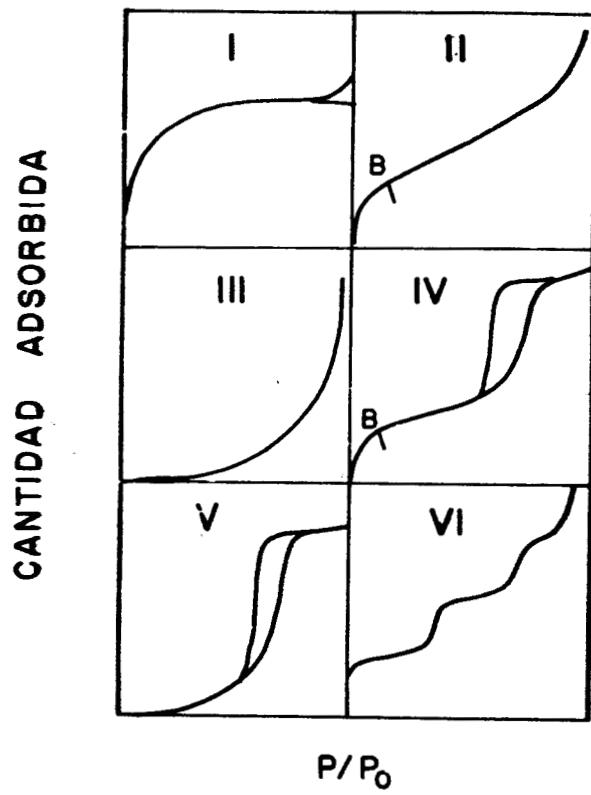


Figura 3 Tipos de isothermas de adsorción.

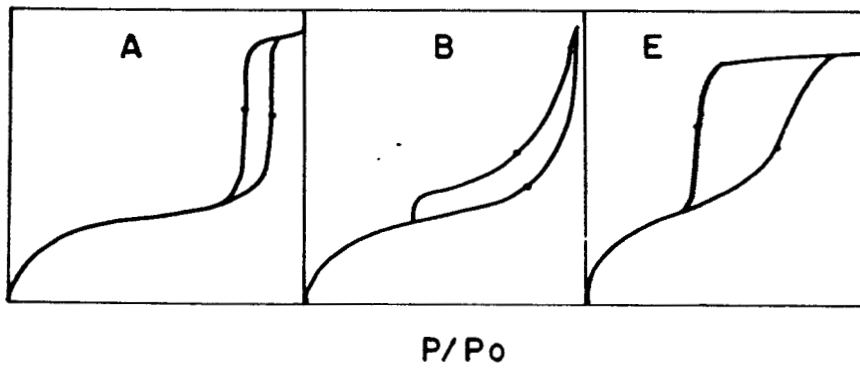


Figura 4 Tipos de ramas de histéresis

I.2 Métodos convencionales de extracción aislamiento, separación y purificación de petroporfirinas.

Métodos de extracción.- Los métodos convencionales de extracción pueden resumirse en los siguientes:

a).- Método del ácido metán sulfónico (MSA).

b).- Métodos de CC convencional sobre gel de sílice.

c).- Método de N,N Dimetil Formamida (DMFA)

El método **a)** es muy popular en la extracción de petroporfirinas, sin embargo, tiene desventajas ya que se pierde casi un tercio de la muestra. El método **c)** también es usado, sin embargo, el reactivo DMFA no es común.

Nosotros hemos empleado en este trabajo el método **b)** cuyos detalles se describen en la parte experimental correspondiente.

b).- Los métodos cromatográficos de gel de sílice en columna convencional (CC), desarrollados por Barwise et al., 1980⁹, Quirke et al., 1980^{b11}, Didyk et., al 1975¹⁷, Ocampo et.,al 1985,⁴⁷. han logrado simplificar en buena medida la extracción de porfirinas usando una combinación de soportes, disolventes y eluyentes polares que ofrecen ventajas y opciones sobre otros métodos en la obtención de todo tipo de petroporfirinas. Las técnicas varían de acuerdo al tipo de estudios que se pretenda llevar a cabo.

Las mezclas extraídas por los métodos descritos son -aisladas, separadas y purificadas siguiendo métodos cromatográficos de:

CC convencional de gel de alumina

CC de fase ligada sulfónica y cromatoplasmas de gel de sílice⁹.

Aislamiento CC convencional de gel alúmina.- El aislamiento de porfirinas generalmente se lleva a cabo en CC de gel alúmina o cromatoplaca, repitiendo la operación varias veces para las fracciones mayores de porfirinas identificadas de vanadilo o níquel, usando generalmente una combinación de disolventes neutros o medianamente polares para aislar las porfirinas específicas de restos de fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos.

Separación y purificación por CC de fase ligada sulfónica y de Cromatografía en placa.- El método convencional de separación y purificación de porfirinas de vanadilo se efectúa en CC empacadas con un óxido inorgánico SiO_2 funcionalizado en fase ligada sulfónica o bien, en cromatoplasas de gel sílice, los métodos de separación, en CC de gel de sílice funcionalizada ácido sulfónica desarrollada por Barwise y Whitehead 1980¹³ han tenido poca difusión, debido principalmente a que solo petroporfirinas específicas de vanadilo pueden ser recuperadas.

La técnica consiste, unir grupos funcionales específicos R-HSO_3 , a base de la funcionalización de un óxido inorgánico, generalmente SiO_2 silanizado mediante un haloalcoxisilano o un haloariloxisilano, más la adición de una sal a base de sulfito y la agregación opcional de un ácido mineral diluido. Después las porfirinas son aplicadas para un pasaje rápido disolviéndolas con heptano neutro y después eluyéndolas con una mezcla proporcional de Heptano:tolueno.

Cuando el objetivo de la investigación está encaminado al estudio exclusivo de porfirinas de vanadilo ésta técnica optimiza tiempo, la recuperación es excelente y las metaloporfirinas permanecen intactas. Evitándose así, tediosas etapas de recuperación, enriquecimiento y pureza que consumen mucho tiempo.

En la cromatografía en placa, las porfirinas aisladas son aplicadas a la placa, disueltas en la mínima cantidad de un solvente polar generalmente cloroformo o diclorometano puro y después corridas en una cuba cromatográfica, con una mezcla a partes iguales de solventes neutros y polares. Así, son separadas fracciones con diferente

velocidad de corrimiento R_f cromatográfico, de porfirinas de vanadilo de diferente polaridad. Enseguida, las porfirinas son raspadas de la placa y después, filtradas en pequeñas cc empacadas con gel sílice y lavadas con diclorometano puro. Durante todas las etapas cromatográficas los solventes son evaporados mediante rotavapor y secadas bajo atmósfera de Argón, haciendose después la identificación de quelatos, mediante el análisis de espectrofotometría UV- vis.

I.3 Propiedades físicas y químicas de las porfirinas.

La estructura básica de las porfirinas es la porfina, un compuesto ciclico en el cual, cuatro anillos de pirrol se encuentran interconectados por puentes metino ($\text{CH}=\text{}$), figura 5.

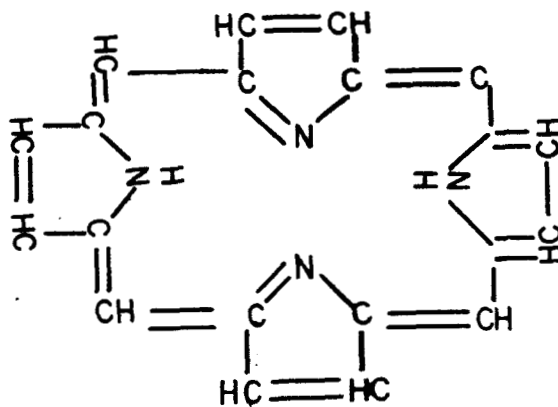
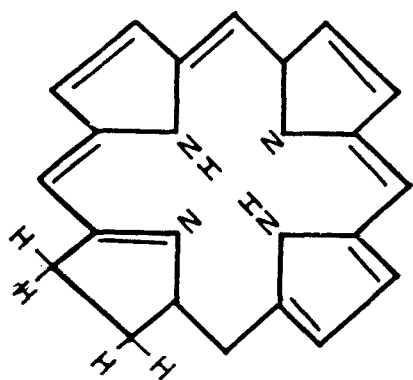


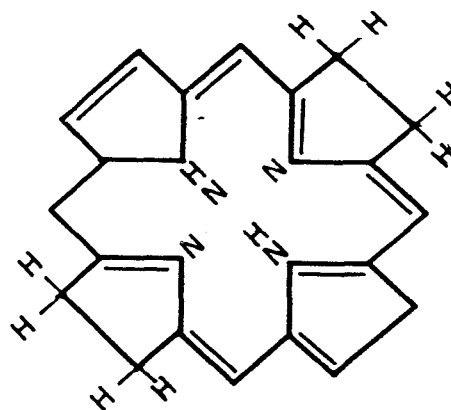
Figura 5 Estructura de una porfina.

La reactividad de la estructura pirrónica en el núcleo de la porfina se ve muy reducida por el carácter aromático incrementado, pero más significativamente porque las posiciones alfa reactivas se encuentran ocupadas.

Las porfirinas libres de metales son: las dihidroporfirinas o clorinas y las tetrahidroporfirinas. Figura 5a.



DIHIDROPORFIRINA



TETRAHIDROPORFIRINA

Figura 5a

Nomenclatura.- existen varias maneras de numerar los átomos del ciclo de porfirinas. Nosotros hemos adoptado la numeración de 1-20 que corresponde al mismo tiempo a la numeración biogénética. En lo que concierne a los agrupamientos enlazados al núcleo porfirínico, los números arábigos se utilizan para designar los carbonos que están enlazados. Figura 5b.

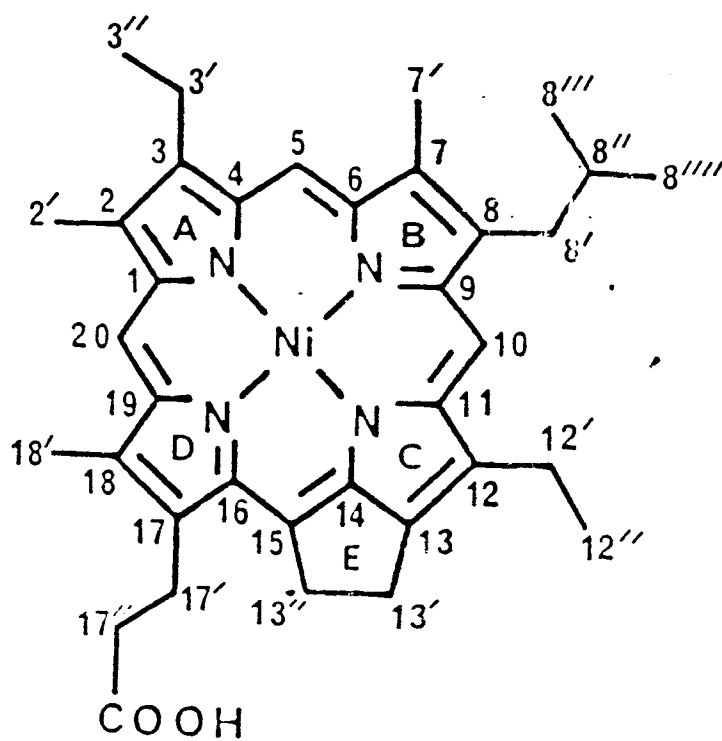


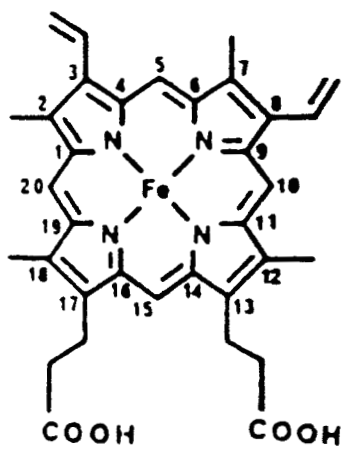
Figura 5b Estructura de una porfirina para nomenclatura.

Las propiedades de las **metaloporfirinas** pueden deducirse **observando** las propiedades y características de las **porfirinas** libre base sobre todo en lo que se refiere a intercambio y reemplazamiento de **metales** y la estabilidad.

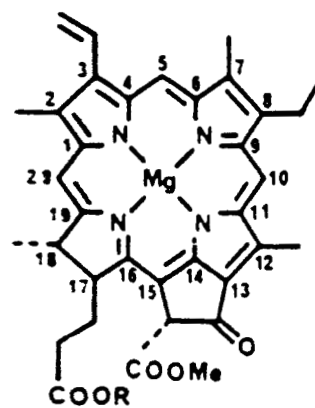
Estructura .- las metaloporfirinas difieren entre si por los grupos **substituyentes** de los anillos **pirrólicos** y por el ión **metálico** con el que estan complejadas. Las porfirinas más estables son aquellas donde los dos **hidrógenos** del anillo de porfirina son reemplazados por un pequeño cation divalente. **Dunnig et al., 1953⁴⁸, Corwin, 1955⁷⁴, y Erman et al., 1957⁷⁵.**

Las porfirinas aisladas de **los** sedimentos¹⁻³. Son llamadas por esta razon, **petroporfirinas**, las cuales representan a una importante familia de biomarcadores; su gran interés geoquímico se debe principalmente a su presencia en la **materia orgánica** depositada en rocas sedimentarias y a la gran estabilidad de su esqueleto.

Las petroporfirinas son **compuestos rojos** que se caracterizan por tener el núcleo **tetrapirrónico** característico de las **clorofilas** y el grupo hemo de la **hemoglobina**. En el primero de estos compuestos el **macrociclo** se encuentra coordinado por un átomo central de **magnesio**. en el segundo el elemento coordinado es el **fierro**. Figura 5c.



hemo

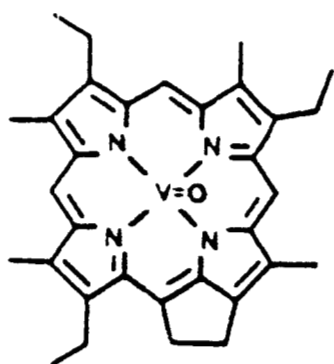


Clorofila a

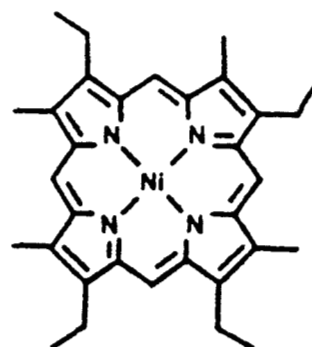
R = Etilo

Figura 5c

Las petroporfirinas fueron aisladas por Treibs hace 50 años dentro de ciertos petróleos, carbones y esquistos bituminosos⁴⁻⁵. Probandose el origen biológico de estas importantes fuentes de energía fósil. Treibs⁴, supuso la existencia de dos complejos porfirínicos: los complejos de vanadilo de la deoxoeritroporfirina de vanadilo DPEP 1 (V=O) y los complejos de níquel Etioporfirina 2 (Ni), (figura 6) V=O DPEP y Ni Etio III.



1 (V=O)
(V=O) DPEP



2 (Ni)
Ni Etio II

Figura 6

Treibs supuso que la V=O DPEP es una forma molecular de la clorofila "a", uno de los pigmentos verdes más abundantes de las plantas superiores, estableciendo su famoso esquema de degradación conocido con su nombre (figura 7), de manera similar al estableció otro esquema de degradación a partir de la hemo, (figura 7) para poder explicar el origen de la Ni Etio III.

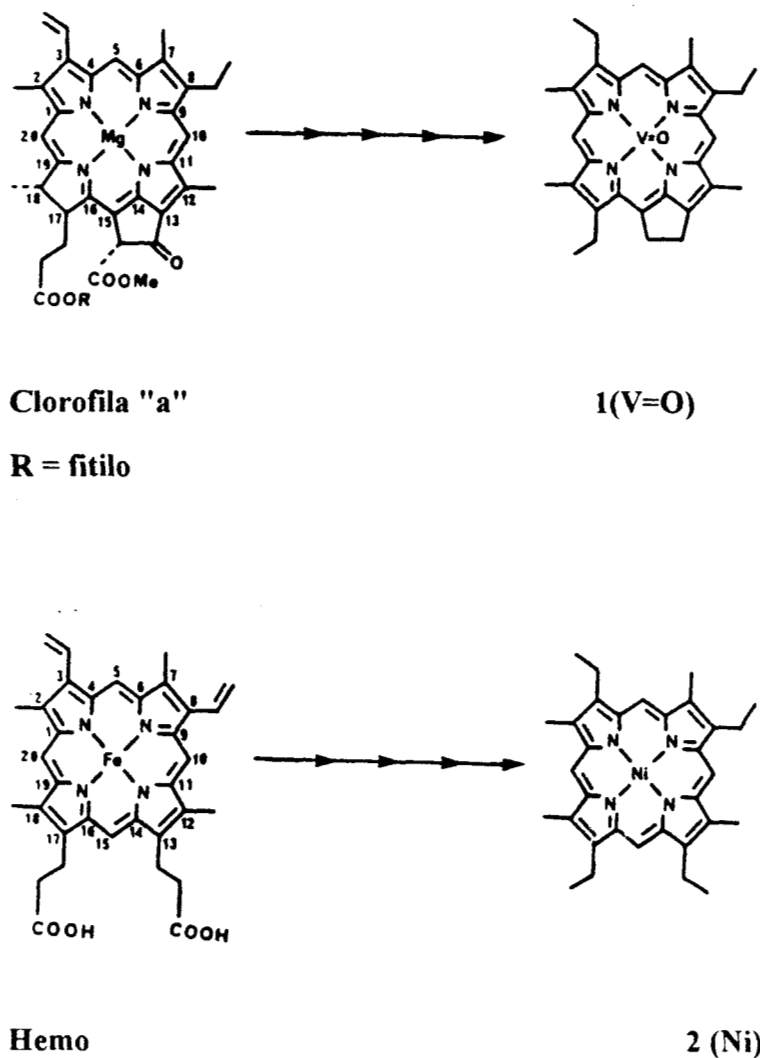
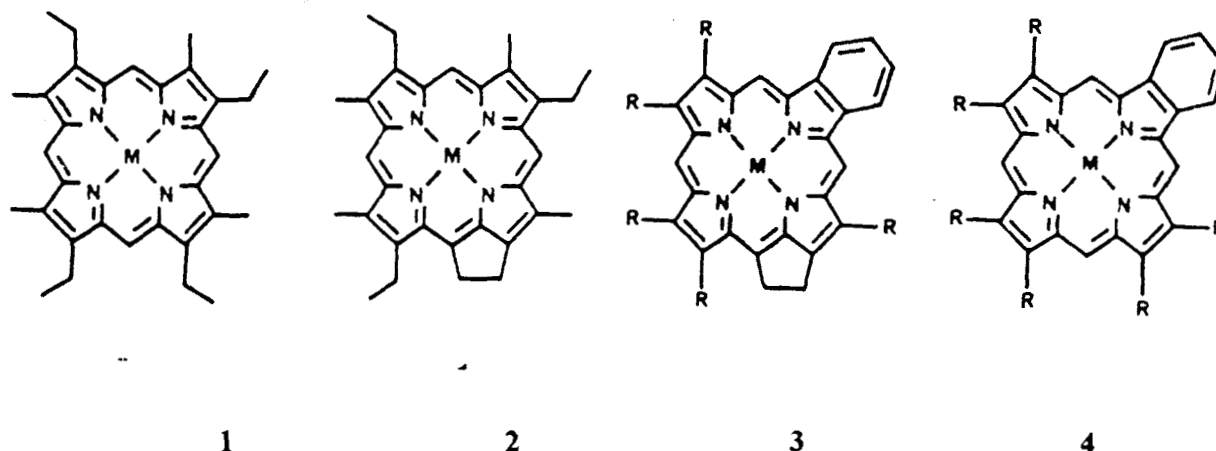


Figura 7
Esquema de Treibs

Posteriormente a el trabajo de Treibs. Los primeros progresos obtenidos se dieron gracias al desarrollo durante los años 60's de métodos físicos como la espectrometría de masas EM, pudiendose mostrar entonces la complejidad de las mezclas de petroporfirinas⁹⁻¹². Principalmente de compuestos de dos series típicas mayores que son las deoxifiloeritroporfirinas (DPEP) **1** y las Etio porfirinas III (Etio III) **2**.

Los términos "DPEP y Etio" son aplicados juntos a cada miembro de cada serie como las "Etio" o simples polialquilpetroporfirinas **1** y las de masa más elevada como son las "DPEP" **2** que presentan una insaturación de más y poseen un ciclo suplementario. De igual manera han sido definidas las series menores tales como las rodoporfirinas **3** y **4** ^{11,13} que presentan tres insaturaciones (Rodo Etio) o cuatro (Rodo DPEP) suplementarias respecto de las Etio. La homología entre miembros de una misma serie se sitúa a nivel del número unidades (CH₂) dentro de los sustituyentes alquílicos.



R= H, CH₃, CH₃-CH₂ o n-alquilo.

El conocimiento de la existencia de alquilpetroporfirinas con más de 40 átomos de carbono fué dado gracias a la espectrometría de masas⁶⁻¹¹⁻¹³.

Basandose en el esquema de Treibs, la clorofila "a" no puede dar compuestos con más de 32 átomos carbono, después de la descarboxilación de las alquilpetroporfirinas así que para poder explicar la presencia de porfirinas que poseen cadenas más largas que las de la clorofila "a" muchas hipótesis han sido emitidas. Algunas de ellas son:

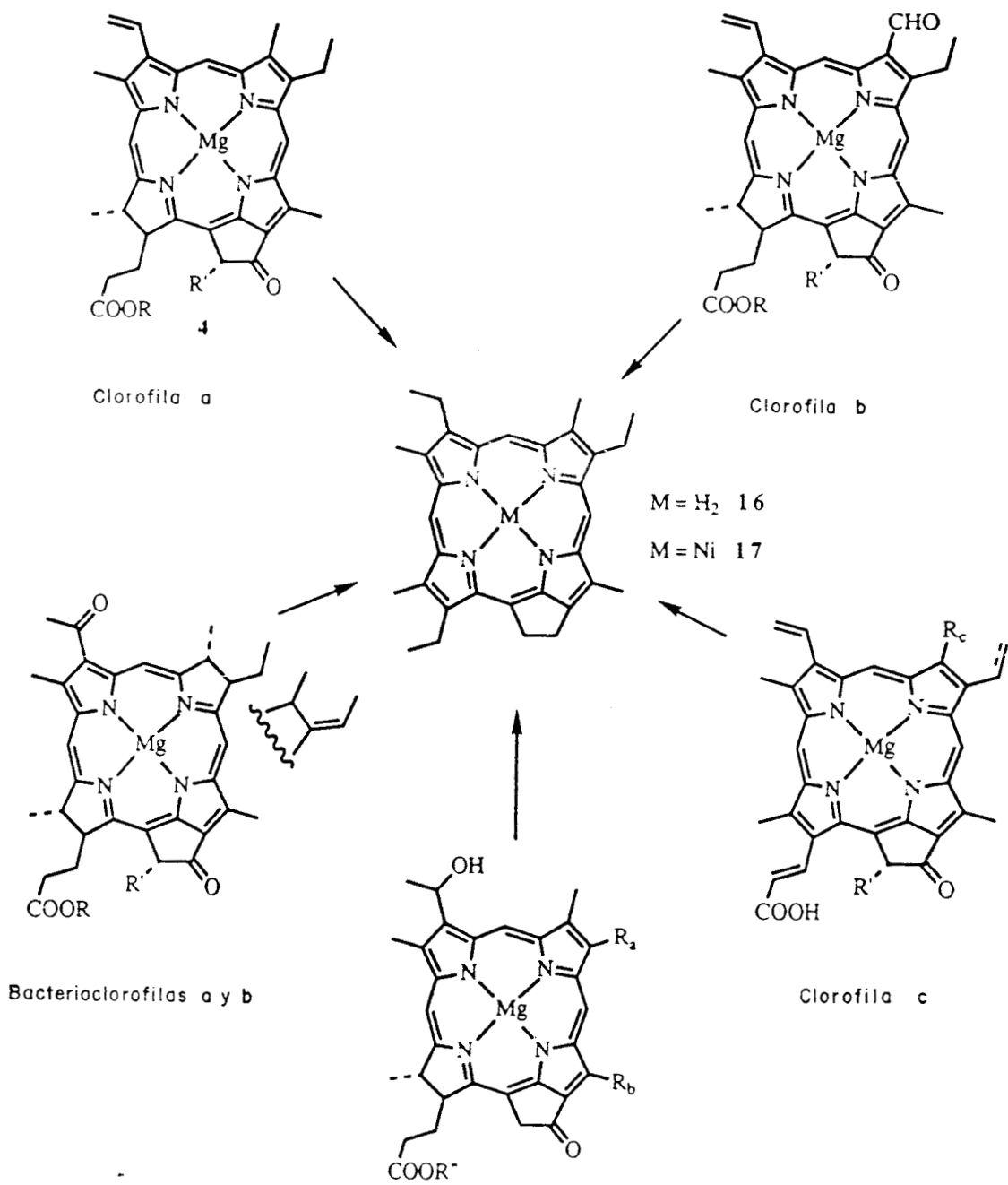
- Proveniencia de las clorofilas que poseen dos substituyentes alquílicos más largos (respecto a la clorofila "a") tales como las bacterioclorofilas "c", "d" y "e", de bacterias fotosintéticas de la familia de las clorobiaceas⁶⁻¹⁵.

- Reacciones de transalquilación, más precisamentede alquilación seguida de la alquilación de la posición liberada^{5,7} De los experimentos de simulación que se han llevado a cabo^{12,14}. en presencia de alúmina o de arcillas como la illita o la mormorillonita se producen subitamente reacciones de transalquilación que las porfirinas de grandes cadenas alargadas liberan.

- El cracking térmico de complejos poliméricos orgánicos, como el kerógeno que dan origen a porfirinas con cadenas más largas, de la misma manera que como se forman las largas cadenas de n-alcanos de algunos petróleos^{10,15}.

Los precursores de estas porfirinas que poseen cadenas más largas, están ligados probablemente al kerógeno por reacciones que implican a los grupos vinilo presentes, al origen de las clorofilas, así como reacciones de tipo Friedel-Crafts cuando las posiciones libres estan presentes en esas moléculas, o por reacciones de radicales libres, cuando ocurre descarboxilación de los compuestos de origen.

- Reducción de grupos carboxílicos de clorofilas dando lugar a descarboxilaciones de alto peso molecular⁶, que pueden explicar la formación de petroporfirinas conteniendo hasta 33 átomos de carbono a partir de la clorofila "a".



Terminos inferiores de bacterio clorofila d

R = phytyle
R' = COOMe
R'' = famésyle
R_a = éthyle, n-propyle, i-butyle, n-pentyle
R_b = méthyle, éthyle
R_c = méthyle, COOMe

Precursores biológicos potenciales de la DPEP.

- Reacciones de transalquilación, más precisamente de alquilación seguida de la alquilación de la posición liberada^{5,7}. De los experimentos de simulación que se han llevado a cabo^{12,14}, en presencia de alúmina o de arcillas como la illita o la mormorillonita se producen subitamente reacciones de transalquilación que las porfirinas de grandes cadenas alargadas liberan.

- El cracking térmico de complejos poliméricos orgánicos, como el kerógeno que dan origen a porfirinas con cadenas más largas, de la misma manera que como se forman las largas cadenas de n-alcános de algunos petróleos^{10,15}.

Los precursores de estas porfirinas que poseen cadenas más largas, están ligados probablemente al kerógeno por reacciones que implican a los grupos vinilo presentes, al origen de las clorofilas, así como reacciones de tipo Friedel-Crafts cuando las posiciones libres están presentes en esas moléculas, o por reacciones de radicales libres, cuando ocurre descarboxilación de los compuestos de origen.

- Reducción de grupos carboxílicos de clorofilas dando lugar a descarboxilaciones de alto peso molecular⁶, que pueden explicar la formación de petroporfirinas conteniendo hasta 33 átomos de carbono a partir de la clorofila "a".

La hipótesis de Treibs respecto de que el origen de las porfirinas EtioIII, resulta de la degradación de las hemo (figura 2) ha sido descartada por Corwin¹⁶ (1960). En efecto, la masa de carbón biológico, de algunos vegetales es mucho mayor a la de los animales (10^5) por lo que ha sido difícil comprender la relación DPEP/Etio de alrededor de la unidad (1), de las petroporfirinas de la serie DPEP y las Etio encontradas dentro de ciertos sedimentos. Después, Corwin ha mostrado que las Etio pueden provenir, del cracking térmico del ciclo de 5 átomos de carbono de las porfirinas DPEP (figura 8) que supone implícitamente su origen de la clorofila "a" para las porfirinas, debido a esto podría ser posible que la proveniencia de las porfirinas "Hemo" tal vez podrían tener origen en organismos vivos entre ellos algunos vegetales que poseen también dentro de sus sistemas

biológicos hemoproteínas y que representan en el esquema de Treibs probables precursores de petroporfirinas de tipo Etio. Figura 8a.

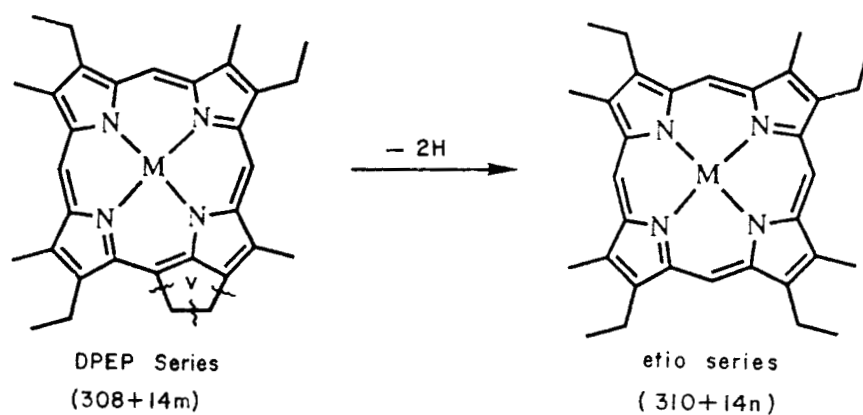


Figura 8

Apertura del ciclo de 5 átomos de carbono de la DPEP.

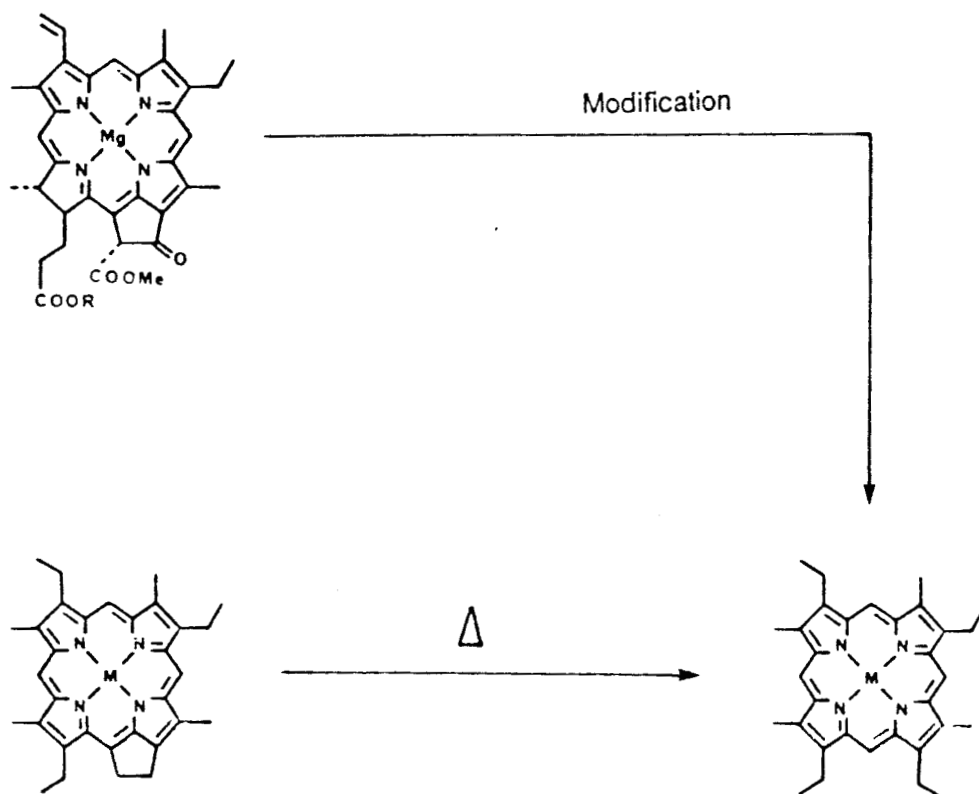


Figura 8a Modificación a la hipótesis de Corwin

Actualmente, se ha mostrado que las relaciones DPEP/Etio pueden ser utilizadas en la exploración petrolera como índices de madurez o grado de evolución térmica de la materia orgánica.

Conforme aumenta el grado de madurez de un sedimento, disminuye la relación DPEP/Etio; la variación de esta relación ha sido atribuida a una disminución de la concentración de las porfirinas de tipo DPEP frente el aumento de concentración de las porfirinas de tipo Etio ^{14,17,19}.

En efecto, cuando un sedimento alcanza cierta madurez se comienza a generar el petróleo por cracking térmico del kerógeno²⁰ y la concentración de las porfirinas DPEP comienza a disminuir al mismo tiempo que la de las porfirinas Etio comienza a aumentar.

Dos hipótesis son las que en la actualidad predominan:

- Las petroporfirinas de tipo DPEP son térmicamente menos estables que las de tipo Etio.

Estudios de Baker² muestran que las DPEP se degradan preferencialmente, por lo que la relación DPEP/Etio se deberá entonces a una alteración térmica de porfirinas de tipo DPEP.

- El cracking térmico del Kerógeno genera importantes cantidades de porfirinas de tipo Etio y un aumento importante de su concentración¹⁹⁻²¹.

En conclusión el problema de la proveniencia de las porfirinas de tipo Etio queda todavía sin resolver. Sin embargo, las relaciones DPEP/Etio sirven como valiosas herramientas geológicas al ser utilizadas como parámetros moleculares indicadores de madurez térmica.

Las petroporfirinas dentro de sedimentos, bitúmenes y aceites se encuentran como complejos metálicos de níquel (Ni II) y vanadilo (V=O).

La quelatación de metales por el ligando porfirínico dentro del medio sedimentario pone en juego esencialmente los siguientes factores:

- La abundancia de los iones metálicos y su medio ambiente dentro del registro sedimentario y/o la columna de agua.

- La disponibilidad del ion metálico

- La estabilidad del enlace metal-nitrógeno

- La fragilidad de los puentes metino (CH =) o posiciones meso en las metaloporfirinas²²

- La abundancia natural del ión metálico, en el medio sedimentario es más que suficiente para permitir la formación de un quelato. Sin embargo, esto excluye a los metales pesados y raros como los del grupo del platino, que pueden formar complejos muy estables.

- La disponibilidad del metal; solo los iones metálicos que poseen ligandos lábiles, pueden estar disponibles para formar quelatos. Por ejemplo los complejos de silicio son los más estables que se conocen; sin embargo, petroporfirinas complejadas con silicio jamás han sido encontradas en la naturaleza. Esto se debe a que el silicio se encuentra formando silicatos demasiado estables, como para que pueda haber iones libres de silicio dentro de los procesos de complejación. Lo mismo sucede con el aluminio, que puede formar aluminatos y no está disponible en forma de iones libres dentro del medio sedimentario, no obstante que su abundancia en la geósfera es de 92% para aluminio, y 23% para el silicio²³.

La estabilidad del quelato formado y la influencia de la matriz mineral. Dos factores influyen en la estabilidad del quelato: La estabilidad del enlace metal-nitrógeno, Figura 9, la influencia del metal sobre la reactividad del macrociclo en particular sobre las posiciones meso (CH=), figura 9. Las reacciones del macrociclo respecto a condiciones oxidantes y reductoras que se producen preferentemente a nivel de estas posiciones para conducir a la formación de compuestos no aromáticos de poca estabilidad.

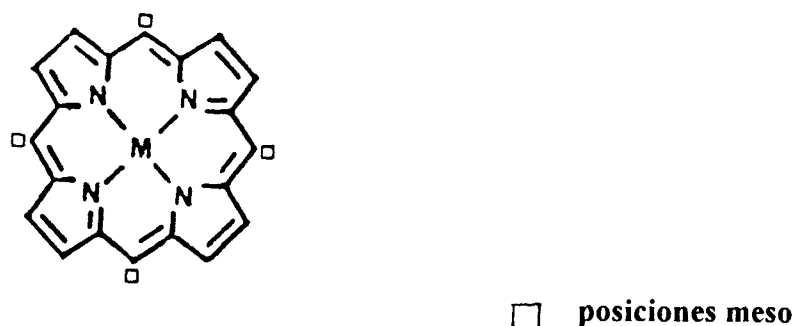


Figura 9.

La estabilidad del enlace metal-nitrógeno se evalúa en función de la fuerza de acidez necesaria para su protólisis.

La reactividad de la metaloporfirina en las posiciones meso, depende del metal quelatado y se estima por el índice de estabilidad S_i determinado por Buchler²⁴.

$$S_i = 100\% \frac{En}{r_j} (Z)$$

En= electronegatividad según la escala de Pauling

Z= carga del ión

r_j = radio iónico efectivo

El S_i es proporcional a la carga y la electronegatividad del metal, por lo tanto un bajo estado de oxidación y baja electronegatividad permitirán un bajo índice de estabilidad que activará las posiciones meso contra de ataques electrofílicos. Los metales más electronegativos con un elevado estado de oxidación tienen un alto índice de estabilidad lo que desactivará las posiciones meso.

Generalmente las metaloporfirinas que tienen un bajo S_i tienen igualmente enlaces metal-nitrógeno poco estables. Si este género de complejos es formado dentro del medio sedimentario, sufrirán una destrucción total y solo existirán si ocurre una transmetalación con un metal que forme un complejo más estable. Por ejemplo los complejos de magnesio pertenecen a un bajo índice de estabilidad (IV), con un tratamiento con ácido acético permiten una desmetalación completa. De igual manera los complejos de zinc, pertenecen a la clase de estabilidad (III), obteniéndose una desmetalación completa tratándolos con ácido clorhídrico diluido. Esto explica porqué las clorofilas y los complejos porfirínicos de zinc son muy sensibles a los ácidos; la luz y el oxígeno del aire²⁴ La primera etapa dentro de la degradación de la clorofila es generalmente la desmetalación que se produce dentro de la columna de agua y el depósito de sedimentos²⁵.

La estabilidad del quelato está igualmente relacionada con el medio sedimentario; este medio es generalmente reductor. Ciertos quelatos estables que poseen un metal con cierto estado de oxidación son inestables por disminución del estado de oxidación; esto se da por ejemplo en el caso de complejos estables de Fe (III) Mn (III) Co (III) etc, que son reducidos a complejos divalentes menos estables dentro de condiciones reductoras del

medio sedimentario.

La influencia de la matriz inorgánica se traduce sobre todo por las propiedades ácidas (clase de estabilidad). Esto se observa por ejemplo en los complejos de níquel y vanadilo, que son estables después de la dispersión dentro de los minerales arcillosos.

Aplicando estos diferentes criterios al conjunto de iones metálicos, tres de ellos ya mencionados arriba parecen ser más susceptibles que otros para formar quelatos estables dentro de condiciones sedimentarias: níquel, vanadilo y galio. Esto en sí mismo explica la predominancia de níquel y vanadilo dentro de numerosos sedimentos. Las abundancias naturales de níquel y vanadio dentro de los esquistos es de 130 ppm para el vanadio y de 80 ppm para el níquel²² muchos de los metales están presentes en los esquistos en concentraciones del orden de 10^{-3} ppm²⁷ y es interesante notar que ciertos trabajos describen la evidencia de complejos de Galio (III), Mn (III), en carbones, así como la ausencia de complejos de Ni (II) y VO^{2+} ²⁶⁻³² Parece ser que estos quelatos se forman preferentemente en medios ambientes menos reductores, característicos de la formación de carbones; por ejemplo hay que remarcar, que la concentración de petroporfirinas dentro de carbones es de alrededor de 10^{-15} ppm como un máximo; sin embargo, dentro del petróleo uno se encuentra complejos de níquel y vanadilo en concentraciones que pueden llegar hasta 6000 ppm, siendo de notarse porqué los complejos de Galio no se encuentran presentes aún cuando tienen los mismos índices de estabilidad ($S_i = 8.76$ clase de estabilidad II) que Ni y V=O.

Debido a la predominancia de complejos de níquel y vanadilo debemos entender de dónde provienen entonces el vanadio y el níquel.

Estudios recientes muestran, que ciertos organismos vivientes utilizan estos metales de transición en sus sistemas enzimáticos, dándose el caso por ejemplo de ciertas bacterias metanógenas que utilizan el níquel³³ que puede ser acumulado por razones que todavía no están muy claras. Otros investigadores como (Chasteen, 1982)^{34,35,38} han

estudiado ciertos hongos de la familia amanita muscaria que acumulan vanadio, y han sugerido que la acumulación de vanadio a nivel de los tallos aleja a los organismos depredadores o participa en la síntesis de nutrientes.³⁶⁻³⁸ recientemente también han mostrado que estos mismos tallos acumulan níquel³⁹.

Las proporciones relativas de complejos de níquel y vanadilo dentro de las mezclas de petroporfirinas parecen estar relacionados al medio ambiente geológico. Los compuestos de níquel parecen ser más específicos de sedimentos de origen continental, los complejos de vanadilo son más típicos de medios marinos¹⁸. Lewan (1982,1984)⁴¹⁻⁴² ha propuesto que la variación dentro de la distribución de estos complejos de níquel y vanadio puede estar relacionada a condiciones de potencial óxido reducción Eh y pH y de la concentración de ácido sulfhídrico del medio ambiente en el que sedimento ha sido depositado. Dentro de los sedimentos marinos muy reductores y Eh confiable la reducción bacteriana de sulfatos forma ácido sulfhídrico que reacciona preferencialmente con los iones de Ni^{2+} para dar sulfuro de níquel, quedando disponibles, los iones de VO^{2+} para formar los quelatos.

Sin embargo, se sabe que en ciertos aceites chinos ricos en azufre existen esencialmente solo porfirinas de níquel⁴² y se sabe también que en medios ambientes menos reductores, las bacterias sulfato reductoras están ausentes y el azufre se presenta como sulfato enlazado a los iones de Ni^{2+} VO^{2+} , en competición con la complejación. Ahora como la constante de equilibrio en la formación de complejos porfirínicos de níquel es más elevada que la de complejos porfirínicos de vanadilo en un medio ambiente menos reductor (Eh más elevado), esto conducirá a la formación predominante de complejos de níquel. Sin embargo, la existencia de porfirinas libres de metal también ha sido reportada en sedimentos de tipo oceánico^{18,21,35} y algunos esquistos⁴.

En sedimentos y petróleos el V^{4+} ocurre comúnmente en la forma de catión de ión vanadilo, VO^{2+} ; el vanadio en estado de oxidación tetravalente tiene la configuración d^1 , lo que permite que se pueda estudiar mediante la aplicación de la técnica de RPE, debido a que el paramagnetismo electrónico se presenta siempre que el sistema posea un momento angular de spin total diferente de cero y principalmente en átomos, moléculas o radicales que contengan un número impar de electrones.

Pequeñas concentraciones de iones de vanadilo VO^{2+} , permiten la generación de un espectro de RPE con estructura hiperfina característica. Los desdoblamientos hiperfinos se presentan cuando el momento angular de spin del electrón del V^{4+} interactúa con el momento angular de spin del núcleo del isótopo ^{51}V . Las líneas hiperfinas para el ión vanadilo se pueden predecir utilizando la fórmula de multiplicidad de spin nuclear ($2nI + 1$) donde n es el número de núcleos con spin nuclear I ($I=7/2$ para ^{51}V); la interacción de un electrón desapareado con el núcleo de vanadio en el ión vanadilo VO^{2+} produce $2nI + 1 = 8$ líneas hiperfinas. Estas líneas hiperfinas se pueden utilizar para determinar el número de ligandos coordinados a la especie paramagnética central y además los coeficientes con los que contribuyen, tanto los orbitales atómicos de los ligandos como los orbitales atómicos de la especie paramagnética en la formación de los orbitales moleculares del complejo generado, así como el carácter iónico o covalente de los enlaces obtenidos como resultado de la interacción ligando-metal paramagnético.

Los enlaces de los complejos de vanadilo ya se han discutido por Ballhausen y Gray⁶³. Los complejos metálicos considerados generalmente tiene una simetría C_{4v} y enlaces coplanares entre el ión vanadilo y cada uno de sus cuatro ligandos. El oxígeno del ión VO^{2+} está unido axialmente al átomo de vanadio en dirección del eje Z , figura 10, lo que genera una estructura tipo pirámide cuadrada .

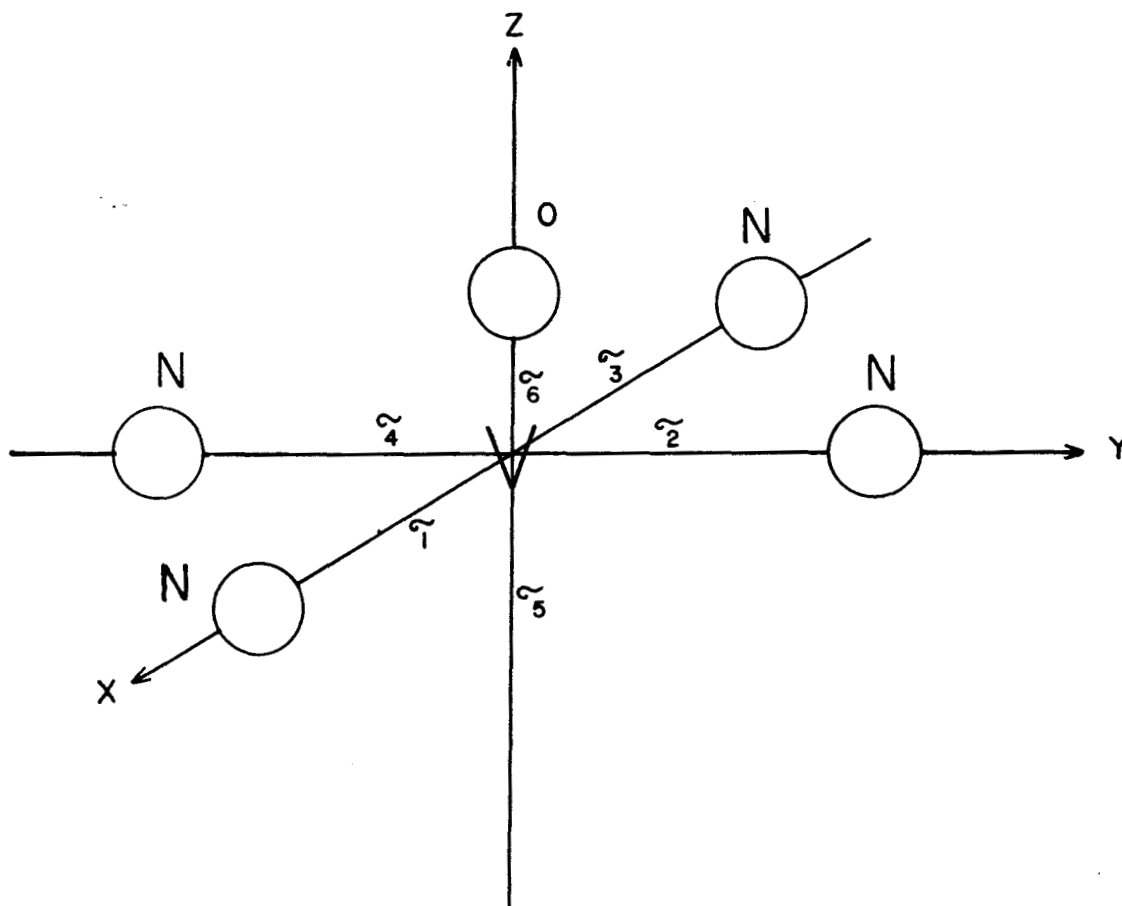


Figura 10 Estructura molecular del ión VO_2^+ en porfirinas.

- En la teoría de campo cristalino, el modelo electrostático de ión VO^{2+} en porfirinas propone que el V^{4+} está situado en un campo eléctrico tetragonal, formado por los nitrógenos enlazados al vanadio, obteniéndose un diagrama de niveles de energía de un campo cristalino octaédrico, figura 11.

En un espectro electrónico de metaloporfirinas son muy fuertes las transiciones σ - π^* enlazantes-antienlazantes de los electrones del ligando y enmascaran completamente las débiles transiciones d-d del metal. Por esta razón, usualmente no se usa la espectroscopía electrónica en el estudio de la parte metálica de la estructura. Entonces la única herramienta alternativa para medir tales efectos es la RPE y es claro que el objetivo primordial de estos estudios es el entendimiento de la estructura electrónica enlazada al metal.

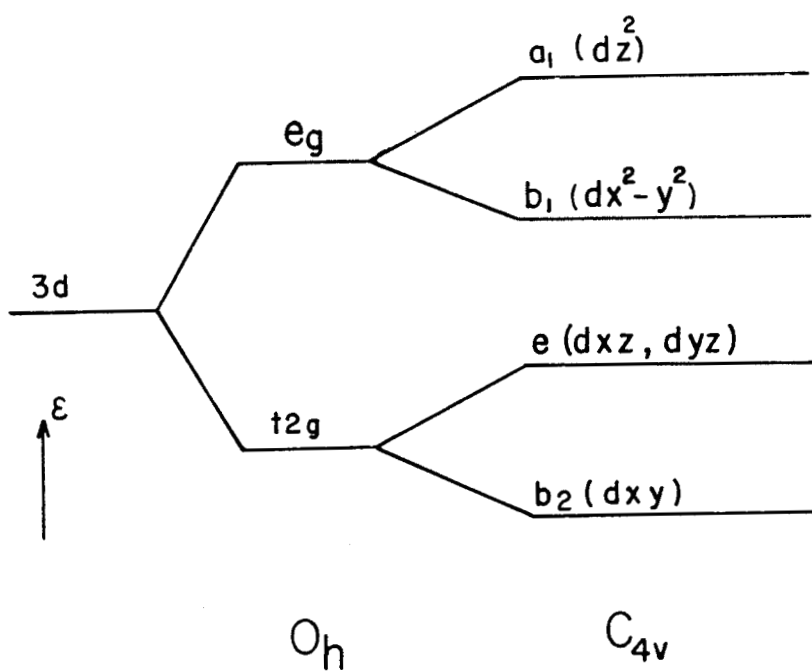


Figura 11 Niveles de energía en un campo cristalino octahédrico con simetría C_{4v} .

Para un octaédro comprimido tetragonalmente las consideraciones cualitativas usando la teoría de Campo cristalino predicen que la energía en el nivel orbital b_1 (predominantemente metálico dx^2-y^2) es la más elevada. Sin embargo, en las porfirinas de cobre las energías orbitales a_1 y e se espera que estén arriba del nivel de energía b_2 . En ambos casos sin embargo, el nivel de energía orbital a_1 no puede ser determinada por RPE. La designación no ambigua del nivel energía b_2 como el nivel de energía del estado fundamental coloca un electrón desapareado en el orbital d_{xy} que no es degenerado; este orbital no interviene en el enlazamiento con los nitrógenos del ligando. Como el vanadio enlazado a las porfirinas forma un enlace σ - π con el oxígeno como un quinto ligando; se pueden escribir entonces las funciones de onda apropiadas como para el caso de un sistema d^9 y obtener los coeficientes de orbitales moleculares **OM** dentro de los datos de los espectros RPE.

Descripción de los orbitales moleculares de ión vanadilo.- Los orbitales 3d, 4s y 4p del vanadio se utilizan para formar enlaces con los orbitales 2s, $2p_\sigma$ ($2p_z$) y $2p_\pi$ ($2p_x, 2p_y$) del oxígeno y los orbitales p_δ de los nitrógenos del macrociclo.

La manera de describir la forma de los orbitales moleculares se ha basado en el hecho de que el enlace $V=O$ del vanadilo es el enlace más fuerte; los cuatro átomos de nitrógeno, en el plano cuadrado, son equivalentes.

Con esto en mente, los enlaces de $V=O$ y $V-N$ en porfirinas pueden ser descritos de la siguiente manera: un enlace σ fuerte de simetría a_1 entre los orbitales híbridos sp_σ del oxígeno y el orbital híbrido del vanadio ($4s + 3d_z^2$); 2 enlaces de simetría e entre el orbital $2p_x$ y $2p_y$ del oxígeno y los $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ del vanadio, haciendo un total de 3 enlaces oxígeno-vanadio en VO^{2+} , Además 4 enlaces que involucran los orbitales de los nitrógenos equivalentes p_δ enlazados al ión metálico y los orbitales $4p_x$ ($4s-3d_z^2$) (a_1), $4p_y$ (e) y $3d_{x^2-y^2}$ (b_1), finalmente el orbital $3d_{xy}$, de simetría b_2 , que es no enlazante. Usando el criterio de que la fuerza del enlace es proporcional a la sobreposición o traslape de orbitales, el orden de orbitales moleculares queda como se muestra en la figura 12

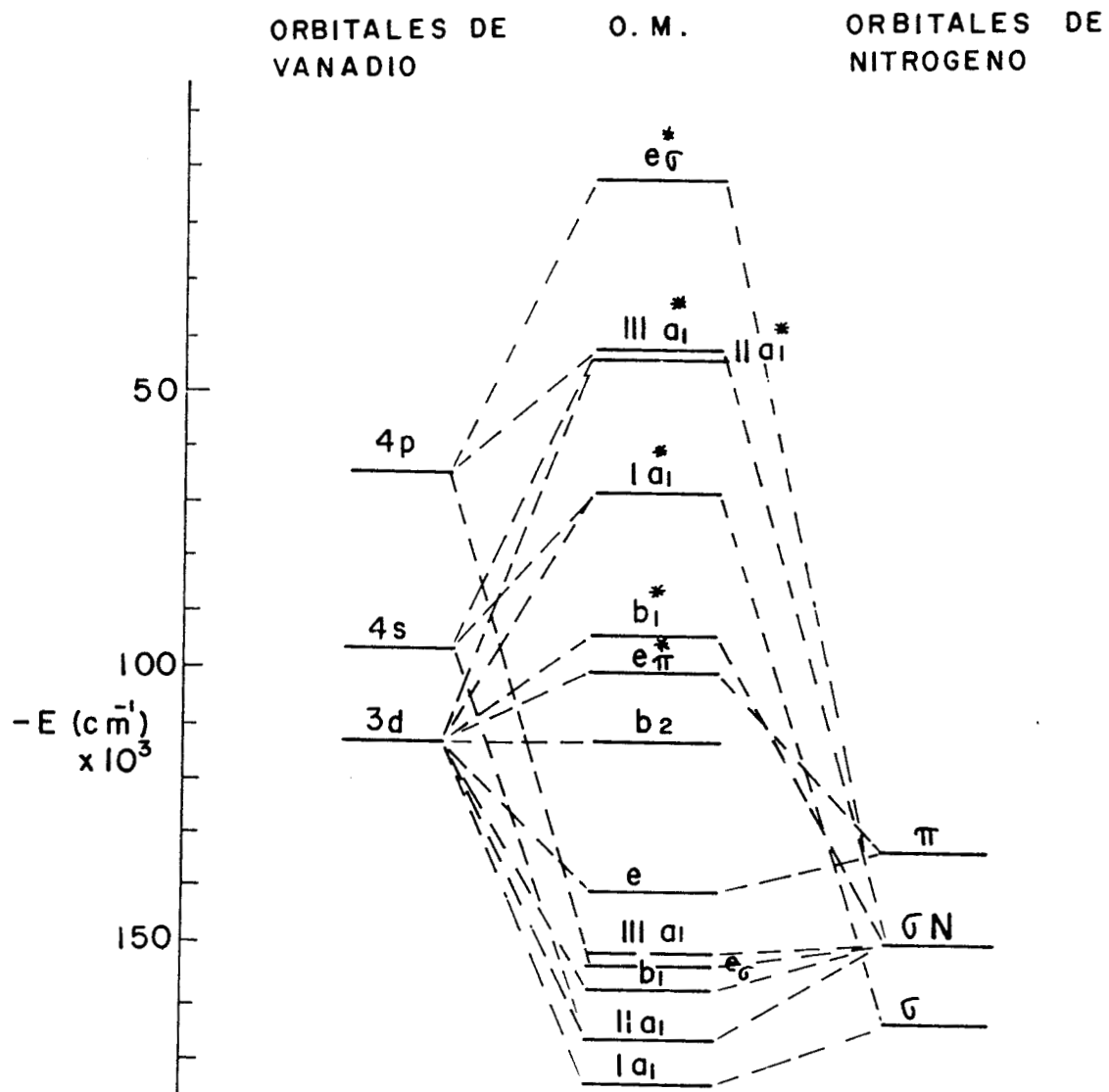


Figura 12 Esquema de los orbitales moleculares para VO^{2+} en porfirinas.

Propiedades espectroscópicas del las porfirinas de ión VO²⁺. La absorción ultravioleta en vanadiloporfirinas esta caracterizada por una banda muy intensa localizada a 400 nm conocida como banda Soret y depende de un proceso de naturaleza electrónica, en el cual, un electrón localizado en el orbital del ion vanadilo es tranferido a otro orbital de mayor energía de otra especie; en este caso la absorción observada se conoce como un proceso de transferencia de carga metal-ligando. Otras dos absorciones por segundas transiciones del metal-ligando de menor y diferente intensidad llamadas alfa (α) y beta (β) son localizadas en la región del visible entre 532 nm y 572 nm, ver Tabla I.

Tabla I

Datos UV-vis para metaloporfirinas.

Compuesto	Solvente	Banda Soret	λ máxima nm.
VOOEP	CH ₂ CL ₂	407	533-572
NiOEP	dioxano	391	516-551
CuOEP	CHCL ₃ /MeOH	399	522-560
GaOEP	benceno	404	537-574
MNOEP Br Py	benceno	355-497	462-557
FeOEP (OME)	CH ₂ CL ₂	356-396	477-592

Me=CH₃, OEP = Octaetilporfirina, Py=Piridina en : Porphyrins and metaloporphyrins Elsevier Amsterdam, 1975, P. 884

Propiedades magnéticas de las porfirinas de ión VO²⁺.- La resonancia paramagnética electrónica del VO²⁺ se ha investigado en muchos complejos encontrándose que todos los valores de g_{iso} son cercanos a 2⁶⁵⁻⁶⁶. Los experimentos de RPE además pueden dar una información bastante detallada acerca de las características

para estudio y descripción de los complejos, debido a su carácter relativamente covalente, al corto enlace $M=O$ y al pequeño valor del parámetro de interacción spin-orbita del electrón desapareado del metal⁶⁸⁻⁶⁹.

La diferencia entre los valores de g experimentales observados y el valor de $g_e = 2.0023$ proporciona una medida cuantitativa de la mezcla de estados antienlazantes con el estado base. Con sólidos el valor de g depende de la orientación del campo magnético respecto a los ejes de simetría del ión, permitiendo la anisotropía en los valores de g . Si el campo ligando tiene una simetría axial, el espectro de RPE observado en muestras policristalinas muestra dos valores de g : Una absorción más intensa es observada si el campo magnético externo aplicado es perpendicular al eje de simetría (Z) donde ($g_x = g_y = g_{\perp}$) y una absorción menor es observada cuando el campo magnético externo aplicado es paralelo a los ejes de simetría X e Y ($g_z = g_{\parallel}$). Esta situación es observada en la mayoría de las metaloporfirinas, que poseen una simetría axial. Cuando el medio ambiente es ortorrómbico, como es el caso de las porfirinas de vanadilo de simetría tipo ligando piramide cuadrada, se observan tres valores diferentes de g en el estado sólido. Con soluciones donde las moléculas están en movimiento y golpeándose unas con otras, solamente se observa el valor de g llamado $g_{iso} = 1/3 (g_x + g_y + g_z)$ o $g_{iso} = 1/3 (2g_{\perp} + g_{\parallel})$. El valor de g es característico del ión metálico y del estado de oxidación en el medio ambiente molecular.

Interacción nuclear hiperfina.- La interacción de un momento magnético nuclear de un electrón desapareado con el momento magnético nuclear presente en un sistema, se manifiesta por la aparición de la estructura hiperfina en el espectro de RPE. La interacción entre electrón y núcleo cae dentro de dos categorías: interacción de contacto Fermi y la interacción dipolar. La interacción de contacto Fermi es debida a la presencia de un electrón desapareado (densidad de spin) en el orbital s del átomo concerniente. Esta

interacción es isotrópica y es observada en soluciones.

La segunda interacción entre electrón y núcleo es llamada interacción magnética dipolar que sólo se observa en sólidos y depende de la orientación del electrón y el momento nuclear con respecto al campo magnético, y es anisotrópica. Los iones de metales de transición presentan esta interacción porque ambos momentos angulares de spin y orbital del electrón interactúan dipolarmente con el momento nuclear, esta interacción depende de la relativa orientación de los ejes de simetría molecular con respecto al campo magnético. Los acoplamientos hiperfinos anisotrópicos proporcionan una valiosa información sobre la función de onda del estado fundamental, para iones de metales de transición. En casos favorables se observan los acoplamientos superhiperfinos para el acoplamiento del electrón del metal con los núcleos del nitrógeno, pudiéndose estimar dentro de estos casos la naturaleza de la transferencia de carga metal ligando ML y viceversa.

La anisotropía de la interacción electrón-núcleo se relaciona con los coeficientes de orbitales moleculares de el estado base. Entonces, los parámetros de orbitales moleculares dados en terminos del Hamiltoniano ($g_{||}$, g_{\perp} , $A_{||}$, A_{\perp}), dan una medida de las combinaciones de los orbitales atómicos del ión metálico central y los de los átomos unidos directamente a él.

La tabla II⁶⁸ muestra valores de g y A para diferentes porfirinas de vanadilo

Tabla II

Factores de Resonancia paramagnética Electrónica para diferentes vanadiloporfirinas.

Complejo	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }$	A_{\perp}
VOTPP	1.961	1.984	157	54
VOTPyP.	1.961	1.984	155	57
VOTBP	1.962	1.985	150	50
VO(Eio-I)*	1.948	1.987	171	60

*ETIO-I Etioporfirina I.

VO TPP Tetrafenilporfirina.

VO TPyP Tetrapiridilporfirina.

VO TBP Tetrabenzoporfirina.

Porfirinas con metales paramagnéticos.- Las porfirinas son usualmente altamente simétricas (D_{4h} o C_{4v}) complejos de tipo plano cuadrado o pirámide cuadrada. Un gran número de porfirinas complejadas con iones de metales de transición ha sido investigado con el fin de correlacionar parámetros del Hamiltoniano de spin con la geometría de campo ligando y también para estimar el carácter covalente del enlace metálico. El esquema de niveles de energía un ión metálico de transición $3d$ para un campo de simetría octaédrica y C_{4v} , se da junto con la descripción de orbitales moleculares de vanadilo porfirinas en la figura 13.

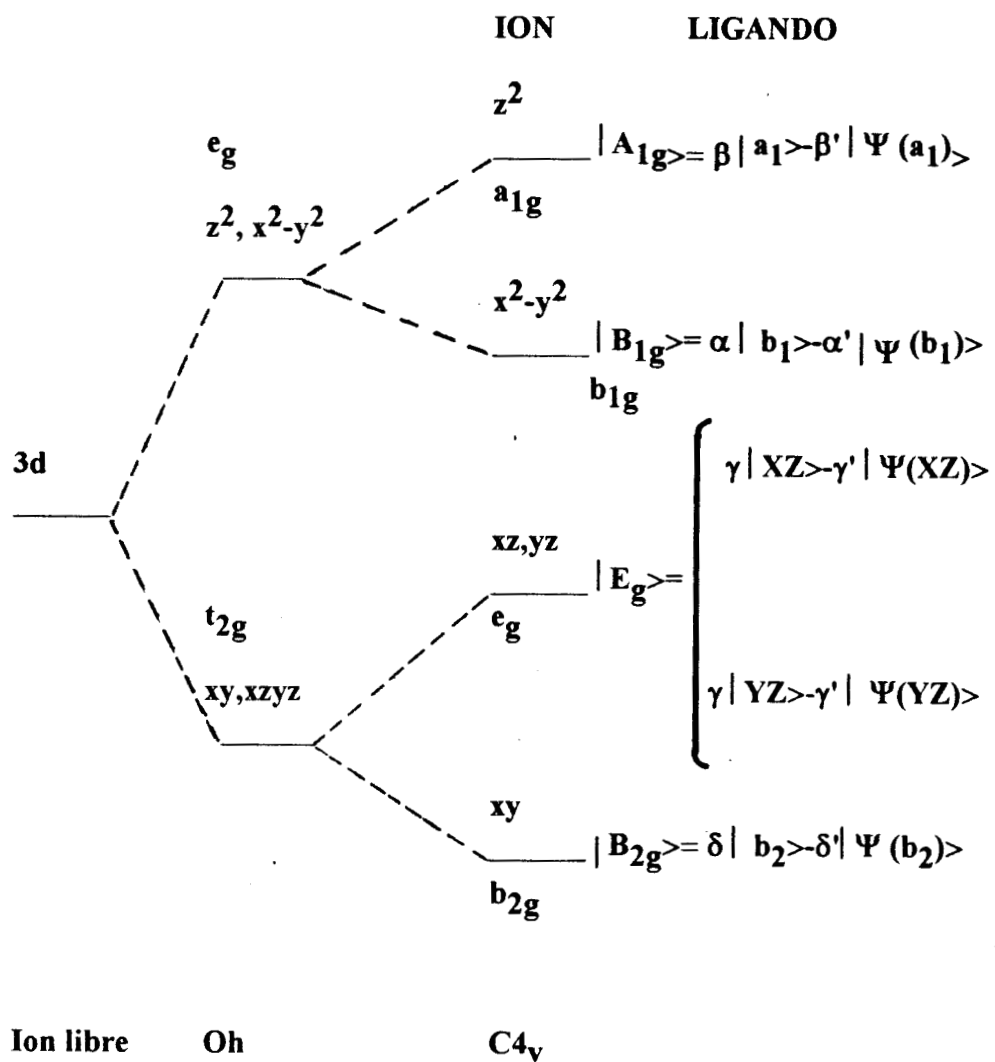


Figura 13 Niveles de energía de un electrón del metal en orbitales d en varios campos ligandos.

En este diagrama los orbitales de los ligandos, son orbitales de grupo de simetría apropiados. Usando la teoría de Abragam y Poyce⁶⁵ para iones metálicos de transición con un electrón desapareado en orbitales **d**, el efecto de la interacción spin-órbita es tratada como una perturbación adicional sobre campo cristalino. En el modelo teórico, la interacción spin-órbita mezcla los estados excitados con el estado base y reintroduce contribuciones orbitales para el valor de **g**. Sin embargo, como esta interacción es tratada como una perturbación a primer orden el cambio del factor **g** es directamente proporcional a los coeficientes de los orbitales moleculares **OM** del estado base y de los excitados e inversamente proporcional a la diferencia de energía.

No es difícil ver entonces, que para las vanadilo-porfirinas una consideración cualitativa ya sea usando la teoría de campo cristalino o de **OM** colocan la energía **b₁** en el nivel de energía orbital más alto (predominantemente metal **d_{x²-y²}**). Los orbitales restantes están juntos, generalmente más cercanos. Existe la posibilidad de que con un solvente que se coordine a las posiciones axiales de un complejo plano cuadrado **D_{4h}**, el nivel de energía **a₁** (predominantemente metal **d_{z²}**) puede variar sobre un intervalo amplio. Las funciones de estado a primer orden así obtenidas, se usan para derivar las fórmulas para los parámetros RPE. Kivelson y Lee⁶⁶ aplican esta metodología al caso de porfirinas de vanadilo, simetría **C_{4v}** usando los orbitales moleculares descritos por las ecuaciones anteriores, figura 13.

Estas expresiones en la versión simplificada de Kivelson y Lee⁶⁶ que desprecia algunos términos innecesarios por su pequeñez son:

$$g_{||} = g_e - 8 \lambda^2 \delta^2 \alpha^2 / \Delta_{||} \quad (1.10-1)$$

$$g_{\perp} = g_e - 2 \lambda^2 \delta^2 \gamma^2 / \Delta_{\perp} \quad (1.10-2)$$

$$A_{\parallel} = -K + P \left[-\frac{4}{7} \delta^2 + (g_{\parallel} - g_e) + \frac{3}{7} (g_{\perp} - g_e) \right] \quad (\text{I.10-3})$$

$$A_{\perp} = -K + P \left[\frac{2}{7} \delta^2 + \frac{11}{14} (g_{\perp} - g_e) \right] \quad (\text{I.10-4})$$

Donde g_e es el valor de g del spin libre, el Δ_{\parallel} y Δ_{\perp} y corresponden a las dos transiciones, paralela y perpendicular b_2 y b_1 y b_2 e respectivamente, y α, γ, δ son los coeficientes con los que contribuye el ión VO^{2+} en los orbitales moleculares del complejo generado para un sistema de simetría C_{4v} , figura 13, λ es la constante de interacción spin-órbita $P = g_e B_e g_N B_N \langle 1/r^3 \rangle = 0.0127 \text{ cm}^{-1}$ y K es la medida de la parte isotrópica de la constante de interacción hiperfina de contacto Fermi; estas tres últimas constantes son para el ión VO^{2+} libre.

La figura 14, muestra un espectro típico de RPE para una vanadilo-porfirina específica la VOTTPP; este espectro muestra las dieciséis líneas características, ocho líneas que corresponden a las paralelas y ocho líneas a las perpendiculares.

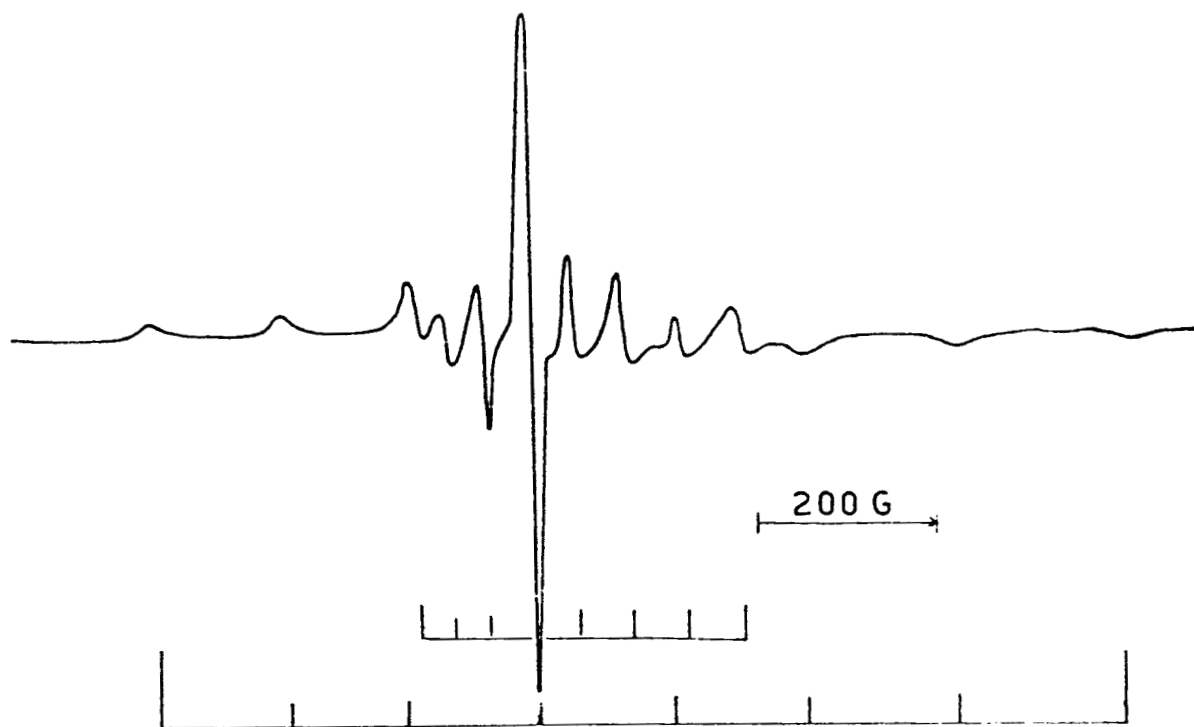


Figura.14 Espectro de RPE de VO (Tetrapirildiporfirina) a 77 K.

La Tabla III muestra una serie de resultados para las diferentes vanadilo-porfirinas. Para los que, W.C. LIN⁶⁸⁻⁶⁹ utiliza valores de 150 cm^{-1} para λ y 0.0117 cm^{-1} para P , basado en la carga del átomo de vanadio que se considera como (1^+) ⁷³⁻⁷⁴

Esto está en función de que δ^2 no debe ser más grande que 1; sin embargo, si se considera la carga como (2^+) , el valor de P deberá ser 0.0127 cm^{-1} y 165 cm^{-1} ⁷³⁻⁷⁵, esto no afecta los niveles de energía significativamente, pero si reduce δ^2 aproximadamente a 0.90. Tomando en consideración esto, el valor de 0.90 puede ser interpretado como el resultado de la sobreposición de los orbitales d_{xy} con los orbitales b_{2u} de la porfirina conjugada. Los valores de K están en intervalo de $0.008-0.009 \text{ cm}^{-1}$. Kivelson y Lee⁶⁶ encontraron que γ^2 tiene un valor de 0.60, y $\alpha^2 = 0.75$ para algunas vanadilo-porfirinas y se considera que entre más cercanos estén los valores de γ^2 y α^2 a 1.0 existe un carácter iónico en el enlace y entre más cercanos estén al valor de 0.5 existe un carácter covalente por lo que la interacción de los nitrógenos de la porfirina con los orbitales $d_{x^2-y^2}$ del vanadilo se consideraría de tipo iónico y con los orbitales d_{xy} , d_{zy} de tipo covalente. Por lo que habiendo tomado en cuenta todas estas consideraciones, este trabajo pretende estimar las posibles diferencia de estructura electrónica de vanadiloporfirinas extraídas, aisladas, separadas y purificadas mediante dos diferentes métodos cromatográficos y caracterizarlas para así poder determinar el ambiente químico que tiene el vanadio dentro de estas estructuras y de esta forma poder calcular las energías reducidas de los orbitales para las vanadilo-porfirinas obtenidas pretendiendo analizar también cómo se enlaza el VO^{2+} dentro del núcleo de las porfirinas.

Las funciones de onda de los orbitales moleculares generados a partir de los orbitales atómicos de los ligandos y los del metal, quedan descritos como se muestra en la figura 13, en donde los orbitales del ión metálico central V^{4+} son las funciones d y las funciones para los ligandos son orbitales de grupo de simetría apropiados⁶⁵

Los coeficientes independientes α , δ , y γ son los que intentaremos evaluar en términos de los parámetros experimentales de RPE.

Tabla III

Parámetros de RPE para diferentes Vanadilo-porfirinas*

Sistema	δ^2	K	$\Delta_{\parallel}/\alpha^2$	Δ_{\perp}/γ^2
VOTPP	0.98	0.0088	32,400	22,100
VOTBP	0.96	0.0080	28,500	16,100
VOP**	0.98	0.0085	21,400	21,300
VOTP yP	0.99	0.0085	28,700	16,200

Energía en cm-1

** Vanadilo- mesoporfirina dimetil ester.

TPP Tetrafenilporfirina.

TPyP Tetrapiridilporfirina.

TBP Tetrabenzoporfirina.

- W.C. Lin The PORPHYRINS VOL. IV, p. 367.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 INSTRUMENTACION

Cromatografía en columna convencional (CC).- Todas las separaciones cromatográficas en columna convencional fueron efectuadas usando gel de sílice 60 Merck de granulometría (0.063-200 μ m) malla 70-230 ASTM y gel de alúmina 90 Merck de las mismas características.

Cromatografía en fase ligada.- Las separaciones cromatográficas en fase ligada fueron realizadas sobre gel de sílice funcionalizada con ácido sulfónico y ácido perclórico usando gel de sílice Merck de las mismas características descritas anteriormente.

Fisisorción Brunauer, Emmett y Teller (BET).- La determinación del área superficial BET fue realizada por el método de isothermas de adsorción de nitrógeno en volumen estático al vacío mediante un equipo ASAP 2000 Micromeritics. La cantidad de muestra de gel de sílice y gel de sílice funcionalizada empleada fue de 0.3- 0.6 g.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).- La microscopía electrónica fue realizada en un microscopio de Barrido Jeol 35-CF a 25 Kv de aceleración de voltaje y a varias ampliaciones; las muestras de sílice se fijaron a un soporte de grafito y se recubrieron con una película de cromo mediante un evaporador a vacío.

Cromatografía en placa de capa fina.- Las separaciones en capa fina de gel de sílice fueron efectuadas en placas de 60 Merck 20 x 20 cm F-254 de 0.25 mm de espesor.

Cromatografía líquida de alta presión (HPLC).- El equipo empleado esta constituido de un modulo de bombeo Waters Associate modelo 6000 A, un inyector U6K y un detector de UV-vis M 440 a dos longitudes de onda fija.

Las determinaciones analíticas fueron realizadas en columnas RP-18 Dupont 250x 4.6 mm RT Zorbax ODS 4 μ m.

Espectrofotometría de Ultravioleta visible (UV-vis).- La espectrofotometría de UV-vis fué registrada sobre un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 5 con computador integrado.

La Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).- La espectroscopía RPE fué efectuada en un aparato BRUKER MODELO 200-D SCR-A con electroimán de 13 pulgadas, a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido.

La Espectrometría de Masas.- Los análisis de mezclas de porfirinas fueron obtenidos por introducción directa dentro de la cámara de ionización de un espectrómetro de masas Finigan cuadrupólico TSQ-70 de impacto electrónico (IE). Las muestras fueron depositadas como muestra sólida en un filamento caliente en el interior del espectrómetro bajo condiciones usuales de descarga: 10 eV, temperatura de 200-300 °C y duración de 0.5 segundos para cada muestra.

2.2 Procedimiento

Separación de fracciones mayores

Procedimiento: 5 g de muestra de aceite crudo del pozo Ixtal-101 A-367, fueron disueltos en 10 ml de diclorometano y enseguida aplicados en columna de 40 cm x 3 cm de diámetro interno, empacada con gel de sílice previamente saturada en el mismo disolvente.

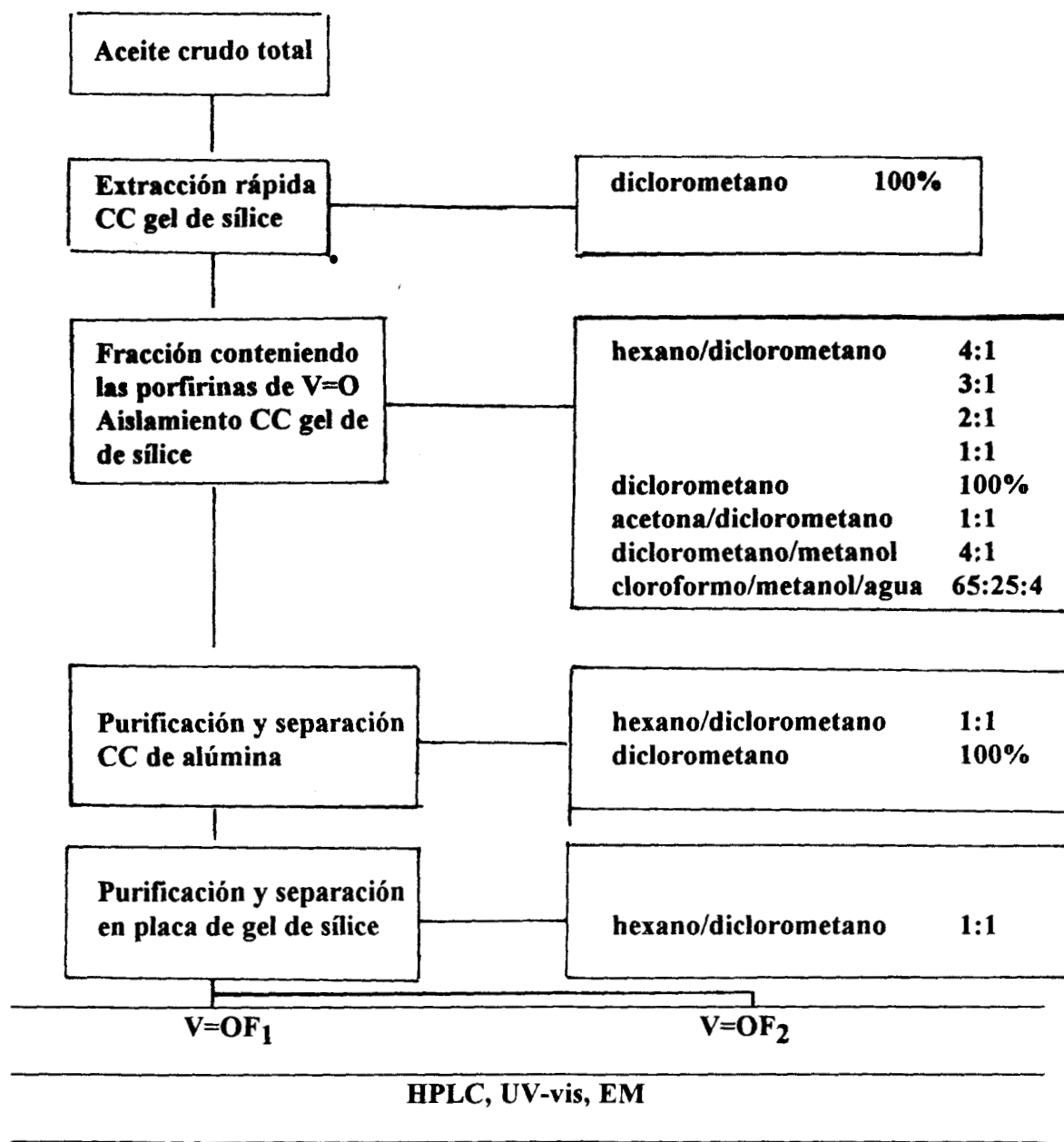
La fracción mayor y primera de porfirinas de vanadilo fué obtenida mediante 500 ml de diclorometano al 100% Enseguida, fué eluída la segunda fraccion de porfirinas aplicando 500 ml de mezcla diclorometano/acetona en proporción 1:1, la tercera fracción fué eluída con 500 ml de mezcla de diclorometano/metanol 4:1, finalmente la cuarta fracción fué eluída con 1000 ml de una mezcla ternaria 65:25:4 de cloroformo/metanol/agua. Todas las fracciones fueron analizadas en pequeñas placas de gel de sílice para determinara su valor R_f . Así mismo a los productos separados se les determinó su UV-vis para la identificación de los quelatos presentes.

Purificación de porfirinas

La primera fracción, conteniendo las porfirinas de vanadilo, fué disuelta en 2 ml de hexano/diclorometano 1:1 y enseguida aplicada, sobre el mismo tipo de columnas empacadas con gel de sílice, previamente saturada en solvente hexano al 100%. Siguiendo un gradiente de elución hexano/diclorometano 4:1, 3:1, 2:1 y 1:1 hasta diclorometano al 100%; después 500 ml de acetona al 100%, mezcla de diclorometano/ metanol, 4:1 y finalmente 1000 ml de mezcla ternaria cloroformo/metanol agua, 65:25:4,. entre los eluatos 3:1 y 2:1 se obtuvieron las porfirinas de níquel, entre los eluatos 1:1 y de diclorometano al 100% las porfirinas de vanadilo. Nuevamente, todas las fracciones fueron analizadas en placa para medir su R_f y los espectros UV-vis, para identificación del enriquecimiento de los quelatos presentes.

Cromatografía de alúmina.- Las fracciones enriquecidas de porfirinas de vanadilo fueron disueltas en 2 ml de mezcla hexano/diclorometano 1:1 y aplicadas a una columna de 20 cm x 2 cm de diámetro interno empacada con gel de alúmina neutra saturada en la misma mezcla. Las porfirinas fueron eluidas con mezcla 1:1 de hexano/diclorometano seguido por diclorometano al 100% hasta que dejaron de eluir las porfirinas. Los espectros UV-vis fueron nuevamente realizados.

Cromatografía en capa fina de gel sílice.- Las porfirinas de vanadilo, fueron disueltas en 1-2 ml de diclorometano al 100% y aplicadas sobre placas de 20 x 20 cm y 0.25 mm de espesor; corridas en una cuba estandar de cromatografía con mezcla 1:1 de hexano/diclorometano hasta que el solvente llega 2 cm antes del tope de placa. Tres fracciones de color rojizo con diferente R_f cromatográfico de porfirinas de vanadilo, y una fracción más polar de color verdoso fueron recuperadas y enseguida filtradas, sobre una pequeña columna empacada con gel de sílice, lavadas con diclorometano puro. Las tres fracciones de porfirinas rojas y la cuarta fracción verde fué corrida por UV-vis para identificación. Después las fracciones rojas y las verdes fueron recombinadas.



Esquema general del procedimiento para extracción, aislamiento, separación y purificación de petroporfirinas de V=O en el aceite crudo total del pozo Ixtal-101, A-367 de la Sonda Marina de Campeche, México.

Separación de fracciones mayores en el residuo de aceite crudo destilado y desasfaltenizado.

Procedimiento.

40 g de aceite crudo total, del pozo Ixtal-101, A-367 fué destilado a temperatura de 500-550 °C en un sistema diseñado a base de un matr az de bola de cuarzo, con termopozo, juntas de tipo "U" 24/40 conectadas a un refrigerante recto de vidrio pyrex. La temperatura fué controlada y medida con un termopar tipo "K" de 1000°C.

10 g de del residuo del aceite destilado, fué tratado con n-pentano para eliminación de los asfaltenos.

Cromatografía de gel de sílice.- Una columna cromatográfica de 40 cm x 3 cm de diámetro interno, fué empacada con gel de sílice neutra activada a 240-270 °C, saturada con tolueno. Enseguida se aplicó a la columna 1.86 g de aceite de residuo desasfaltenizado previamente disuelto en 10 ml de tolueno, la muestra se continu  eluyendo con 500 ml de tolueno al 100% para bajar los hidrocarburos saturados que fu eron recolectados como primera fracción; se continu  con 300 ml de del mismo disolvente para obtener los hidrocarburos aromáticos como segunda fracción. Aquí empezó a aparecer la banda ligeramente rojiza de porfirinas de vanadilo, que fué eluida lentamente mediante 750 ml de acetato de etilo al 100%, recolectándose como una tercera fracción. En la fracción de aromáticos eluyeron las porfirinas de níquel. Los espectros UV-vis fueron obtenidos, para a identificación de los quelatos presentes.

Cromatografía de  l mina ácida.- La fracción de 0.285 mg de mezcla de porfirinas de vandilo, disuelta en 2 ml de tolueno, se aplicó a una cromatocolumna de 25 cm x 1 cm de diámetro interno empacada con  l mina ácida con HCl al 10%, activada a 240-270 °C durante 3 h, saturada con tolueno al 100%. se continu  la elución con 200 ml del mismo solvente seguido por una mezcla 90:10 tolueno/cloroformo hasta que toda la banda roja de porfirinas de vanadilo dej  de eluir. El disolvente fué

eléctrica a fin de obtener los espectros UV-vis para verificación de su pureza.

Gel de sílice funcionalizada ácido sulfónico y ácido perclórico.

Preparación: 45 g de gel de sílice activada a 240-270 °C conteniendo los grupos silanoles libres superficiales para cada una de las respectivas funcionalizaciones con ácido sulfónico y ácido perclórico fueron tratadas al mismo tiempo con 4.5 g de organosilano fenil silicon (OV-17) disueltos en tolueno y enseguida refluados durante 2 h, a 60 °C para tratar de aumentar la cadena carbonada que es proporcional a la temperatura y el tiempo de reflujo.

Este primer estado de los productos se hizo reaccionar respectivamente con solución acuosa de sulfito de sodio al 5% P/V para formar los grupos sulfonatos y solución de acuosa de hipoclorito de sodio al 40% V/V para formar los grupos percloratos. Ambos compuestos, fueron convertidos a grupos ácido sulfónicos y ácidos perclóricos por un tratamiento opcional con soluciones acuosas de ácido sulfúrico al 10% V/V y ácido perclórico al 2% V/V. Ambos geles así tratados, fueron secados en parrilla eléctrica a 60 °C y finalmente lavados con tolueno, acetona y vueltos a secar en las mismas condiciones.

Cromatografía sobre gel de sílice ligada con ácido sulfónico y ácido perclórico

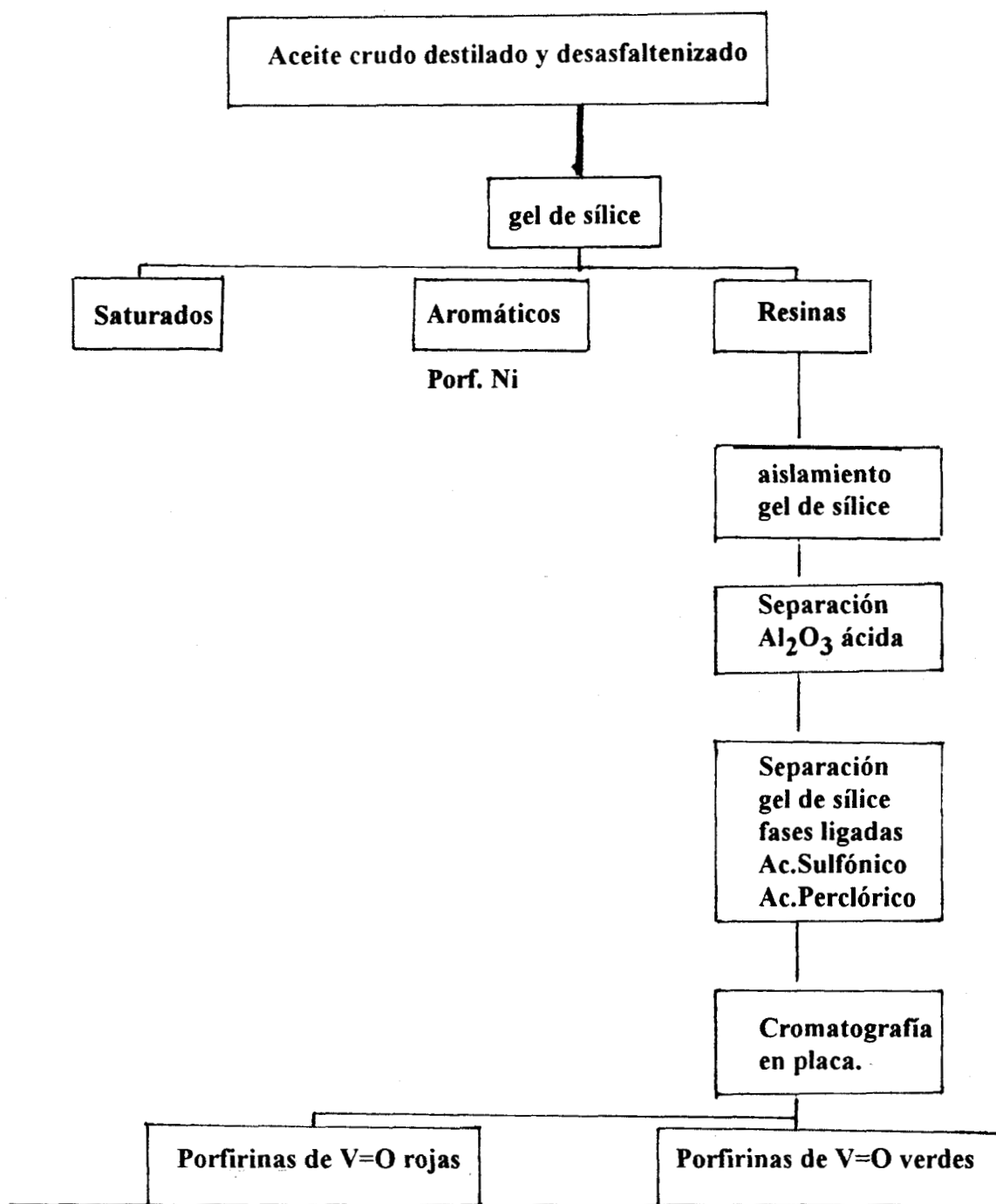
La fracción de 97.3 mg de vanadilo-porfirinas altamente purificadas por alúmina ácida, fué dividida en dos partes: 65 mg y 32 mg respectivamente disueltas en 2 ml de n-heptano al 100% para ser aplicadas en columnas de 21 cm x 1 cm de diámetro interno, empacadas con gel de sílice en fase ligada ácido sulfónico y ácido perclórico y activadas a 240-270 °C durante 3 h. Las columnas fueron saturadas con n-heptano al 100% antes de la aplicación de las muestras para continuar su elución con 150 ml de mezcla 1:1 de n-

Después de evaporar el disolvente mediante rotavapor y secadas las porfirinas. fueron obtenidos los espectros de UV-vis de todas las fracciones para verificación de los quelatos.

Cromatografía en capa fina de gel de sílice .

Las fracciones identificadas, como porfirinas de vanadilo C, D y E, obtenidas de ambas columnas, fueron recombinadas y disueltas en 2 ml de cloroformo al 100% y enseguida aplicadas a placas de gel de sílice de 20 x 20 y 0.25 mm de espesor y desarrolladas en una cuba cromatográfica con 100 ml de ciclohexano al 100%, dejando correr el disolvente hasta 2 cm antes del tope de la placa. Todas las fracciones de porfirinas rojas con diferente R_f fueron extraídas con diclorometano al 100% y recuperadas mediante filtración y evaporación del disolvente mediante rotavapor.

Un pasaje final de las porfirinas disueltas en 2 ml de diclorometano se aplicó nuevamente a la cromatoplaaca corriendolas en una mezcla 1:1 de diclorometano/benceno hasta 2 cm antes del tope de la placa. Cada una de las fraciones con diferente R_f fueron extraídas con diclorometano, filtración y evaporación del disolvente y los espectros UV-vis fueron nuevamente obtenidos para verificación de su purificación.



UV-vis, HPLC, EM y RPE

Esquema general del procedimiento para extracción, aislamiento, separación y purificación de petroporfirinas de V=O del residuo dest. y desasfaltado del aceite del pozo Ixtal-101, A-367 de la Sonda Marina de Campeche, México.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Brunauer Emmett y Teller.- Las características de los adsorbentes gel de sílice neutra y geles de sílice preparadas en fases ligadas ácido sulfónico y ácido perclórico, se pueden observar en las tablas IV y V.

El área BET correspondiente a dichos materiales fué determinado, a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno tipo IV.

La gel de sílice neutra tiene un valor de área superficial ASTM D-3663 M^2/g . de 422 M^2/g , volumen de poro ASTM D- 4222 cc/g de 0.7284 cc/g, mientras que para los geles de sílice en las respectivas fases ligadas con ácido sulfónico y ácido perclórico el área BET, muestra valores correspondientes de 192.0 M^2/g y 184.0 M^2/g , y respectivos volúmenes de poro de 0.4979 cc/g. y 0.4976 cc/g. para ambas columnas preparativas.

Tabla IV

Caracterización de los empacamientos con gel de sílice neutra y en fase ligada

Empacamiento	Fase ligada	%C	%S	%Cl	área sup.M ² /g.
1	SiO ₂ neutra				422.0
2	Si-CH ₂ -CH ₂ -HSO ₃	6.11	1.50		192.0
3	Si-CH ₂ -CH ₂ -HClO ₄	6.21		2.06	184.0

Tabla V

Parámetros de caracterización BET para gel de sílice neutra y en fase ligada.

Muestra	Isoterma	*V _p cc/g	Prom.**D _p A
SiO ₂	IV	0.7284	69.496
-Si-R-CH ₂ -HSO ₃	IV	0.4979	107.343
-Si- R-CH ₂ HClO ₃	IV	0.4976	111.460

*Volumen de poro. **d_p Diámetro de poro A=Angstroms

3.2 Microscopía electrónica de Barrido (MEB). La microscopía electrónica, fué llevada a cabo con el objeto de conocer la morforlogía de las partículas de gel de sílice neutra y geles de sílice funcionalizadas con ácido sulfónico y ácido perclórico. Las fotografías obtenidas a 25 Kv de ^{de}acelación de voltaje, fueron tomadas a varias escalas de amplificación.

a).- Tamaño de partícula : Mesoporo

b).- Tipo de partícula : Irregular

c).- Cristalinidad : poco observable

d).- Grado de dispersión de la fase: poco observable

3.3 Espectrofotometría de UV-vis.- Los espectros UV-vis para las mezclas puras de vanadilo-porfirinas extraídas, aisladas, y purificadas empleando dos diferentes métodos cromatográficos son mostrados en la figura 15.

Los espectros de ultravioleta-visible, fueron efectuados para identificación de los quelatos. En los espectros de absorción del UV-vis de los complejos metálicos de porfirinas de vanadilo, se observan compuestos con tres bandas características, la banda más intensa conocida como banda Soret varía dependiendo del tipo de sustituyente periférico del ligando porfirínico y del metal complejante y está localizada a 402 nm para las vandilo-porfirinas; otras dos bandas de menor absorción conocidas como α y β fueron localizadas para las porfirinas de vanadilo a 570 nm y 532 nm respectivamente.

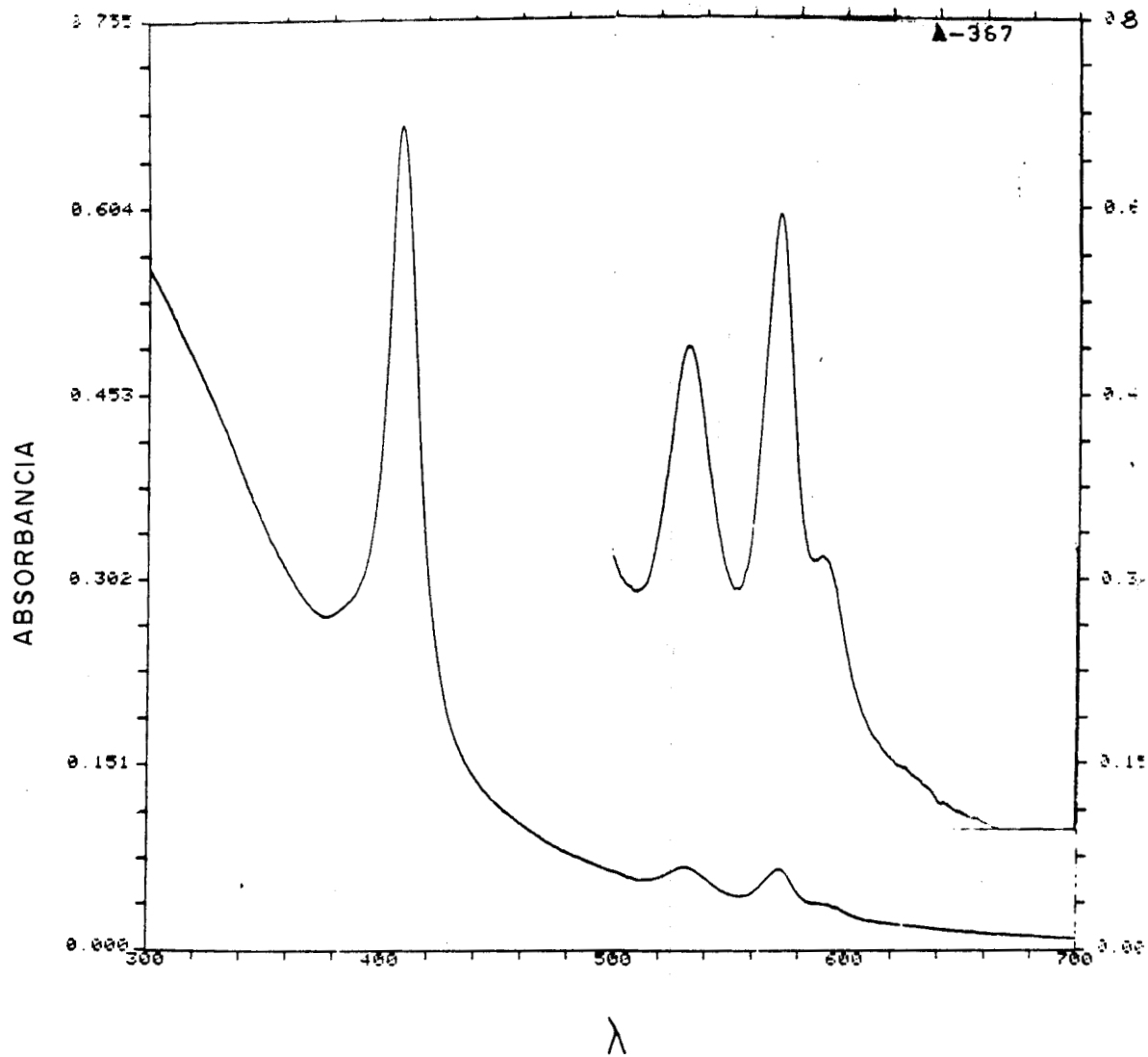


Figura 15 Espectro UV-vis para petroporfirinas de vanadilo del aceite crudo total y residuo del aceite destilado y desasfaltizado, Pozo Ixtal-101, A-367 Sonda marina de Campeche, México

3.4 Cromatografía líquida de alta presión (HPLC) Los Cromatogramas y condiciones de análisis de mezclas de porfirinas puras se muestran en la figura 16.

La caracterización de mezclas de porfirinas de vanadilo por medio de HPLC, fué realizada a dos longitudes de onda fija 450 nm y 550 nm sobre un sistema de UV-vis de doble detección; la primera longitud de onda se sitúa dentro de la región de absorción de la banda Soret y permite una detección muy sensible. Sin embargo, como el máximo de absorción de esta banda depende del tipo de porfirina, las señales observadas de intensidad/cantidad no son siempre muy confiables. Para poder evitar este problema se utiliza una segunda detección a 550 nm situada dentro de la región de absorción de la banda β , esta banda es mucho más intensa y las señales de intensidad/ cantidad observadas dentro de este caso reflejan de manera inequívoca la composición real de los compuestos porfirinicos en las mezclas.

Los tiempos de retención t_r en HPLC para la identificación de las alquilpetroporfirinas obtenidas permitieron reconocer, después de haber sido coeluidas respectivamente con estandares ETIO III y DPEP porfirinas de la serie Etio que se encuentran entre tiempos de retención de 1-1,5 h y porfirinas de la serie DPEP con tiempos de retención entre 2-3.5 h. Observandose que en ambos espectros hay una composición relativa substancialmente igual, con predominancia de compuestos de la serie Etio.

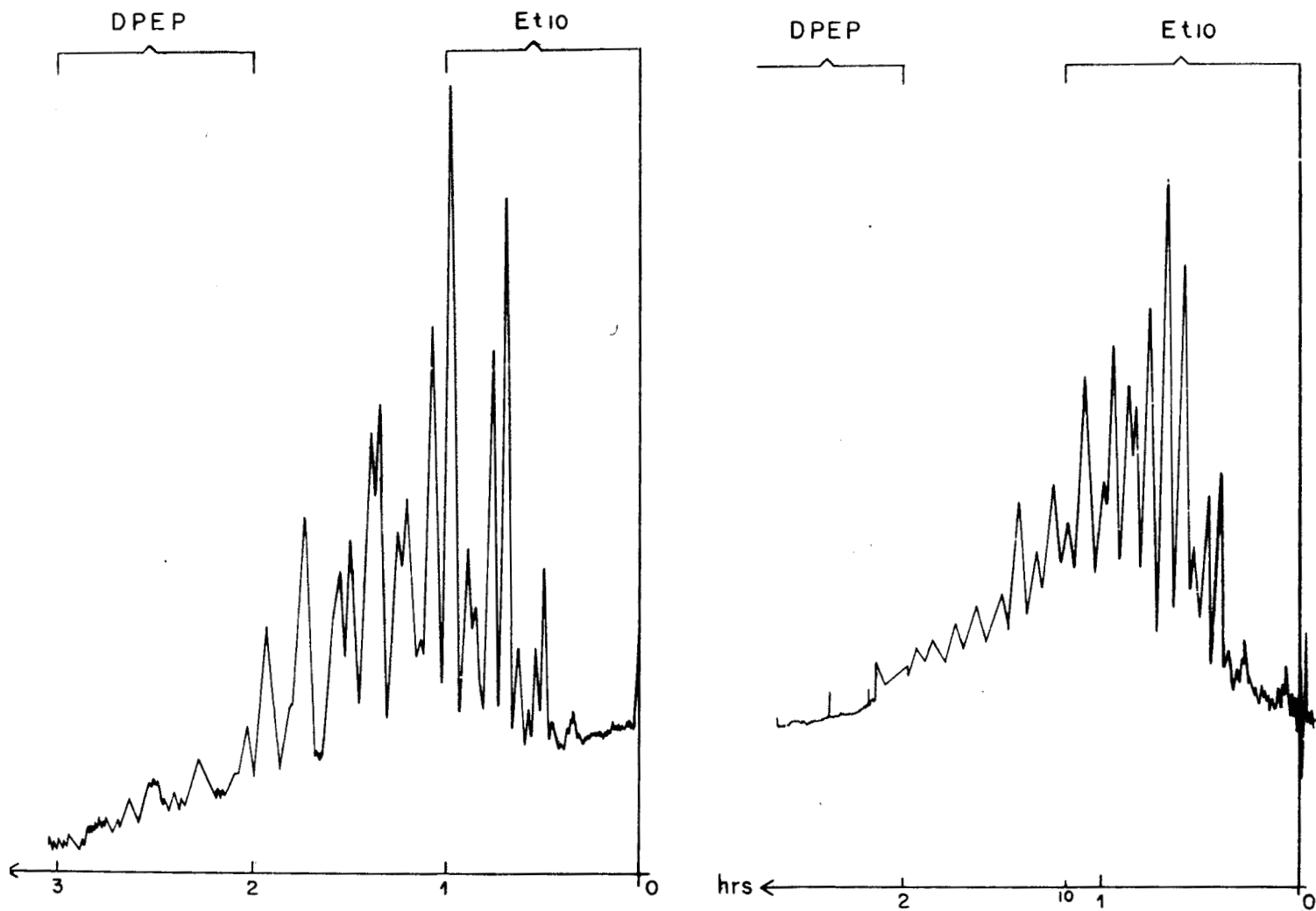


Figura 16 Cromatograma de Composición relativa de petroporfirinas de vanadilo en: a) aceite crudo total y b) residuo de aceite crudo destilado y libre de asfaltenos. Sonda marina de Capeche, México. Condiciones: RP-18 Zorbax ODS 250x 4.6 mm, metanol/acetonitrilo/agua 45:45:10,1 ml/min. Detección 546 nm.

3.5 Resonancia paramagnética electrónica.- Los espectros RPE obtenidos a temperatura de nitrógeno líquido de vanadilo-porfirinas del aceite crudo total y residuo del aceite crudo destilado y desasfaltizado separadas por columnas empacadas con gel de sílice y alumina neutra y columnas empacadas con respectivos geles de sílice en fase ligada con ácido sulfónico y perclórico se muestran en la figuras 17-18.

Los correspondientes valores de los parámetros espectroscópicos RPE (paralelo y perpendicular) del ^{51}V ($I=7/2$) para las diferentes petroporfirinas de vanadilo estudiadas en este trabajo son mostrados en la tabla VI, VII.

Para el cálculo de los parámetros $A_{||}$ y A_{\perp} , a partir del espectro experimental, se hace uso de la siguiente ecuación:

$$A \text{ (MHZ)} = 2.80247 [g_{\text{iso}}/g_e] a \text{ (Gauss)}.$$

Donde a = separación entre los picos paralelos o perpendiculares según sea el caso

$$g_{\text{iso}} = g \text{ isotrópico}; g_{\text{iso}} = 1/3 (g_{||} + g_{\perp}) \quad \text{(III.5-1)}$$

$$A = (\text{cm}^{-1}) = 0.333564 \times 10^{-4} A \text{ (MHz)}.$$

El cálculo de $g_{||}$ y g_{\perp} se efectuó empleando la siguiente ecuación:

$$g = h\nu/B_e H \quad \text{(III.5-2)}.$$

donde h = constante de planck.

ν = frecuencia de campo oscilante

e = Magnetón de Bohr electrónico

H =Campo magnético en gauss correspondiente a los picos paralelos o perpendiculares, según sea el caso.

Los valores de g_{\perp} en la tabla VI son más grandes que los de g_{\parallel} lo cual era de esperarse para un complejo de vanadio d^1 con $S=1/2$ y distorsión tetragonal. Para el caso de las constantes hiperfinas A , también $A_{\perp} > A_{\parallel}$; esto se debe a que los valores numéricos tienen que tomarse con signo negativo.⁵² Los valores experimentales obtenidos del espectro solo dan el valor absoluto algebraico de estos parámetros. Se decide adoptar el signo negativo para que en las ecuaciones (I.10-3) y (I.10-4) se obtengan valores positivos para δ^2 , que siempre debe ser positivo, y que indica la densidad de carga electrónica de la unión $V=O \pi$ fuera del plano.

La introducción de iones metálicos dentro de las estructuras de porfirinas puede ser descrita por la simetría tetragonal (C_{4v} o D_{4h}). Los mejores parámetros se han obtenido utilizando la simetría tetragonal C_{4v} , ya que el ión VO^{2+} tiene una geometría de pirámide de base cuadrada. el estado base tiene que ser d_{xy} de simetría b_2 , debido al hecho de que los espectros de RPE son observables a temperatura ambiente. La otra posibilidad con el estado base se descarta por ser éste un nivel de energía orbital degenerado. La señal de RPE obtenida para porfirinas de vanadilo está descrita por el Hamiltoniano siguiente, valido para iones con simetría axial:

$$H = \beta_e [g H_Z S_Z + g (H_Y S_Y + H_X S_X) + A S_Z I_Z + A (S_Y I_Y + S_X S_X)]. \quad (III.5-3)$$

donde z , esta tomada en la dirección de la distorsión, S e I son los spines electrónico y nuclear respectivamente, g_{\parallel} , g_{\perp} son los parámetros g y A_{\parallel} y A_{\perp} son los componentes hiperfinos, paralelos y perpendiculares, respectivamente H es el campo magnético y β_e es el magnetón de Bohr electrónico.

La posición de las líneas hiperfinas se puede calcular por medio de las siguientes ecuaciones que sólo toman en consideración los efectos de orden dos.

Para las líneas paralelas:

$$H_{\parallel}^M = H_{\parallel}^0 - A_{\parallel} M - (A_{\parallel}^2 / 2H_{\parallel}^0) [I(I+1) - M^2]$$

Y para las líneas perpendiculares

$$H_{\perp}^M = H_{\perp}^0 - A_{\perp} M - (A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2) / 4H_{\perp}^0 [I(I+1) - M^2]$$

Al substituir los valores, hiperfinos de los espectros experimentales de la Tabla VI en las ecuaciones (I.10-3) y (I.10-4), resolviendo para el coeficiente δ^2 correspondientes a las petroporfirinas separadas por diferentes métodos, y haciendo uso de los valores de la tabla VI y de las ecuaciones (I.10 -1) y (I.10-2), se calcularon los valores de $\Delta_{\parallel} / \alpha^2$ y $\Delta_{\perp} / \gamma^2$ Tabla VII.

La figura 18, muestra un diagrama de los niveles de energía orbital calculados para los complejos de vanadilo porfirinas obtenidas por los diferentes métodos cromatográficos y algunas vanadiloporfirinas sintéticas de W.C.Linn 68-69

Tabla VI

Factores experimentales EPR para algunas porfirinas de vanadilo

Complejo	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }$	A_{\perp}
VOTPP	1.961	1.986	160	57
VOTBP	1.962	1.985	150	50
VOEtio*	1.966	1.983	175	60
VO Etio**	1.968	1.987	180	55
VO TBP***	1.963	1.985	158	49

Porfirinas obtenidas de residuo crudo dest. y libre de asfaltenos separación en cc de fases ligadas Sulfónico VOEtio(*) y perclórico VOEtio (**). Y las obtenidas por métodos convencionales VOTBP(***)

Tabla VII

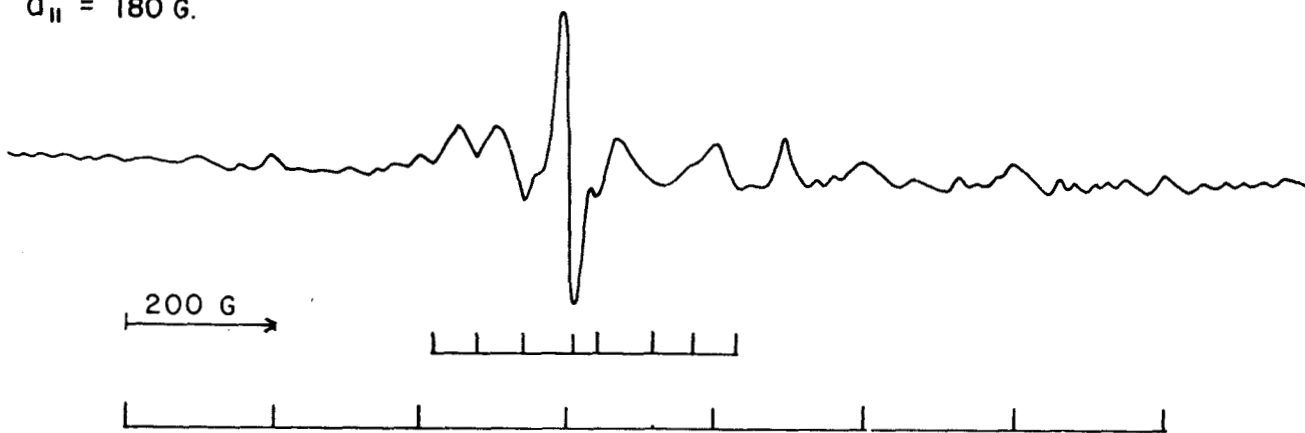
Parámetros derivados de RPE para varias porfirinas de vanadilo

Sistema	δ^2	K	$\Delta_{ }/\alpha^2$	Δ_{\perp}/γ^2
VOTPP	0.99	0.0089	28,600	18,100
VOTBP	0.96	0.0080	28,500	16,500
VOEtio*	0.99	0.0087	32,727	24,545
VOEtio**	0.95	0.0084	29,010	18,566
VOTBP***	0.98	0.0085	29,762	15,408

Energías en cm^{-1}

$g_{\parallel} = 1.968$
 $a_{\perp} = 55 \text{ G.}$
 $g_{\perp} = 1.987$
 $a_{\parallel} = 180 \text{ G.}$

CC ClO_4^-
 $H_0 = 3,250$
 $\Delta H = 2,500$
 $\gamma = 9.48 \text{ GHz}$



$g_{\parallel} = 1.966$
 $a_{\perp} = 60 \text{ G.}$
 $g_{\perp} = 1.983$
 $a_{\parallel} = 175 \text{ G.}$

CC SO_3^-
 $H_0 = 3,250$
 $\Delta H = 2,500$
 $\gamma = 9.48 \text{ GHz}$

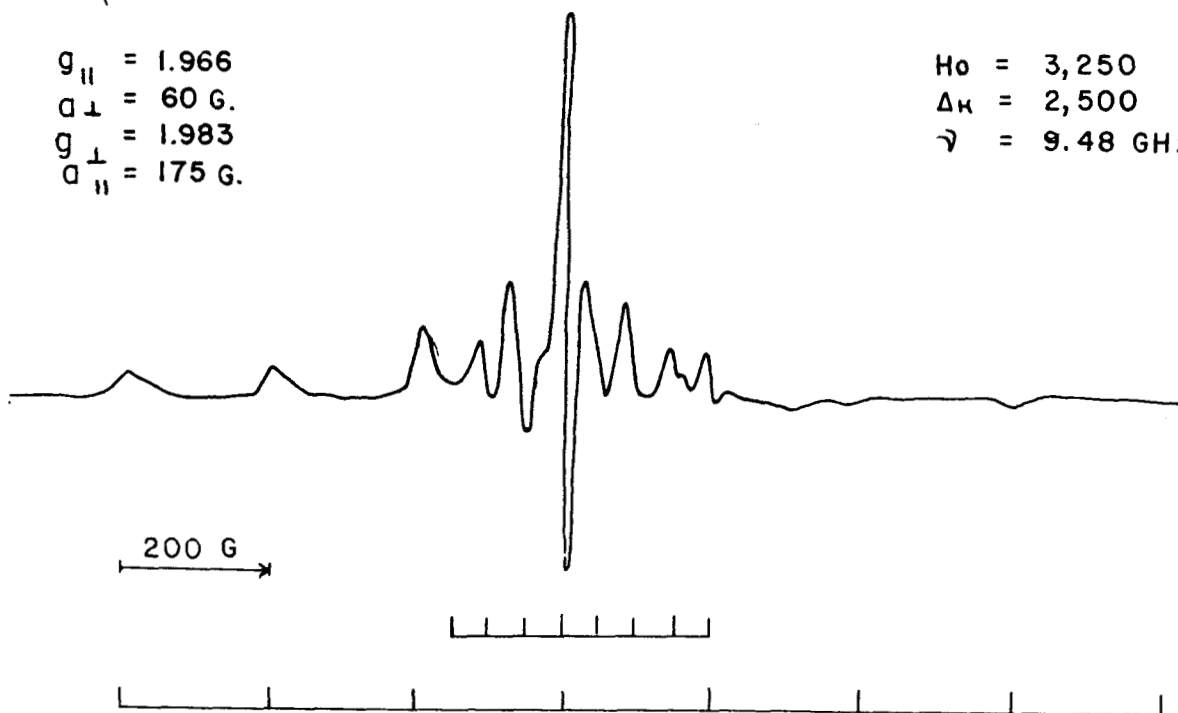


Figura 17 Espectro RPE de vanadilo-porfirinas etio obtenidas del residuo del aceite destilado y desasfaltizado del pozo Ixtal-101, A-367 (CC, ClO_4^- = Fl ácido perclórico SO_3^- = Fl ácido sulfónico).

$g_{\parallel} = 1.963$
 $a_{\perp} = 49 \text{ G.}$
 $g_{\perp} = 1.985$
 $a_{\parallel} = 158 \text{ G.}$

CC Convencional

$H_0 = 3320$
 $\Delta H = 1500$
 $\gamma = 9.51 \text{ GHz}$

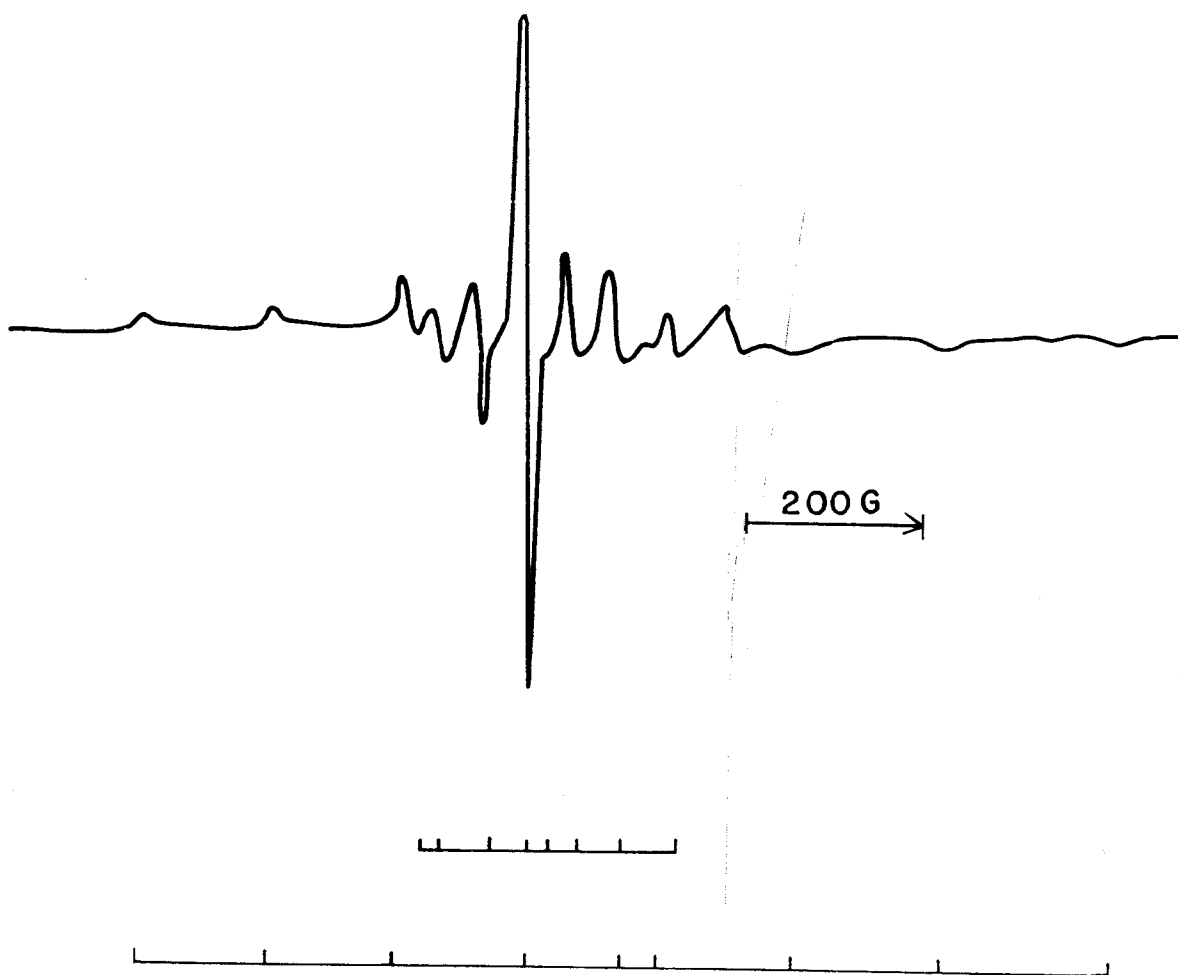


Figura 18 Espectro EPR de vanadilo tetrabenzoporfirinas obtenidas del aceite crudo Ixtal-101, A-367.

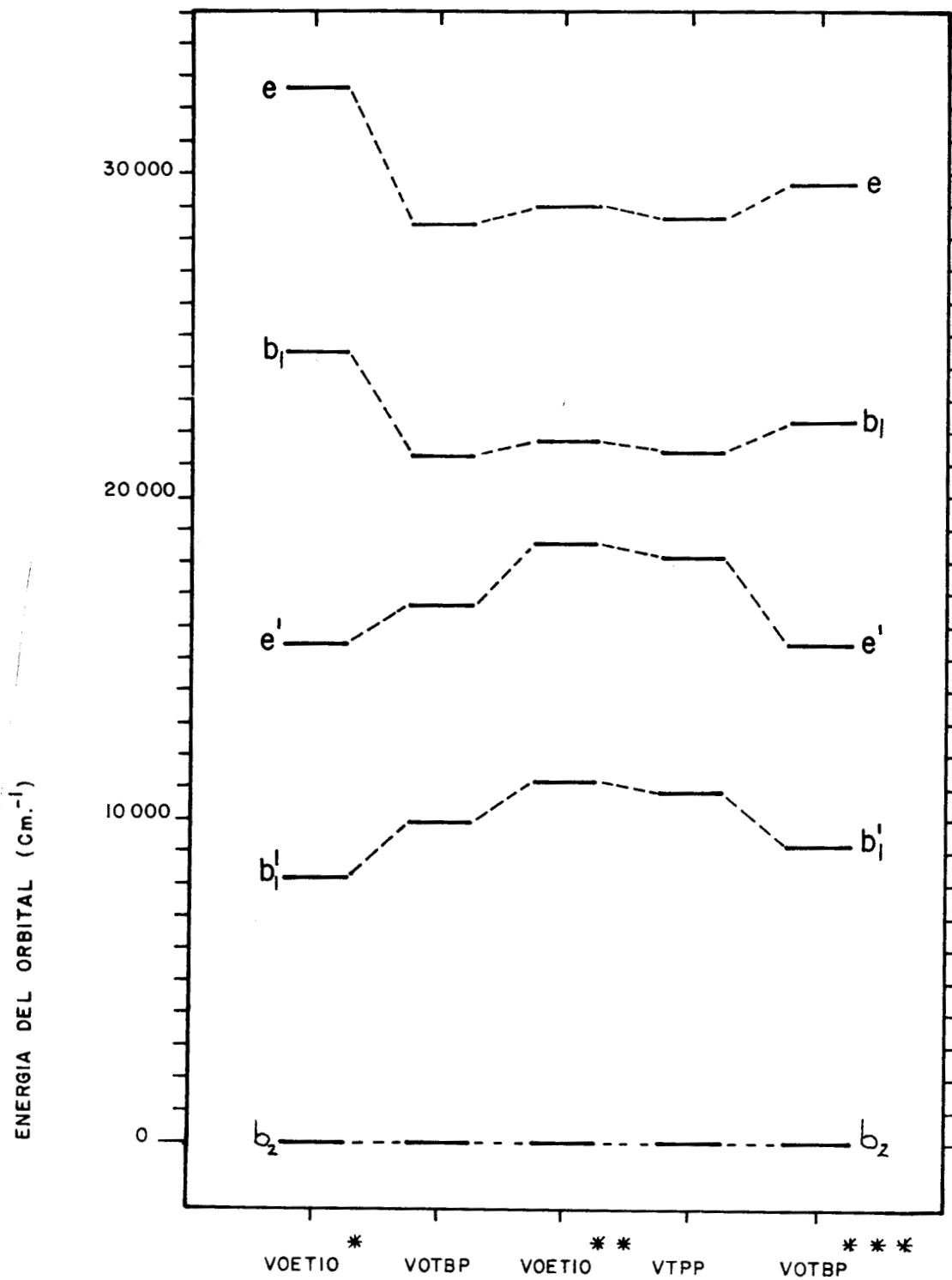


Figura 19 Niveles de energía no corregidas y corregidas para petroporfirinas de vanadilo obtenidas del aceite crudo total VOTBP(*) y residuo del aceite destilado y desasfaltizado del pozo Ixtal-101, A-367. CC sulfónico VO Etio (*) CC Perclórico VOEtio (**) y varias vanadilo-porfirinas sintéticas. W.C.Linn. 68-69**

Tabla VIII

Coficiente (δ^2) calculado a partir de los parámetros de RPE para vanadilo-porfirinas.

Muestra	δ^2	α^2	γ^2
VOEtio*	0.99	0.75	0.60
VOEtio**	0.95	0.75	0.60
VOTBP***	0.98	0.75	0.60

CDD.VOetio (*) cc sulfónico VOEtio () cc perclórico y CT. VOTBP (***) cc convencional.**

La tabla VIII, muestra los valores del coeficiente calculado (δ^2) a partir de los parámetros EPR experimentales y (α^2 y γ^2) son valores tomados del calculo de tetrapiridil porfirinas de cobre TPP Cu de W.C: Linn.⁶⁸⁻⁶⁹. La tabla IX muestra el análisis de los valores de los coeficientes en la combinación lineal para los complejos de porfirinas de vanadilo, indicando el carácter (Iónico o covalente), que se asigna a cada enlace, en la formación de los orbitales moleculares de los complejos de vanadilo-porfirinas.

Tabla IX

Carácter iónico o covalente de las vanadilo-porfirinas obtenidas.

Muestra	π en el plano	σ en el plano	π fuera del plano
	d_{xy}	dx^2-y^2	d_{xz}, d_{yz}
VOEtio*	muy iónico	covalente	muy covalente
VOEtio**	muy iónico	covalente	muy covalente
VOTBP***	muy iónico	covalente	muy covalente

CDD.VOEtio (*) cc sulfónico, VOEtio () cc perclórico VOTBP (***) CT. cc convencional.**

Otro aspecto importante es la relación:

$$B = \Delta g_{||} / \Delta g_{\perp}$$

que se basa en el principio de que $g_{||} < g_{\perp}$ en el estado electrónico fundamental e indica, los cambios en la distorsión tetragonal⁷⁰⁻⁷¹ es decir, un acortamiento del enlace V=O o un incremento en la longitud de los enlaces de los ligandos en el plano, indican un incremento de B^{66} por lo tanto a valores pequeños de **B** habrá una distorsión menor y a valores grandes se adquirirá una simetría octaédrica.

De las ecuaciones (1.10-1) y (1.10-2) se pueden obtener los valores requeridos para encontrar el valor de **B**:

$$\Delta g_{||} = g_e - g_{\perp}$$

$$\Delta g_{||} = g_e - g_{\perp}$$

De ahí que la relación para **B** sea el cociente entre los cambios paralelo y perpendicular.

Comparando los valores de **B** para varias porfirinas, Tabla X, se observa que nuestras porfirinas tienen valores de **B** menores por lo tanto las vanadilo-Etio tienen la longitud de enlace V=O más largo y V-N más corto lo que permite generar una fuerte atracción electrostática V=O axial, y como consecuencia de esto una distorsión mayor. Para las tetrabenzoporfirinas de vanadilo el valor de **B** es alto y está en concordancia con los valores mostrados en la literatura⁶⁸ los enlaces V-N son más largos y el enlace V=O axial, es más corto lo que permite generar una distorsión tetragonal menor.

Tabla X

Grado de distorsión tetragonal para varias vanadilo-porfirinas.

Muestra	Valores de B
VOTPP	2.50
VOTBP	2.30
VOEtio*	1.88
VOEtio**	2.24
VOTBP***	2.27

VOEtio (*) cc sulfónico VOEtio (**) cc perclórico y VOTBP (***) cc convencional.

3.6 Espectrometría de masas - Los espectros de masas mostrando las series mayores y menores son presentados en las figuras 20-21 y en la tabla XI las intensidades de iones moleculares de las vanadilo-porfirinas y el número de grupos metileno CH_2 enlazados al núcleo porfirínico de los que se infiere la posible estructura de estos compuestos, figura 22.

La espectrometría de masas fué usada para la identificación de iones moleculares y para cuantificación de los compuestos porfirínicos en las diferentes fracciones eluidas de las columnas cromatográficas.

La ionización de petroporfirinas ($\text{M}^+ + \text{e}^-$ $\text{M}^+ + 2\text{e}^-$) a 12 eV, está compuesta esencialmente de solo iones moleculares por lo que provee una conveniente forma de identificación y de cuantificación de estos compuestos en mezclas^{6,9,48}.

La interpretación del espectro de masas, se fundamentó en el hecho de que los iones moleculares porfirínicos caen dentro de dos series homólogas mayores, con la aparición de picos en cada serie de 14 unidades de masa. Las alquilpetroporfirinas de la serie ETIO tienen un peso molecular de $310 + 14m$, para un compuesto con 24 átomos de carbono (8 unidades CH_2). Las alquilpetroporfirinas DPEP tienen peso molecular de $308 + 14n$, también para un compuesto con 24 átomos de carbono y (8 unidades CH_2), donde m es un entero con valor a 2 o mayor. Las porfirinas de tipo (Phylo), también caen dentro de la serie Etio. Tanto las series mayores como las series menores de alquilpetroporfirinas, que muestran un espectro visible de tipo rodo, han sido identificadas en sedimentos, petróleos y bitúmenes.

En el caso que nos ocupa se identificaron en el espectro de masas series homólogas mayores con peso molecular de $310 + 14n$ y $308 + 14n$ y series homólogas menores $456 + 14n$, $458 + 14n$, $469 + 14n$, que han sido observadas acompañado a la serie Etio y DPEP y/o series RODO pero no de todas se ha elucidado su estructura.

Encontrándose que la distribución de pesos moleculares de las series ETIO y DPEP muestran una distribución gaussiana o series truncadas en términos generales. Los parámetros de distribución de masas se tomaron de la contabilidad de picos mayores, dentro de varias series, las más comunes por su intensidad fueron reconocidas como las series ETIO y DPEP, más otras series homólogas menores de TBP, B, y BD. De aquí hemos podido calcular algunos parámetros comúnmente utilizados en geoquímica del petróleo tales como son las relaciones DPEP/ETIO que se muestran en la Tabla XII

La relación DPEP/Etio encontrada para el aceite crudo destilado libre de asfaltenos es inferior a (1) respecto del aceite total que muestra una relación de (1.1) lo que probablemente indica que porfirinas más polares se encuentran en la fracción asfáltica. Esto puede verse claramente en los espectros de masas de iones moleculares que muestran diferentes proporciones de enriquecimientos de porfirinas Etio respecto de las DPEP y otras series homólogas menores como son las porfirinas TBP, B, y BD que difieren en intensidad/cantidad en el mismo aceite tratado por diferentes métodos.

Ejemplos del tren que sigue un proceso de maduración, típico de geoporfirinas de origen marino durante la conversión de sistemas biológicos a hidrocarburos (diagénesis), son mostrados en la figura 23 y la tabla XIII muestra como, petroporfirinas con alteración térmica media presentan relaciones DPEP/Etio mayores a (1) y con una fuerte alteración térmica muestran transalquilación donde las relaciones DPEP/Etio son menores a (0.5)⁶⁷.

SPEC: MC1040693 Ver 13 UIC 002002 4-JUN-93 DERIVED SPECTRUM: 9
 Samp: A367 DESRSF. PORF. V=0 Start : 15:46:36 10
 Com: ID EI 12eV
 Mode: EI +03MS LMR UP LR
 Oper: M.ESPINOSA Inlet :
 Base: 501.2 Inten : 852201 Masses: 50 > 900
 Norm: 501.2 RIC : 71223312 # peaks: 872
 Peak: 1000.00 amu
 Data: /18>21

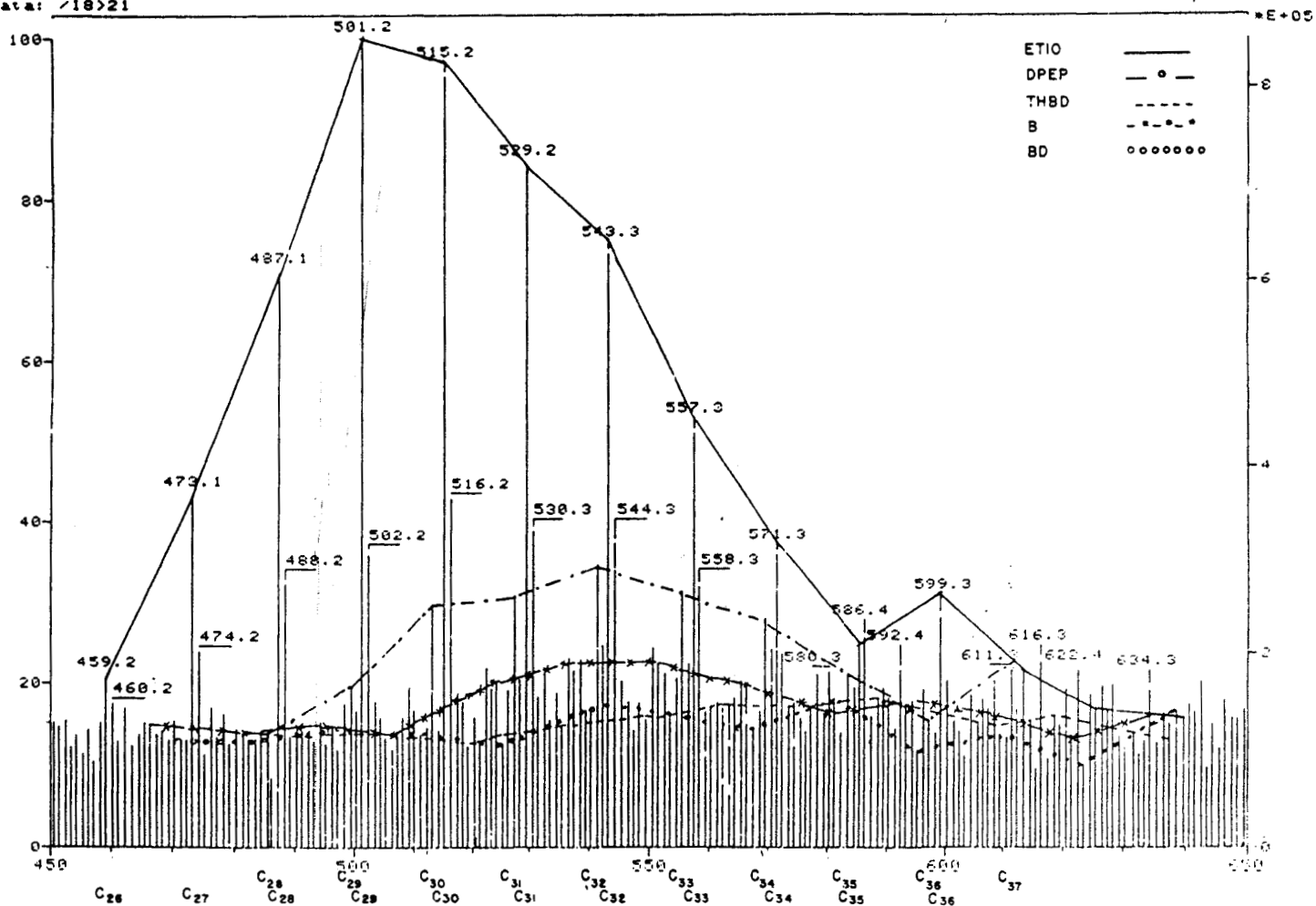


Figura 20 Espectro de masa del aceite crudo destilado y desasfaltizado del pozo Ixtal-101, A-367 Sonda marina de Campeche, México.

SPEC: HC1240393 Ver 9 on UIC 002002 24-MAR-93 DERIVED SPECTRUM 9
 Samp: A367 CRUDE OIL III V=0 Start : 11:19:58 10
 Comm: ID EI
 Mode: EI Q3MS LMR UP LR
 Oper: M.ESPINOSA Inlet :
 Base: 513.2 Inten : 753413 Masses: 50 > 700
 Norm: 513.2 RIC : 51642120 # peaks: 635
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: /34>37

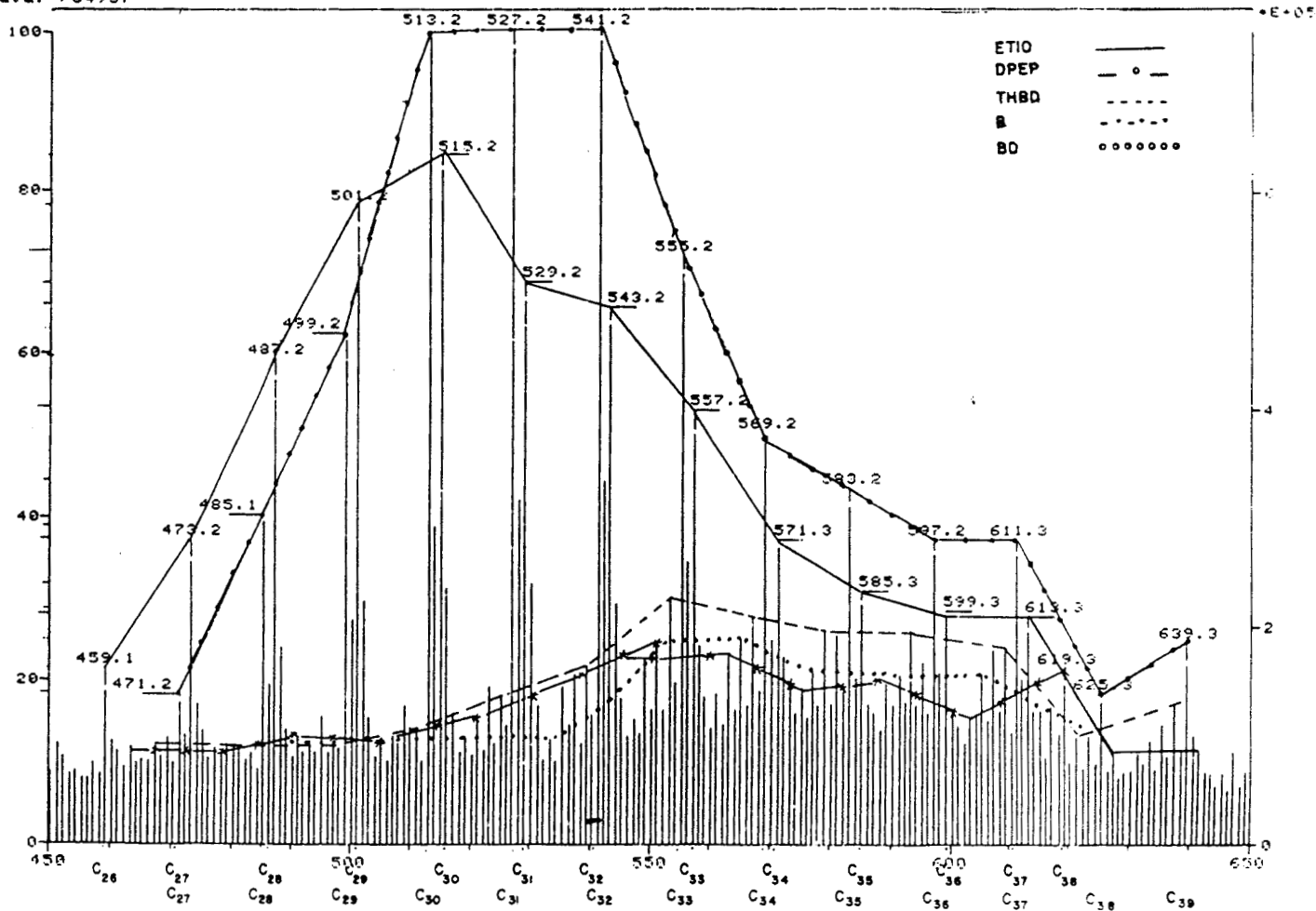


Figura 21 Espectro de masas del aceite crudo total del pozo Ixtal-101 A-367 Sonda marina de Campeche, México.

Tabla XI

Iones moleculares de vanadilo-porfirinas en espectros de masas de baja resolución.

		Número de grupos metileno enlazados al núcleo porfirínico											
Muestra	Serie	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Ixtal-101	a) M-Etio	21	34	60	79	85	69	69	66	39	40	32	29
A-367CT	b)M-2DPEP		19	40	64	100	69	100	100	73	51	50	38
	c)M-4 TBP		10	10	15	16	100	21	30	28	26	26	25
	d) M-6 B		10	10	10	14	18	24	28	21	21	20	17
	e) M-8 BD		10	12	12	11	15	22	22	18	19	14	21
Ixtal-101	a) M-Etio	21	43	72	100	97	84	74	53	37	25	32	24
A-367CDD	b)M-2 DPEP		13	19	30	31	84	33	24	22	14	21	
	C)M-4TBP		14	16	17	14	35	16	15	15	19	12	13
	d) M-6 B		15	14	15	19	13	22	21	17	21	17	15
	e) M-8 BD		15	17	15	16	21	16	17	18	18	19	15

CT= crudo total. CDD= crudo destilado y desasfaltizado. a) Etioporfirinas, Etio b) Deoxoetioeritroporfirinas DPEP c) Tetrahidrobenzoporfirinas TBP d) Benzoporfirinas B y e) Benzoporfirinas-DPEP BD.

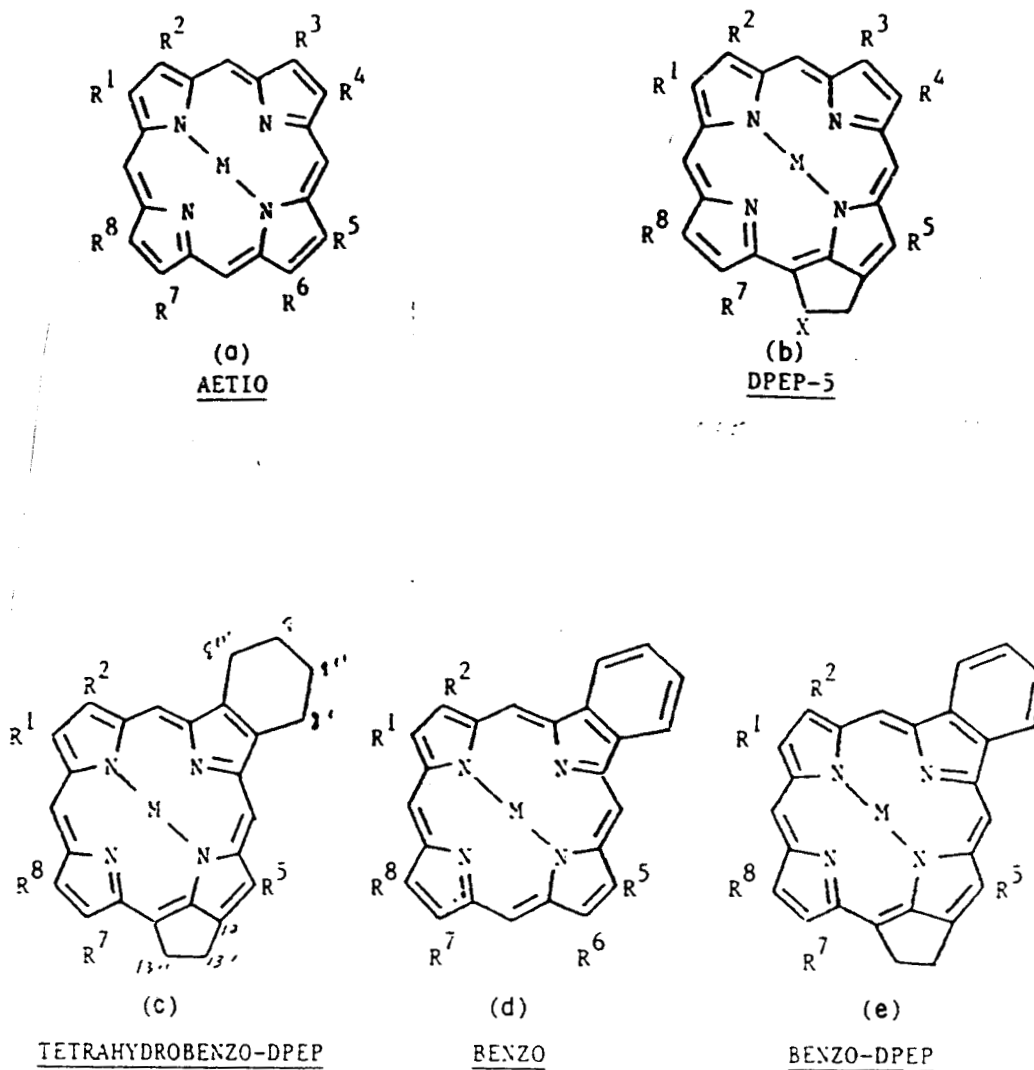


Figura 22 Posibles estructuras de vanadilo-porfirinas de series homólogas mayores y menores a) Etio, b) DPEP, c) TBD d) B e) BD; encontradas en aceite crudo total y residuo del aceite crudo destilado y desasfaltizado del pozo Ixtal-101,A-367 de la Sonda marina de Campeche México.

Tabla XII

Relaciones DPEP/Etio de vanadilo-porfirinas.

Muestra	Profund.	ppm V-Ni	Asfaltenos %	DPEP/Etio	Edad
Ixtal- 101, CT	4350-4371	552-38	40.7	1.1	Cret. med.
Ixtal-101, CDD	4350-4371	552-38	40.7	0.4	Cret. med.

CT crudo total, CDD crudo dest. y desasfaltado.

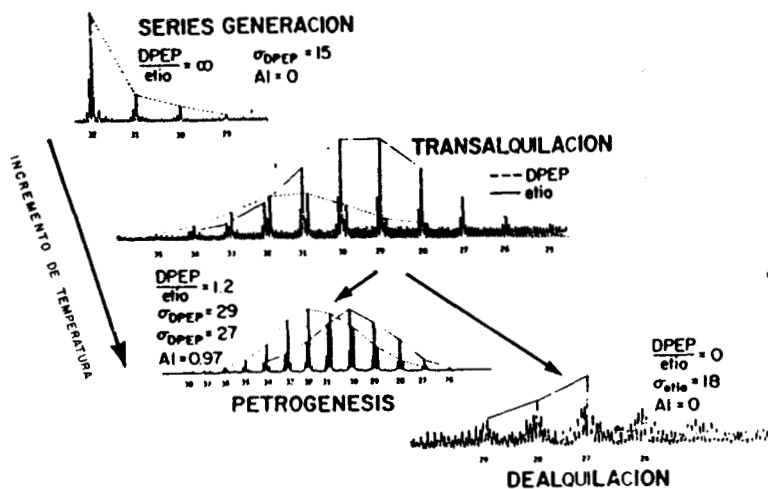


Figura 23 Esquema de los cambios que sufren las porfirinas Edad/temperatura inferidas de los espectros de masas.

Tabla XIII.

Tabla XIII.

Estado de diagénesis de Geoporfirinas.

	DPEP/Etio
Porfirinas libres de metal o series de metaloporfirinas DPEP	∞
Porfirinas dealquiladas	0
Porfirinas transalquiladas	0.5
Petroporfirinas	1.2

Discusión

El método BET y el análisis elemental de los grupos funcionales, ligados al gel de sílice nos permitió reconocer la cobertura lograda con las dos diferentes fases ligadas. La concentración de hidroxilos superficiales en una gel de sílice totalmente hidroxilada corresponde $5\text{OH}/\text{A}^2$ lo que en partículas de $450\text{M}^2/\text{g}$. equivalen a $8\text{-}9\ \mu\text{moles}/\text{m}^2$. Sin embargo, la máxima cobertura lograda para una monocapa con un silanzante tipo trimetilclorosilano (TMCS), una molécula pequeña, es de $4.5\text{-}4.9\ \mu\text{moles}/\text{m}^2$, suficiente para reaccionar con más o menos el 50% de los silanoles superficiales. Lo anterior significa que para nuestro caso áreas superficiales de 192 y $184\ \text{M}^2/\text{g}$ representan una disminución de más del 65% del área superficial total recubierta respectivamente para ambas fases ligadas, e indican una monocapa $3.4\ \mu\text{moles}/\text{m}^2$ y $3.27\ \mu\text{moles}/\text{m}^2$ suficiente para reaccionar con el 37% de los silanoles superficiales lo que es bastante aceptable en procesos de separación, considerando que la molécula silanzante para nuestro experimento, es un organosilano fenil silicón (OV-17), la determinación de volumen de poro confirma nuestras deducciones, mostrando que ambas fases presentan más o menos un 65% de disminución del volumen total de poro. Quedando con esto demostrada ampliamente la eficiencia de funcionalización para ambas columnas preparativas, para separación rápida de mezclas específicas de petroporfirinas de vanadilo.

Respecto a la forma de enlazamiento del ión VO^{2+} dentro de las estructuras de las petroporfirinas obtenidas por nosotros en este trabajo al substituir los valores, hiperfinos de los espectros experimentales muestran que, en este formalismo α , δ y γ dan el carácter iónico y covalente del enlace σ y π en el plano y el enlace π fuera del plano⁵³ es decir, a valores altos de α , δ y γ se tendrá un alto carácter iónico en el enlace, y por el contrario con valores pequeños para α , δ y γ cercanos a 0.5. se tendrá un carácter covalente.

Para el caso de las vanadilo-porfirinas Etio, obtenidas por la fase ligada con ácido sulfónico y ácido perclórico el coeficiente α correspondiente al orbital $d_{x^2-y^2}$ del vanadio, da una idea acerca del enlace σ en el plano y un valor de $\alpha^2 = 0.75$ permitió inferir que el enlace σ en el plano tiene un carácter covalente (α^2 tiende a 0.5) lo que quiere decir que en la formación del orbital molecular del complejo una parte substancial de la carga 3/4 está en el vanadio y 1/4 hacia los nitrógenos del macrociclo.

Para el coeficiente δ que corresponde al orbital d_{xy} del vanadio y que describe el enlace π en el plano se encuentra un valor para δ^2 cercano a 1.0 lo que significa que la contribución de la formación del orbital molecular es en su mayor parte del orbital del vanadio, por lo que se le asigna al enlace un carácter de tipo altamente iónico (δ^2 tiende a 1.0). El hecho de que δ^2 sea prácticamente igual a 1 es muy razonable, ya que los orbitales en el plano de los átomos de nitrógeno están utilizados completamente en la formación de la red σ del anillo porfirínico.

Y finalmente el coeficiente γ del orbital d_{xz} , d_{yz} que indica la interacción π fuera del plano, tiene un valor de $\gamma^2 0.60^{68}$ menor de 1.0 y sugiere entonces que el enlace es bastante covalente (γ^2 tiende a 0.5), es decir que en la formación del orbital molecular del complejo hay una contribución casi igual del ión central de VO^{2+} y de los ligandos N del macrociclo.

Respecto a los cambios observados en los espectros de masas pueden ser esclarecidos en términos de parámetros espectrométricos como: relaciones DPEP/Etio, e índice de alquilación IA.

Cuando las relaciones DPEP/Etio decrecen el IA aumenta. Normalmente, las petroporfirinas encontradas en sedimentos marinos son noalquiladas y tienen un valor de I.A. de (0), sin embargo, Valores de I.A. de 0.08-0.7 han sido observados para porfirinas que han sufrido una fuerte alteración térmica. Por comparación de las petroporfirinas de la serie DPEP del aceite Boscan Venezuela de (edad cretácico) con miembros de seis series

que tienen un intervalo de número de carbonos arriba de C_{32} con un I A. de 0.97⁶⁷
Hemos deducido que, cuando las mezclas de porfirinas se someten a incremento de temperatura, las porfirinas obtenidas del residuo del aceite destilado a 500°C y desasfaltenizado sufrieron una fuerte transalquilación inducida en el laboratorio.

Conclusiones y Perspectivas

Conclusiones

En este trabajo hemos extraído, aislado, y purificado por primera vez, petroporfirinas de ión vanadilo, del aceite crudo total y residuo del aceite destilado y desasfaltizado del pozo Ixtal-101 A-367, localizado en la Sonda Marina de Campeche, México. Nuestro estudio ha demostrado que, los resultados de caracterización, por isotermas de adsorción de nitrógeno (BET) y microscopía electrónica (MEB), para ambos óxidos funcionalizados en fase ligada ácido sulfónico y ácido perclórico; preparados indican un grado de recubrimiento aceptable, respectivamente de 65% y 75%, lo que ha permitido una rápida separación de petroporfirinas de vanadilo que no han sido alteradas y permanecen intactas. Por la técnica de caracterización de RPE, hemos obtenido información adicional a través de los parámetros experimentales g y A . A diferentes temperaturas de la constante de interacción hiperfina A , y hemos encontrado variaciones que indican que el ión vanadilo está enlazado a diferentes estructuras de porfirinas específicas. De las relaciones teóricas de los parámetros experimentales de RPE y de la combinación de orbitales atómicos, que especifican los orbitales moleculares del sistema, hemos obtenido una medida cuantitativa del carácter iónico o covalente del entorno del ión vanadilo en las porfirinas específicas separadas. También de la (RPE) hemos calculado la relación $(\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp})$ para las porfirinas de vanadilo; este cociente informa acerca del grado de distorsión del VO^{2+} y de la longitud y fuerza de enlace del $V=O$ fuera del plano (axial), existiendo una relación directa entre sus valores y la actividad catalítica en ciertas reacciones de oxidación en el medio sedimentario.

Finalmente y respecto a la Espectrometría de Masas, hemos identificado 2 series homólogas mayores de petroporfirinas ETIO y DPEP, más 3 series homólogas menores de petroporfirinas TBD, BD y B reportadas por Barwise y Whitehead 1980⁹.

De las la serie mayor DPEP, hemos inferido como posibles precursores potenciales a las clorofilas "a", "b" o "c" Ocampo et al., 1984,1985b⁴⁶ con intervalo de compuestos entre número de carbonos C₂₈-C₃₃. Compuestos con número de carbonos C₃₄-C₃₈ podrían ser atribuidos a precursores de las bacterioclorofilas "c","d" o "e" Ocampo et al., 1987⁴⁴.

Perspectivas

Las petroporfirinas, son compuestos que revisten una gran importancia, dentro del cuadro de los biomarcadores biológicos, ya que pueden ser utilizados junto con otros biomarcadores : los esteranos y terpanos, como parámetros más sensibles indicadores de la evolución de la materia orgánica generadora de los hidrocarburos, recientemente han sido propuestas en estudios geoquímicos de correlaciones aceite /aceite, roca/aceite para inferir el origen, ambiente de depósito y madurez; de la materia orgánica sedimentaria, que conjuntamente con otras disciplinas científicas pueden ser muy útiles en la prospección del petróleo.

La forma de como está enlazado el vanadio dentro de las diferentes fracciones de los aceites crudos y arcillas en depósitos de petróleo especialmente las metaloporfirinas de vanadilo, reviste una gran importancia para comprender mejor como se encuentra insertado en estas estructuras y así poder eliminarlo de las fracciones del petróleo que son sometidas a procesos catalíticos en procesos de refinación y petroquímica.

La elucidación estructural precisa de porfirinas individuales, en mezclas puras, mediante técnicas de Cromatografía Líquida de HPLC, Espectrometría Masas y Resonancia Magnética Nuclear RMN (FT-nOe), brindará la posibilidad, de un posible establecimiento de los precursores biológicos específicos de petroporfirinas, que aunado a estudios de Resonancia Paramagnética Electrónica podrían darnos una mejor entendimiento sobre los mecanismos de introducción del ión vanadilo dentro de las estructuras de porfirinas en el medio sedimentario.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Maxwell J.R., Quirke J.M.E., Eglinton G.-1980. Aspects of modern porphyrin geochemistry and the Treibs hypothesis. In: Alfred Treibs INT Symp., Munich 1979, A.A. Prashnowsky ed., UnWurzberg. 37-55.
- 2.- Baker E.W.-1980. Evolution of the tetrapyrrole diagenesis model. Alfred Treibs In. Symp., Munich 1979, ed, A.A. Prashnowsky, UN. Wurrzburg 1980, 2-11.
- 3.- Eglinton G., Maxwell J.R. Evershed R.P., Barwise A.J.G.- 1985. Red pigments in petroleum exploration. *interdisciplinary Science Reviews*, 10 222-236.
- 4.- Treibs A. 1940. The formation of petroleum. *Angew. Chem.*, 53, 202., 202-204.
- 5.- Treibs A.- 1936. Chlorophyll und haminderivate in organischen mineralstoffen. *Angew. Chem.*, 49., 682-686.
- 6.- Baker E.W.- 1966. Mass spectrometric characterization of petroporphyrins. *J. Am. chem. Soc.*, 1966, 89, 2311-2315.
- 7- Yen T.F., Boucher L.J., Dickie J.P., Tynan E.C., Vaughan G.B.-1969. Vanadium complexes and porphyrins in asphaltenes. *J.Inst. Pet. (London)*, 55, 87-99.
- 8- Blumer M. and Rudrum M.- 1970. High molecular weight fossil porphyrins: evidence for monomeric and dimeric tetrapyrroles of about 1100 molecular weight. *J.inst. petr.*, 56, 99-106.

- 9- Barwise A.J.G. and Whitehead E.V.- 1980. Separation and structure of petroporphyrins. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979*, 1979 A.G. Douglas and J.R. Maxwell, ed., Pergamon Press, Oxford, p. 181-192.
- 10.- Casasgrande D.J. and Hodgson G.W.-1976. Geochemistry of porphyrins: The observation of homologous tetrapyrroles in a sediment sample from the Black Sea.
- 11.- Quirke J.M.E., Shaw G.J., Soper P.D., Maxwell J.R.- 1980b. Petroporphyrins-II. The presence of porphyrins with extended alkyl substituents. *Tetrahedron*, 36, 3261-3267.
- 12- Bonnett R. Brewer K., Noro K. and Noro T.- 1972. On the origin of petroporphyrin homologues. The transalkylation of vanadyl-octaalkylporphyrins.
- 13.- Casasgrande D.J. and Hodgson G.W.- 1974. Generation of homologous porphyrins under simulated geochemical conditions. *Geochim. cosmochim. acta*, 38, 1745-1758.
- 14- Bonnett R. Brewer K., Noro K. and Noro T.- 1978. Chemistry of vanadylporphyrins. *Chem. Comm.*, 562-563.
- 15.- Mackenzie A.S., Quirke J.M.E. and Maxwell J.R.- 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. II. Evolution of metaloporphyrins. In: *Advances in Organic Geochemistry (1979)*, Douglas A.C. and Maxwell J.R. ed., Pergamon Press, Oxford, p. 239-248.
- 16.- Corwin A.H.- 1960. Petroporphyrins. 5th World Petrol. Congr., New-York, paper v-10, 119-129.

- 17.- Didyk B.M. Alturki Y.I.A. Pillinger C.T. and Eglinton G.-1975. Petrporphyrins as indicators of geothermal maturation. *nature*, 256, 563-565.
- 18.- Baker E.W. and Louda J.W.- 1983. Thermal aspects of chorophyll geochemistry. in: *Advances in Organic Geochemistry*.- 1981. M. Bjoroy and et al. ed., Wiley, Chichester, 401-421.
- 19.- Barwise A.J.G. and Roberts I.-1984. Diagenetic and Catagenetic pathways for porphyrins in sediments. In: *Advances in Organic Geochemistry 1983*, P.A. Schnek and J. de Leeuw ed., *Org. geoche.*6,167- 176.
- 20.- Van Berkel G.J. and Filby R.H.- 1987. Generation of nickel and vanadylporphyrins from kerogen during simulated catagenesis. In: *metal complexes in Fossil Fuels*, ACS Symposium series 344, R.H. Filby and J.F. Branthaver ed., p. 110- 134.
- 21.- Quirke J.M.E. Yost R.A., Britton E.D., Trichet J.-1985. Free-base porphyrin from the phosphate basin of Gafsa (Tunisia). A.C.S. Nal Meeting, Miami, 4.- 1985 abstr. 100.
- 22.- Tissot B.E. Welte D.H.- 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Springer, Berlin.
- 23.- Krauskopf.- 1979. In: "*Intrduction to Geochemistry*" (Seconde Edition) Mc Graw Hill, N.York, p.5-44.
- 24.- Buchler J.W.- 1975. Static coordination chemistry of metaloporphyrins. In: *Porphyrins and metaloporphyrins*; Smith K.M. Elsevier: Amsterdan; p. 157-231.

- 25.- Troxler R.F., Smith K.M. Brown S.B.- 1980. Mechanisms Of photooxidation of bacteriochlorophyll c derivatives. *Tetrahedron Lett.*, 21, 491- 494.
- 26.- Bergaya F. and Van Damme H.- 1982. Stability of metaloporphyrins absorbed on clays. A comparative study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 349-360.
- 27- Bonnett R. Czechowski F.- 1980. Gallium porphyrins in bituminous coal. *Nature*, 283, 465-467.
- 28.- Bonnett R. and Czechowski F.- 1987. Metaloporphyrins in coal 1. Gallium porphyrins in bituminous coal. *J.Chem. Soc., Perkin Trans.I*, 125.
- 29.- Bonnett R. and Czechowski F.- 1987. Metaloporphyrins in coal 3. Porphyrins and metaloporphyrins in petrographic components of subbituminous coal. *fuel* 66, 1079.
- 30.- Bonnett R. Burke P.J. and Reszka A.- 1983. Iron porphyrins in coal. *J.Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1085-1087.
- 31.- Bonnett R., Burke P.J. and Czechowski.- 1987. Metaloporphyrins in lignite, coal and calcite. In: *Metal complexes in Fossil Fuels ACS Symposium Series 344*, R. H. Filby and J.F. Branthaver ed., p. 173- 187.
- 32.- Bonnett R. and Burke P.J.-1985. Porphyrins in metaloporphyrins in coal. *Org.Geochem.* 6, 177.
- 33.- Bonnett R. and Burke P.J.- 1985. Iron porphyrins in coal from the United States. *Geochim. Geocsm. Acta*, 49, 1487-1489.

- 34.- Palmer S.E. and Baker E.W.- 1978. Copper porphyrins in deep sea sediments: a possible indicator of oxidized terrestrial organic matter in *Org. Geochem.*
- 35- Baker E.W. and Louda J.W.- 1984. Highly dealkylated copper and nickel tetraporphyrins in marine sediments. *Org. Geochem.*, 6, 183-192.
- 36.- Baker E.W. and Loudal J.W.- 1986. Porphyrin geochemistry of Atlantic Jurassic-Cretaceous black shales.
- 37.- Pfaltz A., Jann B., Fassier A. and Eschenmser A.- 1982. 81. Zur Kenntnis des Faktors F430 aus methanogenen Bakterien. Struktur des porphyrinoiden Ligandensystems.
- 38.- Chasteen N.D.-1982. The biochemistry of vanadium. structure and bonding in: *Org. Geochem.* 53, p. 105-138.
- 39.- Kustin K., McLeod G.C., Gilbert T.R. and Briggs R.- 1982. Vanadium and other metal ions in the physiological ecology of marine organisms. structure and bonding, V;53, *Org. Geochem.* 1982, p.139-160.
- 40- Rayner Canham G.W. Van Roode M., Burke J. - 1985. Nickel and cobalt concentrations in tunicate *Halocynthia pyriformis*: evidence for the essentiality of the two metals. *Inorg. Chim. Acta*, 106, L 37.
- 41- Lewan M.D. and Maynard J.B.-1982. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2547-2560.

42.- Lewan M.D.- 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium and nickel in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2231-2238.

43.- Fu Jiemo, Sheng Guoying, Peng Pingon, Brasseil S.C. Eglinton G. and JiangJiang.- 1985. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China.

44.- Ocampo R. J. Callot H.J. and Albrech P.- 1985b. Occurrence of Bacterioporphyrins in oil shale. *J. Chem. Soc., Chem. comm.*, 200-201.

45.- Ocampo R. Callot H.J. and Albrech P.- 1987. Evidence for porphyrins of bacterial and algal origin in oil shale. In: *Metal complexes in Fossil Fuels*, ACS Symposium series 344, R. H. Filby and J.F. Branthaver ed., p. 68- 73.

46.- Ocampo R. Callot H.J. And Albrech P. and Kintzinger J.P.- 1984. A novel Chlorophyll c related petroporphyrins in oil shale. *Tetrahedron Lett.*, 25, 2589-2592.

47.- Ocampo R.- 1985.

Porphyrins dans le schiste de Messel: etude structurale et signification géochimique. Thèse de Doctorat d'etat, Université Louis Pasteur, 1985.

48.- Barker e.W. Yen T.F., Dikie J.P., Rhodes R.E. and Clark L.F. 1967 Mass spectrometry of Porphyrins-II Characterisation of petroporphyrins. *J. Amer. Chem. Soc.* 89,3631-3639

49.-Dunning H,N, and Moore, J.W., 1957. Porphyrin research and origin of petroleum Bull Amer. Assoc. Petrol, Geologists, 41: 2403-2412.

50.- Unger K.-1990. Packing and Stationary Phases in chromatographic Techniques. Cap.2, M Decker N.Y.

51.- Engelhart E. - 1980." High performance liquid Chromatographic, advances and Perspectives", vol. 2 cap.2 Csaba horvath, academic Press, N.Y.

52.-Goodman B.A., Rynor J.B., "Advances in Inorg Chemistry. and Radiochemistry. Emeleus A.G. Sharp,Ed.,Academic Press, N.Y.,1970, vol.13,136.

53.-Sharma,V.K.,Wokaun A., Baiker A.J. Phys..Chem.1986, 90,2715.

54.- Colin H. Guichon G., J.-1976.Chromatogra. 126, 43.

55- Grieser M., pietrzyk D.- 1973 Anal. chem. 45, 1383.

56.- Locke D., 1972. Anal. chem. 44, 90.

57- Unger K. Col.,J.- 1976. Chromatogr. 125, 115.

58.- Majors R., Hopper M., J.- 1974. Chromatogr.Sci. 12, 767.

59.- Kinkel J., Unger K., J.-1984. Chromatogr. 316, 193.

60.- Kingston G., Gerhard B., J.-1976. Chormatogr. 116, 182.

61.-Kohler J., Kirkland J., J.-1987. Chromatogr. 385,125.

- 62- Cooke N., Olsen K.-1979. Am.lab., agosto.
- 63.- Ballhausen, C. J., Gray, H.B.- 1962. Inorg. Chem. 1, 111.
- 64.- Hutchinson,C.A., Sindger, L.S.-1953. 89, 256.
- 65.- Abragan, A., Poyce, M.H.L.- 1951.Proc. Roy . Soc. (London) A. 205, 135; 1951, A 206,164. 74.- Proc. royal Soc. (London), 1953. A.219, 542.
- 66.- Kivelson, D., Lee,S.K. J.- 1964. Chem. Phys., 41, 1896.
- 67.- Baker E.W., Yen, Dickie, J.P.Rhodes,R.E.Clark,L.F., J.Am.Chem.Soc.(1967) 89,3631
- 68.- W.C.LIN,Mol. Phys. 31 657 (1976)
- 69.- W.C.Lin and P.W.Lau. Am.Chem.Soc. 98, 1447 (1976).
- 70.- Abragam, A., Bleaney, B., Electron Paramagnetic resonance of transition ions; Claredon Press: Oxford, 1970.
- 71.- Griffith, J.S., The theory of transition metal ions: Cambgidge University Press: London, 1961.
- 72.-D.J.E.Ingram J.E.Bennett,J.Chem. Phys.22. 1136 (1954).
- 73.- Rosscup R.J. Bowmam, D.H., Am. Chem. Soc., Div. Pet. Cem., Prep. (1967) 12,77.

74.- Corwin A.H., World Pet. Congr., Proc., 5th New York (1959) paper V-10.

75.- Erdman , J.G. 1965 U.S.Patente no 3.190., 829.