

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**DIVISION CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**



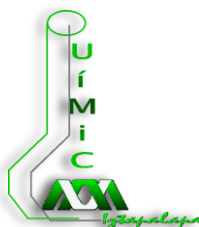
**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE MACROCICLOS  
ORGÁNICOS ENLAZADOS COVALENTEMENTE A LA RED  
DE OXIDO DE SILICIO POR EL MÉTODO  
SOL-GEL**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)**

**PRESENTA**

**Q. MA. INES COAHUILA HERNANDEZ**



**AREA DE QUIMICA INORGANICA**

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

México, D. F. a 16 de Junio de 2011

La presente investigación se realizó en el Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa. En el Área de Química Inorgánica en los laboratorios R-108 y R-101.

Asesor  
Dr. Antonio Campero Celis

Jurado integrado por:

Presidente  
Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Secretario  
Dr. Fernando Rojas González

Vocal  
Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Vocal  
Dr. Maximiliano José Asomoza Palacios

Vocal  
Dra. Lena Ruiz Azuara

Este trabajo de investigación fue realizado con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, becario

## Dedicatoria

*Con cariño y respeto  
A mis padres Amalia Hernández Vázquez y  
Reynaldo Coahuila Flores, por apoyarme siempre.*

*A mis hermanos Clara Yemina, Reynaldo, Diana, Bogar y Sirenia Totoshcli  
por estar a mi lado en todo momento.*

*A Ana Lizbeth: mi nena, por comprender y perdonar mi ausencia,  
reflejada en estas paginas*

*A Samantha Marina, Reynaldo Baruc, Carlos David, Valeria Belén, Ingrid Amalia,  
Froilán Isaí, Nathan, Esteban Nahúm, Cintia Guadalupe y Christian Alan  
con la esperanza que cada uno realice sus sueños.*

## **Agradecimientos**

Al Dr. Miguel Ángel García Sánchez por su amplia experiencia en el campo y la dirección de esta investigación y a la Dra. Ana María Soto Estrada por su interés y apoyo en esta investigación.

A todos mis maestros Dra. Ana María Soto Estrada, Dr. Miguel Ángel García Sánchez, Dr. Armando Vázquez, Dra. María Villa Villa, Dra. Laura Galicia Luis, Dr. Fernando Rojas, Dr. Issac Kronshouser, Dr. Armando Domínguez, Dr. Ignacio González, Dra. Silvia Solís, Dr. Maximiliano Asomoza, Dr. Antonio Campero, Dr. Ricardo Gómez, Dra. Gloria del Ángel, Dra. Nancy Martin, Dra. Leticia Lomas, Dr. Juan Padilla, Dr. Juan Méndez, Dr. Marcelo Galván, Dra. Anick Vivier, Dr. José Alejandre, Dr. Rodolfo Esquivel, Dr. Pratim Chatarraj, Dr. Leonardo Salgado Dr. Marco Antonio Mora y Dr. Alberto Rojas.

También al Dr. Ulises Morales y Dr. Ruben Arroyo, coordinadores del laboratorio de Docencia de CBI.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, por la beca No. 177121, otorgada para este trabajo de investigación.



## Índice

Índice.....	2
Abreviaturas .....	4
Resumen .....	6
Objetivo General.....	7
Objetivos Particulares .....	7

### Capítulo 1 Generalidades

1.1 Introducción.....	8
1.2 Proceso sol gel.....	9
1.2.1 Etapas del proceso sol-gel .....	12
1.3 Ftalocianinas .....	16
1.3.1 Bisftalocianinas .....	19
1.4 Porfirinas .....	20
1.5 Porfirinas como catalizadores .....	23

### Capítulo 2 bis-tetrasulftalocianinas $HLn(TSPc)_2$ unidas a xerogeles de sílice

2.1 Introducción.....	25
2.2 Parte Experimental.....	26
2.2.1 Síntesis de bis-tetrasulftalocianinas metálicas $HLn(TSPc)_2$ .....	26
2.2.2 bis-tetrasulftalocianinas metálicas enlazadas covalentemente al alcóxido funcionalizado, $[HLn(TSPc)_2]-[3-APTES]$ .....	27
2.2.3 Preparación de xerogeles monolíticos por el proceso sol-gel .....	28
2.3 Resultados y Discusión.....	29
2.3.1 Caracterización de $HLn(TSPc)_2$ .....	29
2.3.2 Caracterización de precursores de $HLn(TSPc)_2-APTES$ .....	33
2.3.3 Caracterización de monolitos .....	36

### Capítulo 3 tetrafenil porfirinas sustituidas unidas a xerogeles de sílice y estudio de su actividad catalítica

3.1 Introducción.....	44
3.2 Parte Experimental.....	45
3.2.1 Síntesis de tetrafenil porfirinas .....	45
3.2.2 Síntesis de los complejos $MT(p-COOH)PP$ y $MT(p-NH_2)PP$ .....	47
3.2.3 tetrafenil porfirinas metálicas unidas al alcóxido funcionalizado.....	49
3.2.4 Preparación de xerogeles monolíticos por el proceso Sol-Gel.....	50
3.2.5 Estudio de la actividad catalítica de monolitos $MT(p-COOH)PP$ .....	52

<b>3.3 Resultados y Discusión</b> .....	<b>55</b>
3.3.1 Caracterización de porfirinas sustituidas.....	55
3.3.2 Caracterización de precursores [MT(p-COOH)PP-APTES].....	69
3.3.3 Caracterización de monolíticos obtenidos por el proceso sol-gel.....	74
3.3.4 Actividad fotocatalítica de monolitos CoT(p-COOH)PP.....	79
<b>Conclusiones</b> .....	<b>86</b>
<b>Perspectivas</b> .....	<b>87</b>
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	<b>88</b>
Anexos.....	91

## Abreviaturas

**Pc**: ftalocianina

**H<sub>2</sub>TSPc**: 5,10,15,20-tetrasulfoftalocianina libre

**HLn(TSPc)<sub>2</sub>** = bis-tetrasulfoftalocianina de lantánido, donde Ln = Sm, Eu, Dy y Ho.

**DMSO**: dimetil sulfóxido

**H<sub>2</sub>TPP**: tetrafenil porfirina libre

**H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP**: tetra(*p*-carboxi)fenil porfirina

**MT(p-COOH)PP**: complejo metálico de tetra(*p*-carboxi)fenil porfirina, donde M = Co, Cu, Ni, Zn y Sn

**TEOS**: Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> tetraetilortosilicato

**APTES**: 3-aminopropiltriétoxosilano

**Cl-PTES**: 3-cloropropiltriétoxosilano

**IPTES**: 3-isocianatopropiltriétoxosilano

**H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP**: tetra(*p*-amino)fenil porfirina

**MT(p-NH<sub>2</sub>)**: complejo metálico de tetra(*p*-amino)fenil porfirina, donde M= Co, Yb

**Banda B o Soret**: estados excitados de mayor energía traslapados

**Bandas Q**: estados excitados (2) típicamente degenerados

**DMF**: NN-dimetilformamida, HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**λ**: Longitud de onda

**nm**: nanómetros 10<sup>-9</sup>m

**cm<sup>-1</sup>**: Número de onda

**°C**: Grados Celsius

**T**: Transmitancia

**TFD**: Terapia fotodinámica

**UV-Vis**: Espectroscopia en la región del ultravioleta visible.

**NIR**: Espectroscopia en la región del infrarrojo cercano.

**FTIR**: Espectroscopia en la región del infrarrojo con transformada de Fourier.

**F**: Espectroscopia de emisión

**Rayos X**: Patrón de difracción de polvos

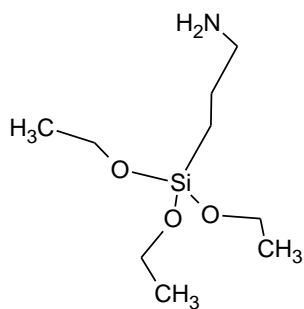
**SEM**: Microscopia electrónica de barrido

**BET**: Técnica de Brunauer, Emmett y Teller de adsorción de nitrógeno

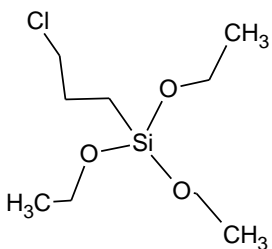
**FC**: Fotocatálisis



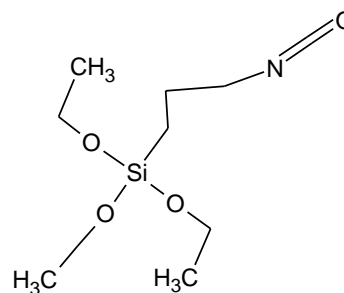
Estructuras de alcóxidos funcionalizados.



APTES



CIPTES



IPTES

Tabla 1: Nombre y fórmulas de alcóxidos funcionalizados usados para formar los precursores unidos a los compuestos macrocíclicos y su posterior unión a la red de oxido de silicio.

Nombre	Abreviatura	Formula	Peso formula	Composición%
3-aminopropil trietoxisilano	APTES	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	221.36	C(48.83%)H(10.47%) N(6.33%)O(21.68%) Si(12.69%)
3-Cloropropil trietoxisilano	CIPTES	$Cl(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	240.79	C(44.89%)H(8.79%) Cl(14.72%)O(19.93%) Si(11.66%)
3-Isocianopropil trietoxisilano	IPTES	$OCN(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	231.36	C(51.91%)H(9.15%) N(6.05%)O(20.75%) Si(12.14%)

## Resumen

Debido a la importancia de los macrociclos orgánicos en algunas funciones de los seres vivos, en este trabajo se exploran algunos de ellos como las ftalocianinas y las porfirinas ya que se ha encontrado que la presencia de grupos funcionales, proporcionan a los compuestos aplicaciones en óptica, sensores de gases, catálisis, medicina etc.

En el presente trabajo se sintetizan y caracterizan compuestos orgánicos macrocíclicos de ftalocianinas y porfirinas con sustituyentes en la periferia (S = -SO<sub>3</sub>H, COOH, NH<sub>2</sub>, etc.), obteniéndose *bistetrasulfoftalocianinas* y tetrafenil porfirinas sustituidas, para enlazarlos a un alcóxido funcionalizado y posteriormente a la red de óxido silicio. Los materiales finales podrán ser usados en aplicaciones tecnológicas. Además se realizan estudios de caracterización de estos materiales monolíticos que contienen bis-tetrasulfoftalocianinas y tetrafenil porfirinas sustituidas.

Cada año se publican patentes y artículos de investigación, dedicados a esos macrociclos. Hace más de dos décadas tuvo lugar el primer congreso sobre porfirinas y ftalocianinas. Existe una revista especializada donde se publican trabajos relacionados con nuevas síntesis y aplicaciones de porfirinas y ftalocianinas; también hay una sociedad internacional de investigadores en esta área.

En el capítulo uno se hace referencia a trabajos previos realizados por otros grupos de investigación relacionados con el tema; también una visión general de los fundamentos teóricos del método sol-gel, que permitirá la elaboración de materiales monolíticos en condiciones ambientales de temperatura y presión; se espera que estos materiales tengan propiedades ópticas, catalíticas y como sensores, que sean de interés tecnológico.

El capítulo dos está dedicado a la elaboración de materiales monolíticos; iniciando con la síntesis de *bistetrasulfoftalocianinas* de lantánidos, los complejos lantánidos obtenidos se caracterizan por espectroscopia infrarroja, ultravioleta visible y de fluorescencia, después se unen covalentemente estos macrociclos a un alcóxido funcionalizado, "precursor". Finalmente con el precursor y la sílice se preparan monolíticos utilizando el método sol-gel; los materiales se secan a temperatura ambiente y se caracterizan por FTIR, uv-visible, fluorescencia, infrarrojo cercano, difracción de rayos X y microscopia.

En el capítulo tres se inicia con la síntesis de tetrafenil porfirinas metálicas con grupo carboxilo y grupo amino en la periferia del macrociclo; los compuestos obtenidos se caracterizan por infrarrojo, ultravioleta-visible y fluorescencia. La siguiente etapa consiste en la unión covalente de los complejos metálicos a los alcóxidos funcionalizados APTES y CIPTES; una vez obtenido el precursor, se preparan los monolitos usando el método sol-gel. Finalmente, los materiales obtenidos se caracterizan por FTIR, uv-visible, fluorescencia e infrarrojo cercano. Además se realizan pruebas fotocatalíticas con los xerogeles monolíticos que contienen el complejo CoT(p-COOH)PP; y finalmente se prueba la capacidad de degradación de los materiales, para esto se usan colorantes de azul de metileno y naranja de metilo; la evolución de este proceso se realiza por espectroscopia ultravioleta visible.

## Objetivo General

Desarrollar una metodología para enlazar covalentemente macrociclos de *bis*-tetrasulftalocianinas  $HLn(TSPc)_2$  y tetrafenil porfirinas sustituidas  $MT(p-COOH)$  y  $MT(p-NH_2)PP$ , con un alcóxido funcionalizado y óxido de silicio, usando el método sol-gel para obtener materiales monolíticos transparentes.

### Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar complejos lantánidos de *bis*-tetrasulftalocianinas,  $HLn(TSPc)_2$ , y complejos metálicos de tetrafenil porfirinas  $MT(p-COOH)PP$  y  $MT(p-NH_2)PP$ , donde  $Ln = Eu, Sm, Dy$  y  $Ho$  y  $M = Co, Cu, Ni, Zn$  e  $Yb$ .
- Encontrar las condiciones que garanticen la unión covalente de los complejos macrocíclicos con alcóxidos funcionalizados usando 3-cloropropil-trietoxisilano (CIPTES), 3-aminopropil-trietoxisilano (APTES) y 3-isocianatopropil-trietoxisilano (IPTES).
- Obtener xerogeles monolíticos transparentes con poros que contengan macrociclos covalentemente unidos.
- Caracterizar los materiales monolíticos obtenidos.
- Explorar las propiedades fluorescentes y fotocatalíticas de los xerogeles.

# Capítulo 1

## Generalidades

### 1.1 Introducción

Las ftalocianinas y porfirinas son compuestos macrocíclicos orgánicos de origen natural o sintético que tienen propiedades ópticas [1,2]; con los macrociclos se han desarrollado materiales como películas [3], polvos [4], celdas solares [5], sensores [6], etc., los cuales contribuyen a mejorar materiales ya existentes o detectar sustancias nocivas en ambientes cerrados o abiertos.

Las ftalocianinas fueron estudiadas desde comienzo de los años 30's y hoy son utilizadas como colorantes en la industria de pigmentos. A más de 80 años después de su descubrimiento, se siguen investigando nuevas rutas de obtención, desde el punto de vista académico por medio de investigaciones publicadas en revistas especializadas, en ellas se encuentran reportadas nuevas rutas para optimizar las técnicas de síntesis industriales ya existentes o proponiendo nuevos productos; debido a su baja solubilidad en la mayoría de solventes, se encontró que colocando sustituyentes en estos macrociclos se incrementa su solubilidad; además de que las propiedades fisicoquímicas que presentan los hacen únicos e interesantes.

En general, las principales investigaciones académicas sobre las ftalocianinas han sido: *a)* la obtención de nuevos macrociclos presentando diversos sustituyentes orgánicos, *b)* el estudio fisicoquímico de dichos macrociclos y de sus complejos metálicos y *c)* la optimización de métodos de preparación.

Las porfirinas se comenzaron a usar en terapia fotodinámica (TFD) [7], debido a que se presentan como una alternativa más viable en el tratamiento de cáncer de piel, permitiendo eliminar las células cancerígenas en forma selectiva. La TFD es de interés en la medicina ya que es una técnica poco dolorosa y no requiere de cirugías en el paciente.

La enfermedad llamada "*porfiria*" resulta de una alteración del mecanismo productor de hemoglobina en el organismo. Todas las células vivas tienen la capacidad de sintetizar porfirinas. El camino de biosíntesis de las porfirinas en el cuerpo humano consiste en sintetizar el grupo *hemo* y otras porfirinas, catalizadas cada una por una enzima diferente, comenzando por moléculas pequeñas hasta las complejas moléculas de los tetrapirroles cíclicos o porfirinas.

La molécula de porfirina no es completamente rígida y su geometría puede ser influenciada por interacciones moleculares; la base libre de la porfirina no sustituida existe en una conformación casi plana y presenta una mínima diferencia de energía cuando ocurren desviaciones de su planaridad.

## 1.2 Proceso sol-gel

En 1847 Ebelman, reportó por primera vez la formación de materiales transparentes como resultado de la hidrólisis de un ester con ácido silícico. La técnica de sol-gel fue desarrollada durante los pasados 40 años como una alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas a temperatura ambiental. La reacción inicia con una solución, en la que varios procesos de polimerización y policondensación permiten la formación gradual de una matriz solida [8,9] y depende de una serie de parámetros con una relación cuantitativa del alcóxido y el agua.

En años recientes el método sol gel se ha empleado para preparar diversos materiales amorfos [10], (figura 1.1). Los materiales obtenidos presentan diferencias en su estructura y propiedades. Recientemente el encapsulamiento de moléculas biológicas [11] ha sido aprovechado para obtener micropartículas para liberar fármacos.

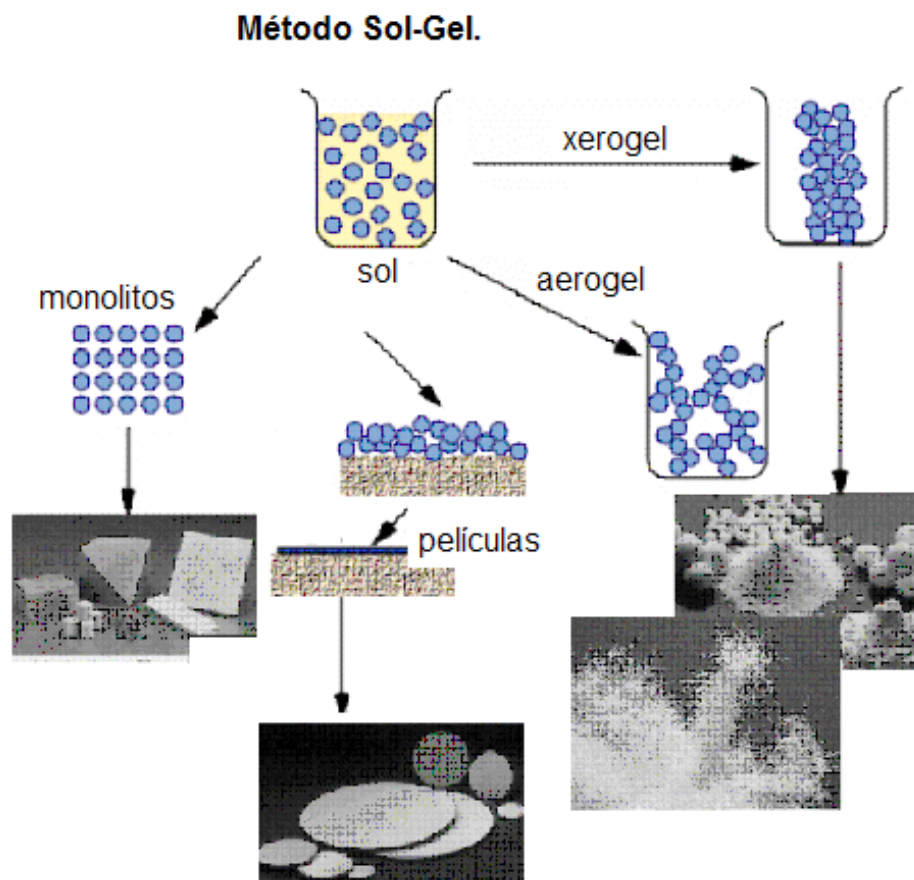


Figura 1.1 Materiales preparados por proceso sol-gel

El proceso sol-gel permite la síntesis de compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos, donde las moléculas orgánicas pueden ser atrapadas. Así en 2009 nuestro grupo de trabajo realizó estudios para determinar las propiedades fluorescentes de porfirinas libres sustituidas en la periferia enlazadas covalentemente a xerogeles de sílice [12]. Los materiales híbridos permiten alcanzar una forma específica, son más estables ante esfuerzos mecánicos, cambios de temperatura etc. y su pureza y homogeneidad son atribuibles a la forma de preparación. Estos avances han tenido lugar en la última década en la química del proceso sol-gel, además de los mecanismos físicos involucrados en las etapas de síntesis de geles.

La técnica sol-gel permite la síntesis de cerámicas homogéneas tanto de grano fino como de grano grueso y ofrece control de pureza química y cristalina, además permite adecuar el proceso de manufactura a escala micro y macroscópica

El método sol-gel permite la preparación de materiales en diversas formas físicas tales como películas [13], fibras ópticas, polvos ultra finos monodispersos y muy reactivos, bloques o piezas monolíticas de forma definida (ópticamente limpias) [14]; cada uno de ellos tiene características tecnológicamente explotables.

El material final es más homogéneo si se compara con otros materiales o especies químicas obtenidos por procesos en los cuales la difusión en estado sólido o fase fundida es necesaria. Además de ser más versátil que los demás métodos no convencionales en el procesamiento de cerámicas avanzadas.

El proceso sol-gel se inscribe dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales a base de óxidos metálicos que permiten obtener materiales híbridos, nanoestructurados, mesoporosos, etc., con posible uso como sensores [15], catalizadores, encapsulamiento de material biológico como enzimas y proteínas [16] y para liberación controlada de fármacos [11], etc.

En disciplinas como la electroquímica [17] y fotólisis [18] existe una búsqueda constante de matrices ideales que puedan soportar moléculas orgánicas y que combinen la versatilidad de fabricación de los polímeros orgánicos con propiedades ópticas y químicas favorables. Esta mezcla de propiedades es sobre todo importante en sensores fotométricos [17,19] y celdas solares [20], donde la transparencia óptica es importante ya que de ella depende la optimización de los dispositivos. La mayoría de las matrices comúnmente usadas utilizan polímeros orgánicos como polimetilmetacrilato (PMMA), entre otros, las cuales presentan propiedades ópticas o mecánicas favorables.

Avances recientes en la tecnología de cerámicas han hecho posible moldear la sílice y otros óxidos metálicos a temperatura ambiente mediante la técnica sol gel y se ha demostrado la posibilidad de atrapar compuestos orgánicos en matrices inorgánicas [21], al introducir el compuesto deseado con los precursores del xerogel. Algunos de los nuevos materiales preparados se han explorado; estos incluyen cristales sol-gel con tintes orgánicos incorporados para aplicaciones en óptica no lineal, en láseres sintonizables, como concentradores solares luminiscentes [22], nanofilamentos [23] y vidrios tratados a diferentes temperaturas [24]. Así mismo la efectividad de la técnica sol-gel en la preparación de nanocompuestos de cristales metálicos es conocida.

El proceso sol-gel consiste en la reacción química de hidrólisis y poli-condensación de los precursores moleculares [25]; es una reacción química donde los precursores, en ocasiones reaccionan en fase líquida vía reacciones de condensación formando un sólido. Por medio de esta técnica se pueden obtener vidrios a temperatura ambiente, en condiciones de presión normal; permitiendo la incorporación de sustancias orgánicas e inorgánicas durante la formación de la red altamente porosa.

La dispersión coloidal recibe el nombre genérico de **sol**. Cuando el medio líquido es el agua, el sistema se denomina *hidrosol* y si es un alcohol es un *alcosol*.

*Soluciones coloidales o soles* contienen ya sea grandes macromoléculas, agregados moleculares o pequeñas partículas que ocupan una posición intermedia entre soluciones de especies de bajo peso molecular y dispersiones comunes. *Partículas coloidales* son aquellas que tienen al menos una dimensión en el intervalo 1-100nm.

Las dispersiones coloidales se dividen también en dos grandes clases según la afinidad relativa entre la fase dispersa y el medio de dispersión. Si la afinidad es pequeña se dice que la fase dispersa es *liófoba*. Las sustancias lióforas se designan como *coloides irreversibles* pues son precipitadas fácilmente por los electrolitos y una vez secas no pueden dispersarse de nuevo. Si la afinidad entre la fase dispersa y el medio de dispersión es muy marcada se dice que la fase dispersa es *liófila*; los coloides liófilos son *reversibles* puesto que pueden separarse del medio de dispersión y secarse; el material seco cuando se mezcla con el medio de dispersión regenera de nuevo el sistema coloidal. Ejemplos de soles lióforos son las dispersiones coloidales de metales, tales como platino, oro y plata, los sulfuros coloidales, como el sulfuro arsenioso y el sulfuro cúprico y los halogenuros de plata.

Algunos soles pierden gradualmente algo de líquido por evaporación y forman masas gelatinosas que se llaman geles. Los *hidrosoles* dan lugar a *hidrogeles* y los *alcosoles* a *alcogeles*.

Entonces, un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida, donde las partículas dispersas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Un *gel* es una red de material sólido contenido en un medio líquido. Un *gel* puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta.

La transición sol-gel se observa cuando la viscosidad se incrementa notablemente. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse rápidamente en una masa compacta.

La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce también como gel, como el gel de sílice. Una vez seco este residuo sólido es conocido con el nombre de *xerogel*; que tiene la peculiaridad de que el disolvente fue evaporado lentamente a temperatura ambiente.

Los geles pueden dividirse en dos clases; los que se separan como precipitados debido a un exceso de medio líquido de dispersión (por ejemplo, óxidos hidratados de metales, tales como hierro y aluminio) y geles tipo gelatina que absorben un

exceso de líquido y forman jaleas (por ejemplo las jaleas preparadas como combustibles).

*Alcóxido*: también llamados alcoholatos, son compuestos de tipo R-O-M, en donde R es un grupo alquilo, O es el átomo de oxígeno y M es un ión metálico u otro tipo de catión.

El método sol-gel es un método donde uno o varios precursores o alcóxidos, generalmente forman soles y/o geles para posteriormente dar lugar a la formación de un sólido aparente. Los materiales finalmente obtenidos por este método pueden ser microporosos, mesoporosos o macroporosos.

La IUPAQ (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) ha recomendado la siguiente clasificación de poros de acuerdo a la amplitud de diámetro del hueco en cuestión; esta clasificación está basada en análisis de tamaño de poros procedentes de estudios de adsorción de N<sub>2</sub> a su temperatura normal de ebullición (77K) y al grosor de las capas de moléculas de N<sub>2</sub> adsorbidas en las paredes de los distintos poros.

**Microporos**  $d < 2\text{nm}$ ; son los que más área proporcionan. Son útiles para adsorber moléculas muy pequeñas; generalmente los gases son adsorbidos. Los microporos a su vez presentan dos subgrupos llamados *ultramicroporos*  $d < 0.7\text{nm}$  y *supermicroporos*  $0.7 < d < 2\text{nm}$ .

**Mesoporos**  $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$

**Macroporos**  $d > 50\text{nm}$ , casi no contribuyen al área total pero su importancia radica en que actúan como vías de acceso a los poros medios y microporos, afectando la velocidad de difusión de las impurezas.

### 1.2.1. Etapas del proceso sol-gel

El proceso sol-gel inicia con la mezcla de precursores, catalizadores y medios de reacción, generalmente en disolución y en sus primeras etapas forman dispersiones coloidales que posteriormente gelifican.

Este proceso depende de la velocidad de formación de los componentes actuando como precursores del gel. En el caso de composiciones bien definidas, en las cuales las condiciones son cuidadosamente controladas, existen dos métodos para la obtención de precursores de gel:

1.- El primero consiste en el uso de materia prima en forma de partículas coloidales, por ejemplo, el caso de las arcillas (coloides naturales). Un método similar es la hidratación/precipitación de especies inorgánicas en solución acuosa para sintetizar óxidos coloidales.

Este método de preparación de coloides conocido como "método de condensación" se basa en el crecimiento de agregados mediante agrupación de partículas de tamaño iónico o molecular hasta alcanzar la magnitud coloidal. Debe evitarse, un crecimiento demasiado rápido puesto que podría originarse *coagulación*



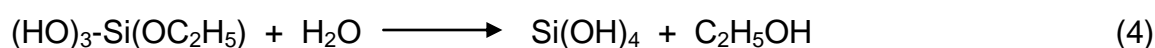
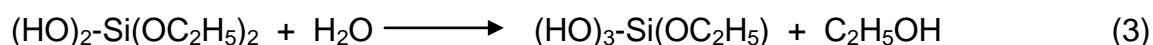
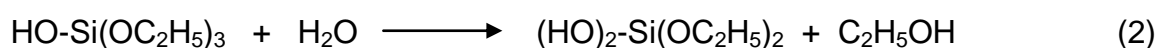
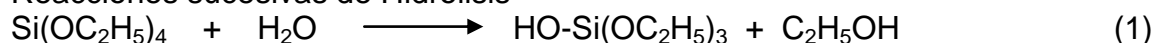
y no formarse el coloide. Durante la formación de coloides por el método de condensación debe producirse un estado de sobresaturación para el que se debe evitar cualquier precipitación de sustancia. El tamaño y el número de partículas coloidales formadas dependen del grado de sobresaturación, del número de núcleos presentes sobre los que puede tener lugar la condensación y de la velocidad con que el soluto emigre a los núcleos. Si al principio hay núcleos de condensación, las partículas coloidales suelen ser de dimensiones uniformes, pero si los núcleos se forman durante el proceso de condensación, el tamaño de las partículas es variable. Así pues, el resultado depende de las condiciones que determinan y rigen el proceso, pero la condensación puede producir un precipitado en lugar de una disolución coloidal. Si se evapora líquido contenido en la disolución se obtiene un gel.

La formación del sol y el gel en este caso están relacionados con el carácter ácido o básico del esqueleto molecular, o específicamente con el potencial zeta o potencial electrocinético, el cual representa interacciones electroestáticas entre partículas y regula la floculación (agrupación de partículas y su separación del líquido como precipitado) y gelificación. El pH influye sobre la solubilidad y estabilidad del sol. Para estos materiales, la transición sol a gel puede ser reversible bajo ciertas condiciones de concentraciones y pH. En resumen, en este caso, el gel es formado por interacción de cargas entre las partículas.

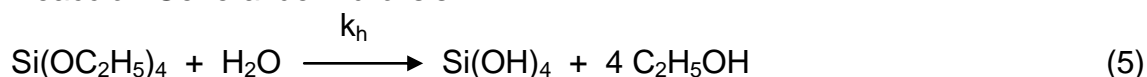
2.- El segundo método está basado en la hidrólisis-policondensación de alcóxidos. El alcóxido es un compuesto de fórmula  $M(OR)_n$ , donde M es el catión y -OR es un radical proveniente de un alcohol, por ejemplo, el radical *etoxi*:  $-OCH_2CH_3$  proviene del alcohol etílico y *n* da el número de oxidación del catión metálico o no metálico. La hidrólisis de alcóxido o mezcla de varios alcóxidos, usualmente se efectúa en una solución de alcohol o hexano lo que permite generar una estructura polimérica.

Un mecanismo simple de la hidrólisis-policondensación es:

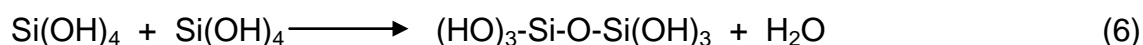
Reacciones sucesivas de Hidrolisis



Reacción General de Hidrólisis



Reacción de Condensación



En el caso de tener dos alcóxidos, se puede formar un alcóxido doble antes de llevarse a cabo la hidrólisis, no siempre se forma pero generalmente es más estable que los alcóxidos por separado. Al ser más estable resulta más lenta su hidrólisis, por tanto, favorable.

La reacción de hidrólisis-condensación entre los alcóxidos lleva a una solución homogénea, excepto si ocurre una policondensación preferencial de uno de ellos;

también permite en el estado líquido y a escala molecular, una distribución homogénea de varias partículas y por tanto una distribución estequiométrica homogénea final.

Las condiciones del proceso de gelificación influyen en la estructura, en el volumen y el tamaño de poro de gel. Por lo tanto estas propiedades dependen de factores como la razón agua/alcóxido, concentración y naturaleza química de los alcóxidos.

Se pueden distinguir rutas del proceso, dependiendo de la razón agua/alcóxido y el tiempo de hidrólisis.

- i) Una hidrólisis lenta involucra una razón agua/alcóxido baja (razón  $< 1$  molar). Este proceso se lleva, primero, pasando por un polímero, después a muestras monolíticas; se ha estudiado extensamente para formar composiciones vítreas y óxidos mixtos estequiométricos.
- ii) Una hidrólisis rápida con gran exceso de agua (razón  $\gg 1$  molar), dependiendo del alcóxido, lleva a la precipitación de polvos generalmente; los cuales pueden ser densificados bajo presión a temperatura ambiente.

Para la obtención de un óxido mixto estequiométrico policristalino es necesaria una polimerización lenta de una solución de alcóxido con trazas de agua disuelta en alcohol (la hidrólisis debe efectuarse lentamente). En resumen, en este caso, el gel es formado por una reacción de dos etapas: una de hidrólisis y una posterior de policondensación.

En general los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel suele ser llevada a cabo usando metanol, etanol, propanol o ciclo hexano como un solvente mutuo (1-20 mol de solvente por mol de alcóxido). A continuación se presentan las etapas para la formación de geles monolíticos.

**Etapas 1: Mezcla.** Consiste en elegir el monómero adecuado que polimerizará para formar las estructuras M-O-M. Las soluciones coloidales o soles contienen ya sea grandes macromoléculas, agregados moleculares o pequeñas partículas y ocupan una posición intermedia entre soluciones de especies de bajo peso molecular y dispersiones comunes. Los alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$ - (donde M es el metal y R un radical alquilo) cumplen este requisito. Los más utilizados para la preparación de geles de sílice son tetrametoxisilano y tetraetilortosilicato.

**Etapas 2: Distribución o reparto.** El sol formado es un líquido de baja viscosidad que puede ser colocado en un molde adecuado; posteriormente ya seco toma la forma del recipiente que lo contiene.

**Etapas 3: Gelificación o Gelación.** Con el tiempo, la policondensación del alcóxido de sílice produce partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional. En este proceso, el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílice, con una influencia directa en la velocidad de policondensación. Así, a pH bajo, por ejemplo, las partículas de sílice soportan cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, que dan como resultado el gel polimérico. A otra escala de tamaños, esto sería parecido a un plato de espaguetis. Este efecto se produce cerca

del punto isoeléctrico de la sílice, a  $\text{pH}=1.7$ , donde la carga superficial es nula. En caso contrario, a  $\text{pH}$  alto, donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven y la sílice se ubica sobre las partículas más grandes.

Etapa 4: *Sinéresis o Envejecimiento*. Al pasar el tiempo después de la gelificación, la red sólida inmersa en el líquido continúa su evolución. Este proceso de envejecimiento consta de tres pasos: continuación de la polimerización, sinéresis y maduración. La polimerización de los grupos hidroxilo que no habían reaccionado aumenta la conectividad de la red. Este proceso sucede a la vez que ocurre un encogimiento. La sinéresis es el encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada y es el resultado de la expulsión del líquido de los poros, mismo que fluye a través de los poros; esta expulsión del líquido remanente es resultado de la continuación de la policondensación. Un gel muy envejecido puede alcanzar suficiente dureza para resistir el calentamiento durante el secado. Finalmente, la maduración se refiere al proceso de disolución y reprecipitación debido a las diferencias de solubilidad que hay entre superficies. Este proceso no produce encogimiento alguno de la red, pero influye en el fortalecimiento del gel, y depende de factores que afectan a la solubilidad, como la temperatura, el  $\text{pH}$ , la concentración y el tipo de disolvente.

Etapa 5: *Secado*. Uno de los principales problemas al preparar materiales monolíticos es evitar la fractura del gel durante el secado, debido a las tensiones provocadas por las fuerzas capilares asociadas a las interfaces líquido-vapor. Las grietas comienzan si estas diferencias de presión son mayores que el módulo elástico del material. La solución directa es hacer que el líquido se evapore a una velocidad muy reducida. Esta técnica, aunque es efectiva, no es práctica debido a los tiempos de secado excesivamente largos que se necesitan. Lleva semanas, incluso meses formar un xerogel monolítico seco. Un camino alternativo para acelerar el secado es utilizar aditivos químicos controladores que modifican la tensión superficial del líquido intersticial, permitiendo la eliminación rápida de los residuos no deseados.

Etapa 6: *Deshidratación o Estabilización*. La estabilización es necesaria para reducir la concentración de grupos silanol ( $-\text{SiOH}$ ), en el área superficial del material. Esta es una etapa crucial en la obtención del material ya que de ello dependerá su estructura porosa; la estabilización térmica consiste en reducir el área superficial del material sin que el gel sufra cambios estructurales al elevar la temperatura.

Etapa 7: *Densificación o Sinterizado*. Es un proceso térmico en el que la densificación de la red es conducida por la energía interfacial. La red sólida se mueve por flujo viscoso o por difusión para eliminar la porosidad. En geles con gran superficie porosa, la fuerza que gobierna este proceso es suficientemente grande como para producir el sinterizado a temperaturas bajas, donde los procesos de transporte son relativamente lentos. De hecho, la cinética de la densificación en los geles no es sencilla debido a los procesos de deshidroxilación y de relajación estructural.

### 1.3 Ftalocianinas

Fue en 1927 cuando Diesbach y van der Weid, dos investigadores holandeses describieron un nuevo compuesto azul insoluble, que inicialmente creyeron era un complejo de sales metálicas de o-dinitrilo aromático con cobre y piridina, obtenido a partir de la reacción de cianida cuprosa, *orto*-dibromobenceno y piridina en ftalonitrilo. A este compuesto de color azul oscuro le atribuyeron la fórmula  $[C_6H_4(CN)_2 + C_5H_5]_2Cu$ . El error en la determinación de la naturaleza de su producto probablemente fue debido a las dificultades analíticas para caracterizar los compuestos de este tipo. El siguiente año Dandridge, Drescher y Thomas registraron una patente en Gran Bretaña basada en el descubrimiento de un nuevo compuesto orgánico de color azul e insoluble, obtenido por la reacción de sal de amonio en anhídrido ftálico, ftalamida o ftalimida en presencia de metales. Ellos no dieron a conocer la estructura de este compuesto y no reconocieron alguna similitud con los productos de Diesbach y van der Weid.

Sin embargo, Dandridge, Drescher y Thomas describieron la preparación de ftalocianina de Hierro y esto fue seguido rápidamente por la síntesis de ftalocianinas de Cu y Ni, derivados de ciertos productos sustituidos y el reconocimiento de la utilidad de esos productos como colorantes, pigmentos y tintas para impresión.

El análisis de los productos de Dandridge, Drescher y Thomas y la determinación de su estructura fue referido por R. P. Linstead del Instituto Imperial de Ciencia y Tecnología de Londres. Las investigaciones de Linstead y sus estudiantes tuvieron resultados sobre la estructura de esta nueva clase de compuestos coloridos. El desarrollo de métodos de síntesis, la determinación de sus propiedades y la extensión sistemática de un nuevo campo útil en pigmentos y colorantes [26].

El primer reporte de Linstead *et al.*, fue hecho en la sección de química de la asociación británica para el avance de la ciencia en septiembre de 1933. Desde su publicación, un gran número de patentes fueron usadas para la elaboración de colorantes.

Las ftalocianinas son compuestos macrocíclicos y los macrociclos son moléculas formadas de 9 o más elementos, contenidos en una cadena cerrada; generalmente carbono, nitrógeno, oxígeno, etc., que están unidos por enlaces verdaderos y son estables química y térmicamente.

La química supramolecular; que es la química de las interacciones intermoleculares y sus consecuentes características y propiedades, se ha desarrollado enormemente a partir de que en 1987 D. J. Cram, J. M. Lehn y C. J. Pedersen recibieron el premio Nobel de Química por el desarrollo y uso de moléculas de estructuras específicas con interacciones de alta selectividad. Los compuestos macrocíclicos son de gran interés en esta rama de la química porque sus interacciones y propiedades fisicoquímicas propician la formación de estructuras y complejos atípicos. El interés en esta área se debe a que algunos macrociclos forman frecuentemente complejos cuyos enlaces metal-donador tienen ángulos y distancias de dimensiones poco usuales, lo que les da la propiedad de estabilizar estados de oxidación poco frecuentes.

A menudo, aunque hay excepciones, los macrociclos forman complejos más estables que los complejos formados con ligantes similares de cadena abierta; a este fenómeno conocido como *efecto macrocíclico* se atribuye la disminución en la velocidad relativa de la disociación del complejo con respecto a la velocidad de formación. El compuesto macrocíclico minimiza la energía necesaria para su arreglo conformacional; esta es una característica del efecto macrocíclico y es el concepto que más se aplica para explicar la eficiencia de la complejación.

Las ftalocianinas poseen una gran flexibilidad estructural y pueden formar complejos con cerca de 70 diferentes iones metálicos unidos al centro del macrociclo, (figura 1.2). Además, se sabe que un gran número de sustituyentes en su periferia incrementan su solubilidad. Las ftalocianinas que contienen metales de transición son atractivas para la elaboración de celdas, sensores de gases o biosensores.

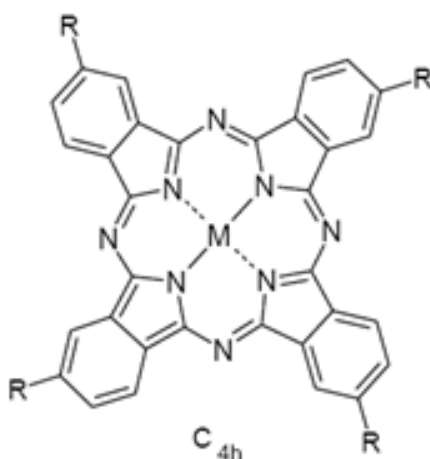


Figura 1.2 Estructura de una ftalocianina tetra sustituida.

Estos macrociclos presentan una notable calidad y estabilidad ambientales, además presentan un sistema conjugado de 18 electrones  $\pi$  los cuales le confieren su estabilidad [27]. Por muchos años estos macrociclos han sido extensamente investigados [1a], particularmente por sus propiedades como pigmentos, las ftalocianinas son ampliamente usadas en la industria textil, de polímeros y pinturas.

La pureza e intensidad del color de las ftalocianinas proviene de la intensidad de su absorción en la región del UV-Visible; la banda  $Q_{II}$  entre 650 nm y 720 nm aproximadamente. Una segunda banda aparece entre 300 nm y 400 nm, siendo generalmente menos intensa (banda B). En el espectro de ftalocianina metálica en solución la intensidad de la banda Q proviene de una transición  $\pi-\pi^*$  doblemente degenerada entre el estado basal  $A_{1g}$  ( $a_{1u}^2$ ) y el primer singulete del estado excitado con simetría  $E_u$  ( $a_{1u}^1 e_{1g}^1$ ). La segunda transición permitida (banda de Soret o B)  $\pi-\pi^*$  es causada por una transición entre el orbital  $a_{2u}$  o  $b_{2u}$  y el orbital  $e_g$  [28].

En el caso de las ftalocianinas metálicas todos los estados son no degenerados debido a la simetría molecular  $D_{2h}$ . La transición de la banda Q es polarizada en dirección  $x$  o  $y$ ; existiendo además el desdoblamiento en dos bandas [28b]. Así mismo, pueden aparecer bandas adicionales que son asignadas a transferencia de

carga metal-ligando o ligando-metal o bien a la agregación de macrociclos [29]. La separación de la banda de energía prohibida, generalmente decrece en sistemas con más electrones  $\pi$  deslocalizados, permitiendo el incremento de las interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  en el sistema, favoreciendo fuertemente la agregación y baja solubilidad.

Las ftalocianinas han sido investigadas por sus aplicaciones en ciencias de materiales [30], en la elaboración de vidrios a bajas temperaturas, en terapia fotodinámica [31], observándose que los tumores que fueron irradiados con pulsos de diferentes energías sufrieron cambios en el diámetro; en dispositivos para sensores de gases para detectar, por ejemplo, dióxido de nitrógeno en hasta 20 ppm y a temperatura ambiente [32]; como semiconductores por la oxidación de grupos nitro (-NO<sub>2</sub>) a grupos amino (-NH<sub>2</sub>), lo que incrementa la conductividad [33] y como foto sensibilizadores [34].

Las ftalocianinas no se encuentran presentes en organismos vivos, pero son estructuralmente relacionadas con las porfirinas que forman parte en algunos procesos biológicos. Las porfirinas y ftalocianinas pertenecen al grupo de los macrociclos tetrapirrólicos al que también pertenecen las tetrabenzoporfirinas (H<sub>2</sub>TBP) y las naftalocianinas (H<sub>2</sub>Nc) (Figura 1.3).

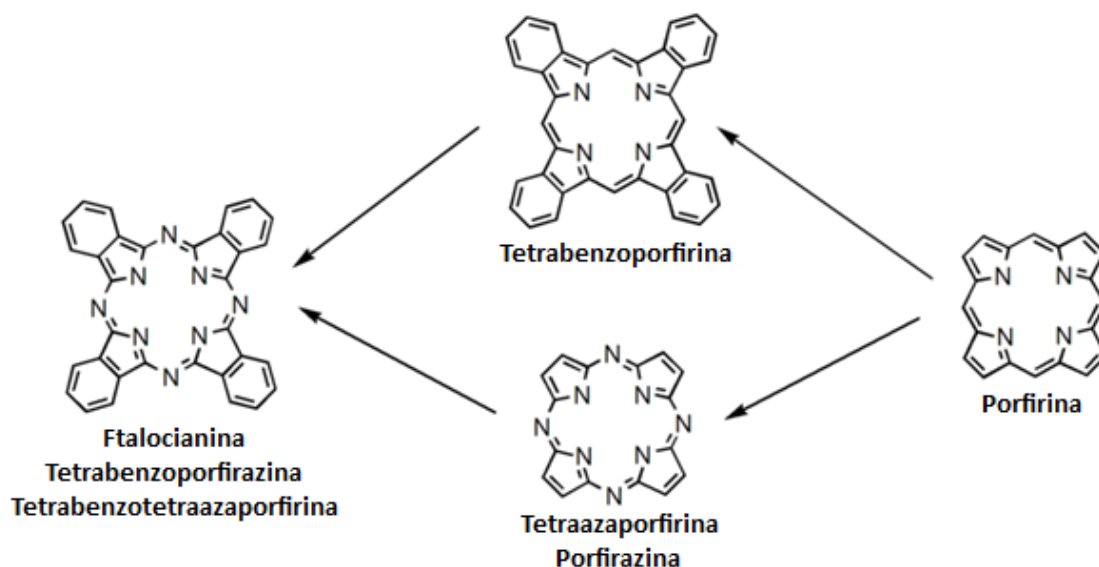


Figura 1.3 Familia de los macrociclos tetrapirrólicos

Como se mencionó antes, las ftalocianinas tienen numerosas aplicaciones, debido a su flexibilidad estructural. El número de coordinación de la ftalocianina plana cuadrada es cuatro y varios metales tienen números de coordinación más altos pero los complejos de ftalocianinas pueden unirse con una gran variedad de ligandos axiales que les proporcionan mayor estabilidad.

Dependiendo de la posición de los sustituyentes en el macrociclo se forman diferentes isómeros estructurales durante la preparación de ftalocianinas. Las

ftalocianinas más estudiadas son las *octa* y *tetra* sustituidas [35]. Generalmente, la solubilidad de las *tetra*-ftalocianinas sustituidas es más alta que las *octa*ftalocianinas.

En 2000 Ribeiro *et al.* [36], lograron unir covalentemente ftalocianinas a la matriz de sílice por el método sol-gel, encontraron, de acuerdo a su caracterización por FTIR, luminiscencia y ultravioleta visible, que la ftalocianina se encuentra inmersa en el material final sin que sus propiedades se vean disminuidas o desaparezcan.

### 1.3.1 Bisftalocianinas

En 1965 Kirin y Moskalev [37] sintetizaron la primer bisftalocianina de lantánido, (figura 1.4). Ya para 1994 Darovsky *et al.* [38] sintetizaron y determinaron la estructura de moléculas tipo sándwich que contenían iones de lantánidos por medio de técnicas cristalográficas, usando como método de síntesis el reportado por Kirin y Moskalev.

Por otra parte el grupo de J. S. Shirk [39] investigó las propiedades ópticas de *bis*ftalocianinas de algunos lantánidos encontrando un incremento de un orden de magnitud en su hiperpolarizabilidad al compararlas con las monoftalocianinas que contienen los mismos iones.

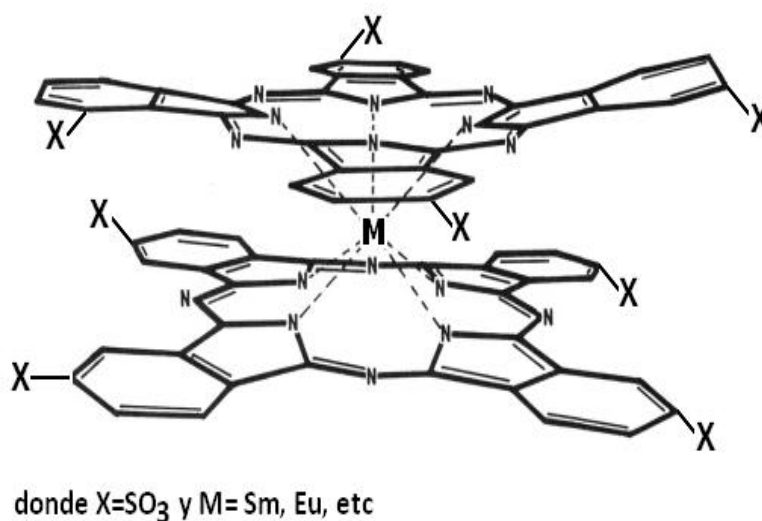


Figura 1.4 Estructura de la *bis*ftalocianina sustituida

En esta investigación se sintetizan y caracterizan algunas *bis*-tetrasulfoftalocianinas porque presentan propiedades interesantes como su fluorescencia, también el trabajo realizado por Gurek *et al.* [40] que en 2001 realizan un estudio de las propiedades espectroscópicas y magnéticas de la *bis*ftalocianina tipo sándwich de lutecio, la cual tiene propiedades magnéticas. El grupo de Gorbunova [41] investigó este tipo de compuestos como posibles sensores de gases, encontraron que se reduce considerablemente la intensidad de absorción en el visible mientras se expone a  $NO_x$ . Recientemente se han preparado una amplia variedad de películas delgadas las cuales pueden ser usadas como sensores de

gases [42]. Otro tipo de aplicaciones que se han encontrado para las *bisftalocianinas*, es su uso como materiales conductores o semiconductores [43].

Ya para 2003 A. S. M. Chong *et al.* [44] reportaron el uso de alcóxidos funcionalizados para así elaborar materiales funcionalizados o estructurados, y reportaron la elaboración de mesoporos SBA15 por el uso de TEOS y aminopropiltrióxido de silano. En el mismo año Y. Han y J. Lin [45] obtuvieron xerogeles de sílice orgánicamente modificados dopados con iones de tierras raras a partir de alcóxidos funcionalizados (APTES e IPTES), reportaron que los geles modificados, presentan una mayor fluorescencia debido a la presencia de precursores y los iones lantánidos; en esta investigación se hace uso de alcóxidos funcionalizados unidos a macrociclos e inmersos en la red de sílice.

En trabajos recientes se este tipo de materiales se usan como biosensores a partir de lípidos que contienen tirosina e incluyen a *bisftalocianinas* como medidores electrónicos en voltametría para la detección de derivados de fenol (antioxidantes) [46].

## 1.4 Porfirinas

Los complejos de porfirinas también son compuestos tetrapirrólicos que participan en varias funciones vitales de los organismos vivos. Un ejemplo es la *clorofila* presente en las plantas y bacterias fotosintetizadoras, por lo que ha sido extensamente estudiada en el campo de las ciencias naturales. Las porfirinas constituyen una familia notable de compuestos íntimamente relacionados, todas las porfirinas comparten un anillo tetra pirrólico plano (compuesto por carbono y nitrógeno) con un hueco central de 2 Å [50], adecuado para coordinar un ión metálico. La presencia de sustituyentes o iones metálicos en la molécula representan cambios importantes en sus propiedades físicas, químicas y biológicas; en la figura se presenta la estructura de la porfirina libre ( $H_2P$ ) y de la tetrafenil porfirina ( $H_2TPP$ ).

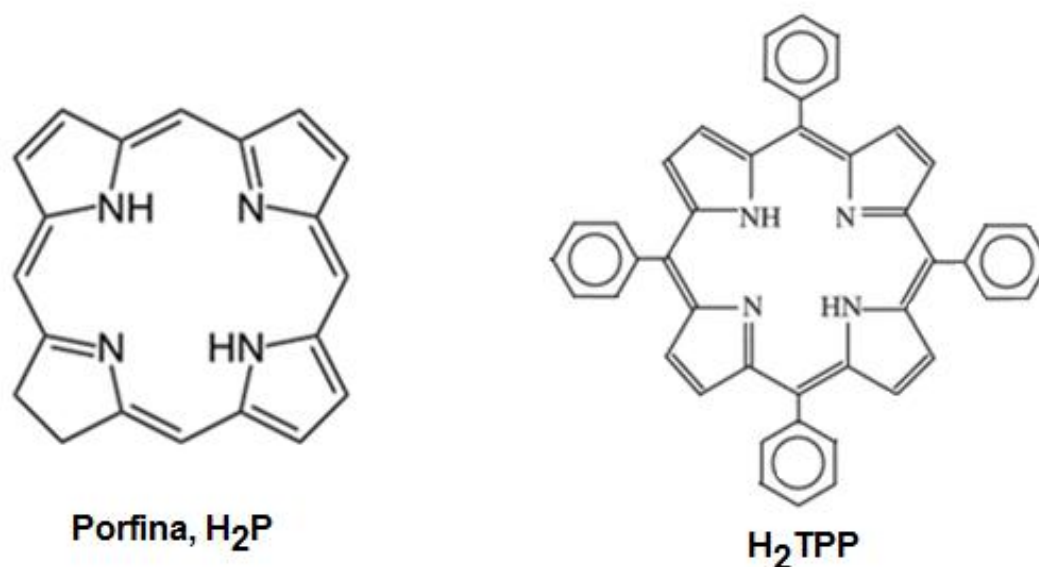


Figura 1.5 Estructura de una porfirina libre y sustituida.



La estructura de la porfirina posee anillos pirrólicos, estos anillos encuentran también formando parte de las estructuras de *clorofila* y la *hemoglobina* (figura 1.6); en esta última y al centro del anillo se encuentra un átomo de *hierro* el cual conforma lo que se llama el grupo *hemo*. Las porfirinas se excitan cuando se incide sobre su superficie radiación electromagnética de ciertas longitudes de onda que provoca transiciones electrónicas de un nivel energético a otro, transmitiendo su energía a otras moléculas con enlaces apropiados para la producción de oxígeno monoatómico y radicales libres, es decir, las porfirinas son mediadoras de la catálisis y la síntesis de formas tóxicas de oxígeno.

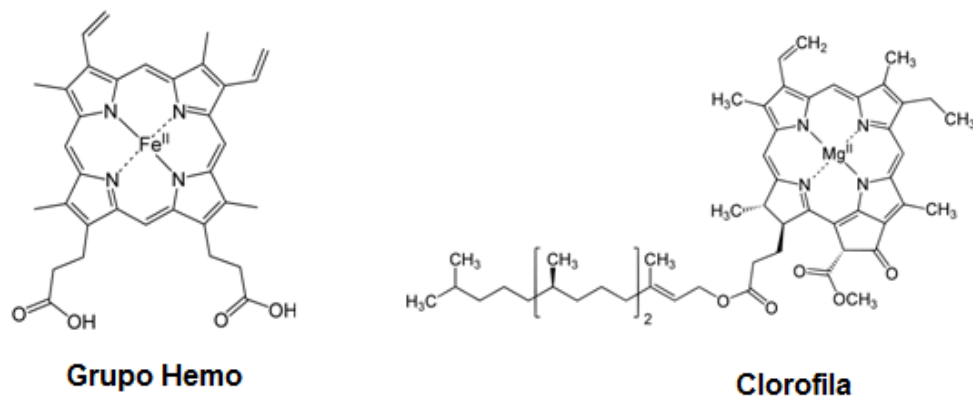


Figura 1.6 Estructuras de derivados de porfirinas

La clorofila, es principalmente el pigmento encargado de la fotosíntesis absorbiendo energía en todas las longitudes de onda de espectro del espectro visible, excepto las del verde. La hemoglobina, es una molécula encargada de transportar el oxígeno y dióxido de carbono. Está en los glóbulos rojos y glóbulos blancos y consta de cuatro unidades básicas (cadenas *polipeptídicas*). Las cuatro cadenas siempre están agrupadas en pares. En el humano adulto, hay dos cadenas alfa idénticas, y dos cadenas beta. Cada una de las cuatro cadenas tiene un grupo *hemo* en su centro. Los cuatro átomos de hierro permiten que la molécula de hemoglobina se junte con cuatro moléculas de oxígeno. Si las moléculas de hemoglobina se combinan con el oxígeno, se produce lo que se denomina oxihemoglobina, esta es roja y pigmenta la sangre. Sin embargo cuando las moléculas de oxígeno ingresan a los tejidos, la hemoglobina se torna verdosa.

La estructura de la porfirina está constituida por un sistema de enlaces conjugados, aspecto que la hace más estable sin permitirle cambiar fácilmente su conformación espacial. Además en su espectro ultravioleta-visible se observa una intensa banda de absorción cerca de 400 nm seguida por otras bandas de absorción más débiles entre 450-700 nm; estas absorciones cambian debido a los sustituyentes del anillo pirrólico o al ion metálico presente. El anillo de pirrol es estable con ácidos concentrados. Las bases fuertes tales como los alcóxidos pueden quitar los dos protones ( $pK_a \sim 16$ ) a los átomos internos del nitrógeno de una porfirina para formar un di-anión. Por otra parte, los dos átomos libres del nitrógeno de la porfirina ( $pK_b \sim 9$ ) pueden ser protonados fácilmente con ácidos.

Las porfirinas en sus formas más simples fueron sintetizadas por Rothemund y Menotti [47] usando catálisis ácida o medio básico. Las porfirinas sintetizadas contenían metales de valencia dos; además estudiaron su comportamiento en presencia de diferentes disolventes y observaron desplazamientos de 1 a 5nm en la banda de Soret y las bandas Q. Posteriormente, en 1951 fueron estudiadas sus propiedades ópticas por Dorough y colaboradores [48], encontraron que en el ultravioleta visible se observa variación en la intensidad de las bandas debido a la presencia de iones metálicos. Años más tarde se comenzaron a explorar sus propiedades semiconductoras [49], para ello realizaron mediciones variando la temperatura, encontraron que su conductividad es dependiente del ion metálico presente. Fleischer [50], encontró que la molécula no es completamente rígida y su geometría puede ser influenciada grandemente por interacciones intermoleculares.

Algunas porfirinas han sido tratadas con emulsiones de benceno en agua para investigar sus propiedades en surfactantes aniónicos, Letts *et al.* [51] encontraron que varios cofactores exhiben efectos positivos y negativos en la velocidad de reacción, además, que estos complejos son muy estables. También S. Tao y su grupo en 2007 [52] realizaron películas por el método sol-gel de porfirinas sustituidas para detección de trinitrotolueno (TNT) en ppm, el dinitrotolueno y nitrobenzeno, encontrando que estas películas exhiben una alta fluorescencia en presencia de películas de porfirinas. Por su parte H. Inoue *et al.* [53] prepararon películas delgadas con porfirinas sustituidas por medio del método sol-gel y encontraron que los cambios en el espectro óptico están directamente relacionados con el cambio de temperatura. En el año 2000 J. C. Biazotto *et al.* [54], encontraron que los alcóxidos funcionalizados forman enlaces con las porfirinas confirmándolo mediante el cambio en los espectros de fluorescencia. Los materiales obtenidos por estos autores presentan mayor estabilidad térmica.

D. B. Berenzin *et al.* [55]; estudiaron ampliamente las propiedades de las porfirinas *meso* sustituidas y encontraron que la variación en el espectro de absorción es debido a las propiedades donador o aceptor del disolvente. En 2001 Arabei *et al.* [56] investigaron las propiedades de absorción y fluorescencia de porfirinas sustituidas inmersas en la matriz de sílice preparada por el proceso sol-gel, observaron que cuando la matriz se seca el compuesto presenta efecto de desprotonación. Además, O. W. Worsfold y su grupo [57], encontraron que las películas preparadas a partir de porfirinas tetra sustituidas tienen un porcentaje mayor de absorción de gas de dióxido de nitrógeno, lo que permite emplearlas como sensores de NO<sub>2</sub>.

V. G. Maslov *et al.* [58], investigaron las propiedades luminiscentes de porfirinas metálicas como productos de reducción observando cambios o pérdida de fluorescencia a medida que el macrociclo es reducido y cambian considerablemente sus propiedades ópticas. En 2002, Pedrosa *et al.* [59], encontraron que las porfirinas sustituidas pueden ser usadas como sensores ópticos de gases y logran detectar NO<sub>2</sub> en una concentración de 4.6 ppm. Por su parte el grupo de Weinkauff [60], encontró que las *para*-mesoporfirinas sustituidas, presentan una intensa banda de Soret o banda B entre 415 y 440 nm y bandas Q de menor intensidad de 490 a 700 nm, además, que la presencia de sustituyentes electrodonadores hace inusual este marcado efecto así como la presencia de macrociclos protonados.

En el año de 2004, otro grupo de investigadores sintetizó porfirinas sustituidas de estaño en presencia de ácidos fuertes, encontraron que presentan una fuerte luminiscencia, además su complejación con ligandos axiales incrementan sus propiedades ópticas [61]. Las porfirinas sustituidas fueron investigadas en aplicación como sensores que fueron preparados en forma de películas pero además las porfirinas fueron modificadas con óxido de cinc, probaron que este complejo puede ser usado en detección de vapores de metanol [62]. El empleo de porfirinas como sensibilizadores en fotólisis de agua y la terapia fotodinámica fue investigado por Trytek [63] y otros investigadores [64,65], sintetizaron diversos complejos que pueden ser usados con este fin.

En 2005 los grupo de trabajo de Y. Song y M-S Liao, realizaron estudios de porfirinas metálicas con ligandos axiales [66,67] y en ellos se observó que las porfirinas pierden un poco de su planaridad debido al ligando axial que se encuentra presente y cambian sus propiedades fisicoquímicas. Otros grupos de investigación han indagado las propiedades ópticas de porfirinas, resultando que estas moléculas son altamente sensibles a la presencia de nitrógeno de acuerdo con los espectros obtenidos durante la exposición al gas [68].

Experimentos más recientes, realizados usando concentraciones menores a  $10^{-5}$  M de porfirinas, muestran que pueden presentarse agregados que contribuyen sustancialmente en la absorción de la banda de Soret, provocando menor intensidad en su luminiscencia debido a la presencia de iones lantánidos en el monómero, lo que afecta fuertemente la medida cuantitativa de absorción en el espectro electromagnético [69].

Estudios de aromaticidad y tautomerismo de porfirinas sustituidas muestran que las modificaciones estructurales afectan las propiedades aromáticas pero que pueden ser controladas durante la síntesis de los macrociclos; los modos de deslocalización observados en complejos porfirínicos pueden ser clasificados de acuerdo a la valencia de enlace ya que con estas variantes se pueden tener algunos complejos derivados [70].

Dada la importancia de la nanotecnología, algunos investigadores han incursionado en esta área haciendo uso de porfirinas sustituidas [71,72]. Otro campo importante en el que las porfirinas son de interés es la medicina. Se ha encontrado que dímeros de meso porfirinas sustituidas con grupos sulfatos y carboxilatos en la periferia se han usado como agentes para terapia fotodinámica en oncología, desplazando a la quimioterapia o radioterapia porque presentan absorción muy alta [73].

## 1.5 Porfirinas como catalizadores

Debido a la importancia que tienen los catalizadores en muchos procesos químicos e industriales, algunos grupos de investigación han empleado moléculas de porfirinas y ftalocianinas para su uso como sensores de gases, oxidación o reducción de moléculas orgánicas y en la degradación de colorantes.

El grupo de Maxwell [74], empleo porfirinas metálicas como catalizadores para la ciclopropanación de alquenos y encontraron que el uso de porfirinas da origen a una

alta selectividad en la síntesis de estos compuestos; otros grupos investigaron la eficiencia de epoxidación de ciclohexeno en presencia de porfirinas como catalizadores y observaron que esta se ve favorecida en presencia de solventes derivados de alcoholes [75]; también otros investigadores usaron porfirinas como catalizadores en la epoxidación de olefinas y encontraron que después de la reacción la porfirina se vuelve a regenerar [76], además las moléculas de porfirina se usaron para cracking de hidrocarburos e hidrogenación [77], después se usaron en oxidación de ciclohexano a ácido *adípico* usando porfirinas de magnesio como catalizador [78], también se emplearon en descomposición de tolueno y clorobenceno obteniendo al final del proceso dos productos con buen rendimiento y en un tiempo máximo de 70 horas [79], recientemente M. Trytek y colaboradores [80] encapsularon porfirinas en sílice (monolitos), para la foto oxidación de  $\alpha$  pineno a pinocarveol en presencia de agua y porfirina, probando que la inmovilización es crucial en la oxidación catalítica de mono terpenos y también para remediación de contaminantes orgánicos en el agua.

Las porfirinas también son estudiadas por su actividad fotocatalítica; se emplearon para la producción de terpenoides [81]. El trabajo realizado por D. Li y colaboradores fue investigar la sensibilidad fotocatalítica de porfirinas sustituidas para degradar el colorante K azul bajo radiación de luz visible, observaron que la presencia de porfirinas promueve la descomposición del colorante, al término de la reacción la porfirina puede ser recuperada y reutilizada nuevamente [82], otros investigadores estudiaron la fotodegradación de porfirinas para aplicación en fotolitografía [83].

Por todo lo anteriormente expuesto en la presente investigación se pretende desarrollar la metodología para unir covalentemente especies macrocíclicas como los complejos de porfirinas y ftalocianinas a la matriz de sílice obtenida por el proceso sol-gel y estudiar sus propiedades luminiscentes o fotocatalíticas.

# Capítulo 2

## bis-tetrasulftalocianinas $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$ unidas a xerogeles de sílice

### 2.1 Introducción

Las ftalocianinas son moléculas orgánicas planas muy similares a las porfirinas, pero de origen sintético. La planaridad de las ftalocianinas es atribuida a la deslocalización de enlaces  $\pi$  conjugados en el anillo macrocíclico, los cuales le confieren mayor estabilidad a la molécula; la presencia de sustituyentes en la periferia proporcionan a la molécula distintas propiedades fisicoquímicas, y como consecuencia su posible aplicación en la investigación de nuevos materiales y su aplicación en la industria.

La *bis*-tetrasulftalocianina de lantánido  $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$  ( $\text{Ln}$  = elemento lantánido), como las sintetizadas en esta investigación tienen propiedades similares a las *mono*-ftalocianinas pero difieren en su capacidad de disociarse en un mayor número de disolventes orgánicos como el cloroformo, dimetilformamida, (DMF), dimetilsulfóxido, (DMSO), etc.; esta propiedad las hace más interesantes para posibles aplicaciones tecnológicas.

En este capítulo se presentan las rutas de síntesis de compuestos de *bis*-tetrasulftalocianinas que contienen en el centro del macrociclo iones de tierras raras como el samario, europio, holmio, disprosio, etc., la evolución de la reacción de unión entre las *bis*-tetrasulftalocianinas y las sales de tierras raras fue seguida por medio de espectroscopia ultravioleta visible; además se buscan las condiciones para unir covalentemente las *bis*-tetrasulftalocianinas con alcóxidos funcionalizados; finalmente se preparan monolitos usando el proceso sol gel. Se presenta la caracterización de compuestos y de los xerogeles finales por medio de espectroscopia ultravioleta-visible, infrarroja, fluorescencia, microscopia electrónica y adsorción de nitrógeno.

Finalmente es este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los experimentos realizados para obtener los complejos macrocíclicos y los monolitos obtenidos; así como la caracterización de los materiales finales.

## 2.2 Parte Experimental

### 2.2.1 Síntesis de *bistetrasulftalocianinas* HLn(TSPc)

Debido a la importancia de las ftalocianinas (Pc), existen diferentes métodos para su síntesis. En el caso de la síntesis de los complejos con iones lantanoideos, HLn(TSPc)<sub>2</sub>, la síntesis desarrollada combina el procedimiento para ftalocianinas con metales comunes reportado por J.H. Weber en 1965 [84] y los métodos de Katsuga y Tsutsui [85] y García Sánchez [10]. La reacción general para la síntesis del macrociclo orgánico se muestra en la figura 2.1.

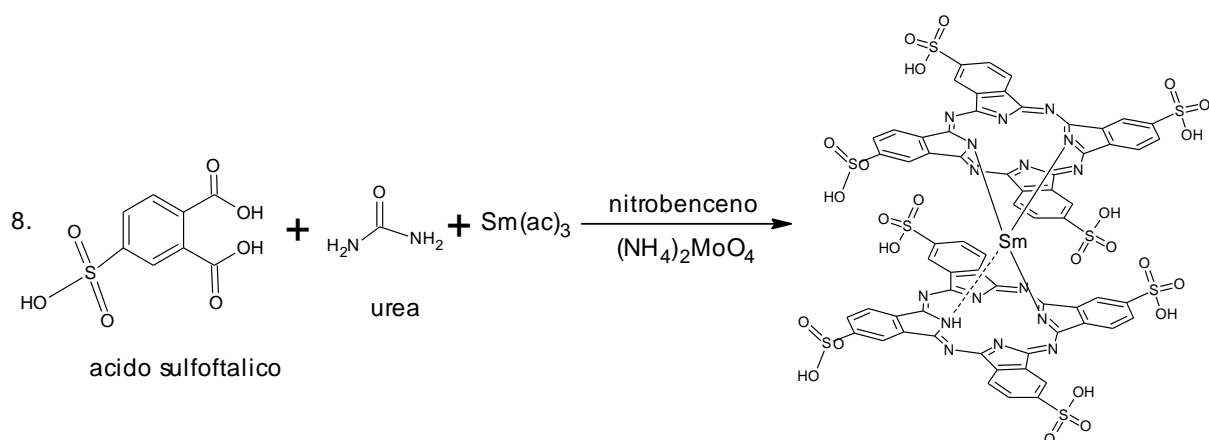


Figura 2.1 Reacción general para la síntesis de *bistetrasulftalocianinas*, M(TSPc).

Procedimiento de síntesis: Para ello en un matraz se prepara una mezcla 8:1 de ácido 4-sulftalico y acetato de lantánido, Ln(Ac)<sub>3</sub> (Ln= Sm, Eu, Dy) junto con urea, H<sub>2</sub>NCONH<sub>2</sub>, y molibdato de amonio como catalizador de la reacción; la mezcla se calienta en nitrobenceno a 200-210 °C y atmósfera inerte. Después de 6 horas la mezcla de color verde se enfría y se lava con metanol, agua y acetona. El sólido obtenido se redisuelve en disolución de NaOH 6 M y se calienta a ebullición por 3 horas. Una vez fría se agrega una mezcla 3:1 de agua:DMF y se deja reposar hasta que precipita un sólido de color verde intenso. Este sólido se lava con etanol para eliminar la NaOH remanente. Después se redisuelve con disolución de HCl 1N, se deja precipitar y se filtra. Después se purifica con metanol en un *soxhlet* y posteriormente se elimina la urea remanente por sublimación en dedo frío. Finalmente, la fracción del complejo HLn(TSPc)<sub>2</sub> se obtiene por separación en cromatografía en columna de alúmina, eluyendo con metanol. Los complejos obtenidos se analizan por espectroscopia UV-vis, FTIR y de fluorescencia.

Se realizan procedimientos similares para la síntesis de HEu(TSPc)<sub>2</sub> y HDy(TSPc)<sub>2</sub> usando las sales correspondientes de Eu(Ac)<sub>3</sub> y Dy(Ac)<sub>3</sub>.

### 2.2.2 *bis*-tetrasulfoftalocianinas de lantánidos enlazadas covalentemente al alcóxido funcionalizado, [HLn(TSPc)<sub>2</sub>]-[APTES].

Las *bis*-ftalocianinas de lantánidos HLn(TSPc)<sub>2</sub> obtenidas, se usan para probar su unión a los alcóxidos funcionalizados. Inicialmente se realizan pruebas con los alcóxidos funcionalizados: 3-aminopropiltriétoxissilano APTES, 3-cloropropiltriétoxissilano CIPTES y 3-isocianatopropiltriétoxissilano IPTES. Estas pruebas consisten en colocar 0.0010 g de *bis*-tetrasulfoftalocianina de lantánido en un tubo de ensaye y se adicionan 1.0 mL de alcóxido funcionalizado, bajo atmósfera de nitrógeno con agitación y temperatura constante de 70 °C. La evolución de las reacciones es seguida por espectroscopia infrarroja, FTIR, a intervalos de 15 minutos durante 3 horas. Para el manejo de las muestras se hace uso de placas de cloruro de sodio para evitar la interacción de la mezcla de reacción con el medio externo (humedad), después de 4 horas se observan cambios en las señales, esto permite establecer cuáles son las reacciones favorables y no favorables.

En la tabla 2.1 se describen las relaciones en masa de HLn(TSPc)<sub>2</sub> y moles de 3-APTES que son seguidas para la formación de los precursores que permiten la elaboración de los geles monolíticos correspondientes.

Tabla 2.1 Relación de mezclas de HLn(TSPc)<sub>2</sub> y APTES necesario para obtener los precursores.

<i>bis</i> ftalocianina HLn(TSPc) <sub>2</sub>	A=Mol de HLn(TSPc) <sub>2</sub> (g/mol)	B=Moles de (APTES) (g/mol)	Relación Molar A/B
HSm(TSPc) <sub>2</sub>	4.17x10 <sup>-7</sup>	8.57x10 <sup>-3</sup>	6.86 x 10 <sup>-5</sup>
HEu(TSPc) <sub>2</sub>	1.76x10 <sup>-6</sup>	0.01	1.76 x 10 <sup>-4</sup>
HDy(TSPc) <sub>2</sub>	1.80x10 <sup>-6</sup>	0.01	1.80 x 10 <sup>-4</sup>

La espectroscopia infrarroja permite observar la desaparición y formación de señales de los compuestos sintetizados de *bis*tetrasulfoftalocianina HLn(TSPc)<sub>2</sub> y el alcóxido APTES y así poder asignar las señales características de los nuevos enlaces formados, en un intervalo de 4000 a 370 cm<sup>-1</sup>; la evolución de la reacción se lleva a temperatura constante de 70 °C bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

En la figura 2.2 se muestra un esquema para la formación del precursor a partir de *bis*ftalocianinas de lantánidos, HLn(TSPc)<sub>2</sub> y el alcóxido funcionalizado, APTES. La caracterización de los precursores es realizada por espectroscopia infrarroja y será discutida en la sección 2.3.2 de este capítulo.

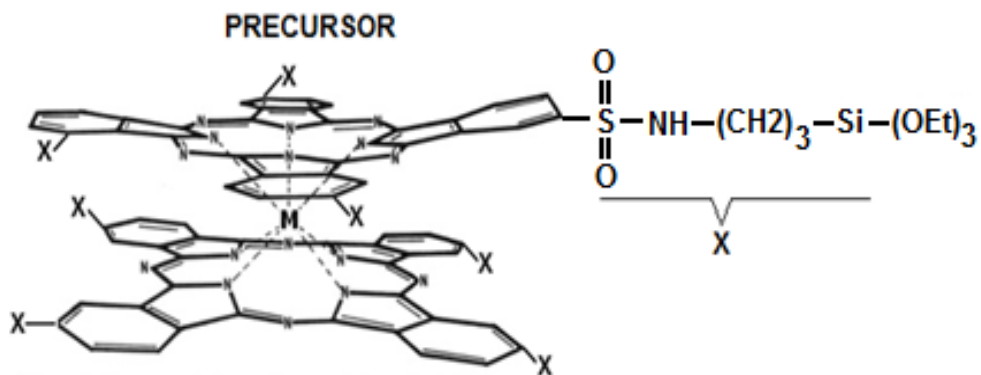


Figura 2.2 esquema de formación de precursor HM(TSPc)<sub>2</sub>-APTES

### 2.2.3 Preparación de Xerogeles Monolíticos por el proceso Sol-Gel

Para la elaboración de geles monolíticos es necesario determinar la mezcla adecuada del precursor con TEOS y agua. El complejo macrocíclico utilizado para la formación de los geles monolíticos es el complejo de samario, HSm(TSPc)<sub>2</sub> unido al alcóxido 3-aminopropiltrióxido de silano. Los xerogeles monolíticos serán preparados a partir de mezclas en volumen de los siguientes componentes: ácido clorhídrico 0.246 M, precursor (HLn(TSPc)<sub>2</sub>-APTES), agua y TEOS; además, se adicionan inhibidores como piridina o dimetilformamida para evitar la formación de agregados.

*Prueba 1:* Se propone realizar una serie de muestras en las que se usarán volúmenes constantes de 3.72 ml de TEOS, 2.0 mL de agua y 0.96 mL de precursor pero se usarán volúmenes variables de HCl 0.246 M de 0.5, 1, 1.5, 2, 3 y 4 mL ya que se busca obtener monolitos transparentes; en estas muestras no habrá adición de inhibidores; finalmente se evaluará la transparencia y resistencia de los materiales finales; en estas muestras los materiales obtenidos se fracturaron en su mayoría.

*Prueba 2:* Debido a que los materiales obtenidos en la prueba 1 no son transparentes decidimos realizar otra serie de muestras en las que se usara ácido clorhídrico 0.246 M en volumen constante (4 mL), 2 mL de agua y 3.72 mL TEOS pero se adicionaran 0.5 mL de DMF como inhibidor; también se varía la cantidad de volumen de precursor 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 0.96, 1.0, 1.2 y 1.5 mL; la razón por la que se realizan estas variaciones de componentes es para encontrar la relación adecuada de componentes que nos permita obtener materiales monolíticos transparentes.

*Prueba 3:* Después se realizan otra serie de muestras donde se varía la concentración de ácido clorhídrico  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ , 0.10, 0.246 y 0.5 M, y se usa un volumen constante total de 4 mL, se adicionan 3.72 mL de TEOS, 2 mL de H<sub>2</sub>O, 0.8 mL de precursor y 0.25 mL de DMF, con el objeto de encontrar las condiciones para obtener monolitos transparentes. Posteriormente se evaluará la transparencia de los monolitos obtenidos en la discusión de resultados.



Para las pruebas anteriores todas las mezclas gelificantes se colocan en celdas de plástico; cada una de las muestras es cubierta con *parafilm* para que la evaporación de disolventes sea lenta y así favorecer la formación de los materiales monolíticos buscados.

En las pruebas realizadas se busca la formación de los geles y en estas propuestas se observaron una gran variedad estos materiales, pero principalmente en todos ellos se evaluó su transparencia y resistencia, es decir, la formación de monolitos, que es el material final deseado. Los materiales que contienen DMF son transparentes mientras que el monolito que contiene piridina es opaco y muy quebradizo; los resultados obtenidos en la prueba 3 fueron que todos los geles son transparentes, pero cuando se secaron se observó que algunos de ellos se fracturaron, por lo que se estudiarán los que se conservan como monolitos.

Una vez encontrada la relación, se realizan pruebas similares para los compuestos de  $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$ ,  $\text{HHo}(\text{TSPc})_2$  y  $\text{HDy}(\text{TSPc})_2$ . Las relaciones en volumen y molares usadas para esta etapa de la investigación están basadas en trabajos previamente realizados [1b], ya que en este trabajo se reportan las condiciones de trabajo para elaborar materiales monolíticos.

## 2.3 Discusión de Resultados

### 2.3.1 Caracterización de $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$

***Espectroscopia Ultravioleta Visible de  $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$  en solución:*** Los compuestos puros; fueron disueltos en DMF y agua, para caracterizar sus señales por espectroscopia visible, los espectros son mostrados en la figura 2.3; en la figura se presentan los espectros de  $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$  y  $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$  en los que se usa agua como disolvente, y para los complejos de  $\text{HHo}(\text{TSPc})_2$  y  $\text{HDy}(\text{TSPc})_2$  se usa DMSO; en todos se observan las correspondientes bandas de Soret cerca 320 nm para los complejos en solución; así para el compuesto de samario se observan dos bandas,  $Q_I$  en 690 nm y  $Q_{II}$  en 655 nm las cuales son de intensidad media [85], la banda en 690 nm es característica de complejos de bisftalocianinas, para el compuesto que contiene europio se observan bandas de mínima intensidad en  $Q_I$  en 689 nm y  $Q_{II}$  en 655 nm [85], el complejo de holmio presenta dos bandas Q en  $Q_I$  en 742 nm,  $Q_{II}$  679 nm aunque estas señales son de baja intensidad y finalmente el compuesto de disprosio tiene una banda de mayor intensidad en  $Q_{II}$  = 683 nm y  $Q_{IV}$  en 614 nm estas bandas presentan mayor intensidad; la variación en las intensidades de las bandas está influenciada por el ion lantánido que contiene cada uno de los complejos de bisftalocianinas.

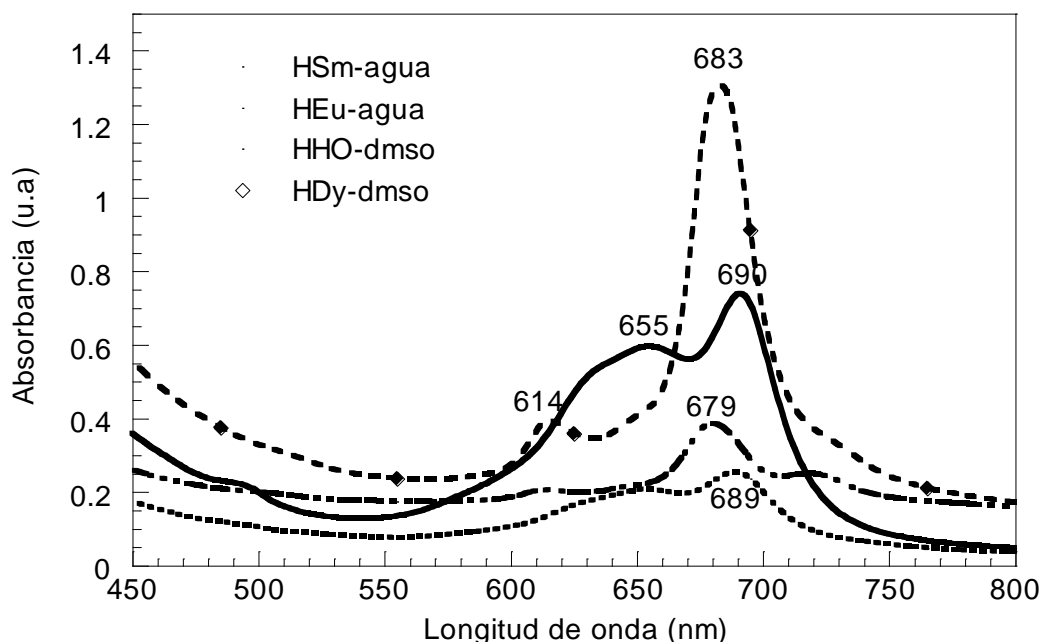


Figura 2.3 Espectros ultravioleta visible de compuestos HEu(TSPc)<sub>2</sub>, HSm(TSPc)<sub>2</sub>, HHO(TSPc)<sub>2</sub> y HDy(TSPc)<sub>2</sub>.

***Espectroscopia de Emisión de HLn(TSPc)<sub>2</sub> en solución:*** Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia de emisión, a una longitud de excitación de  $\lambda_{exc} = 370$  nm. Para HDy(TSPc)<sub>2</sub> y HHO(TSPc)<sub>2</sub> se usa DMSO como disolvente y agua para HEu(TSPc)<sub>2</sub> y HSm(TSPc)<sub>2</sub> las soluciones de los compuestos se preparan a una concentración de  $1 \times 10^{-5}$  M los espectros obtenidos se muestran en la figura 2.4. De acuerdo con los espectros se observa una mayor intensidad para el compuesto de HEu(TSPc)<sub>2</sub> a una longitud de onda de  $\lambda = 460$  nm que corresponde a color azul en solución; mientras para HDy(TSPc)<sub>2</sub> se observa una menor intensidad en  $\lambda = 480$  nm, ambas bandas son debidas a los disolventes y una segunda señal en  $\lambda = 719$  nm debida al complejo macrocíclico.

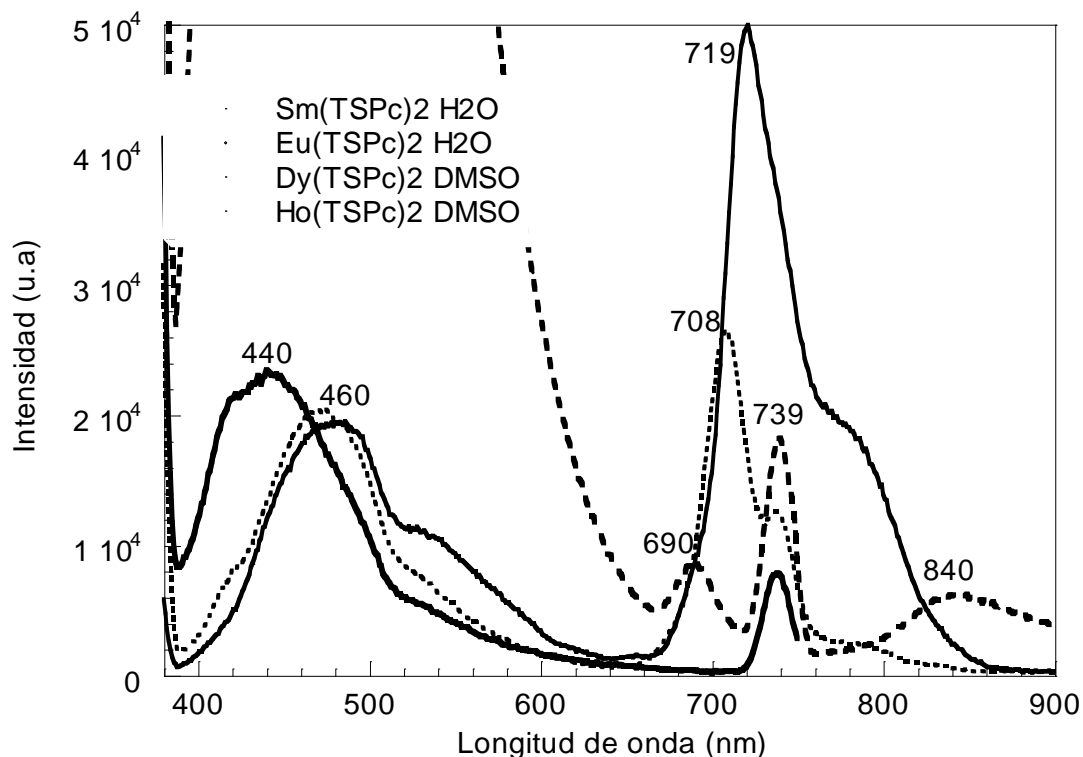


Figura 2.4 Espectroscopia de emisión de *bis*-tetrasulfotfalocianinas  $HLn(TSPc)_2$  en solución;  
 $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$

Los resultados anteriores confirman que los iones lantánidos están contenidos en los compuestos sintetizados debido a la presencia de las señales cercanas a 460 nm; que en solución cada *bis*ftalocianina se observa de distinto color, la muestra que contiene samario se observa de color verde, mientras la que contiene al ión de europio es de color azul.

**Espectroscopia FTIR de  $HLn(TSPc)_2$  sintetizados:** Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los compuestos obtenidos. En la figura 2.5 se muestran los espectros FTIR de  $HSm(TSPc)_2$ ,  $HEu(TSPc)_2$  y  $HHo(TSPc)_2$  en ellos se observan señales similares y con la misma intensidad, en  $3123 \text{ cm}^{-1}$  la señal corresponde a la vibración N-H, en  $3031 \text{ cm}^{-1}$  la señal corresponde a la vibración de alargamiento simétrica y asimétrica de C-H del anillo aromático. La señal en  $1726 \text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la vibración del grupo C=O, que puede deberse a la presencia de impurezas de urea o de grupos acetato. La señal C-C alargamiento se encuentra en  $1400 \text{ cm}^{-1}$  y en  $1175 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran vibraciones C-H de deformación del plano, además se observa una señal en  $1032 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $-SO_3$  de alargamiento y la señal en  $638 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la deformación del anillo del macrociclo.

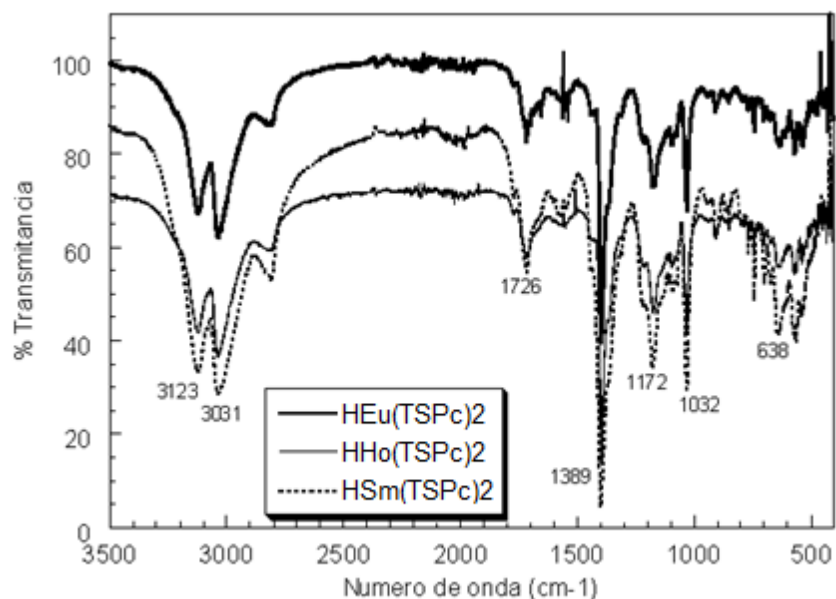


Figura 2.5 Espectroscopia FTIR de los compuestos obtenidos de HSm(TSPc)<sub>2</sub>, HHo(TSPc)<sub>2</sub> y HEu(TSPc)<sub>2</sub>.

En la tabla 2.2 se indican los nombres de los complejos macrocíclicos de lantánidos sintetizados en el laboratorio, así como sus abreviaturas más comunes, la fórmula molecular y los pesos moleculares de cada uno de ellos; estos compuestos fueron utilizados para la elaboración de los precursores, y con ellos finalmente se prepararon los xerogeles monolíticos.

Tabla 2.2 complejos de bisftalocianinas metálicas sustituidas obtenidos en el laboratorio

Nombre	Abreviación	F. Molecular	Peso Formula(g/mol)
2,9,16,23-tetra sulfotfalcianina libre	H <sub>2</sub> TSPc	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	834.79
2,9,16,23-bis-tetra sulfotfalcianina de europio	HEu(TSPc) <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>32</sub> EuN <sub>16</sub> O <sub>24</sub> S <sub>8</sub>	1817.51
2,9,16,23-bis-tetra sulfotfalcianina de samario	HSm(TSPc) <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>32</sub> N <sub>16</sub> O <sub>24</sub> S <sub>8</sub> Sm	1815.91
2,9,16,23-bis-tetra sulfotfalcianina de holmio	HHo(TSPc) <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>32</sub> HoN <sub>16</sub> O <sub>24</sub> S <sub>8</sub>	1830.48
2,9,16,23-bis-tetra sulfotfalcianina de disprosio	HDy(TSPc) <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>32</sub> DyN <sub>16</sub> O <sub>24</sub> S <sub>8</sub>	1828.05

Después de caracterizar a las *bistetrasulfotfalcianinas* de lantánidos, el siguiente paso fue realizar ensayos para la unión covalente de las *bis-tetrasulfotfalcianinas* de lantánidos y los alcóxidos funcionalizados.

Se realizó el seguimiento de unión entre los complejos HLn(TSPc)<sub>2</sub> y los alcóxidos: APTES, CIPTES e IPTES, durante 4 horas de reacción a intervalos 15 minutos. Transcurrido este tiempo los precursores que contienen CIPTES e IPTES no presentan cambios importantes en las señales iniciales de FTIR; estas pruebas

nos permitieron conocer la dificultad o facilidad de los alcóxidos para confirmar o descartar su unión covalente con los complejos macrocíclicos; en unos casos se formó una solución que gelificó y no permitió su manejo posterior; por lo cual no fue posible llevar a cabo un seguimiento de estos dos compuestos (*bis*-ftalocianina de lantánido y CIPTES); para el precursor  $\text{HLn}(\text{TSPc})_2\text{-CIPTES}$  se observan cambios relevantes durante 4 horas por lo que decidimos hacer pruebas posteriores con los complejos de *bis*-ftalocianinas sintetizadas con 3-APTES.

### 2.3.2 Caracterización de precursores $\text{HLn}(\text{TSPc})_2\text{-APTES}$

**Espectroscopia FTIR de precursor  $\text{HEu}(\text{TSPc})_2\text{-APTES}$ :** En el espectro de FTIR de la figura 2.6 se tienen señales que corresponden a vibraciones simétricas y asimétricas de alargamiento del enlace N-H debidas a la amina primaria localizadas a  $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al alcóxido funcionalizado, APTES. Después de 120 minutos de reacción se observa el cambio de dos señales por una señal cerca de  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de alargamiento de amina secundaria. Además aparece una señal en  $1698\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración del grupo  $\text{-O}_2\text{S-NH}$  y las vibraciones en  $1388\text{ cm}^{-1}$  y  $1165\text{ cm}^{-1}$  confirman la presencia del grupo sulfamido. Además el paso de una amina primaria a una amina secundaria es la formación del enlace  $\text{-O}_2\text{S-NH}$  de la *sulfamida* bajo el cual se da la unión del  $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$  con el grupo amino de la molécula de APTES.

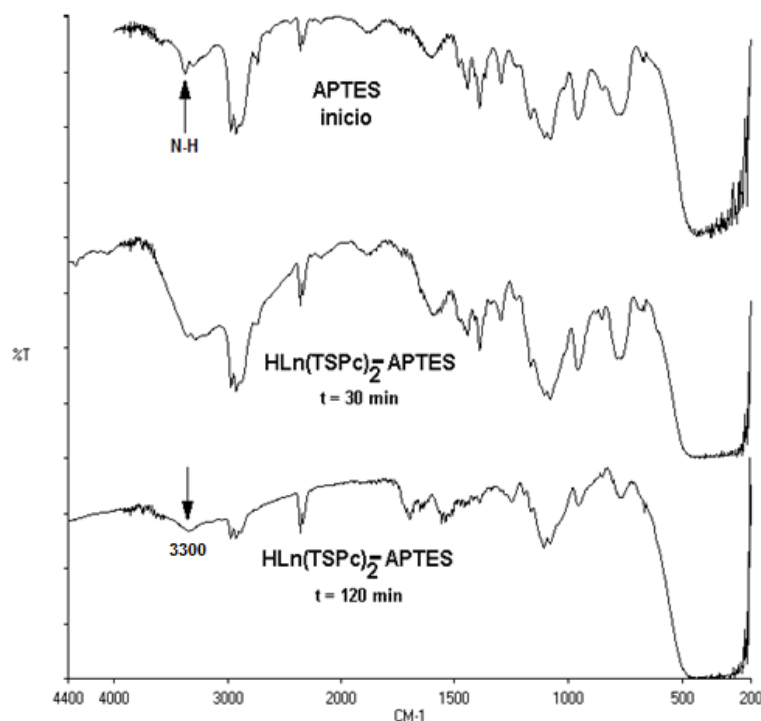


Figura 2.6 Espectros de infrarrojo para la unión covalente entre el macrociclo de *bis*-ftalocianina  $\text{HEu}(\text{TSPc})_2$  y el alcóxido funcionalizado APTES.

**Espectroscopia FTIR de precursor  $HSm(TSPc)_2$ -APTES:** Debido a que la reacción entre la *bis*tetrasulfoftalocianina y el APTES fue muy rápida para el complejo de europio, se realizó un procedimiento similar para el complejo de samario y alcóxido 3-APTES. En la figura 2.7 se muestra el espectro del alcóxido en que principalmente se observan dos señales cerca de  $3375\text{ cm}^{-1}$  y  $3295\text{ cm}^{-1}$  que son características de una amina primaria y en el espectro final se observa claramente una señal en  $3360\text{ cm}^{-1}$  que es característica de una amina secundaria además de la formación del enlace  $-O_2S-NH$  a través del que se da la unión del  $HSm(TSPc)_2$  con el grupo amino de la molécula APTES.

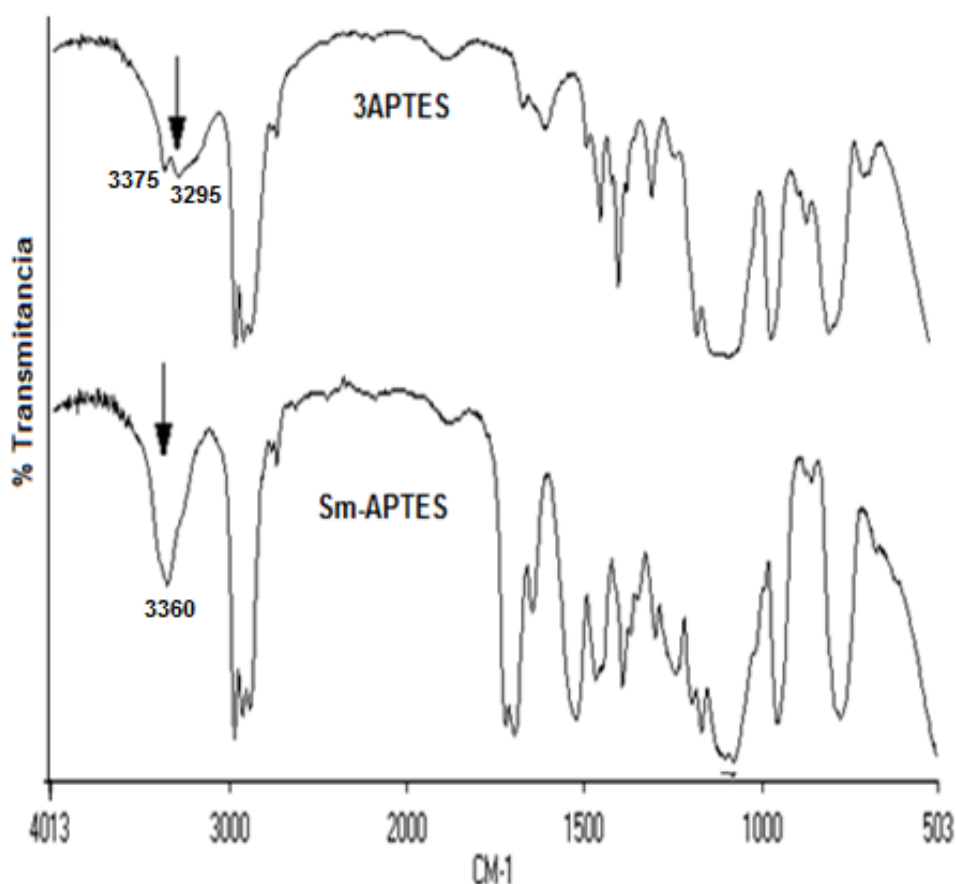


Figura 2.7 Espectros de infrarrojo para la unión covalente entre la *bis*-ftalocianina  $HSm(TSPc)_2$  y el alcóxido funcionalizado APTES.

**Espectroscopia FTIR de precursor  $HHo(TSPc)_2$ -APTES:** Esta reacción fue más lenta porque después de 7 días de reacción no se observaron cambios relevantes. Después de 12 días se observó el cambio en las señales de una amina primaria a una amina secundaria. Los espectros FTIR mostrados en la figura 2.8, para APTES presentan señales que corresponden a vibraciones simétricas y asimétricas de alargamiento del enlace N-H debidas a la amina primaria localizadas a  $3370\text{ cm}^{-1}$  y  $3294\text{ cm}^{-1}$  indicadas con una flecha y son las que van a desaparecer cuando termina

la reacción; el espectro inferior corresponde al precursor obtenido ( $\text{HHo}(\text{TSPc})_2\text{-APTES}$ ), se observa el cambio de dos señales de la amina primaria por una señal en  $3363\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace N-H de una amina secundaria.

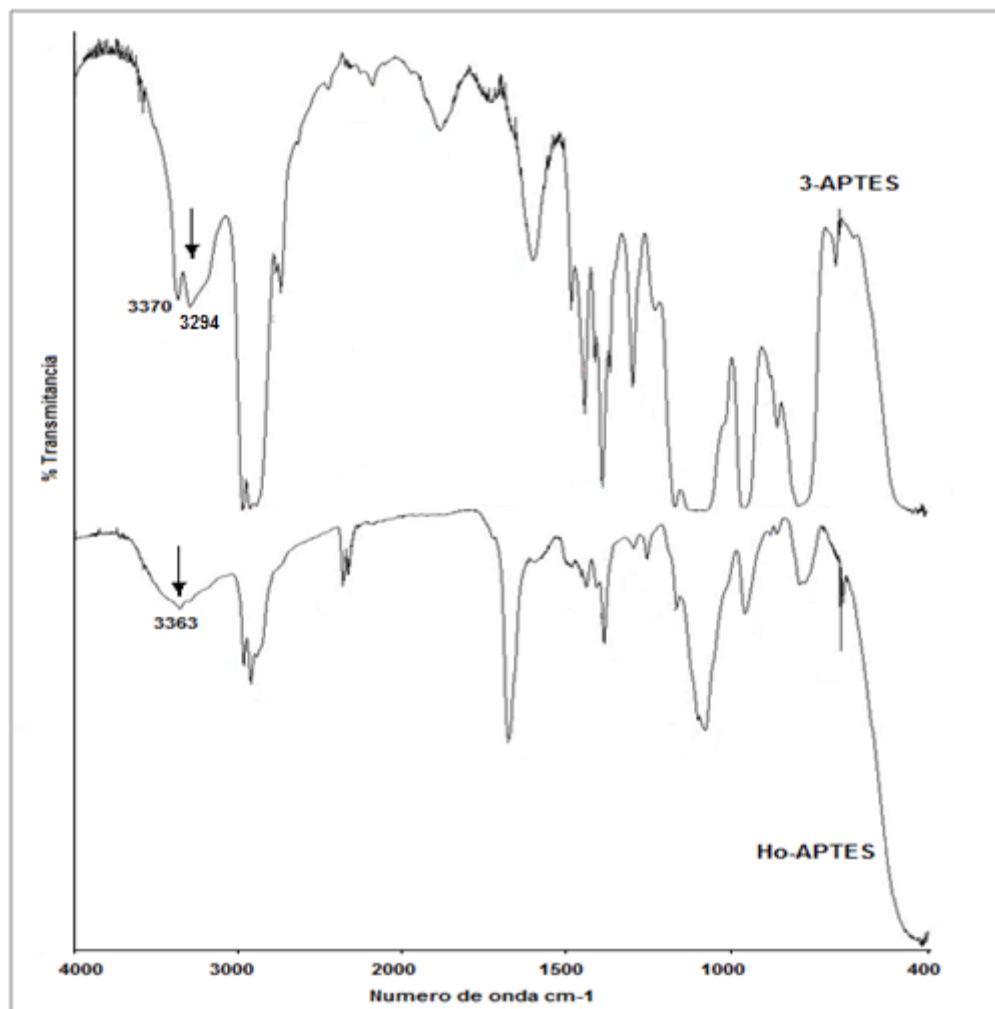


Figura 2.8 Espectros de infrarrojo para la unión covalente entre la *bis*-ftalocianina  $\text{HHo}(\text{TSPc})_2$  y el alcóxido funcionalizado APTES.

**Espectroscopia FTIR de precursor  $\text{HDy}(\text{TSPc})_2\text{-APTES}$ :** En los espectros de FTIR de la figura 2.9, se observan señales que corresponden a vibraciones simétricas y asimétricas del enlace N-H debidas a la amina primaria localizadas en  $3370\text{ cm}^{-1}$  y  $3296\text{ cm}^{-1}$ . Después de 10 días de reacción no se observaron cambios importantes en las señales; pero finalmente después de 15 días de reacción se observa el cambio de las señales de una amina primaria a una señal de amina secundaria en  $3300\text{ cm}^{-1}$  también se tiene una señal en  $1700\text{ cm}^{-1}$  que debido al enlace  $\text{-O}_2\text{S-NH}$  del grupo *sulfo* con esta información se deduce la unión del  $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$  con el grupo amino de la molécula APTES.

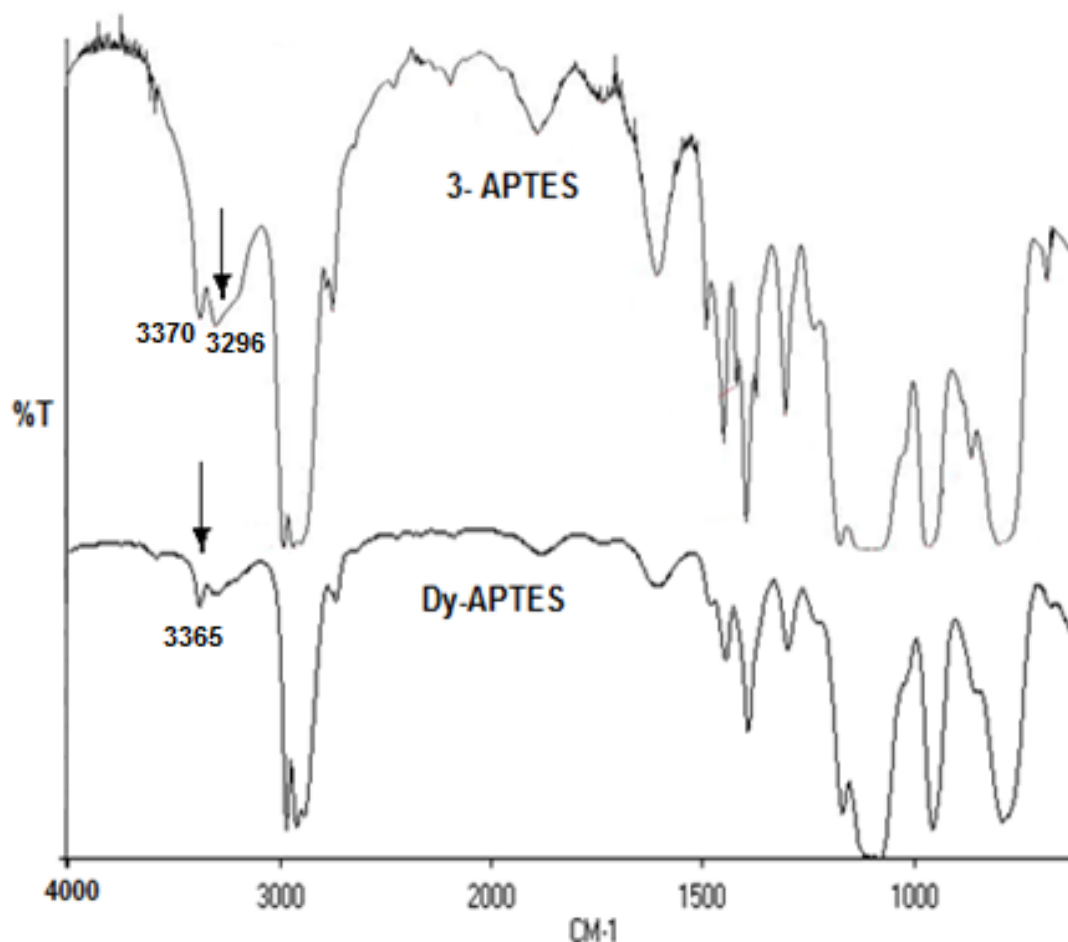


Figura 2.9 Espectros de infrarrojo para la unión covalente entre el macrociclo de *bis*fталocianina HDy(TSPc)<sub>2</sub> y el alcóxido funcionalizado 3-APTES.

Esta técnica de caracterización es muy importante ya que con la información obtenida comprobamos la unión covalente de complejos de bis-tetrasulfofталocianinas de lantánidos y el alcóxido funcionalizado APTES. También podemos decir que los alcóxidos IPTES y CIPTES tal vez pueden ser empleados para otro tipo de complejos macrocíclicos, pero con estos complejos macrocíclicos no fue posible establecer unión covalente.

### 2.3.3 Caracterización de monolitos

Finalmente después de todas las pruebas realizadas se obtuvieron los materiales que se muestran en las fotografías de la figura 2.10, en ellos observan materiales con una variada apariencia física y en base a estas variaciones en volumen de los componentes se encontró la relación ideal para obtener materiales monolíticos transparentes y resistentes.



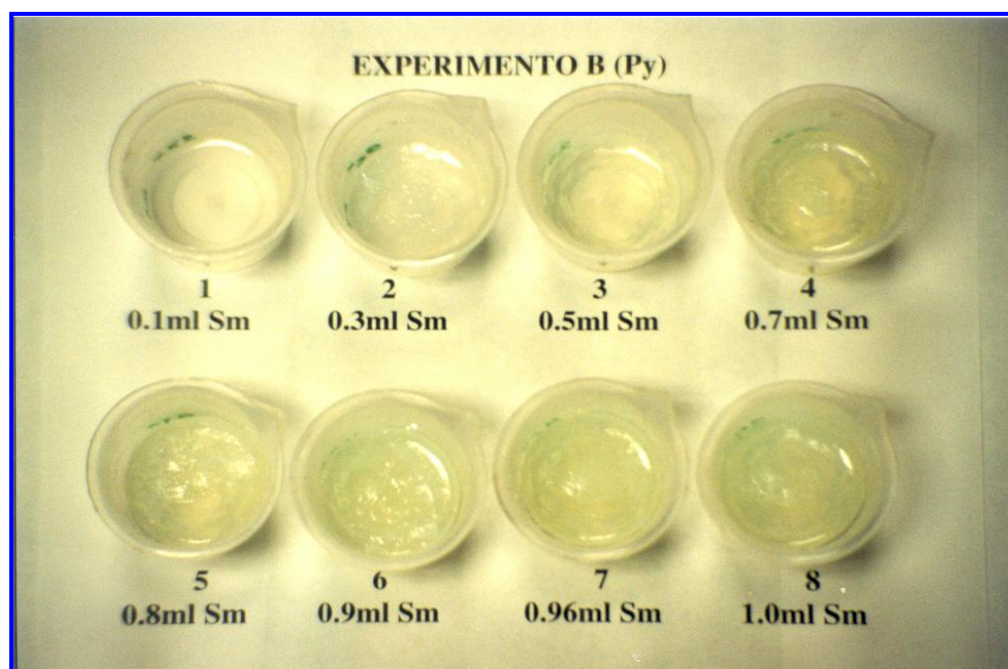
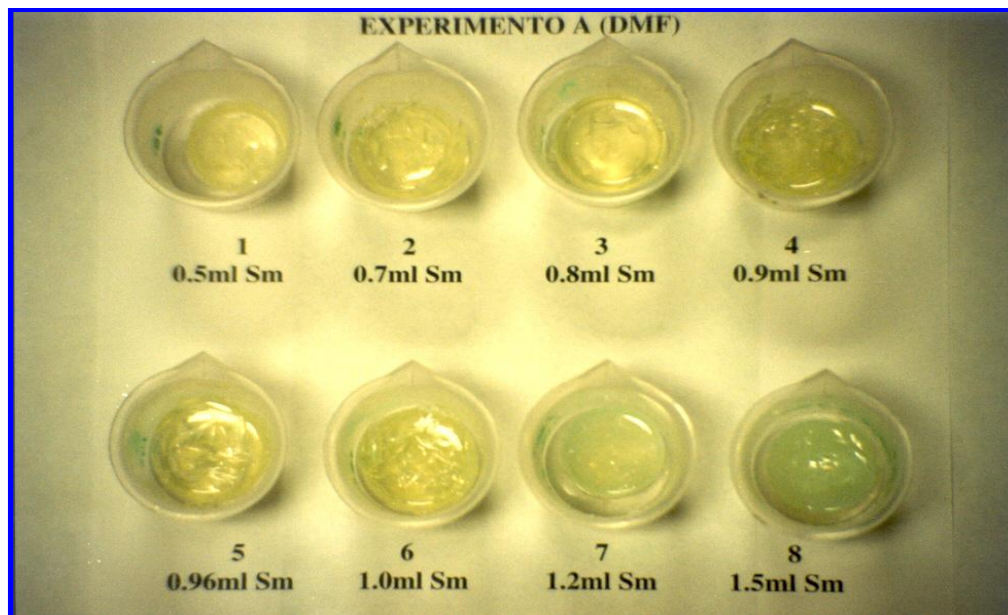


Figura 2.10 Imágenes de los geles monolíticos que contienen iones lantánidos

Se encontró finalmente que el material preparado con las siguientes cantidades ya convertidas en moles  $[\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HLn}(\text{TSPc})_2\text{-APTES}:\text{DMF}] = [1.0:0.68:0.080:1 \times 10^{-5}:0.21]$  es el que da como resultado un monolito transparente y resistente, en el que la *bis*-tetrasulfoftalocianina de samario se encuentra homogéneamente distribuida en la red de sílice. Posteriormente se usaron estas relaciones molares para elaborar todos los materiales monolíticos que contienen complejos de *bis*tetrasulfoftalocianinas de lantánidos.

Una vez obtenidos los geles monolíticos transparentes y resistentes físicamente, se secaron a temperatura ambiente, después fueron secados a 100°C durante 4 horas para después caracterizarlos por espectroscopia ultravioleta visible, infrarroja, emisión y NIR.

**Espectroscopia ultravioleta visible de monolitos:** Los xerogeles preparados a partir de  $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$  insertado en la matriz de oxido de silicio fueron caracterizados por ultravioleta visible, en la figura 2.11 se muestran los espectros de los monolitos en ellos se observa la banda de Soret entre 413 nm y 416 nm característica de los complejos macrocíclicos; además también se observan las bandas Q características de la interacción entre macrociclicos; en general para los monolitos se observan las bandas  $Q_{II}$  en 630 nm y  $Q_{III}$  entre 591 nm y 593 nm características de agregados de complejos de ftalocianinas. La variación en las intensidades es posiblemente debida a la naturaleza y cantidad de precursor presente en cada material.

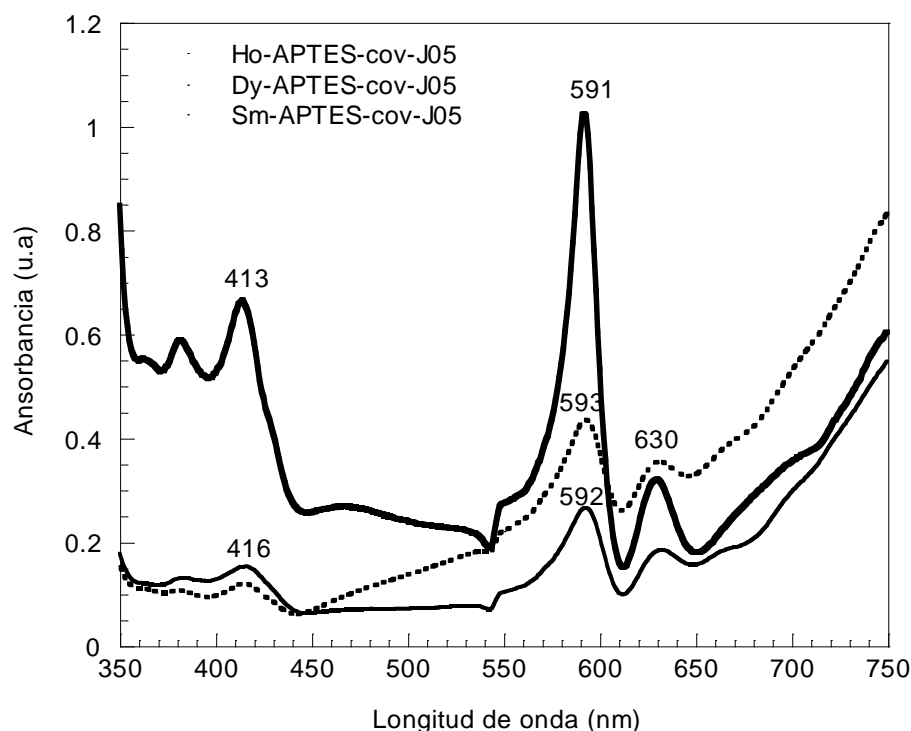


Figura 2.11 Espectroscopia ultravioleta visible de monolitos que contienen  $\text{HLn}(\text{TSPc})_2$

**Espectroscopia FTIR:** Los espectros infrarrojos para los geles monolitos obtenidos se muestran en la figura 2.12; los espectros mostrados son muy similares ya que básicamente se observan señales propias de la sílice, debido a que se encuentra en mayor cantidad en el material y las señales del precursor posiblemente estén traslapadas. La señal en  $2155\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a Si-C de alargamiento, en  $1658\text{ cm}^{-1}$  la señal corresponde a moléculas de agua atrapadas en el monolito, la señal que está en  $1029\text{ cm}^{-1}$  corresponde a Si-O-Si. Para caracterizar el monolito fue secado a 100 °C y después pulverizado.

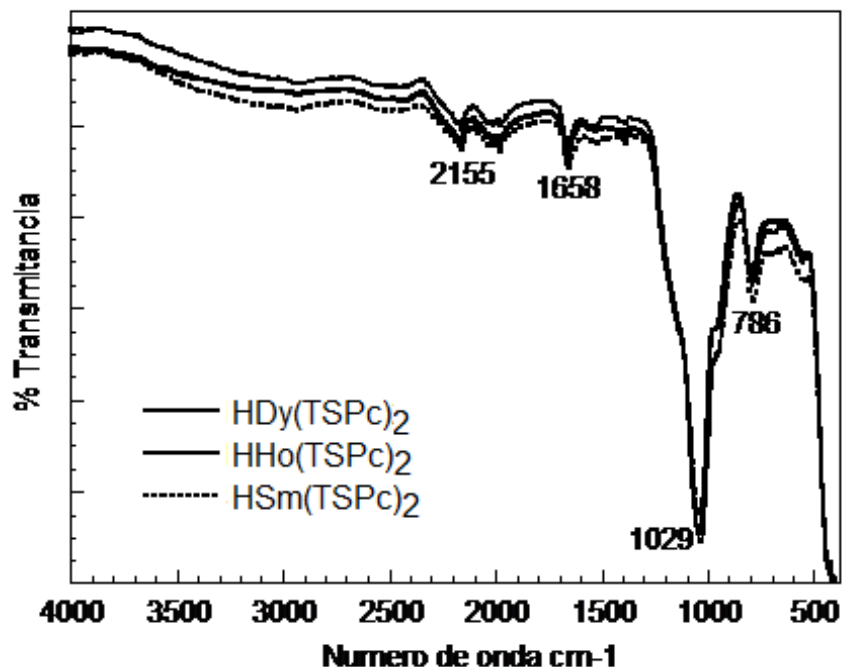


Figura 2.12 Espectroscopia FTIR de los monolitos obtenidos

**Espectroscopia de emisión:** En la figura 2.13 se presentan los espectros de fluorescencia para los monolitos obtenidos a partir de los precursores. Se puede observar para la muestra que contiene samario una intensidad de emisión de 750 unidades en 424 nm mientras para el monolito de holmio la intensidad de emisión es de 200 unidades a una longitud de onda de 482 nm, además, el material que contiene disprosio presenta una intensidad de 110 unidades a una longitud de onda de 424 nm, estas variaciones en la intensidad de emisión se deben a la presencia de la matriz del gel de sílice debido a que se tiene en mayor cantidad en el monolito.

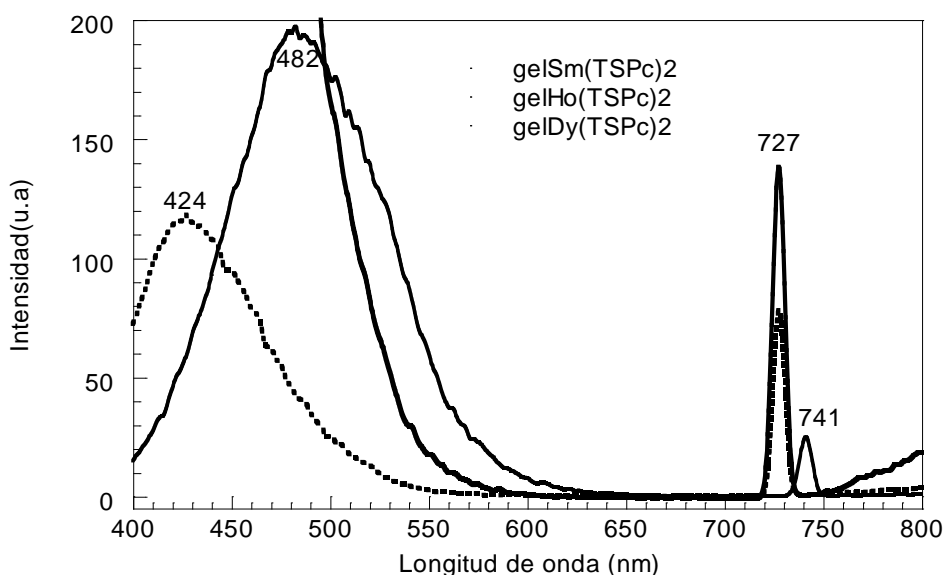


Figura 2.13 Espectros de emisión de los geles monolíticos a una  $\lambda_{exc} = 370$  nm.

**Espectroscopia infrarroja cercana de monolitos:** La espectroscopia NIR permite apreciar la cantidad de agua físisorbida en el material, esta técnica fue usada para los monolitos obtenidos. En la figura 2.14, se muestra el monolito que contiene HDy(TSPc)<sub>2</sub> secado a 100 °C se observan señales en 1530 nm de Si-OR y 2337 nm para -OR; para la muestra de HHo(TSPc)<sub>2</sub> secada a 220 °C aparece una banda en 1904 nm que corresponde a la molécula de agua, en 2210 nm a Si=O, para el monolito secado a 320 °C aparecen las señales que pertenecen a Si-OH en 1366, 1904 nm para H<sub>2</sub>O y 22100 nm para Si=O; en general las absorbencias se deben a los grupos Si-OH adyacentes y superficiales interactuando vía puentes de hidrógeno con el volumen de agua físisorbida. Estas señales tienden a disminuir o desaparecer a medida que se elimina el agua al incrementa la temperatura. En esta figura se presentan diferentes sistemas y se observan señales similares, ya que las muestras fueron tratadas a las mismas condiciones de temperatura. Se deduce que en estas muestras aun no se han removido las moléculas de agua en su totalidad, por lo que las muestras deben tratarse a mayor temperatura para lograr la eliminación de agua.

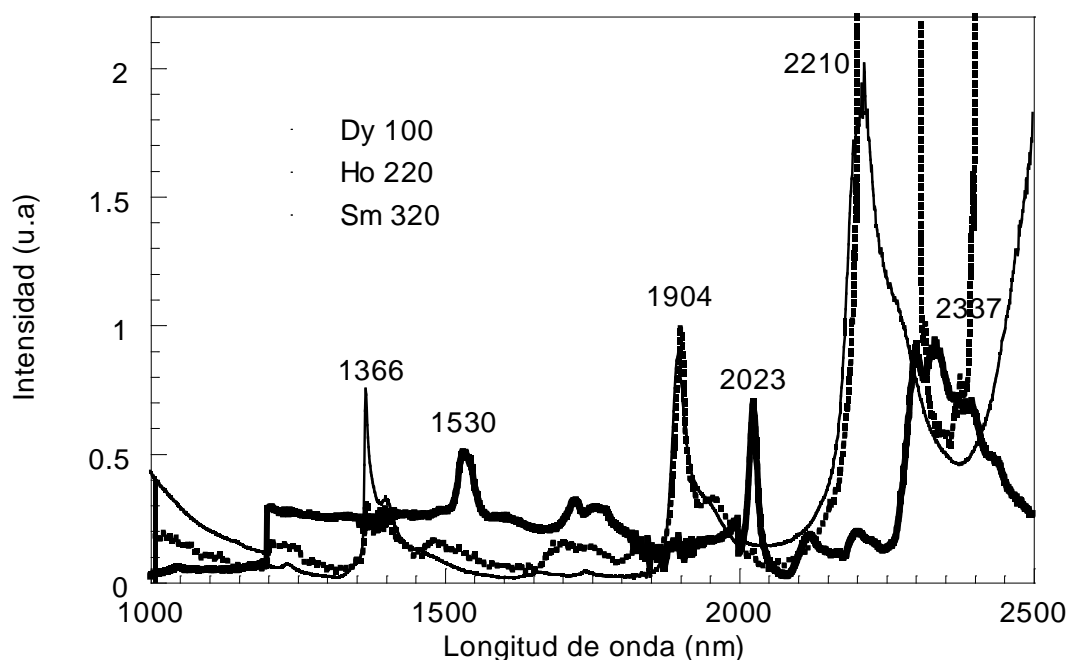


Figura 2.14 Espectros NIR de monolitos de HM(TSPc)<sub>2</sub> después de tratarlos a diferentes temperaturas de secado

**Microscopía Electrónica de Barrido:** Los materiales obtenidos también fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), la técnica es de gran utilidad, ya que permite obtener información relevante de la red de sílice con la bis-tetrasulfoftalcianina metálica covalentemente unida así como para apreciar la superficie de los materiales finales.

En las imágenes de las figuras 2.15 A y 2.15 B se observa la muestra de HDy(TSPc)<sub>2</sub> a distintas ampliaciones. La figura 2.15 A indica un material de

consistencia granulada o de partículas aglomeradas de aproximadamente  $0.2 \mu\text{m}$  ( $200\text{nm}$ ). En la figura 2.15 B se tiene un mayor acercamiento de la superficie del gel preparado con  $\text{HDy(TSPc)}_2$  y se observa efectivamente una superficie rugosa formada de agregados de partículas con un tamaño del orden de  $0.2 \mu\text{m}$ .

En la figura 2.15 C de  $\text{HSm(TSPc)}_2$  se observa que al fracturarse el gel aun estaba en proceso de consolidación, ya que las ondulaciones observadas son debidas al sentido de fractura del material aun sin consolidar. Se observan también múltiples fracturas. En la micrografía 2.15 D se comprueba que efectivamente la muestra presenta una superficie, si bien tersa, muy quebradiza y que al parecer dejo escapar un volumen apreciable de disolventes. En la micrografía 2.15 E se observa una superficie tersa pero quebradiza. En la figura 2.15 F se observa textura en el material, aunque con una evidente formación de agregados de sílice. En la micrografía 2.15 G se observa una superficie aparentemente compuesta de agregados esféricos con un diámetro del orden de  $0.25 \mu$  ( $250 \text{ nm}$ ).

En la figura 2.15 H observa una superficie más tersa del material debido a que fue secada durante 24 horas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  para la eliminación de los solventes. Esta última muestra es un monolito muy resistente y transparente.

En general podemos decir que los monolitos estudiados por esta técnica nos permiten confirmar que se tienen materiales uniformes pero en algunas muestras se observan diferentes tipos de superficies debido principalmente a la distancia en que fueron estudiadas las muestras y al tratamiento previo al estudio.

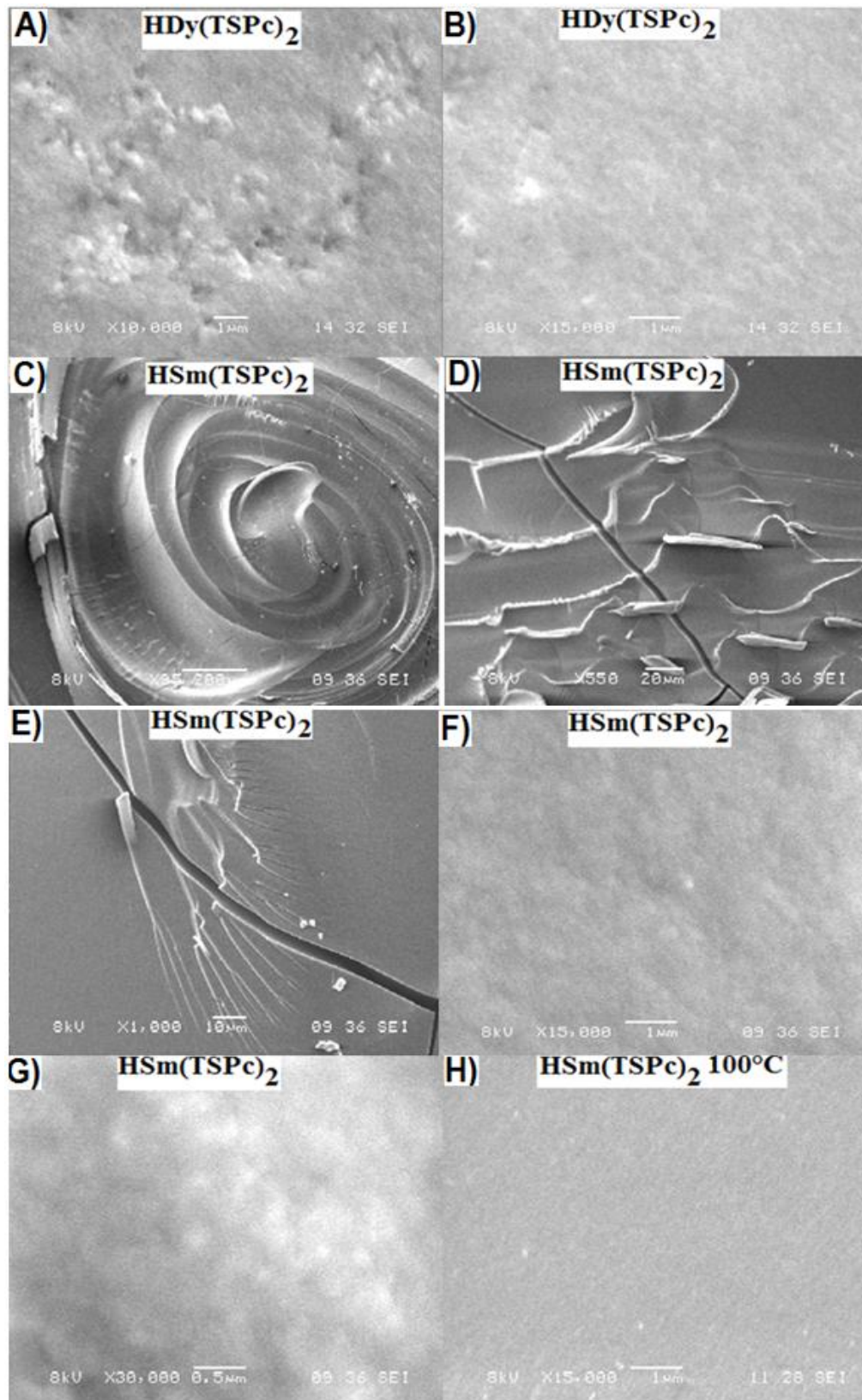


Figura 2.15 Microscopia de barrido de HDy(TSPc)<sub>2</sub> y HSm(TSPc)<sub>2</sub> en la matriz de sílice.



**Difracción de Rayos X:** La figura 2.16 nos muestra que el material estudiado es amorfo ya que en el patrón de difracción aparece una señal amplia de baja intensidad aun cuando el material fue secado a 125 °C por 20 horas. Esta caracterización fue realizada para todos los materiales de *bis*-tetrasulfoftalocianinas de iones lantánidos y en todos ellos se observó la misma señal; en la figura aparece la muestra  $\text{HSm}(\text{TSPc})_2$ , en ella se tiene una señal ancha en  $2\theta$  y de baja intensidad característica de materiales amorfos, ya que para materiales cristalinos aparecen señales muy finas.

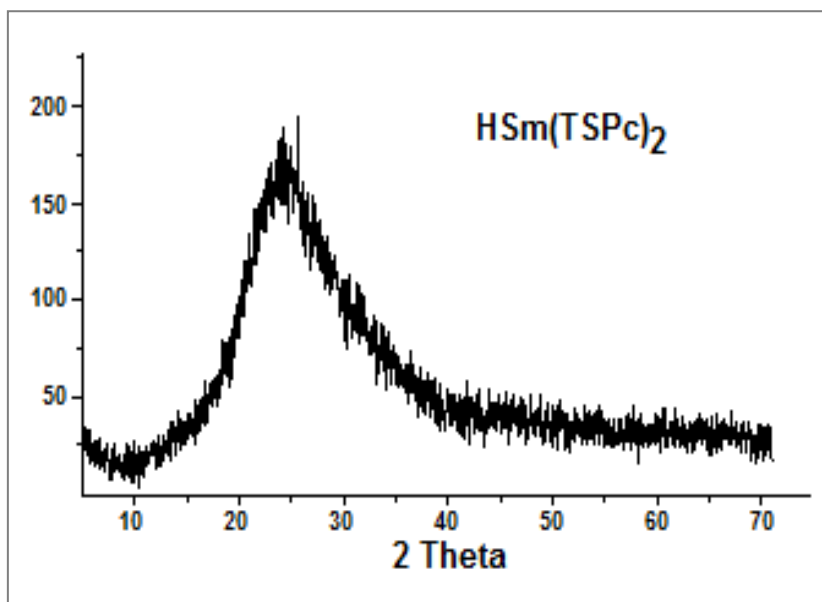


Figura 2.16 Patrón de difracción de *bis*tetrasulfoftalocianina de lantánido enlazada a la red de sílice.

Al concluir este capítulo se puede decir que se obtuvieron los complejos de lantánidos de *bis*tetrasulfoftalocianinas sustituidas en la periferia con grupos sulfito, posteriormente, los compuestos sintetizados fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas que nos proporcionan información acerca de las propiedades ópticas y modos de vibración de los compuestos; después fueron enlazados covalentemente a alcóxido funcionalizado 3-aminopropiltrióxido de silano, los cambios que fueron observados mediante estos sistemas los llamaremos precursores. Finalmente los precursores fueron enlazados a la red de óxido de silicio para la formación de xerogeles; cabe señalar que los materiales monolíticos preparados secan en un tiempo menor al de los materiales que no contienen el alcóxido funcionalizado. Los monolitos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia para observar sus propiedades ópticas, observándose que sus espectros ultravioleta-visible y de fluorescencia presentan variaciones en las bandas debido a que los materiales finales están contenidos en la red de sílice.

# **Capítulo 3**

## **tetrafenil porfirinas sustituidas unidas a xerogeles de sílice y estudio de su actividad catalítica**

### **3.1 Introducción**

Las porfirinas son compuestos orgánicos que se encuentran en los organismos vivos, pero además se han sintetizado varios derivados para los que se han encontrado diversos usos. Existe una amplia variedad de porfirinas sustituidas tales como las azo porfirinas, *octaetil* porfirinas, etc.; estos grupos proporcionan características que modifican o incrementan sus propiedades de solubilidad y reactividad. En este capítulo se realiza la síntesis del macrociclo libre tetra sustituido en posición *para* con grupos carboxi y amino. A partir de este compuesto se sintetizan tetrafenil porfirinas metálicas sustituidas que contienen iones de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

En la parte experimental se describen las diferentes rutas de síntesis empleadas para su obtención; los compuestos obtenidos en la etapa anterior son purificados usando disolventes como cloroformo o etanol y caracterizados por espectroscopia infrarroja, ultravioleta visible y fluorescencia; después se realizan algunos ensayos para encontrar las condiciones ideales para la unión covalente de estos compuestos con los alcóxidos funcionalizados.

También se realizará la síntesis de 5,10,15,20-mesotetrafenil porfirina libre *para* sustituidas con grupos nitro,  $\text{H}_2\text{T}(\text{p-NO}_2)\text{PP}$ , que después se reduce a 5,10,15,20-tetra(*para*-amino)fenil porfirina libre  $\text{H}_2\text{T}(\text{p-NH}_2)\text{PP}$ . Una vez sintetizada la tetra(*para*amino)fenil porfirina se realizará la inserción de iones metálicos a partir de sus sales; finalmente se obtendrán compuestos macrocíclicos de tipo  $\text{MT}(\text{p-NH}_2)\text{PP}$ , donde M pueden ser iones Co, Cu, Tb, Yb etc.

Para la formación de los *precursores* se realizan ensayos entre los complejos porfirínicos sustituidos y los alcóxidos funcionalizados APTES y CIPTES, después de encontrar las condiciones apropiadas se prepararán los precursores con las tetrafenil porfirinas metálicas; la formación de los precursores será evaluada utilizando la espectroscopia FTIR.



Desde hace décadas se ha estudiado el uso de materiales que contienen óxido de titanio y óxido de silicio y algún ion metálico para su uso como catalizadores, sensores de gases o degradadores de sustancias tóxicas ya sea sólidos o gases, que se encuentran presentes en ambientes cerrados, en el agua o en el exterior. Nuestro interés en este capítulo es explorar las posibles aplicaciones en el área de fotocatalisis de los materiales monolíticos obtenidos.

Se realizarán estudios de fotocatalisis a los materiales sintetizados, que consistirán, primero en realizar pruebas básicas, como la fotodegradación de colorantes azul de metileno y naranja de metilo en presencia de luz visible y ultravioleta, después colocar un colorante y los materiales MT(*p*-COOH)PP, para evaluar la velocidad con que los materiales degradan a los colorantes a través del uso de luz ultravioleta y visible, esto nos permitirá conocer la capacidad de nuestros materiales para degradar a estos colorantes.

## 3.2 Parte Experimental

### 3.2.1 Síntesis de tetrafenil porfirinas

En esta sección se sintetizan las tetrafenil porfirinas libres sustituidas en las posiciones *para* de los fenilos, H<sub>2</sub>T(*p*-S)PP (donde S = -COOH, -NO<sub>2</sub> o -NH<sub>2</sub>) las cuales son preparadas de acuerdo a los métodos reportados en la literatura [86, 87]. La síntesis de macrociclos modificados en la periferia se realiza siguiendo el procedimiento general para la obtención de tetrafenil porfirinas.

**Síntesis de porfirinas sustituidas H<sub>2</sub>T(*p*-COOH)PP:** En un matraz de 250 mL colocar 10.6 g de *p*-carboxibenzaldehído y 100 mL de ácido propiónico, la mezcla se deja a reflujo durante una hora, después se añaden 4.8 mL de pirrol hasta la formación de un precipitado, se deja enfriar a temperatura ambiente y después se agregan 50 mL de cloroformo; el producto se filtra y se lava con cloroformo y éter; el sólido se redisuelve en etanol y se filtra; el producto se seca en la estufa y es de color morado intenso. La evolución de esta reacción fue seguida por espectroscopia ultravioleta visible hasta observar señales que indicaron la formación del producto deseado, la solución se deja enfriar y se adicionan 50 mL de cloroformo. El producto obtenido se filtra y lava con cloroformo; el sólido se redisuelve en etanol y se filtra; los cristales obtenidos de color violeta oscuro se secan a 110 °C en la estufa por dos horas.

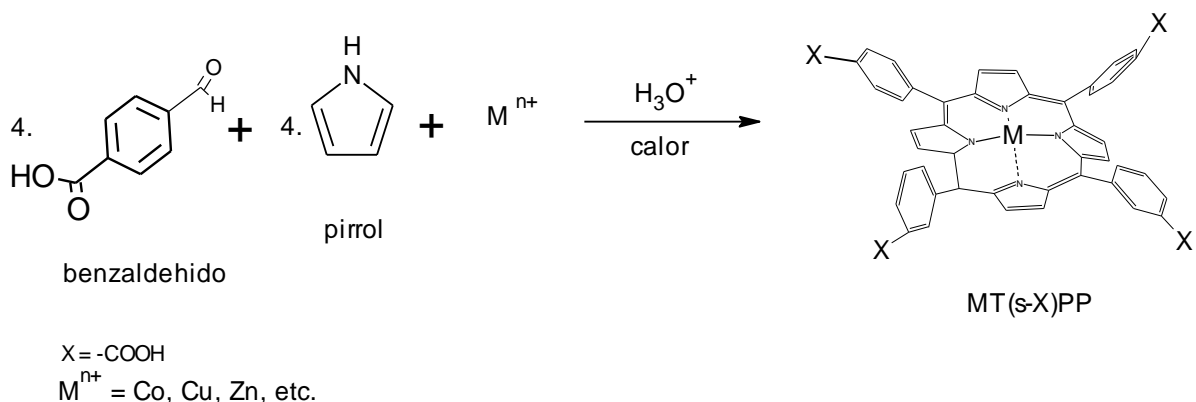
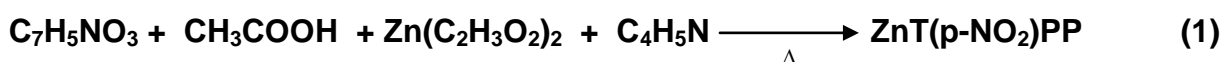


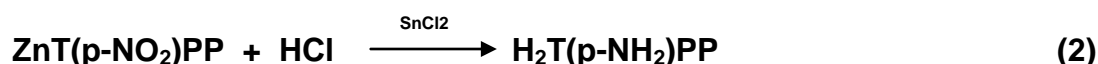
Figura 3.1 Esquema de reacción para síntesis de porfirinas metálicas sustituidas

**Síntesis de tetrafenil porfirina sustituida, ZnT(p-NO<sub>2</sub>)PP:** La síntesis de complejos macrocíclicos fue realizada de acuerdo a la síntesis reportada por Momenteau para porfirinas sustituidas [86].

En un matraz redondo se colocan 5 g ( $3.306 \times 10^{-2}$  mol) de 4-nitrobenzaldehido y 90 mL de ácido acético, la mezcla se deja a reflujo durante dos horas, este dispositivo es colocado dentro de una campana de extracción. Posteriormente se adicionan 1.817 g ( $8.265 \times 10^{-3}$  mol) de acetato de cinc, y nuevamente se deja a reflujo por dos horas más. Posteriormente se adicionan lentamente 2.5 mL de pirrol, la mezcla se deja a reflujo durante 25 minutos, en seguida se adicionan 15 mL de cloroformo, después la mezcla se filtra y lava con cloroformo, finalmente el disolvente se evapora y el sólido obtenido se seca en una estufa a 100 °C durante tres horas; después se redissuelve en cloroformo y se pasa por cromatografía en columna de alúmina para purificarlo; la reacción es seguida por espectroscopia ultravioleta visible.

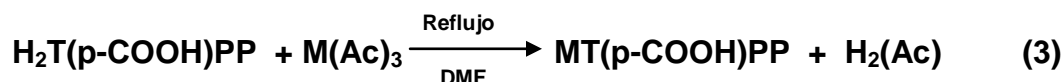


**Síntesis de tetrafenil porfirina sustituida de H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP:** Se pesan 2.25 mmol de ZnT(p-NO<sub>2</sub>)PP y se colocan en un matraz redondo de 250 mL, en seguida se añaden 90 mL de HCl concentrado, se añaden 7.31 g de cloruro de estaño SnCl<sub>2</sub>; la mezcla se deja agitar durante una hora a temperatura ambiente se observa una solución; en seguida la mezcla se calienta a 70 °C durante 25 minutos y después de este tiempo la mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente. Para neutralizar la solución se adiciona cloruro de amonio NH<sub>4</sub>Cl al 20%, formándose una mezcla de color rojo-café, la cual se filtra y lava con cloroformo. A continuación el sólido es disuelto en etanol y al final filtrado. El etanol, se evapora obteniéndose el producto seco y puro de color morado intenso. Posteriormente el producto es secado a 80 °C.



### 3.2.2 Síntesis de los complejos MT(p-COOH)PP y MT(p-NH<sub>2</sub>)PP

**CoT(p-COOH)PP:** El procedimiento empleado para la síntesis de los complejos mono porfirínicos metálicos sustituidos 5,10,15,20-tetra(p-carboxi)fenil porfirina de cobalto, Co(p-COOH)PP es el siguiente; en un matraz de 250 mL colocar 0.050 g ( $6.392 \times 10^{-5}$  mol) de H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y 80 mL de dimetilformamida DMF, la mezcla se deja a reflujo durante una hora, después se añaden 0.0683 g ( $1.917 \times 10^{-4}$  mol) de acetato de cobalto, nuevamente la mezcla se deja a reflujo durante tres horas a 115 °C. La evolución de esta reacción es seguida por espectroscopia ultravioleta visible hasta la permanencia e invariabilidad de las señales; la solución se deja enfriar y se adicionan 50 mL de cloroformo. El producto obtenido se filtra y lava con cloroformo; el sólido se pasa por una columna de alúmina para su purificación; además se usa cloroformo como eluyente, finalmente se evapora el disolvente para recuperar el producto puro.



**CuT(p-COOH)PP:** en un matraz de 250 mL colocar 0.0100 g ( $1.26 \times 10^{-4}$  mol) de H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y 80 mL de dimetilformamida, la mezcla se deja a reflujo durante una hora, después se añaden 0.0375 g ( $3.795 \times 10^{-4}$  mol) de cloruro de cobre, nuevamente la mezcla se deja a reflujo 115 °C, figura 3.2; la evolución de esta reacción es seguida por espectroscopia ultravioleta visible hasta la permanencia de señales que indican la formación del producto deseado; tiempo aproximado de la reacción una hora con 10 minutos, la solución se deja enfriar y se adicionan 50 mL de cloroformo. El producto obtenido se filtra y lava con cloroformo; el sólido se pasa por una columna de alúmina para su purificación, también se usa cloroformo como eluyente, el cual finalmente se evapora; posteriormente el sólido fue disuelto en cloroformo y caracterizado por espectroscopia ultravioleta visible.

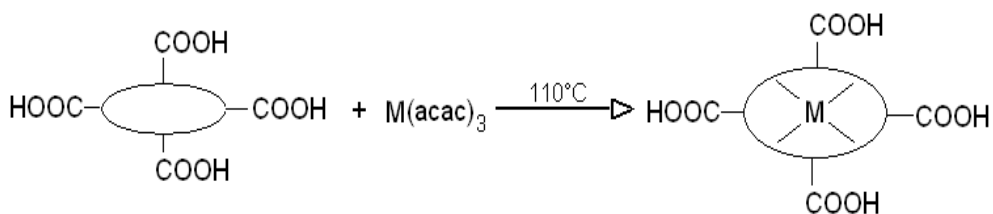


Figura 3.2 Esquema de reacción para porfirinas metálicas

**NiT(p-COOH)PP:** en un matraz de 250 mL se colocan 0.050 g ( $6.392 \times 10^{-5}$  mol) de H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y 80 mL de dimetilformamida, la mezcla se deja a reflujo durante una hora, después se añaden 0.0449 g ( $1.89 \times 10^{-4}$  mol) de cloruro de níquel, nuevamente la mezcla se deja a reflujo durante dos horas. La evolución de esta reacción es seguida por espectroscopia ultravioleta visible hasta observar cambios de intensidad en las bandas Q y permanezcan estables, ya que estas indican la formación de tetrafenil porfirina sustituida unida a un ion metálico. La solución se deja

enfriar y se adicionan 50 mL de cloroformo. El producto obtenido se filtra y lava con cloroformo; se purifica por cromatografía en columna de alúmina usando cloroformo como eluyente, en seguida se evapora el disolvente para recuperar finalmente el producto seco, NiT(p-COOH)PP.

**ZnT(p-COOH)PP:** en un matraz de 250 mL se colocan 0.0522 g ( $6.57 \times 10^{-5}$  mol) de H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y 80 mL de dimetilformamida, la mezcla se deja a reflujo durante 1 hora, después se añaden 0.0433 g ( $1.973 \times 10^{-4}$  mol) de acetato de cinc. Nuevamente la mezcla se deja a reflujo una hora y 30 minutos. La evolución de esta reacción es seguida por espectroscopia ultravioleta visible hasta observar señales que indican la formación del producto esperado. La solución se deja enfriar y se adicionan 50 mL de cloroformo. El producto obtenido se filtra y lava con cloroformo; el sólido se redisuelve y se pasa por una columna de alúmina para su purificación y se evapora el disolvente; el sólido puro se recupera y es secado a 110 °C en la estufa por una hora 30 minutos. El sólido obtenido es caracterizado FTIR y espectroscopia visible en solución.

**SnT(p-COOH)PP:** en un matraz de 250 mL colocar 0.0492 g ( $6.19 \times 10^{-5}$  mol ) de H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP y 80 mL de dimetilformamida, la mezcla se deja a reflujo durante dos horas, después se añaden 0.0652 g ( $1.859 \times 10^{-4}$  mol) de cloruro de estaño, nuevamente la mezcla se deja a reflujo seis horas; la evolución de esta reacción es seguida por espectroscopia ultravioleta visible hasta observar cambios en las bandas Q que indican la formación del producto deseado, la solución se deja enfriar y se adicionan 50 mL de cloroformo. El producto obtenido se filtra y lava con cloroformo; el sólido se redisuelve y se pasa por una columna de alúmina, la solución colorida se evapora y el macrociclo metálico seco se recupera y se seca en la estufa, el compuesto obtenido después es caracterizado por espectroscopia infrarroja y visible para comprobar que el compuesto corresponde al monómero de porfirina sustituida.

**Síntesis de YbT(p-NH<sub>2</sub>)PP:** En un matraz de 500 mL son colocados 0.015 g ( $2.25 \times 10^{-5}$  mol) de tetrafenil porfirina sustituida H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP, se adicionan 100 mL de 2,4,6-triclorobenceno y se coloca a reflujo durante una hora, después de ese tiempo se añaden 0.0315 g ( $9.02 \times 10^{-5}$  mol) de acetato de iterbio y la reacción es seguida por espectroscopia ultravioleta visible hasta observar estabilidad en bandas características para las porfirinas metálicas sustituidas. El progreso de la reacción es de cuatro horas; posteriormente el producto es filtrado y lavado con cloroformo, el disolvente es evaporado y después el producto final se seca en la estufa a 80 °C.

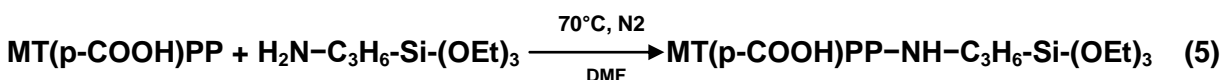
**Síntesis de CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP:** En un matraz de 500 mL se colocan 0.232 g ( $3.41 \times 10^{-4}$  mol) de tetrafenil porfirina H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP en seguida se añaden 100 mL de 2,4,6-triclorobenceno, la mezcla se pone a reflujo durante una hora, después se adicionan 0.0181 g ( $1.0237 \times 10^{-3}$  mol) de acetato de cobalto, la reacción es evaluada por espectroscopia visible; hasta observar cambios en las intensidades de las bandas Q del espectro visible, el sólido obtenido se filtra y lava con cloroformo; el producto final se seca en la estufa.



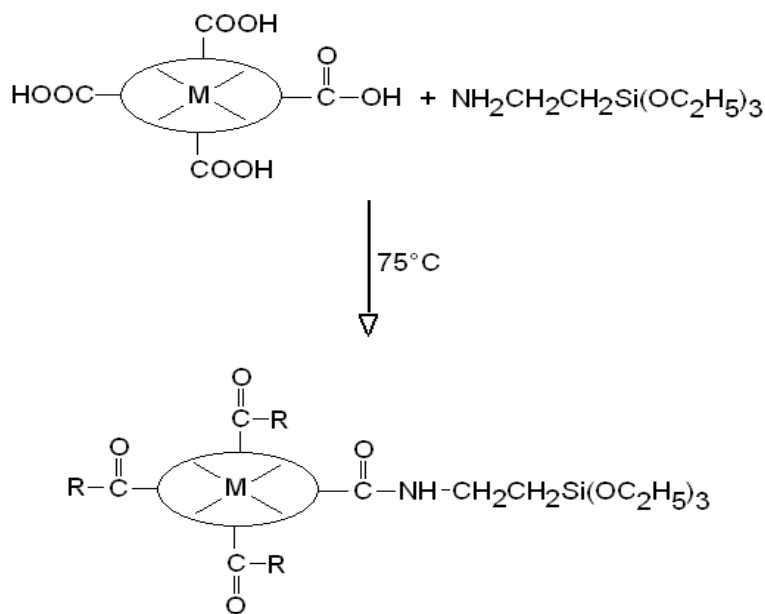
### 3.2.3 tetrafenil porfirinas metálicas unidas al alcóxido funcionalizado

Se realizaron los ensayos para encontrar las condiciones que permitan la unión covalente entre la mono porfirina metálica sustituida y los alcóxidos APTES y CIPTES; la evolución de las reacciones es seguida por espectroscopia infrarroja, FTIR y en atmosfera de N<sub>2</sub> a temperatura constante de 70 °C por aproximadamente 15 días.

**Síntesis de los precursores MT(p-COOH)PP-APTES:** Se pesan 0.0010 g de porfirina MT(p-COOH)PP, se colocan en un tubo de ensaye y se adiciona un mililitro de dimetilformamida y dos mL de alcóxido APTES la mezcla se deja en agitación bajo atmosfera de nitrógeno y 70 °C; la reacción se lleva a cabo como se muestra:



Debido a que la porfirina presenta cuatro grupos carbonilo en la periferia se formarán cuatro uniones covalentes con el alcóxido funcionalizado. En la figura 3.3 se presenta el complejo macrocíclico después de unirlo covalentemente con el alcóxido funcionalizado, APTES, en ella se muestra la formación del enlace final entre el grupo carbonilo y el grupo amino del alcóxido.

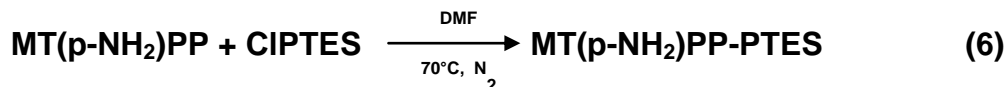


En donde: R = -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
y M = Co, Cu, Tb, Sm

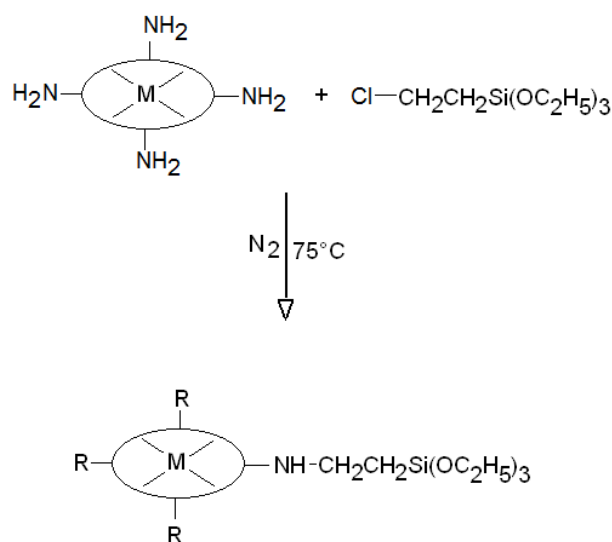
Figura 3.3 Esquema de formación de "precursor"

**Síntesis de precursores MT(p-NH<sub>2</sub>)PP-CIPTES:** Se colocan 0.0010 g de tetrafenil porfirina metálica sustituida MT(p-NH<sub>2</sub>)PP en un tubo de ensayo, el sólido se disuelve en DMF y después se añaden 2 mL de 3-cloropropiltrietoxisilano, el tubo es sellado

con *parafilm* en atmosfera de nitrógeno, la muestra se mantiene a temperatura constante de 70 °C. La evolución de la reacción se sigue por espectroscopia infrarroja a intervalos de tiempo de una hora las primeras cuatro horas, después a intervalos de 12 horas hasta observar cambios en las señales presentes al iniciar el proceso.



En la figura 3.4 se presenta un esquema general que indica cómo se forma el precursor; y de acuerdo con las señales obtenidas por espectroscopia infrarroja se encontró que esta es la forma en que se enlazan covalentemente las dos moléculas usadas para formar los precursores buscados.



En donde: R =  $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
y M = Co e Yb

Figura 3.4 Esquema de precursor MT(p-NH<sub>2</sub>)PP-APTES

### 3.2.4 Preparación de xerogeles monolíticos por el proceso sol-gel

**A) Monolitos elaborados a partir de precursores MT(p-COOH)PP-APTES:** Una vez probada la unión covalente entre las porfirinas y el alcóxido se realizan ensayos para determinar las cantidades de *precursor*, TEOS, H<sub>2</sub>O y ácido clorhídrico necesarios para obtener geles monolíticos transparentes y resistentes, en los cuales el macrociclo quede unido a la matriz sílice. Los ensayos realizados se indican en las tablas 3.1 a 3.3 en las cuales se especifica la cantidad usada de TEOS, solución de HCl (0.1 M), agua y el precursor MT(p-COOH)PP-APTES. Las observaciones de los materiales monolíticos se describirán en la discusión de resultados.

*Tabla 3.1* Volúmenes de los componentes usados para encontrar la relación óptima que permita obtener geles monolíticos transparentes.

Muestra	M(TPP)Ac-APTES/mL	TEOS/mL	HCl 0.1M/mL	H <sub>2</sub> O/mL
Serie 1	0.3	1.38	1.49	0.74
Serie 2	0.3	1.38	1.49	
Serie 2b	0.2	1.38	1.49	
Serie 2c	0.1	1.38	1.49	

*Tabla 3.2* Mezclas gelificantes en las cuales se varía la concentración de ácido para evaluar su efecto en la calidad de los geles obtenidos.

TEOS (mL)	HCl (1.49mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	MT(p-COOH)PP-APTES (mL)	DMF (mL)
1.38	0.5M	0.74	0.7	0.09
1.38	0.01M	0.74	0.7	0.09
1.38	0.246M	0.74	0.7	0.09

Los anteriores ensayos nos permiten obtener sistemas en los cuales los complejos macrocíclicos han quedado firmemente unidos a la matriz de sílice. Sin embargo es necesario optimizar las mezclas gelificantes para obtener monolitos totalmente transparentes, pues hasta esta etapa, solo algunos sistemas son de calidad óptica adecuada.

En la tabla 3.3 se muestran las relaciones en volumen usadas para la elaboración de monolitos los cuales también contiene diferentes volúmenes de DMF como inhibidor. Una vez secos los monolitos se evaluarán su transparencia y resistencia.

*Tabla 3.3* Variaciones en volumen para geles monolíticos una vez obtenida la unión entre CoT(p-COOH)PP-APTES.

No. Prueba	HCl 0.246M(mL)	TEOS (mL)	MT(p-COOH)PP-APTES (mL)	DMF (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)
1	1.61	1.4	0.3	0.5	--
2	1.61	1.4	0.3	0.15	--
3	1.61	1.4	0.15	--	--
4	1.61	1.24	0.2	--	0.7
<b>5</b>	<b>1.66</b>	<b>1.29</b>	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>	<b>0.7</b>
6	1.71	1.34	0.15	--	0.7

En base a las muestras preparadas en las tablas anteriores se encontraron las cantidades necesarias de volúmenes de cada uno de los componentes para obtener monolitos transparentes y resistentes.

En las tablas mostradas se resumen algunas de las mezclas realizadas para la elaboración de los geles monolíticos, la concentración del ácido usado fue 0.246 M; después de que las mezclas gelificaron se observó lo siguiente: La prueba uno produjo un polvo que puede ser útil para aplicaciones catalíticas; en la prueba dos se formó un material no homogéneo, ya que una fracción es opaca y otra transparente,

en la prueba tres se produce un monolito no transparente, la prueba cuatro presenta una fracción amorfa y otra transparente, en la muestra cinco se observa un monolito transparente y físicamente resistente. De acuerdo a las anteriores observaciones de las mezclas usadas, decidimos usar la relación de la muestra cuatro para en el futuro obtener xerogeles monolíticos transparentes y resistentes.

**B) Monolitos elaborados a partir de precursores MT(p-NH<sub>2</sub>)-APTES:** Para la elaboración de geles monolíticos con las especies MT(p-NH<sub>2</sub>)PP; se parte del precursor obtenido en la etapa anterior y relaciones de volúmenes similares usados en los materiales ya obtenidos en capítulos anteriores.

Se usan volúmenes variables de precursor y TEOS para encontrar las relaciones apropiadas para obtener monolitos transparentes (tabla 3.4)

Tabla 3.4 Relaciones en volumen empleadas para obtener geles monolíticos transparentes.

No. Muestra	HCl-TEOS (mL)	Precursor(mL)	Etanol(mL)	DMF(ml)
1	3.7	0.1	0.1	0.1
2	3.6	0.2	0.1	0.1
3	3.0	0.2	0.7	0.1
<b>4</b>	<b>3.1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	--
5	2.8	0.15	0.5	
6	3.0	0.2	0.5	--

### 3.2.5 Estudio de la actividad fotocatalítica de monolitos MT(p-COOH)PP

Para realizar el estudio fotocatalítico se tomaron como parámetros los mismos intervalos de tiempo en todas las muestras de materiales; se usan azul de metileno y naranja de metilo como colorantes. Las condiciones de trabajo son las siguientes: radiación de emisión es 254 nm, 2.16 W, 18 mA, flujo de aire = 12 mL/s y agitación de la disolución a 700 rpm.

Los xerogeles monolíticos son triturados en un mortero hasta tener una muestra homogénea. Para garantizar el equilibrio de adsorción desorción el polvo fue agitado durante 30 minutos en una cámara oscura con un flujo de aire de 1 mL/s; después de este tiempo cada muestra fue irradiada con luz ultravioleta y visible, para estudiar el seguimiento del proceso se toman muestras a intervalos de tiempo 10, 30, 50,70, 90, 110, 130 y 210 minutos para todas las pruebas realizadas a los monolitos y colorantes.

**A) Actividad fotocatalítica sobre azul de metileno por monolitos irradiados con luz UV o visible:** Para realizar el estudio de capacidad catalítica se empleó la técnica de fotocátalisis y se usan los compuestos de tetrafenil porfirinas insertados en la red de oxido de silicio preparados usando el proceso sol-gel, preparados en la sección 3.2.4 de este trabajo de investigación; para este estudio se emplean dos muestras, la primera es un material en polvo (m1), la segunda es un material monolítico (m2), ambas de CoT(p-COOH)PP; las masas aproximadas son 0.1 g; las dos muestras son molidas y secadas a 100 °C durante 12 horas. Se preparan 250



mL de solución de azul de metilo a una concentración de 10 ppm (0.25 g en 250 mL). El tratamiento se realiza con luz visible para (m1) y luz ultravioleta para (m2).

**B) Actividad fotocatalítica sobre naranja de metilo por monolitos irradiados con luz UV o visible:** Las muestras utilizadas para este estudio son de CoT(p-COOH)PP insertadas en la red de sílice. Las muestras m3 y m4 son provenientes de material monolítico. Se observa la degradación de naranja de metilo en presencia de luz ultravioleta y luz visible. La muestra m3 es irradiada con luz visible, mientras que la muestra m4 se irradia con luz ultravioleta. Para evaluar la degradación se preparan 250 mL de solución de naranja de metilo en una concentración de 10 ppm (0.25 g en 250 mL).

**Fotocatálisis en luz ultravioleta y visible de colorantes:** Se realiza una curva de calibración para cada uno de los colorantes usando concentraciones conocidas, las concentraciones de las soluciones son 5, 10, 25, 20, 25 y 30 ppm, así como la absorbancia máxima obtenida por espectroscopia ultravioleta visible; la absorbancia máxima para azul de metileno es 664nm y para naranja de metilo 464 nm.

**Azul de metileno:** En esta etapa se colocan 100 mL de disolución de azul de metileno en un reactor. La formula y peso molecular de azul de metileno son  $C_{16}H_{18}N_3S$  319.85 g/mol. La figura 3.5 muestra la estructura del colorante antes mencionado.

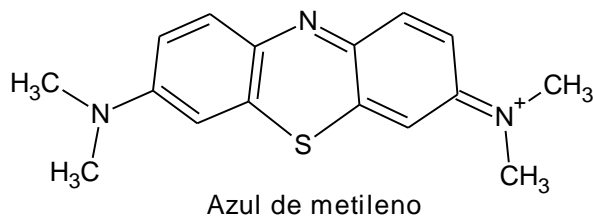


Figura 3.5 Estructura de azul de metileno

Para evaluar la descomposición de azul de metileno en presencia de luz visible se establecen los mismos parámetros y condiciones de trabajo usados para los materiales. En la figura 3.6 se presenta la curva de calibración para azul de metileno ya que posteriormente servirá para valorar las absorbancias de las muestras que contienen los complejos macrocíclicos unidos a la red de sílice.

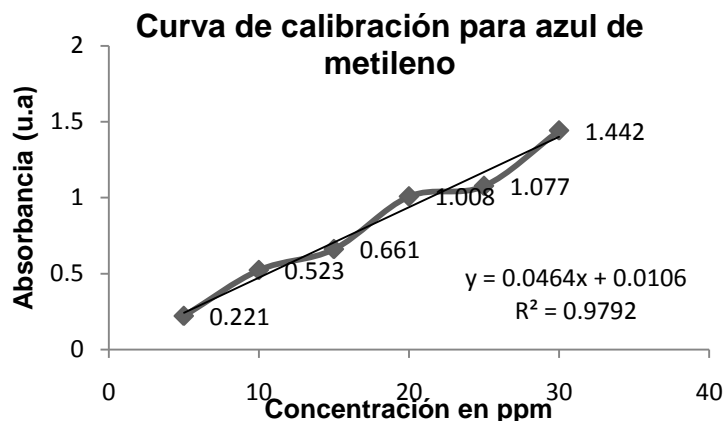


Figura 3.6 Curva de calibración para azul de metileno

**Naranja de metilo:** En esta etapa se colocan 100 mL de disolución de naranja de metilo en un reactor; las condiciones de trabajo fueron las para todas las muestras de colorante y materiales; antes de iniciar la fotocatalisis, se introduce la lámpara de luz ultravioleta durante 30 minutos. En la figura 3.7 se muestra la estructura del naranja de metilo. Formula:  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  y Peso Molecular de 327.34 g/mol

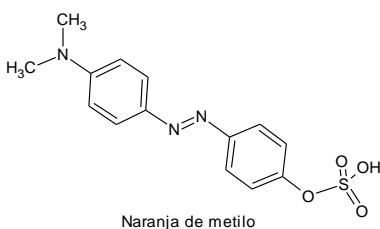


Figura 3.7 Estructura de naranja de metilo

En la figura 3.8 se muestra la curva de calibración para el colorante de naranja de metilo; ya que es uno de los colorantes que se emplean para su degradación o descomposición en presencia de los complejos macrocíclicos inmersos en la red de sílice la evolución de la descomposición es seguida por espectroscopia ultravioleta visible.

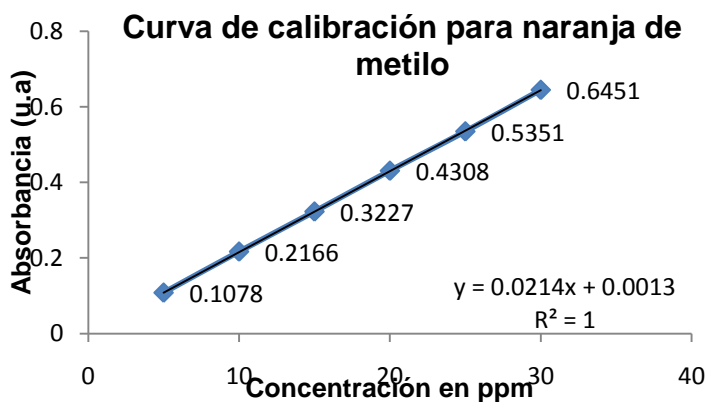


Figura 3.8 curva de calibración para naranja de metilo.

### 3.3 Resultados y Discusión

#### 3.3.1 Caracterización de porfirinas sustituidas

**Espectroscopia ultravioleta visible de  $H_2T(p-COOH)PP$ :** Después de obtener el compuesto porfirínico libre sustituido (con grupos *carboxi*); una muestra fue disuelta en cloroformo, para así poder ser observada por espectroscopia ultravioleta visible, también se usó dimetilformamida (DMF); se observó ligero desplazamiento de la banda de Soret y las bandas Q debidas el efecto del disolvente, pero la intensidad de las señales fue similar ya que se usaron las mismas concentraciones para ambas muestras  $1 \times 10^{-4}$  M; se puede observar en la figura 3.9 por espectroscopia ultravioleta visible una banda de Soret o banda B en 420 nm de mayor absorbancia y señales menos intensas corresponden a  $Q_{IV} = 513$  nm,  $Q_{III} = 546$  nm,  $Q_{II} = 588$  nm y  $Q_I = 644$  nm, las cuales son características de una porfirina libre sustituida en la periferia; además el compuesto no se encuentra protonado ya que no aparecen señales que correspondan a este tipo de compuestos.

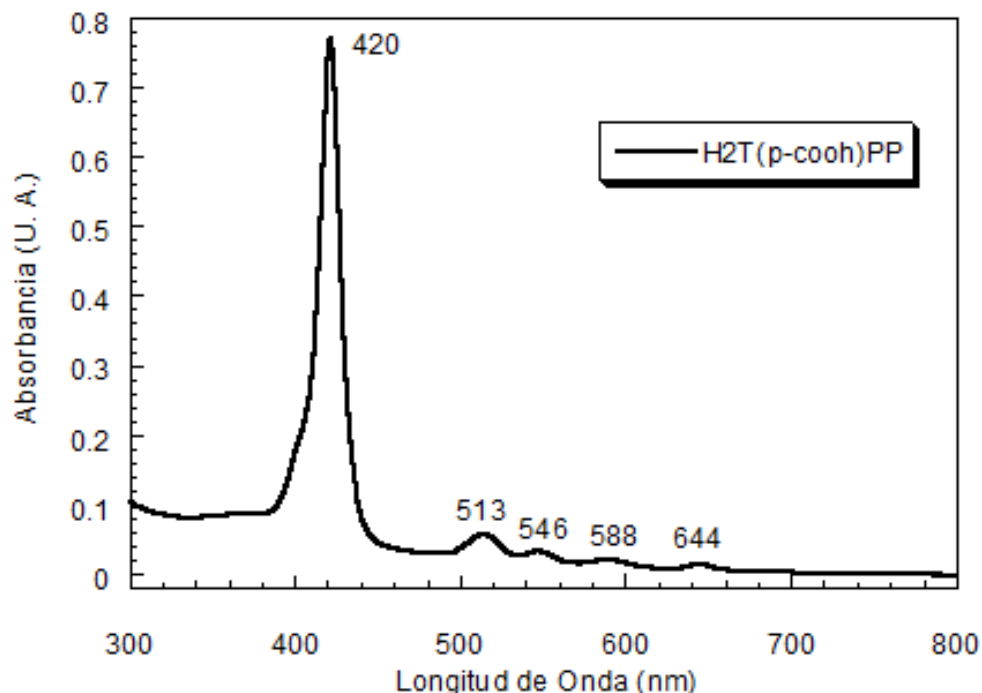


Figura 3.9 Espectro ultravioleta visible de porfirina libre sustituida  $H_2T(p-COOH)PP$

**Espectroscopia FTIR de  $H_2T(p-COOH)PP$ :** Por espectroscopia FTIR se pueden obtener señales que permiten caracterizar este tipo de compuesto, en la figura 3.10, se observan las siguientes señales que son propias para cada uno de los enlaces presentes en el compuesto; el grupo carboxi se localiza cerca de  $1681 \text{ cm}^{-1}$ , también se observa una señal cerca de  $1402 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace C-H del macrociclo, la señal a  $1268 \text{ cm}^{-1}$  pertenece a C-O, además en  $962 \text{ cm}^{-1}$  la señal

corresponde a vibraciones C-H del macrociclo y en  $797\text{ cm}^{-1}$  la señal correspondiente a deformación de los anillos.

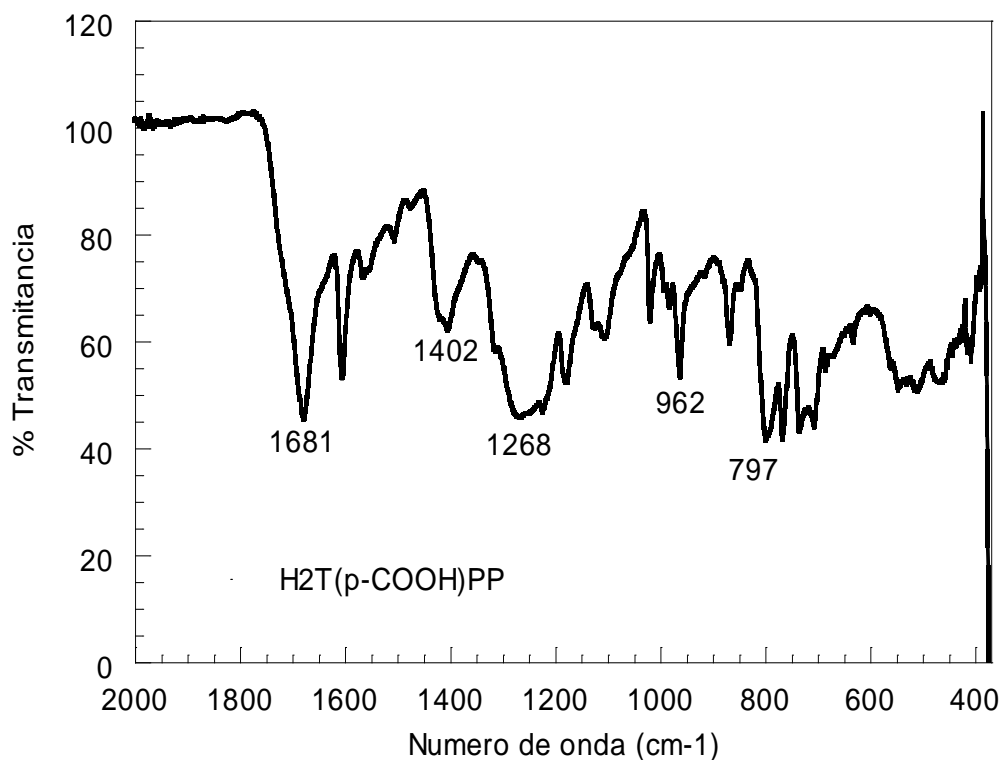


Figura 3.10 Espectro FTIR de la porfirina libre sustituida H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP

**Espectroscopia ultravioleta visible de MT(p-COOH)PP durante la síntesis:** La evolución de las reacciones para tetrafenil porfirina libre sustituida y las sales de metales fueron seguidas por espectroscopia ultravioleta-visible para los iones de cobalto, cobre, níquel, cinc, y estaño; los compuestos fueron obtenidos exitosamente. Los espectros de la figura 3.11, muestran cambios importantes en la banda de Soret y en las bandas Q para el complejo de cobalto. Al inicio de la reacción, la banda de Soret se encuentra en 420 nm aproximadamente se observan cuatro bandas Q características de una porfirina libre sustituida. Después de cierto tiempo de reacción se observa que la banda de Soret se desplaza a 430 nm y después de 12 horas se observa predominantemente una banda Q en 536 nm característica de una porfirina sustituida que contiene un ión metálico. Los espectros de absorción muestran cambios importantes en las bandas características de porfirinas que nos indican la formación de los compuestos correspondientes. Posteriormente en la misma figura se presenta el espectro ultravioleta-visible después de finalizada la reacción (18 horas) se observa una banda de Soret en 437 nm y una banda Q en 547 nm, características de tetrafenil porfirinas metálicas sustituidas, CoT(p-COOH)PP.

La síntesis del compuesto fue reducida en tiempo al cambiar la relación molar empleada entre el macrociclo y el ión metálico de cobalto, [H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP:Co(ac)] = [1:4], el compuesto obtenido fue filtrado debido a que se formó un sólido en el fondo del matraz el cual permitió su fácil separación.

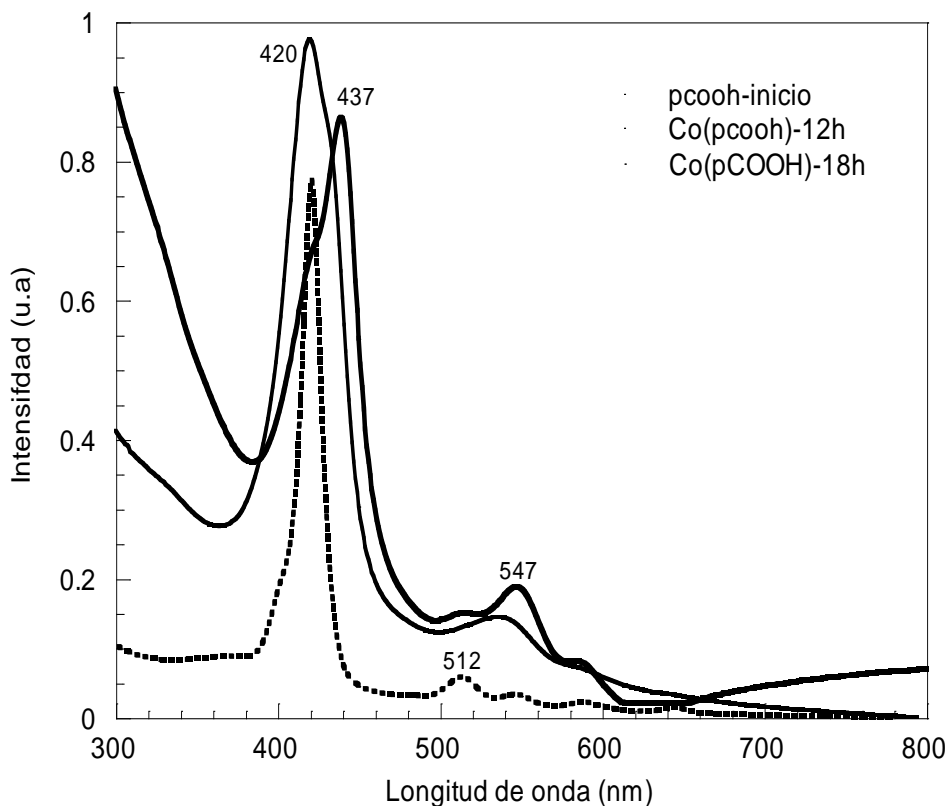


Figura 3.11 Espectroscopia uv-visible de la evolución de la reacción de tetrafenil porfirina sustituida  $H_2T(p-COOH)PP-Co(acac)_2$ .

Después de 4 horas de reacción se obtuvo el espectro ultravioleta visible final, en el se observa la banda de Soret localizada en 437 nm y la banda  $Q_{III}$  se localiza en 548nm, que corresponde a un complejo porfirínico que contiene un ión metálico divalente. El rendimiento de la reacción fue de 80%, por lo que se considera un buen método. En general el proceso de purificación para las porfirinas metálicas fue el uso de cromatografía en columna de alúmina utilizando como eluyente cloroformo.

En la figura 3.12 se muestran los espectros ultravioleta visibles para la evolución de la reacción entre la tetrafenil porfirina libre sustituida y la sal de cloruro de cobre,  $CuT(p-COOH)PP$ , en la figura al inicio se observa un desplazamiento de 5 nm entre la banda de Soret de la porfirina libre que se encuentra en 415 nm y la banda B de la porfirina final en 420 nm, además una banda Q de mediana intensidad para el complejo porfirínico libre en 514 nm la cual al transcurrir la reacción prácticamente desaparece dando lugar al crecimiento de una banda en 540 nm, que es característica de porfirinas metálicas; lo cual nos confirma la formación del compuesto esperado.

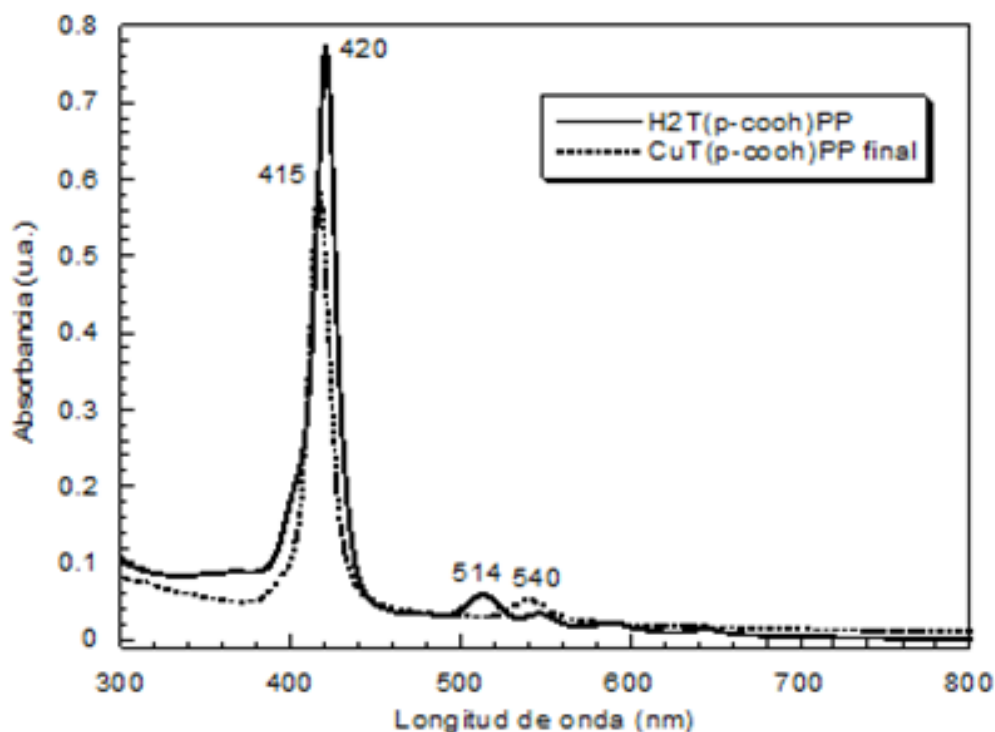


Figura 3.12 Espectroscopia UV-Visible de la evolución de la reacción de tetrafenil porfirina metálica sustituida H<sub>2</sub>T(p-COOH)PP-CuCl<sub>2</sub>.

Observaciones similares fueron obtenidas de los espectros de absorción para los compuestos de tetrafenil porfirina de NiT(p-COOH)PP y ZnT(p-COOH)PP; presentándose un desplazamiento importante en la banda Q que nos indica la formación de la porfirina metálica; el cambio se observa principalmente, en la banda de Soret de porfirina libre de 419 nm a porfirina metálica cerca de 430 nm y aumento en la intensidad de la banda Q<sub>III</sub> en la porfirina metálica para los compuestos macrocíclicos sintetizados.

**Espectroscopia ultravioleta visible de MT(p-COOH)PP en solución:** Después de realizar la síntesis de los complejos porfirínicos metálicos con sustituyente (p-COOH) en la periferia se tienen los siguientes resultados, en la figura 3.13 se muestra el espectro en solución de DMF de tetrafenil porfirinas metálica sustituida ZnT(p-COOH)PP, se observa la banda de Soret en 431 nm y dos bandas de menor intensidad correspondiente a la banda Q<sub>III</sub> en 561 nm y Q<sub>IV</sub> en 604 nm. En la figura también se observa el espectro ultravioleta-visible para el complejo metálico de TbT(p-COOH)PP en el que se localiza la banda de Soret en 415 nm y el incremento en la intensidad de la banda Q<sub>III</sub> en 548 nm que nos indican que el complejo se encuentra unido a un ion metálico.

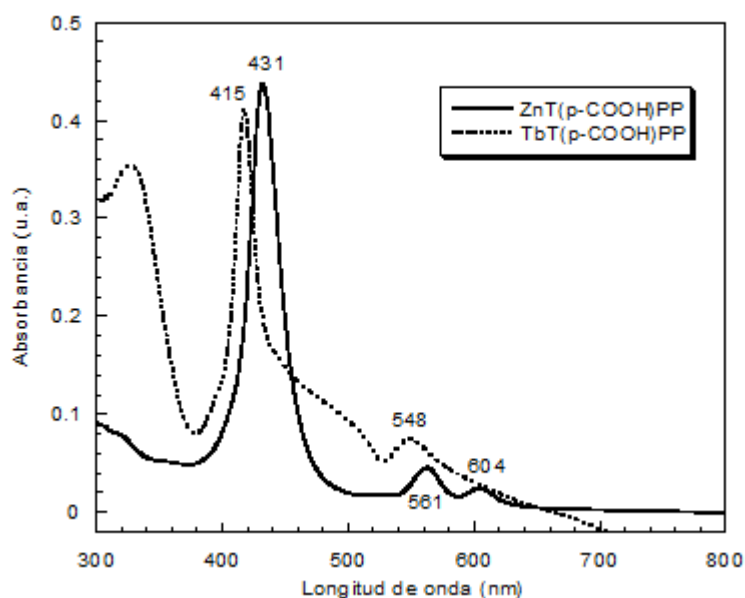


Figura 3.13 Espectro uv-visible de tetrafenil porfirina ZnT(p-COOH)PP y TbT(p-COOH)PP en solución.

En la figura 3.14 se observa el espectro final obtenido en la síntesis del complejo macrocíclico sustituido libre que contiene al ion de níquel proveniente de la sal del mismo, al inicio de la reacción se observa el macrociclo libre con la banda de Soret en 415 nm y al llevarse a cabo la reacción se tiene un desplazamiento para el macrociclo NiT(p-COOH)PP en la banda de Soret en 413 nm debido a la presencia del ion; también se observa cambio en la banda Q<sub>II</sub> ya que esta banda desaparece mientras la banda Q<sub>III</sub> al final de la reacción incrementa su intensidad, dando lugar al complejo metálico formado; el sólido obtenido se filtra pero además se purifica al pasarlo por una columna de cromatografía usando cloroformo como disolvente, después el solvente se evapora y finalmente el compuesto puro fue secado en la estufa durante 2 horas a 80 °C. El compuesto es de color morado intenso.

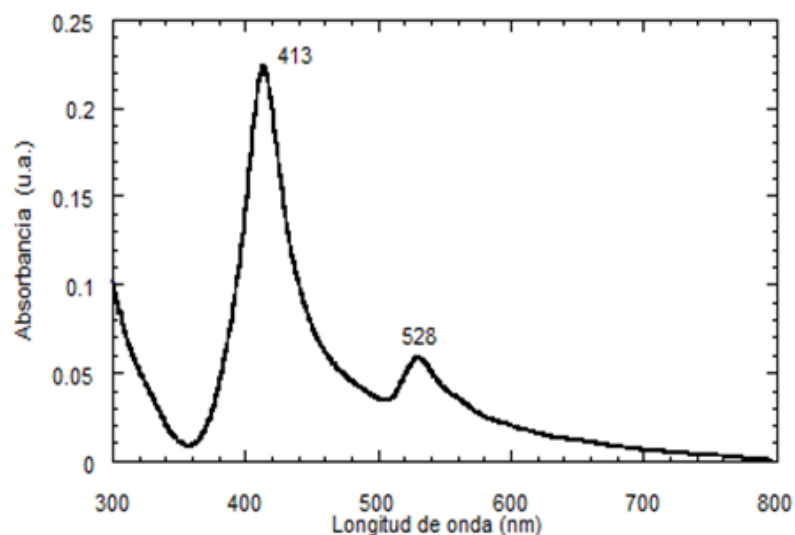


Figura 3.14 Espectro ultravioleta-visible de tetrafenil porfirina NiT(p-COOH)PP en solución.

En la figura 3.15 se muestran las señales de infrarrojo que corresponden a los compuestos de CoT(p-COOH)PP y CuT(p-COOH)PP. Como se puede ver las dos muestras presentan señales similares y de intensidad parecida; cerca de  $3200\text{ cm}^{-1}$  aparece una señal en el espectro que nos indica la presencia de  $-\text{OH}$  del grupo carboxilo, en  $1700\text{ cm}^{-1}$  la señal observada corresponde al enlace  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carboxilo en  $1600\text{ cm}^{-1}$  la señal esta ligeramente desplazada por la cercanía del efecto de aromaticidad del macrociclo, en  $1390\text{ cm}^{-1}$  la señal corresponde al  $\text{C}-\text{H}$  del carbonilo y entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  la señal corresponde al enlace  $\text{C}-\text{O}$  del carbonilo. Y las señales por debajo de  $900\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las flexiones del macrociclo.

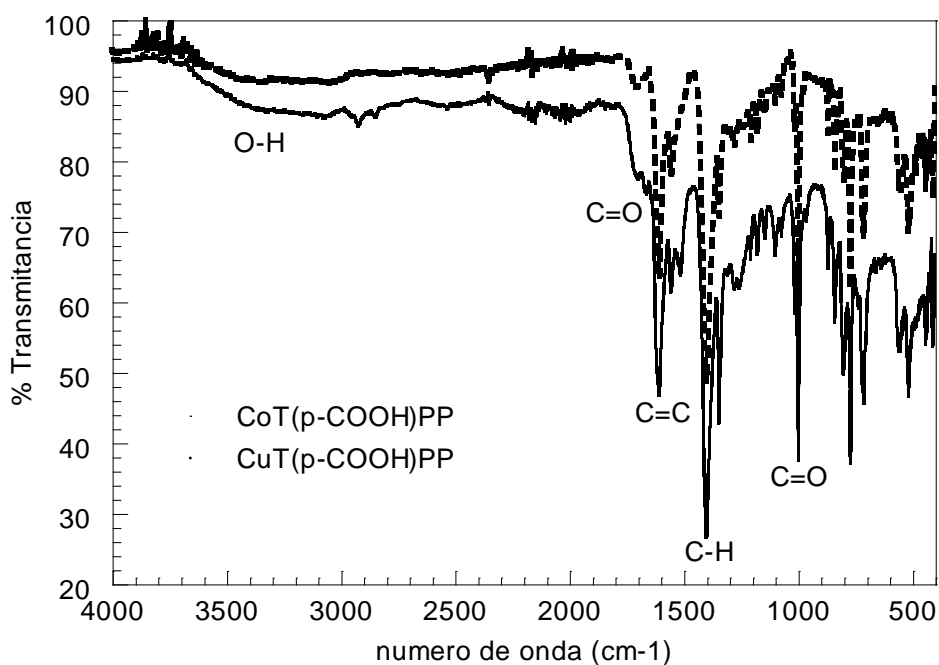


Figura 3.15 Espectroscopia FTIR de los complejos porfirínicos metálicos sintetizados.

En la figura 3.15 se muestra el FTIR de los complejos porfirínicos de Co y Cu; en general se obtuvieron espectros similares para los complejos macrocíclicos de NiT(p-COOH)PP, ZnT(p-COOH)PP y TbT(p-COOH)PP los cuales también se muestran en la figura 3.16. La señal en  $1699\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace  $\text{C}-\text{O}$  del grupo carbonilo, en  $1596\text{ cm}^{-1}$  se tiene una señal que corresponde a  $\text{C}=\text{C}$  del anillo, el enlace en  $1396\text{ cm}^{-1}$  pertenece al enlace  $\text{C}-\text{H}$  presente, además en  $997\text{ cm}^{-1}$  la señal corresponde a  $\text{C}-\text{O}$  también del carbonilo.



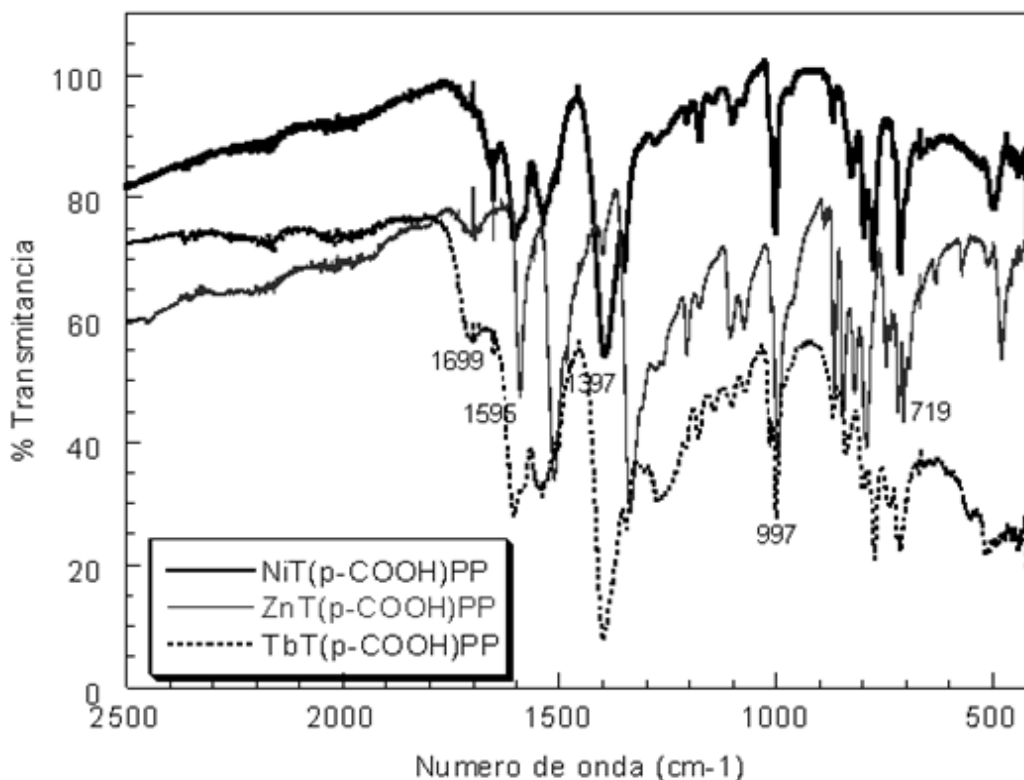


Figura 3.16 Espectroscopia FTIR de los complejos porfirínicos metálicos sintetizados

En general se puede decir que los compuestos macrocíclicos presentan señales muy parecidas debido a que son compuestos similares ya que solo difieren en el ion metálico que se encuentra en el centro del macrociclo.

**Espectroscopia de emisión de compuestos tetrafenil porfirina, MT(p-COOH)PP en solución:** Después de obtener los compuestos puros, fueron caracterizados por espectroscopia de emisión a una longitud de onda de excitación  $\lambda_{exc} = 370$  nm y en un intervalo de emisión de 400 nm a 800 nm. Como resultado se observa que varía la intensidad de emisión en los complejos dependiendo del ion metálico que contiene cada compuesto macrocíclico. A continuación se muestran los resultados obtenidos de esta caracterización, se uso DMF y cloroformo como disolventes.

En la figura 3.17 se presenta el espectro de fluorescencia de ZnT(p-COOH)PP en solución. Se observan tres señales de diferente intensidad; la primera en 511 nm de mediana intensidad, una segunda banda aparece en 622 nm de mayor intensidad, ambas son debidas al complejo macrocíclico. Finalmente aparece una banda intensa pero fina, la cual posiblemente es resultado del macrociclo; posiblemente la emisión del ión metálico presente se encuentra traslapado por la fuerte emisión del complejo macrocíclico.

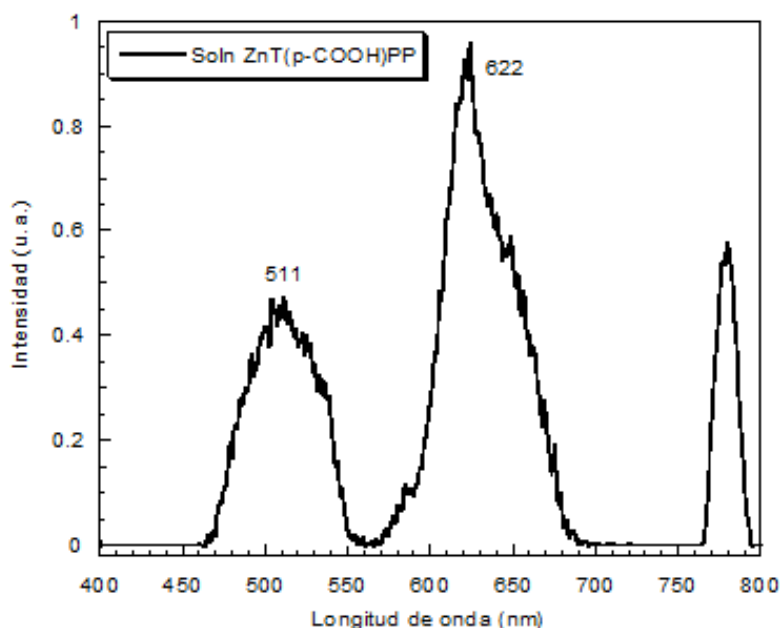


Figura 3.17 Espectro de emisión de la porfirina ZnT(p-COOH)PP en solución.

La figura 3.18 muestra el espectro de fluorescencia del compuesto SnT(p-COOH)PP en solución, el cual presenta una señal de mayor intensidad en aproximadamente 450 nm a una intensidad de emisión cercana a 200 u. a. otra traslapada en 522 nm y cuatro señales mas de menor intensidad las cuales pueden ser atribuidas al complejo macrocíclico. Como se puede observar este tipo de complejo presenta mayor intensidad de emisión debido muy posiblemente a la presencia del ión metálico.

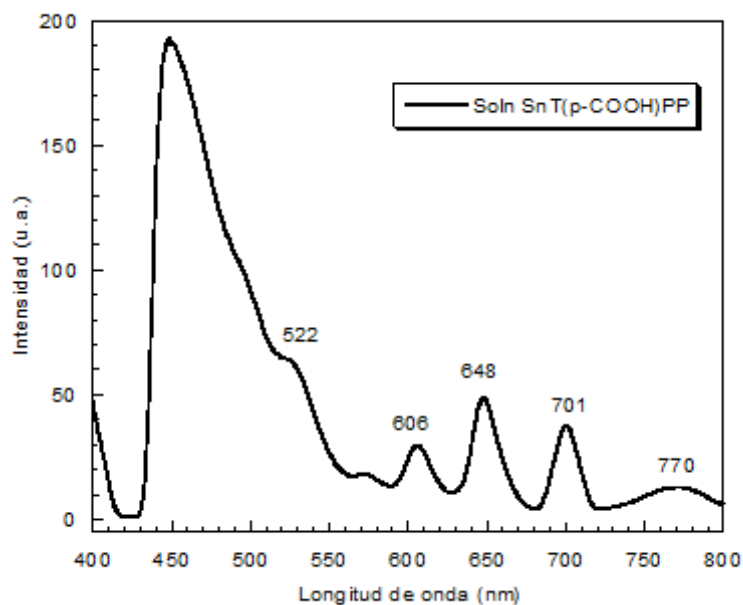


Figura 3.18 Espectro de emisión de SnT(p-COOH)PP en solución.

Se obtuvieron espectros de fluorescencia de todos los compuestos en solución, pero no todos presentaron emisión de alta intensidad; ya que esta depende del ión metálico central presente en el complejo macrocíclico. Como se sabe, en general la presencia de un núcleo pesado en las cercanías de una molécula emisora, inhibe su fluorescencia.

**Espectroscopia ultravioleta visible de ZnT(p-NO<sub>2</sub>)PP:** Después de obtener el producto puro, se disuelve en DMF para su caracterización. En la figura 3.19 se muestra el espectro visible, en este se observa una banda de mayor intensidad que corresponde a la banda de Soret ó B en 430 nm y dos señales de menor intensidad que corresponden a la banda Q<sub>IV</sub> en 561 nm y Q<sub>III</sub> en 602 nm que son debidas a transiciones  $a_{2u} \rightarrow e_g$  y  $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$  respectivamente, las cuales son características de un complejos porfirínicos sustituidos, al saberse, para complejo ZnT(p-NO<sub>2</sub>)PP; esta información permite confirmar que se obtuvo el producto.

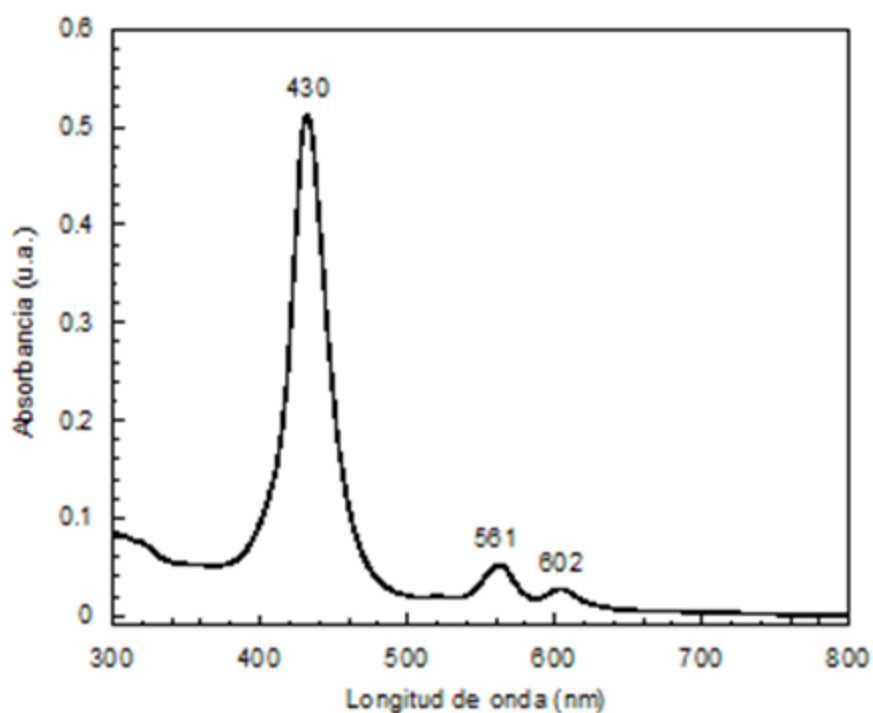


Figura 3.19 Espectro ultravioleta visible de ZnT(p-NO<sub>2</sub>)PP, DMF como disolvente

**Espectroscopia ultravioleta visible de H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP:** En esta etapa de la síntesis de inicia con H<sub>2</sub>T(p-NO<sub>2</sub>)PP el siguiente paso fue la reducción para obtener H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP; en la figura 3.20 se presenta el espectro visible de porfirina libre sustituida H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP, se puede observar la banda de Soret de mayor intensidad en 433 nm y tres bandas de menor intensidad, Q<sub>IV</sub> en 525 nm, Q<sub>III</sub> en 573 nm y Q<sub>I</sub> en 664 nm debidas a transiciones  $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$  respectivamente. Se observa una diferencia considerable en las bandas Q de la porfirina nitro sustituida (dos bandas Q, figura 3.20) y la porfirina amino sustituida en la que aparecen tres bandas Q, esta diferencia nos permite corroborar la formación del nuevo macrociclo libre sustituido.

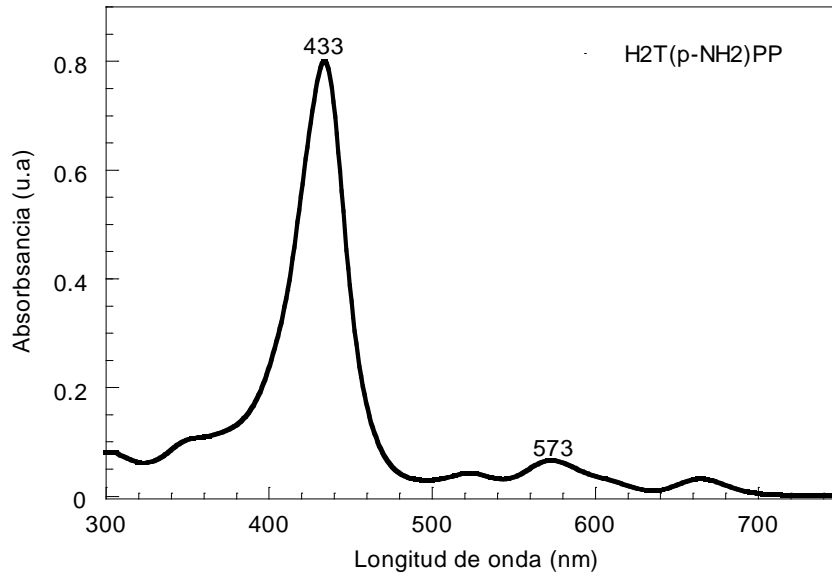


Figura 3.20 Espectro ultravioleta visible de H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP en solución

**Espectroscopia de emisión de H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP:** La figura 3.21 muestra el espectro de fluorescencia en solución de tetrafenil porfirina libre sustituida; en ella se observan dos bandas, una intensa en 664 nm y otra en 724 nm a una longitud de excitación de 370 nm, correspondiente a emisiones del macrociclo de porfirina; esta información permite confirmar la emisión característica de porfirinas libres sustituidas, ya que la presencia de iones metálicos da como resultado emisiones en diferente intervalo o nulas para este tipo de porfirinas que se han observado en trabajos de otros autores.

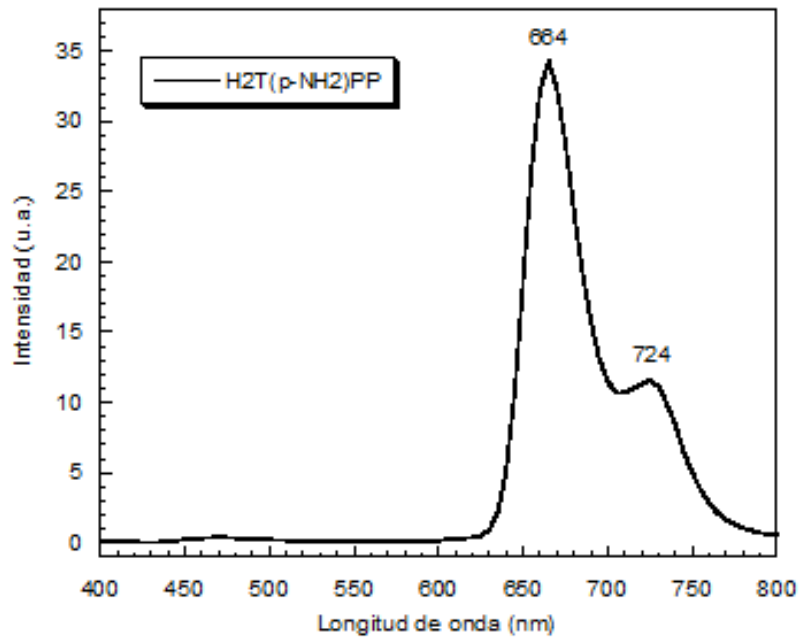


Figura 3.21 Espectro de emisión de H<sub>2</sub>T(p-NH<sub>2</sub>)PP en DMF,  $\lambda_{exc} = 370\text{nm}$ .

**Espectroscopia FTIR de  $H_2T(p-NH_2)PP$ :** En la figura 3.22 las señales observadas permiten corroborar que se obtuvo el compuesto esperado, esta señal en  $3346\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de los enlaces N-H de una amina primaria, presentes en la periferia del macrociclo; en  $2914\text{ cm}^{-1}$  la señal corresponde a los carbonos alifáticos, mientras que en  $1603\text{ cm}^{-1}$  aparece una señal de C=C. En  $1174\text{ cm}^{-1}$  se observa una señal que corresponde a C-N y por abajo de  $792\text{ cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones características de flexiones fuera del plano del macrociclo porfirínico. Para caracterizar por infrarrojo se emplearon muestras solidas y purificadas previamente. El compuesto solido puro es de color morado intenso característico de este tipo de complejos macrocíclicos.

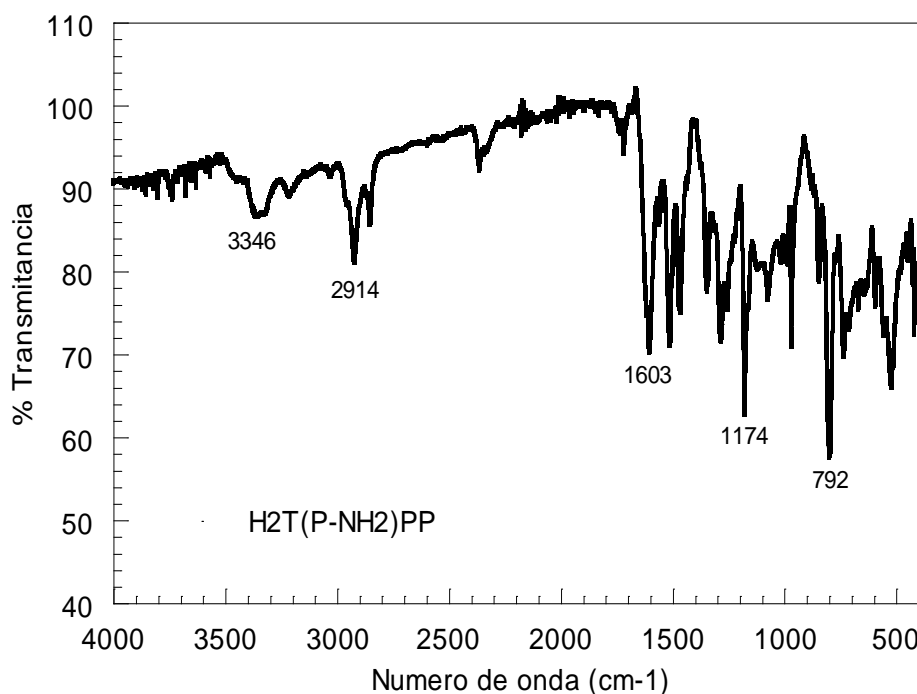


Figura 3.22 Espectroscopia FTIR del sólido de  $H_2T(p-NH_2)PP$

**Seguimiento por ultravioleta visible para la síntesis de  $CoT(p-NH_2)PP$ :** Una vez más se realizó el procedimiento descrito antes para la síntesis de tetra(*p*-amino)fenil porfirina metálica en la figura 3.23 se observa la evolución y el cambio de intensidades para la formación del producto de reacción; en el espectro de inicio aparecen cuatro bandas  $Q_I$ ,  $Q_{II}$ ,  $Q_{III}$  y  $Q_{IV}$ ; la banda  $Q_{III}$  en 575 nm muestra una intensidad superior a las bandas restantes, después de cuatro horas de reacción se observa una marcada disminución en la intensidad de la señal  $Q_{III}$  que indica la formación del complejo. Al final de la reacción después de 74 horas de reacción se observa un incremento en la intensidad de la banda  $Q_{IV}$  en 550 nm la cual permanece hasta el final de este periodo de tiempo.

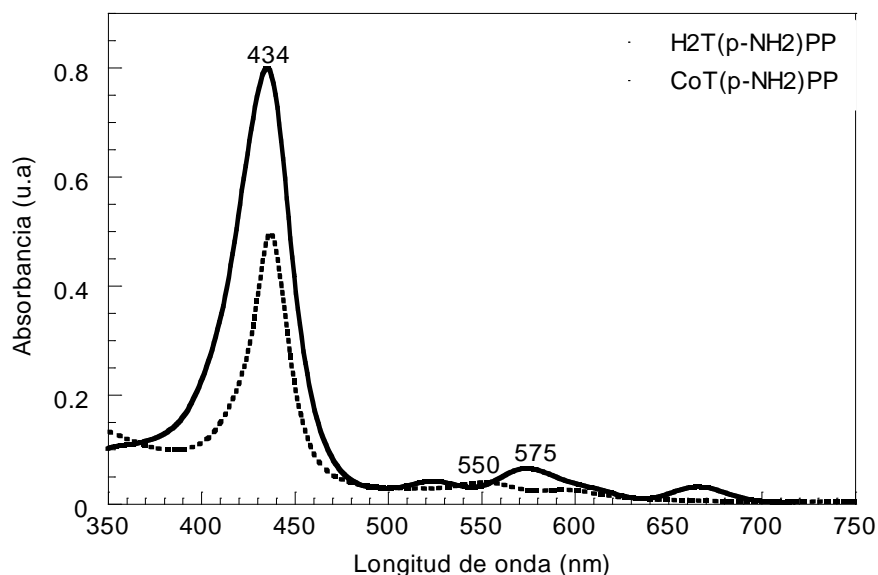


Figura 3.23 Espectro ultravioleta visible para la formación de CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP

***Espectroscopia ultravioleta visible de YbT(p-NH<sub>2</sub>)PP en solución:*** En la figura 3.24 se muestra el espectro en solución de una tetrafenil porfirina sustituida libre y de YbT(p-NH<sub>2</sub>)PP; además se tiene una banda de Soret en 434 nm ligeramente desplazada debido a la presencia del ión metálico, además cuatro bandas de menor intensidad que nos indican la presencia de ión metálico Q<sub>I</sub> en 655 nm Q<sub>II</sub> en 605 nm, Q<sub>III</sub> en 561 nm y Q<sub>IV</sub> en 521 nm aparecen con menor intensidad, después de tres horas de reacción el incremento en la intensidad de la banda en 561 nm (Q<sub>III</sub>) indica la presencia del ion metálico en el complejo macrocíclico; el disolvente empleado para esta caracterización fue dimetilformamida; el espectro obtenido proporciona información que permite corroborar que se tiene el complejo macrocíclico esperado.

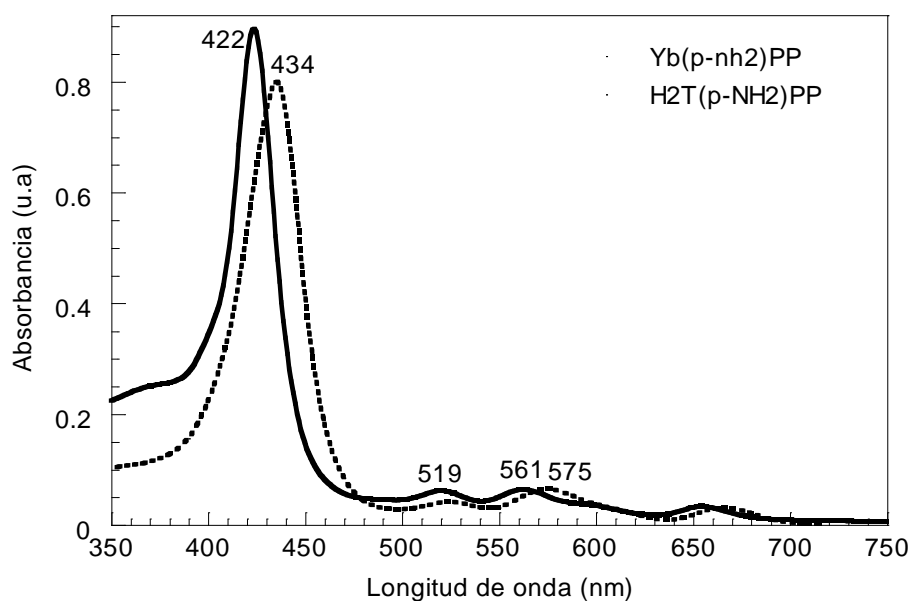


Figura 3.24 espectro uv-visible de YbT(p-NH<sub>2</sub>)PP en solución

**Espectroscopia ultravioleta visible de CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP en solución:** en la figura 3.25 se muestran las señales características para porfirina metálica sustituida en solución, el espectro muestra la banda de Soret en 438 nm y se observan dos bandas Q, en Q<sub>II</sub> en 597 nm de mayor intensidad y Q<sub>III</sub> en 551 nm de menor intensidad, características de porfirinas metálicas sustituidas. Se observa cierto desplazamiento de aproximadamente 12 nm comparado con la banda B de una porfirina libre, debido posiblemente a la influencia del ión metálico presente en cada complejo macrocíclico. Es importante señalar que la señal que aparece en 551 nm es la que nos indica que se tiene el complejo metálico sustituido.

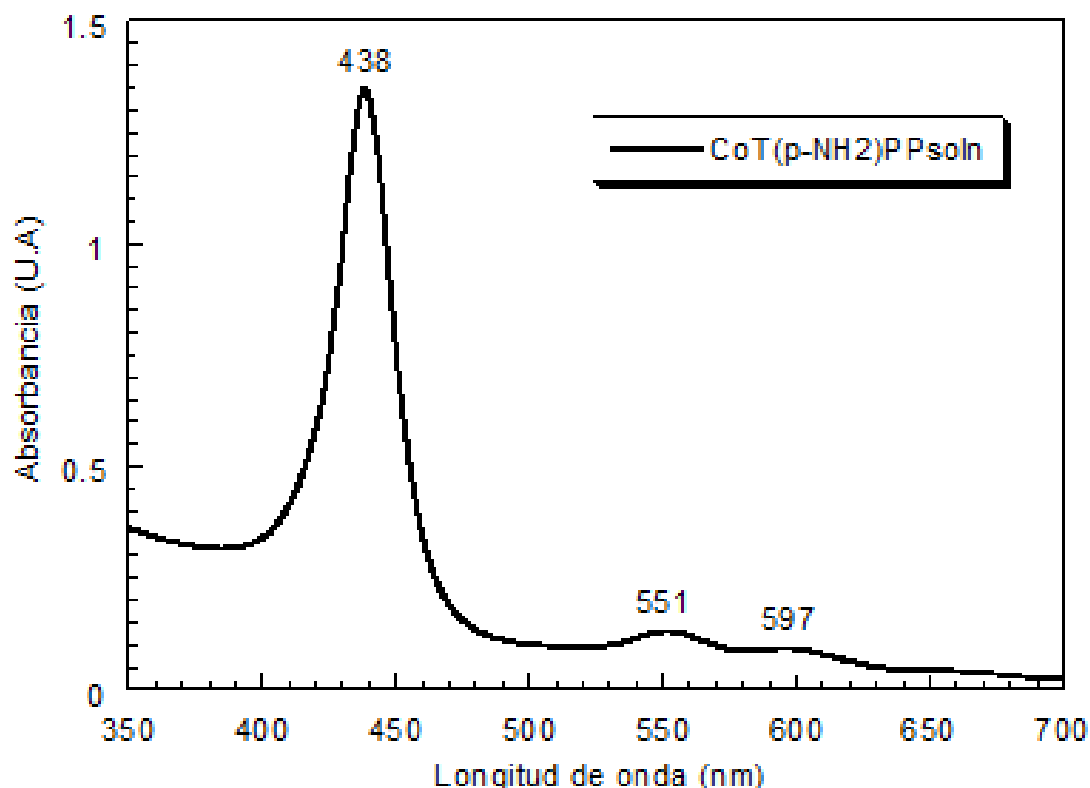


Figura 3.25 Espectro ultravioleta visible de MT(p-NH<sub>2</sub>)PP en solución

**Espectroscopia de FTIR para CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP:** En la figura 3.26 aparece una señal en 3320-3360 cm<sup>-1</sup> que corresponde a N-H de una amina; estas señales que aparecen en el espectro permiten confirmar la formación de nuevos enlaces que nos indican que se tiene el complejo macrocíclico buscado; se observan dos señales en 1596 cm<sup>-1</sup> y 1505 cm<sup>-1</sup> que corresponden a C=C del anillo aromático, la señal simétrica de C-H aparece en 1013 cm<sup>-1</sup> y en 792 cm<sup>-1</sup>, también se observa una señal C-H de flexión fuera del plano. Con este macrociclo caracterizado, más adelante se preparará el precursor correspondiente que nos permita obtener materiales monolíticos usando el proceso sol-gel.

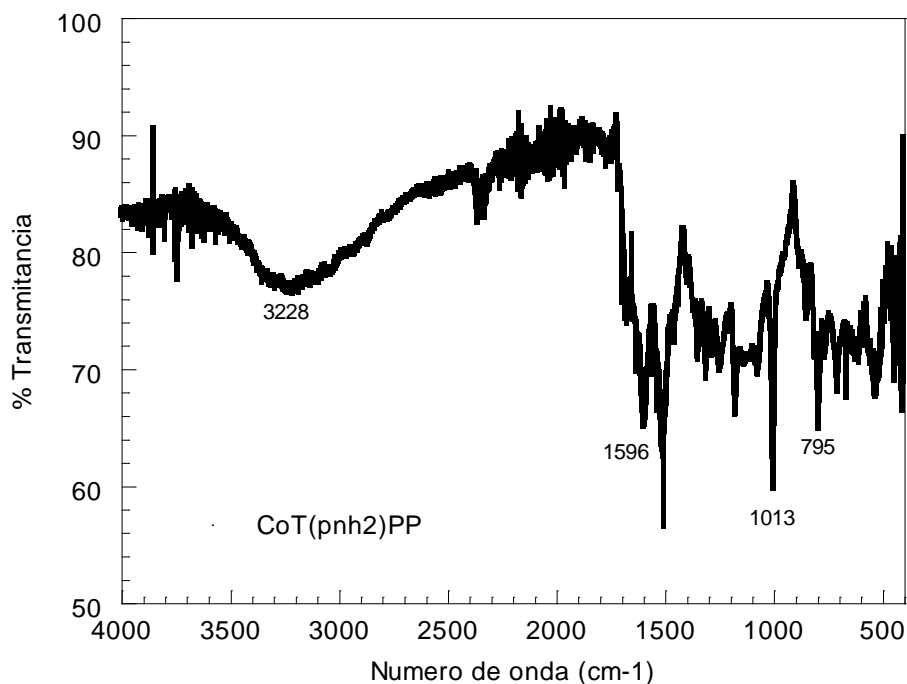


Figura 3.26 Espectro de FTIR de CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP.

Finalmente en la tabla 3.5 se proporciona información de los complejos macrocíclicos sintetizados además de la formula molecular y peso formula.

Tabla 3.5 datos de complejos macrocíclicos sintetizados.

Nombre	Abreviación	F. Molecular	Peso Molecular (g/mol)
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -carboxi)fenil porfirina	H <sub>2</sub> T(p-COOH)PP	C <sub>48</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	790.77
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -carboxi)fenil porfirina de cobalto	CoT(p-COOH)PP	C <sub>48</sub> H <sub>28</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	847.69
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -carboxi)fenil porfirina de cobre	CuT(p-COOH)PP	C <sub>48</sub> H <sub>28</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	852.30
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -carboxi)fenil porfirina de niquel	NiT(p-COOH)PP	C <sub>48</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>8</sub>	847.45
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -carboxi)fenil porfirina de cinc	ZnT(p-COOH)PP	C <sub>48</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Zn	854.16
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -carboxi)fenil porfirina de terbio	TbT(p-COOH)PP	C <sub>48</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Tb	947.68
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -nitro)fenil porfirina	H <sub>2</sub> T(p-NO <sub>2</sub> )PP	C <sub>44</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	794.72
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -amino)fenil porfirina	H <sub>2</sub> T(p-NH <sub>2</sub> )PP	C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> N <sub>8</sub>	674.79
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -amino)fenil porfirina de cobalto	CoT(p-NH <sub>2</sub> )PP	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> CoN <sub>8</sub>	731.70
5,10,15,20-tetra( <i>para</i> -amino)fenil porfirina de iterbio	YbT(p-NH <sub>2</sub> )PP	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> Yb	845.81



### 3.3.2 Caracterización de precursores, MT(p-COOH)PP-APTES y MT(p-NH<sub>2</sub>)PP-APTES]

Los resultados de estas reacciones fueron recopilados por espectroscopia infrarroja; las reacciones entre compuestos macrocíclicos y alcóxido funcionalizado muestran cambios importantes de ruptura y formación de enlaces de porfirina metálica sustituida y el alcóxido funcionalizado 3-APTES.

Para la caracterización de los precursores fue necesario un tiempo que varía de 9 días hasta 15 días para la formación de los precursores correspondientes. En general todos los compuestos fueron primero disueltos en DMF y posteriormente se adicióno el alcóxido funcionalizado.

**Espectroscopia FTIR de precursor [CoT(p-COOH)PP-APTES]:** En la figura 3.27 se muestra el espectro FTIR para la reacción CoT(p-COOH)PP y el alcóxido 3-aminopropiltriectoxisilano; a) inicio, muestra únicamente las señales características de una amina primaria, dos señales en 3369 cm<sup>-1</sup> y 3294 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas de N-H, una vibración de intensidad media 1599 cm<sup>-1</sup> característica del enlace N-H. También se puede observar una vibración de C-O en 1079 cm<sup>-1</sup>; en los espectros b y c se observan cambios en la intensidad de las señales y d) formación de nuevos enlaces, principalmente el cambio de una amina primaria a una amida indicada por la señal de intensidad media debida al N-H en 3292 cm<sup>-1</sup> y una señal debida a N-H en 1650 cm<sup>-1</sup>.

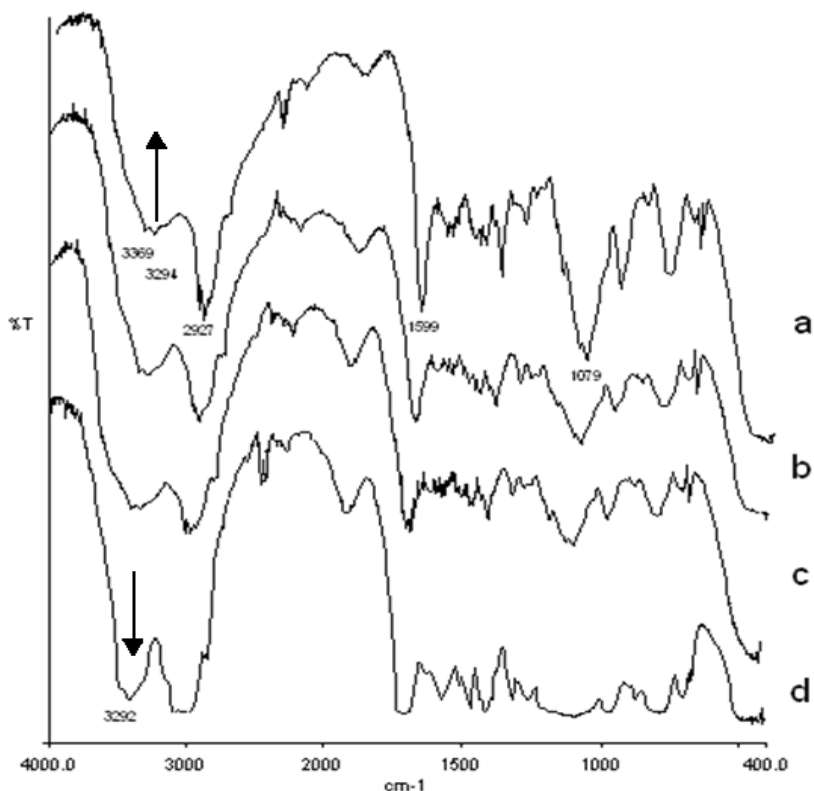


Figura 3.27 Seguimiento por FTIR para la unión covalente de CoT(p-COOH)PP y APTES, a) inicio, b) 2 días, c) 9 días, y d) 12 días.

**Espectroscopia FTIR de precursor [CuT(p-COOH)PP-APTES]:** La figura 3.28 muestra el seguimiento de la reacción por espectroscopia FTIR entre la porfirina CuT(p-COOH)PP y el alcóxido 3-aminopropiltriétoxisilano. Al inicio (figura 3.20a), los espectros muestran únicamente las señales características de una amina primaria, dos señales en  $3353\text{ cm}^{-1}$  y  $3292\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas de N-H, una vibración de intensidad media  $1599\text{ cm}^{-1}$  característica del enlace N-H, también se puede observar una vibración de C-O en  $1075\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al alcóxido 3-aminopropiltriétoxisilano; b) se observan cambios en la intensidad de las señales y c) formación de enlaces, principalmente el cambio de una amina primaria a una amida indicada por la señal de intensidad media debida al N-H en  $3292\text{ cm}^{-1}$  y una señal debida a C=O en  $1677\text{ cm}^{-1}$ .

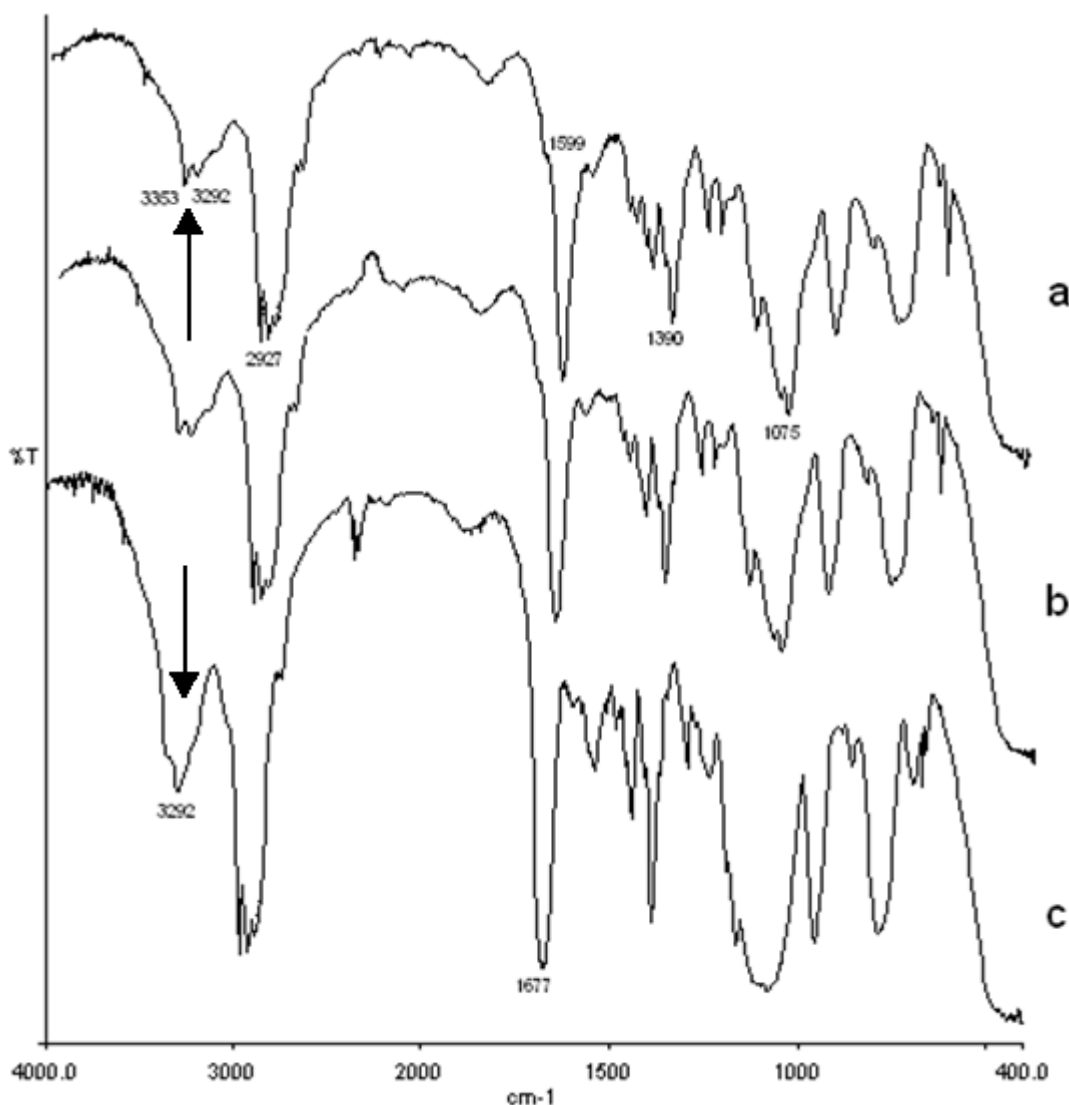


Figura 3.28 Seguimiento por FTIR para la unión covalente de CuT(p-COOH)PP y APTES, a) Inicio, b) 9 días y c) 12 días.

**Espectroscopia FTIR de precursor [ZnT(p-COOH)PP-APTES]:** La figura 3.29 muestra la evolución de la reacción por espectroscopia Infrarroja entre ZnT(p-COOH)PP y el alcóxido funcionalizado 3-aminopropiltriétoxissilano. Al inicio (Fig. 3.29 del APTES), aparecen señales características de una amina primaria, dos señales en  $3386\text{ cm}^{-1}$  y  $3296\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones simétricas y asimétricas de N-H; al final del seguimiento, se puede observar una vibración de C-O en  $1075\text{ cm}^{-1}$ , entre  $1180\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$  las señales corresponden a C-N del macrociclo, la señal carbonilo esta cerca de  $1680\text{ cm}^{-1}$ ; al final (precursor), se observan deformación de señales principalmente entre  $3386\text{ cm}^{-1}$  y  $3296\text{ cm}^{-1}$  que van a dar origen a la formación de una nueva señal característica de amidas cerca de  $3310\text{ cm}^{-1}$ , también se observan cambios en la intensidad de las señales y una vibración de intensidad media en  $1680\text{ cm}^{-1}$  característica del enlace C=O.

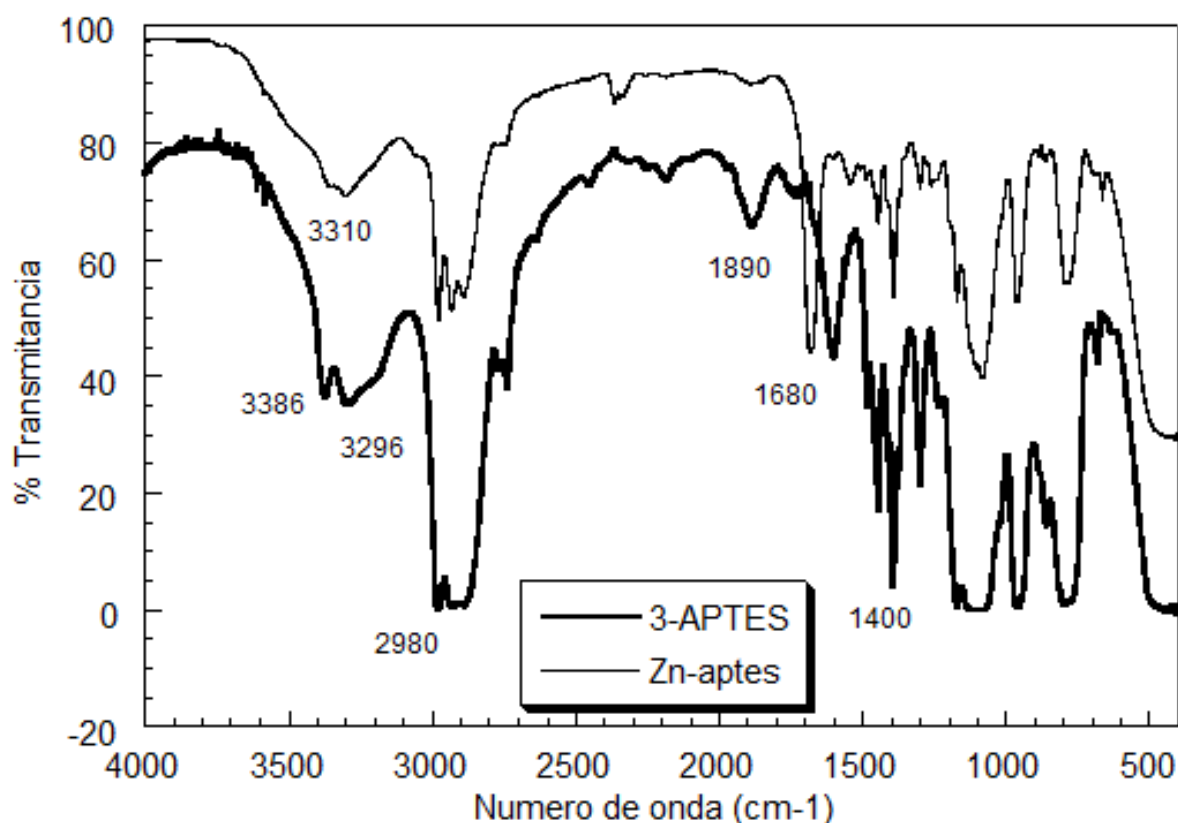


Figura 3.29 Seguimiento FTIR de la porfirina ZnT(p-COOH)PP y alcóxido aminopropil- triétoxissilano, a) 3-APTES y b) 13 días.

**Espectroscopia FTIR de precursor [SnT(p-COOH)PP-APTES]:** La figura 3.30 muestra la evolución de la reacción por FTIR de SnT(p-COOH)PP y 3-aminopropiltriétoxissilano, a) inicio: muestra únicamente las señales características de una amina primaria, dos señales en  $3386\text{ cm}^{-1}$  y  $3289\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones simétricas y asimétricas de N-H, también se puede observar una vibración de C-O en  $1080\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al alcóxido 3-aminopropiltriétoxissilano; finalmente se observa la formación de una nueva señal correspondiente al cambio de una amina a una amida indicada por la señal de intensidad media debida al N-H en

3299  $\text{cm}^{-1}$  y una señal debida a C=O en 1674  $\text{cm}^{-1}$  desplazada a la derecha debido a la nueva unión covalente formada.

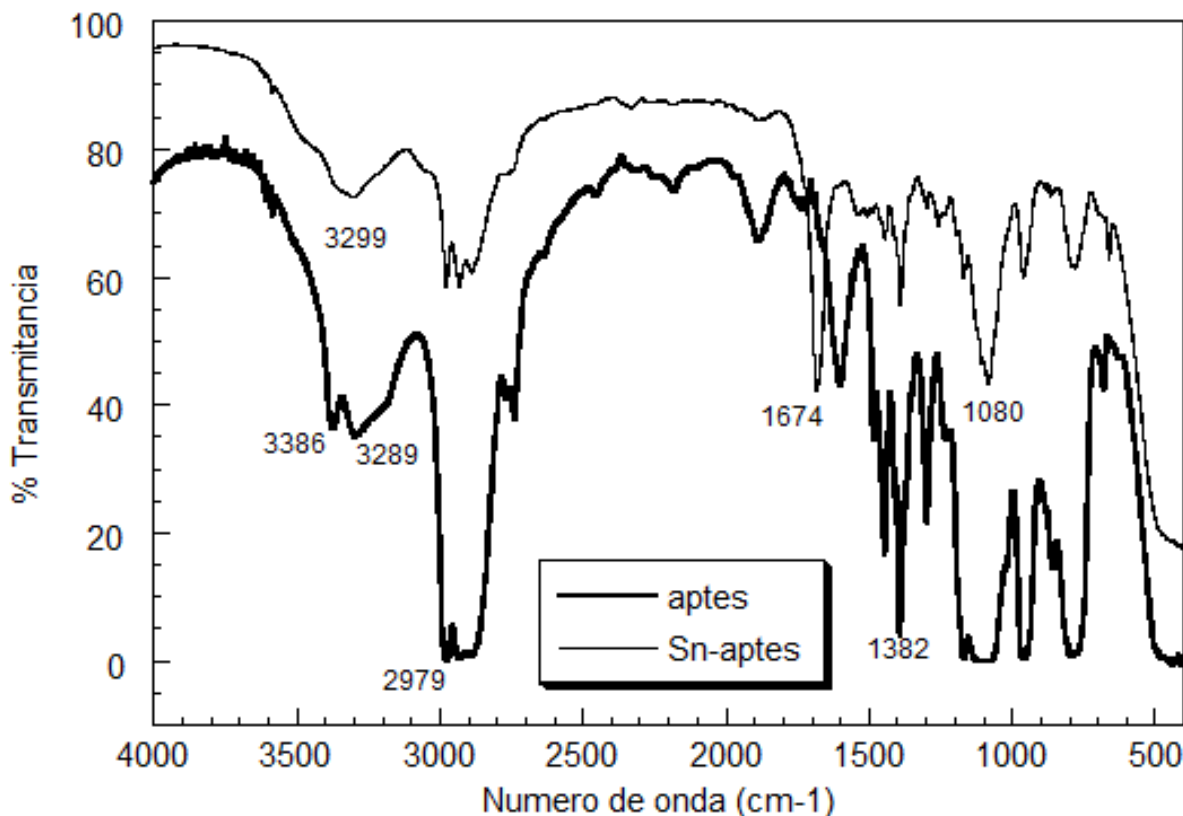


Figura 3.30 Reacción por medio de FTIR entre la porfirina SnT(p-COOH)PP y el alcóxido 3-Aminopropiltrióxido silano, a) inicio, b) 12 días.

**Seguimiento por espectroscopia por FTIR de la formación del precursor CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP-CIPTES:** En la figura 3.31 se muestra el espectro del alcóxido funcionalizado y el espectro final que representa al precursor ya formado; en el espectro de CIPTES (inicio) se observa una señal intensa en 2982  $\text{cm}^{-1}$  del C-H del macrociclo, 1687  $\text{cm}^{-1}$  la señal de intensidad media que corresponde a N-H del anillo, en 1450-1400  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran señales C=C del macrociclo, además en la región de 1300-1150  $\text{cm}^{-1}$  la señales corresponden a CH<sub>2</sub>-Cl del alcóxido y en 850-550  $\text{cm}^{-1}$  aparecen vibraciones correspondientes a C-Cl; finalmente en el espectro del precursor la señal que nos indica la formación del enlace entre el alcóxido y la porfirina sustituida aparece en 3482  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones simétricas y asimétricas de N-H característica de una amina secundaria, una vibración de intensidad media 1687  $\text{cm}^{-1}$  característica del enlace N-H, también se observa una vibración de C-N en 1095  $\text{cm}^{-1}$  del precursor.

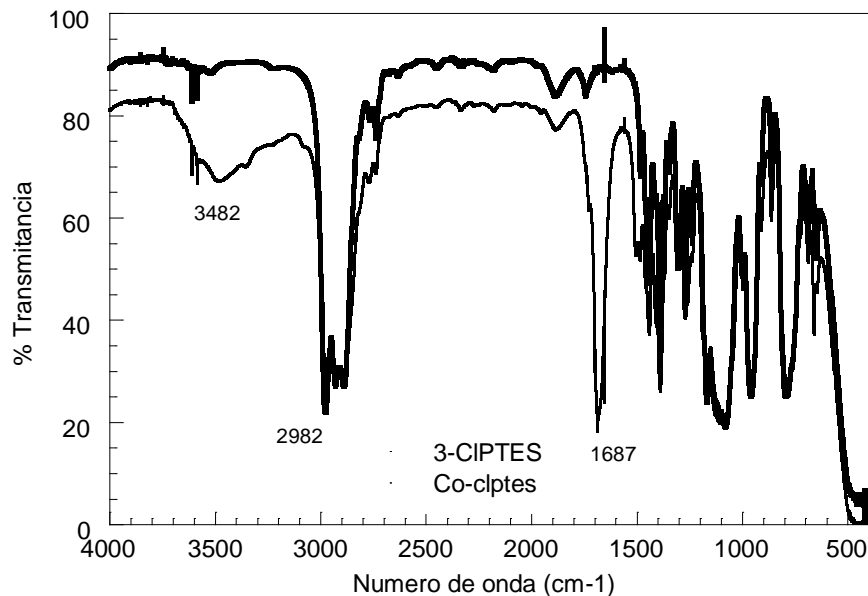


Figura 3.31 Seguimiento por FTIR para la formación del precursor, CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP y CIPTES, 9 días después.

**Seguimiento por espectroscopia FTIR para formación del precursor, YbT(p-NH<sub>2</sub>)PP-CIPTES:** En la figura 3.32 al inicio, se muestra el espectro de alcóxido CIPTES del que se pueden observar señales típicas en la región de 1270 cm<sup>-1</sup> que corresponden a CH<sub>2</sub>-Cl del alcóxido y en 800 cm<sup>-1</sup> se tienen vibraciones correspondientes a C-Cl. Después de la reacción con la especie YbT(p-NH<sub>2</sub>)PP se observa una señal en 3490 cm<sup>-1</sup> característica de una amina secundaria, la señal en 1680 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones C=C del macrociclo y la señal de C-Cl se observa notablemente disminuida.

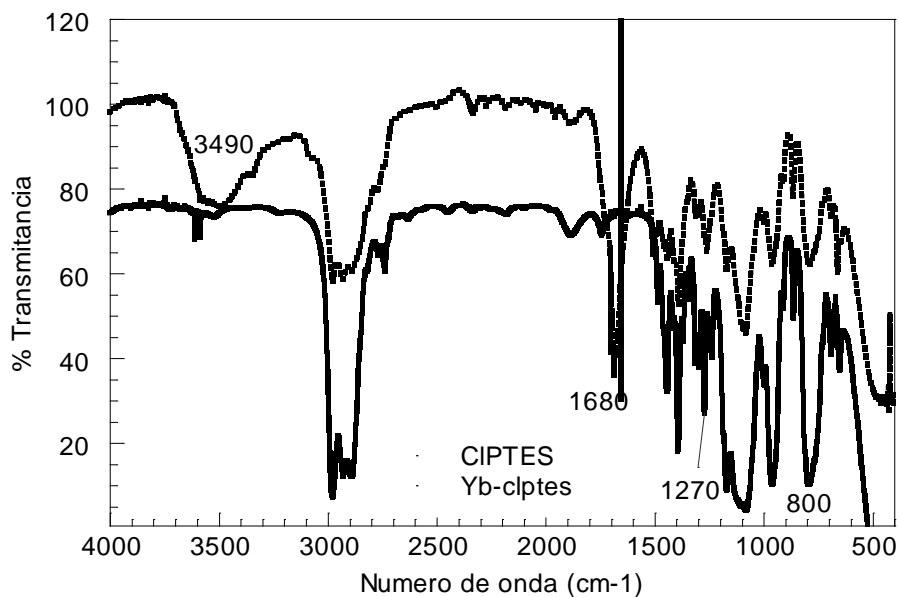


Figura 3.32 Seguimiento por FTIR para la formación del precursor, YbT(p-NH<sub>2</sub>)PP y 3-CIPTES.

### 3.3.3 Caracterización de monolitos obtenidos por el proceso sol-gel

Los monolitos obtenidos son transparentes, aunque algunos poco quebradizos debido al contenido de inhibidor (DMF), además en ellos se observa que las especies se encuentran covalentemente unidas, esto fue posible comprobarlo ya que los monolitos fueron sumergidos en soluciones concentradas ácidas y básicas y después de 4 semanas no se observa desprendimiento de color en las soluciones.

Finalmente cuando los monolitos se secaron, después de 15 días, se realizaron algunas pruebas espectrofotometría como las que a continuación de presentan:

**Espectroscopia ultravioleta-visible:** Este estudio fue realizado para los materiales, en la figura 3.33 se muestra el espectro visible del monolito que contiene CoT(p-COOH)PP; se puede observar una banda característica del macrociclo sustituido en 432 nm que corresponde a la banda de Soret y en 544 nm la banda Q<sub>III</sub> de porfirina sustituida; cabe resaltar que las bandas que aparecen en el espectro son muy similares a las obtenidas del espectro en solución, es decir, parece ser que no hay interferencia entre la red de sílice y el macrociclo.

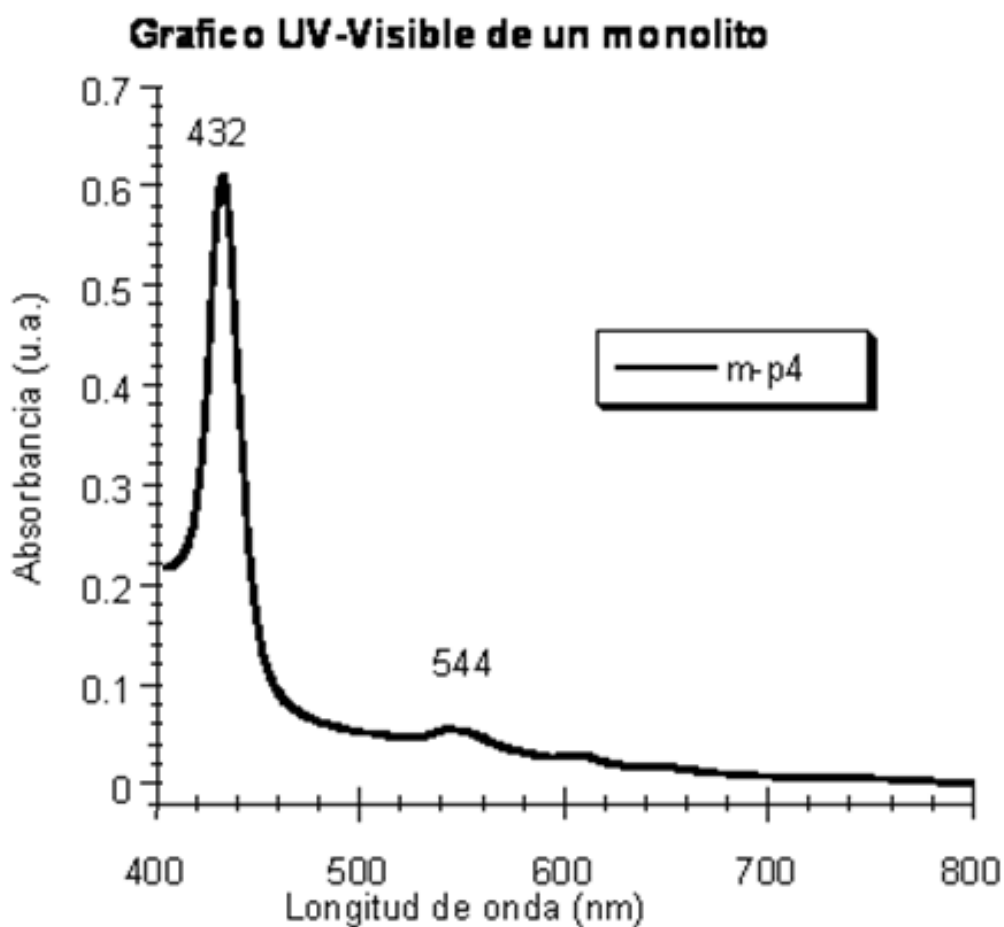


Figura 3.33 Espectroscopia UV-Visible del monolito CoT(p-COOH)PP-APTES insertado a la red de sílice.

En términos generales se puede decir que la intensidad de las señales está relacionada con la concentración de precursor contenido en cada muestra, ya que de acuerdo al contenido de precursor es la intensidad de las señales de los complejos porfirínicos presentes en la red de sílice.

**Espectroscopia FTIR:** El espectro de la figura 3.34 muestra al material monolítico transparente; para esta caracterización el material fue molido, en la figura se observa una señal ancha entre  $3265\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones de  $-\text{OH}$  del agua presente en el monolito debido a que fue secado a temperatura ambiente y posiblemente se encuentre traslapada la señal que corresponde a la amina secundaria del precursor, la vibración  $\text{C}=\text{O}$  del carbonilo se encuentra en  $1649\text{ cm}^{-1}$ , también se tiene una señal en  $1039\text{ cm}^{-1}$  del enlace  $\text{Si}-\text{OH}$ , en  $950\text{ cm}^{-1}$  y  $789\text{ cm}^{-1}$  las señales corresponden al enlace  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Se realizó esta caracterización para los materiales monolíticos preparados, pero se obtuvieron resultados similares para cada uno de ellos.

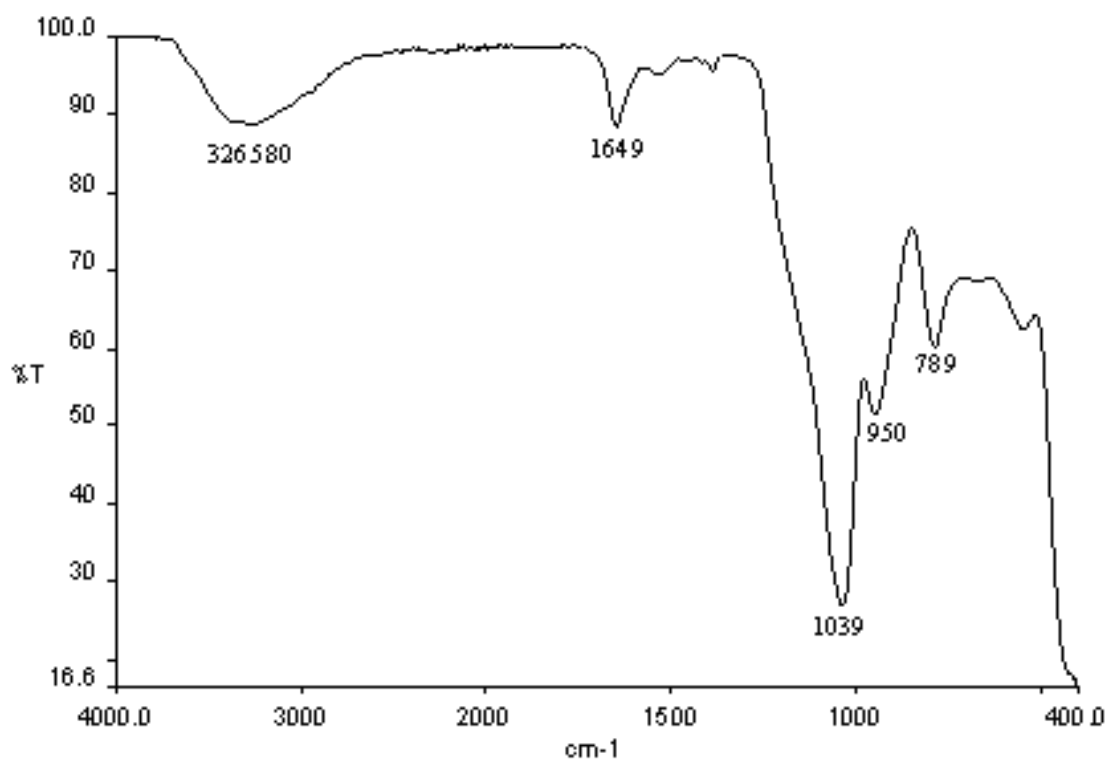


Figura 3.34 Espectroscopia FTIR del monolito transparente de  $\text{CoT}(\text{p-COOH})\text{PP}$  unido al alcóxido funcionalizado.

**Espectroscopia infrarroja cercana, NIR:** Después de ser obtenidos, los materiales monolíticos fueron analizados por la técnica NIR, (figura 3.35). Las señales en aproximadamente en  $1360\text{ nm}$ ,  $1900\text{ nm}$  y  $2200\text{ nm}$  se deben a absorciones de grupos  $\text{Si}-\text{OH}$  interactuando vía puentes de hidrógeno con el volumen de agua físisorbida, la cual se pierde gradualmente al secar a  $120$ ,  $220$  y  $325\text{ }^\circ\text{C}$ . Después del tratamiento a  $325\text{ }^\circ\text{C}$  se observa la disminución de la banda a  $1900\text{ nm}$  debida al volumen de agua físisorbida. Las bandas en  $1370\text{ nm}$  y  $2200\text{ nm}$  corresponden a los

grupos Si-OH aislados remanentes, aumentan de intensidad y se vuelven más agudas; sin embargo, las pequeñas bandas a 1200 nm, 1600 nm y el hombro a 2300 nm pueden atribuirse a absorciones de la cadena de carbonos del grupo propil del alcóxido funcionalizado, los cuales no se pueden eliminar por tratamiento térmico. Esto demuestra que efectivamente la matriz obtenida presenta estos grupos en su estructura.

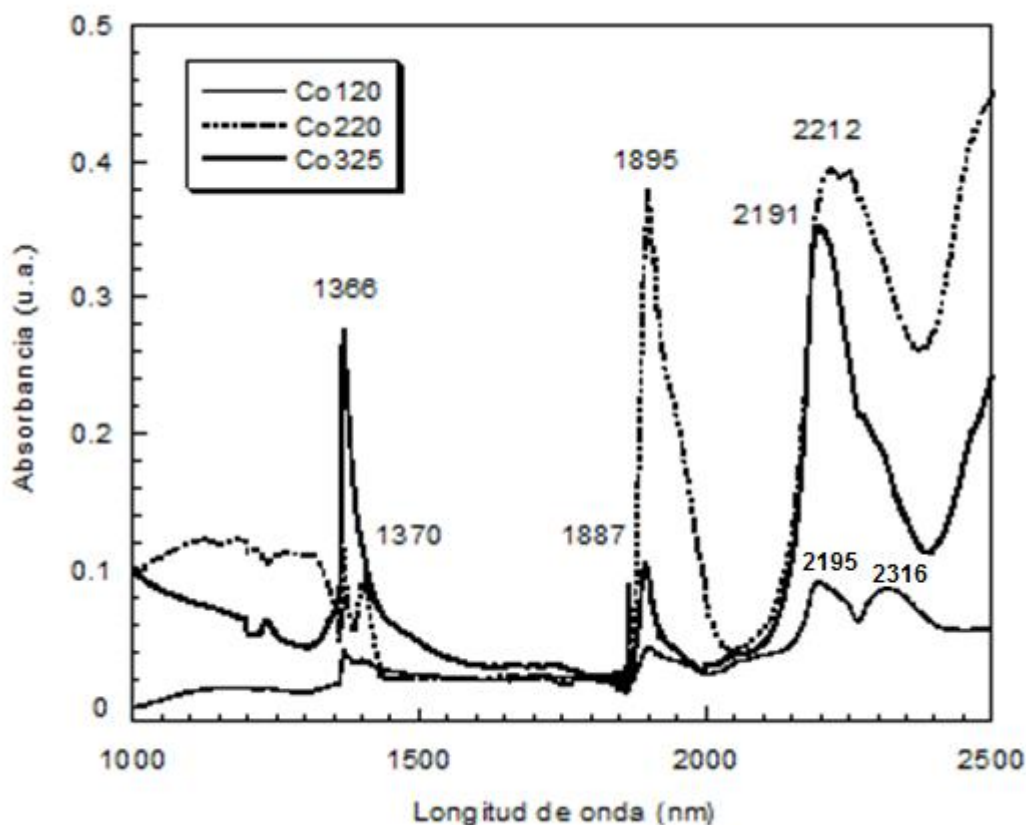


Figura 3.35 Geles monolíticos de CoT(p-COOH) secados a diferentes temperaturas 120 °C, 220 °C y 325 °C durante 24 h cada uno.

***Espectroscopia de emisión:*** Se realizó una prueba del monolito transparente secado a temperatura ambiente. En el espectro respectivo se observa una señal intensa en 730 nm, posiblemente la señal es debida al disolvente. Después el mismo monolito fue secado a 100 °C durante 24h, y su espectro muestra una señal en 730 nm de menos intensidad. Esta señal puede ser atribuida al macrociclo o bien a la presencia de disolvente remanente que el calentamiento por 24h no es capaz de eliminar.

***Adsorción-desorción de nitrógeno:*** Los monolitos fueron secados durante 24 horas a 120 °C, 220 °C y 325 °C, posteriormente fue realizado el estudio de adsorción-desorción de nitrógeno para conocer algunas características de los materiales; los materiales presentan isothermas de tipo I de acuerdo a la clasificación



de la IUPAC, ya que presentan una isoterma cóncava respecto a la presión relativa, además de variaciones o crecimientos en el punto de convergencia del ciclo de histéresis que de acuerdo con la clasificación de la IUPAC es de tipo H4 que indican que el material es microporoso; en la figura 3.36 se presentan dos ejemplos de este tipo de isotermas para materiales secados a 120 y 220 °C.

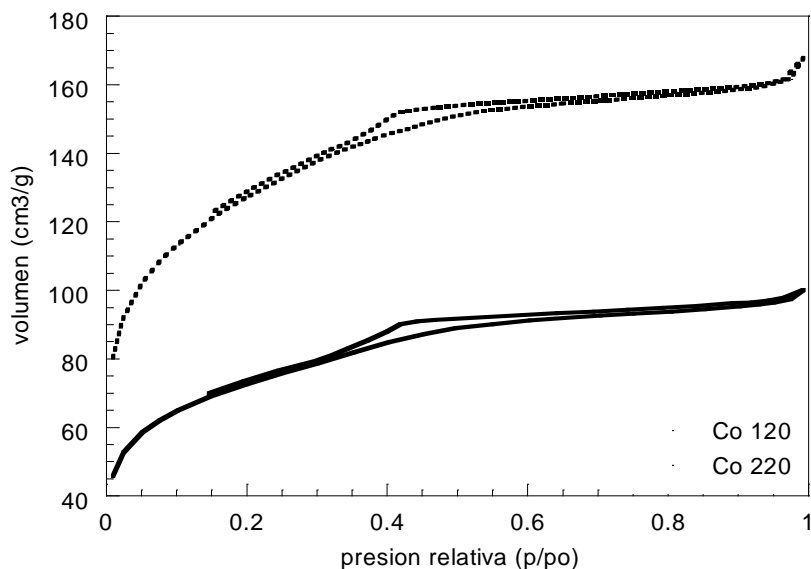


Figura 3.36 Material CoT(p-COOH)PP-3-APTES insertado en la red de óxido de sílice secado a 120 °C y 220 °C.

Las muestras corresponden a materiales que contienen al precursor CoT(p-COOH)PP-APTES insertado en la red de óxido de sílice, secado a diferentes temperaturas; los datos obtenidos se reportan en la tabla 3.6 y se muestra el tamaño de poro y el área evaluada por método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Tabla 3.6 resultados de estudio de sorción de nitrógeno a monolitos.

Muestra	Temperatura (°C)	Diámetro de poro (Å)	Área (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
M1Co	120	27	248
M2Co	220	24	436
M3Co	325	20	343

Los tamaños de poro obtenidos se atribuyen a la contracción térmica del xerogel debido a la formación de enlaces de Si-O-Si finales a partir de los grupos Si-OH presentes. Este resultado es importante ya que el diámetro de poro sigue siendo adecuado para albergar una porfirina covalentemente unida a la matriz de sílice, la cual mide aproximadamente 17 Å [2].

**Espectroscopia Ultravioleta visible de monolito.** En la figura 3.37 se presenta el espectro del monolito que contiene el precursor CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP-CIPTES, en él se observa una señal intensa en 439 nm que corresponde a la banda de Soret característica de las porfirinas metálicas sustituidas también dos bandas Q; Q<sub>II</sub> en 555 nm y Q<sub>III</sub> en 594 nm, que indican que el macrociclo se encuentra unido a un ión

metálico, aunque hay cierto desplazamiento en las señales, atribuido a la presencia del ion metálico y los sustituyentes de la periferia.

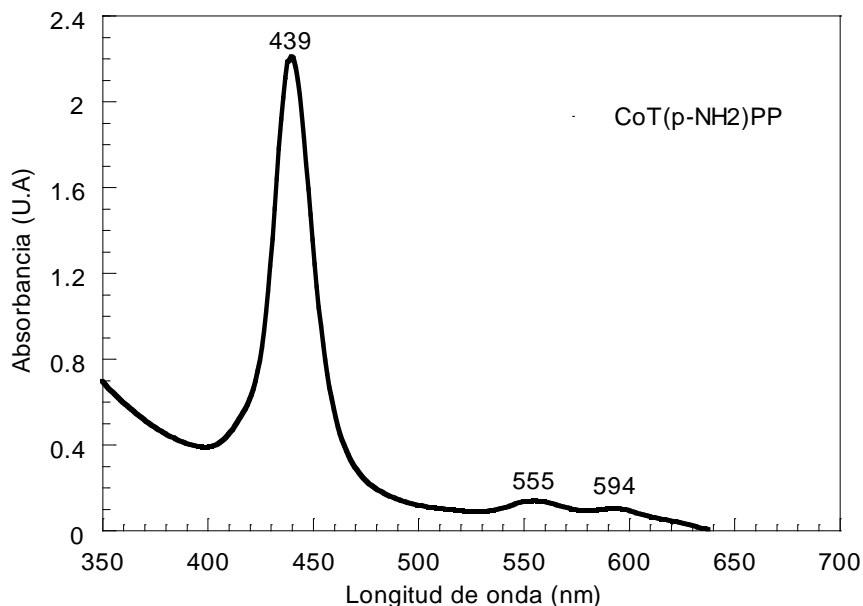


Figura 3.37 Espectro ultravioleta visible del monolito de CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP

**Espectroscopia infrarroja de monolito:** En la figura 3.38 se presenta el espectro del xerogel monolítico que contiene tetrafenil porfirina metálica CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP; este material fue secado a temperatura ambiente durante 4 semanas, en 3297 cm<sup>-1</sup> aparece una señal ancha que pertenece al enlace Si-OH de la red de sílice, cerca de 1646 cm<sup>-1</sup> la señal nos indica que el material aun contiene agua en la matriz. En 1052 cm<sup>-1</sup> hay una señal que representa a Si-O-Si, también en 944 cm<sup>-1</sup> y 795 cm<sup>-1</sup> las señales corresponden a flexiones de los enlace Si-O-Si.

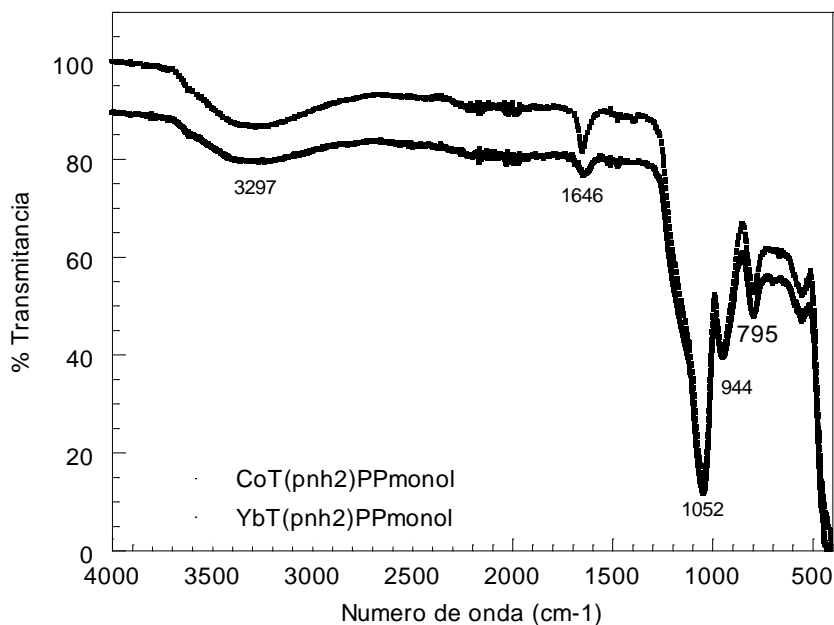


Figura 3.38 Espectroscopia FTIR de monolitos de MT(p-NH<sub>2</sub>)PP en la matriz de sílice.

**Espectroscopia infrarroja cercana (NIR) de monolito:** En el espectro mostrado en la figura 3.39 aparecen tres señales, en 2328 nm para -OR, las señales en 1942 nm 1460 nm y 2200 nm se deben a moléculas de agua presentes en el monolito, que se deben a absorciones de grupos Si-OH interactuando vía puentes de hidrógeno con la cantidad de agua físisorbida, la cual se pierde gradualmente al incrementar la temperatura de secado, el espectro NIR obtenido muestra que los grupos silanol sirven de puente entre la red de siloxano y el complejo macrocíclico.

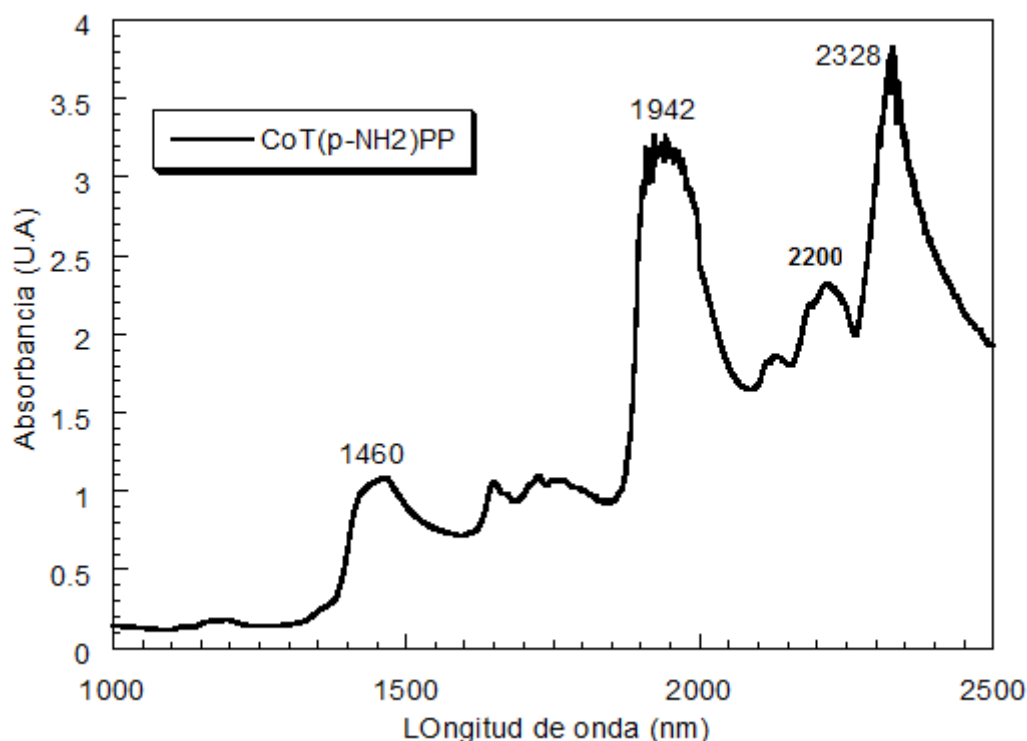


Figura 3.39 Espectro NIR del gel monolítico secado a temperatura ambiente.

### 3.3.4 Actividad fotocatalítica de monolitos CoT(p-COOH)PP

Para evaluar la capacidad de descomposición de los monolitos primero se realizaron pruebas de descomposición de los colorantes azul de metileno y naranja de metilo en presencia de luz ultravioleta y visible; los resultados obtenidos se proporcionan en los gráficos siguientes.

**Azul de metileno en presencia de luz ultravioleta:** Al realizar el seguimiento para la descomposición de azul de metileno en presencia de luz ultravioleta (figura 3.40), se observa una absorción máxima en 664 nm y una intensidad máxima en 1.3 u.a; cuando ya transcurrieron 30 minutos el colorante se degradó en un 95% sugiriendo que el colorante se degrada rápidamente en presencia de luz ultravioleta y en ausencia material monolítico.

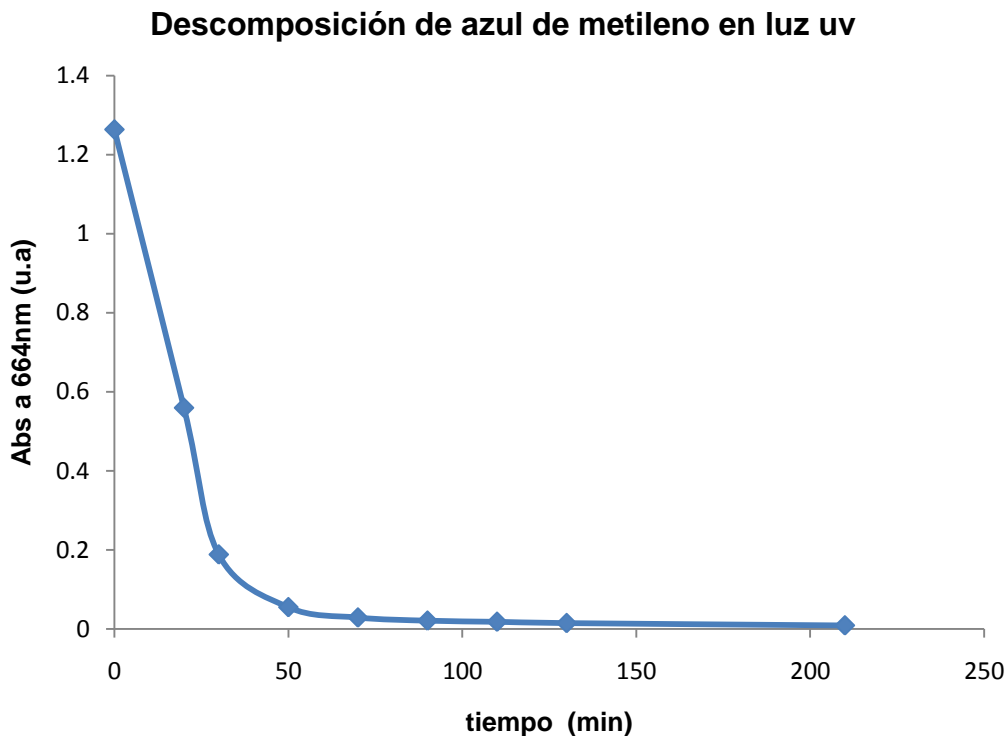


Figura 3.40 Degradación de azul de metileno en presencia de luz ultravioleta

***Azul de metileno en presencia de luz visible:*** Los espectros obtenidos después de transcurrido el tiempo de muestreo indican que el azul de metileno presenta absorción máxima en 664 nm, el resultado de este estudio muestra que la luz visible no contribuye a la descomposición del colorante ya que se puede observar que después de 210 minutos la intensidad de la señal máxima permanece casi constante, aunque podría dejarse más tiempo para observar cambios. Con este resultado se puede afirmar que la influencia de la luz visible no ayuda a la descomposición de azul de metileno. Posteriormente se evalúan los materiales en presencia de este colorante y luz visible. Para los materiales obtenidos no es recomendable hacer uso de esta combinación de material y luz, debido a que no se obtuvieron resultados favorables o prometedores para estos materiales.

***Naranja de metilo en presencia de luz ultravioleta:*** La degradación o descomposición de naranja de metilo en presencia de luz ultravioleta es muy rápida, como se puede apreciar en la figura 3.41; cuando transcurrieron 90 minutos el colorante ya se degrado al 100%, al inicio se tiene intensidad máxima en 464 nm. Debido a esta rápida descomposición este colorante se emplea en las muestras para evaluar su efecto con la presencia de los materiales.

### Descomposición de naranja de metilo en luz uv

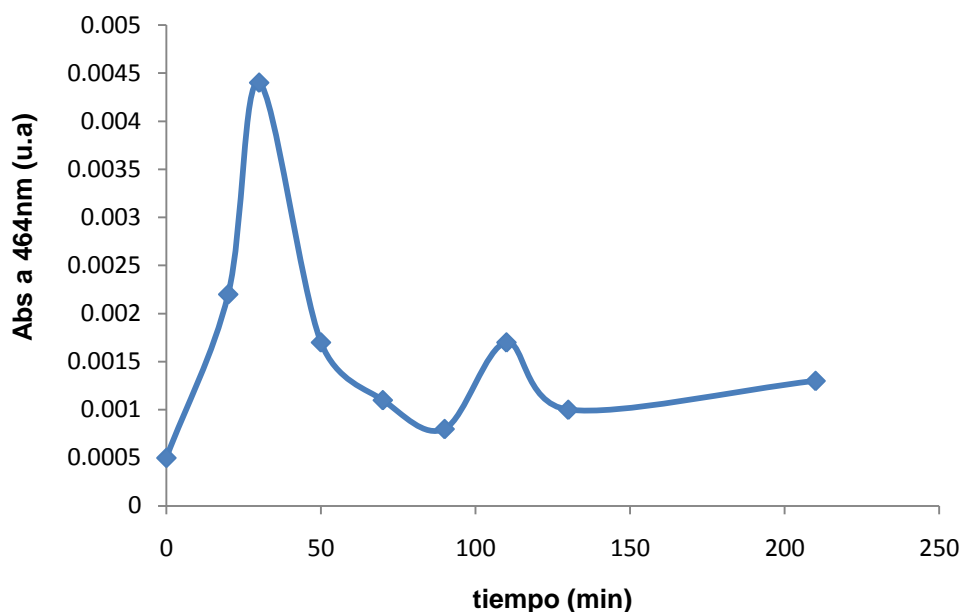


Figura 3.41 Degradación de naranja de metilo en presencia de luz ultravioleta.

**Naranja de metilo en presencia de luz visible:** Los resultados obtenidos de este estudio muestran que el colorante en presencia de luz visible no presenta degradación o descomposición ya que la intensidad de la señal máxima en 464 nm permanece constante durante su evaluación; esto nos permite decir que el naranja de metilo es un colorante difícilmente degradable bajo la influencia de luz visible; por lo tanto en principio no es recomendable para analizar la actividad catalítica con nuestros materiales aunque se utiliza para evaluar su descomposición en presencia de los materiales preparados.

**Xerogel m1 en luz visible y azul de metileno:** De acuerdo a los espectros obtenidos, en la figura 3.42 se grafica la intensidad de la absorbancia contra tiempo, de estos datos se deduce, aunque al inicio disminuye drásticamente la intensidad del colorante, después la intensidad de absorción del colorante permanece casi constante, esto nos indica que el material *m1* no fue capaz de degradar al colorante en un porcentaje alto, después de este tiempo de exposición se observa una tendencia lineal que indica que este material no favorece la degradación del colorante. También es posible que este ocurriendo una competencia entre la absorción y degradación del colorante sobre el material. Otra opción es realizar primero pruebas de absorción y después de degradación, para observar el comportamiento del material en los dos procesos independientes.

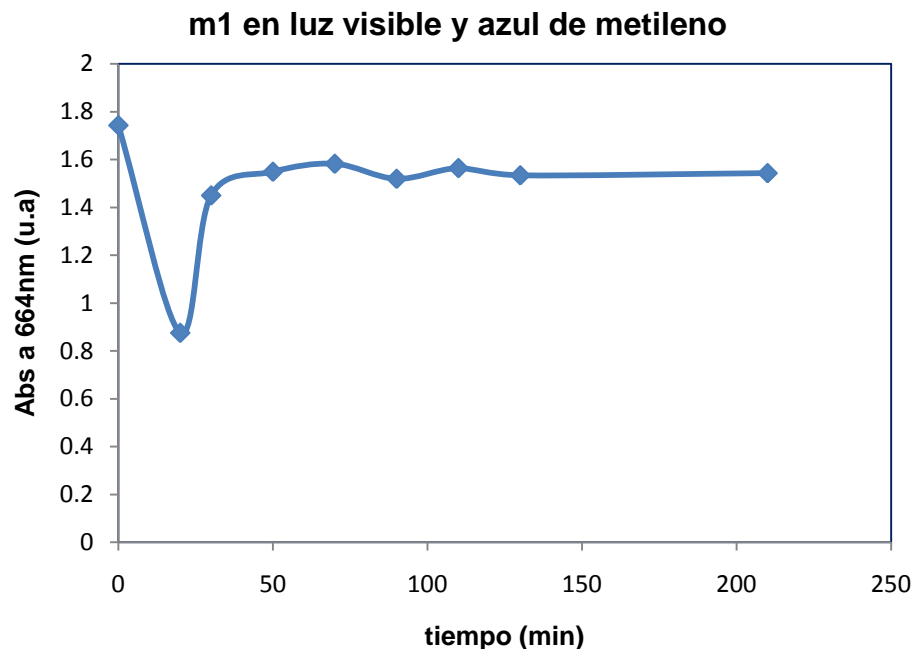


Figura 3.42 Degradación de azul de metileno en presencia de CoT(p-COOH)PP y luz visible (**m1**).

**Xerogel m2 en luz ultravioleta y azul de metileno:** En la figura 3.43 se puede decir que la presencia del material *m2* degrada al colorante ya que solo se observa una alta intensidad en el colorante al inicio del seguimiento y cuando transcurren 90 minutos el colorante ya se degrado en más de 95%. El resultado de este seguimiento nos indica que el material puede ser empleado en la descomposición de azul de metileno.

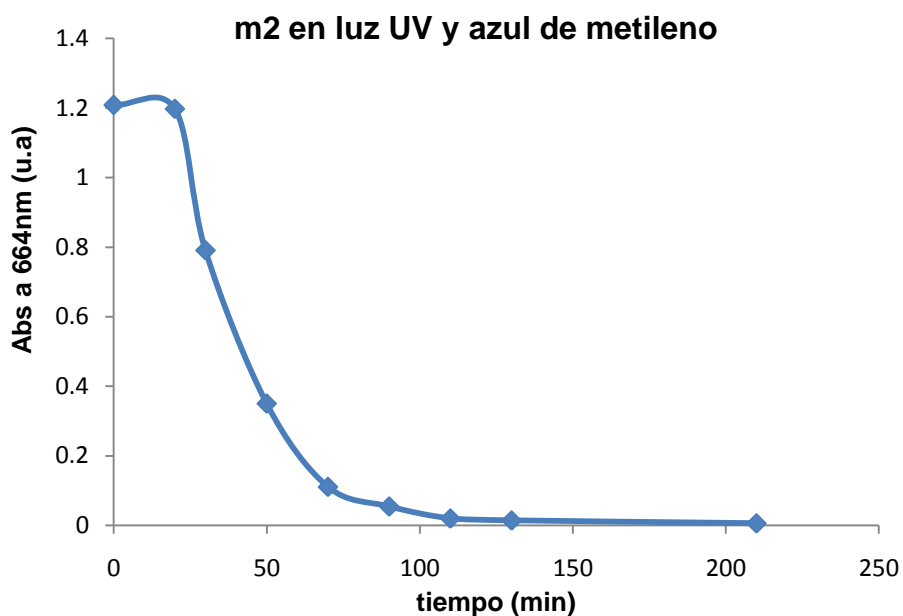


Figura 3.43 Degradación de azul de metileno en presencia de CoT(p-COOH)PP y luz ultravioleta, (**m2**).

**Xerogel m3 en luz visible y naranja de metilo:** Los datos obtenidos del espectro de absorción a una longitud de onda máxima en 464 nm son representados en la figura 3.44 como se puede observar en la figura al inicio del tratamiento se tiene una absorción mínima pero después de cierto tiempo se observa que la intensidad de absorción se incrementa. Esto nos sugiere que el material aumenta la capacidad de absorción del colorante, que es un efecto opuesto al de degradar al colorante en presencia de luz visible.

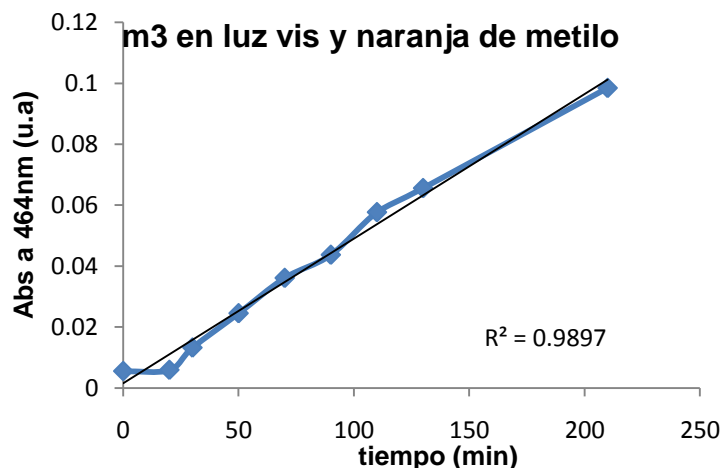


Figura 3.44 Degradación de naranja de metilo en presencia de CoT(p-COOH)PP y luz visible, (m3).

**Xerogel m4 en luz ultravioleta y naranja de metilo:** Los datos de absorción para esta muestra se graficaron la figura 3.45, al inicio del seguimiento se observa que el material en lugar de degradar al colorante incrementa su capacidad de absorción pero al transcurrir el tiempo, después de 50 minutos se observa una disminución en su capacidad de absorción la cual se mantiene casi constante hasta los 210 minutos en que se realiza la prueba. Este resultado sugiere que el material no es una buena opción para degradación de naranja de metilo pero quizás podría ser empleado para hacer pruebas con otros colorantes usando estas mismas condiciones de trabajo.

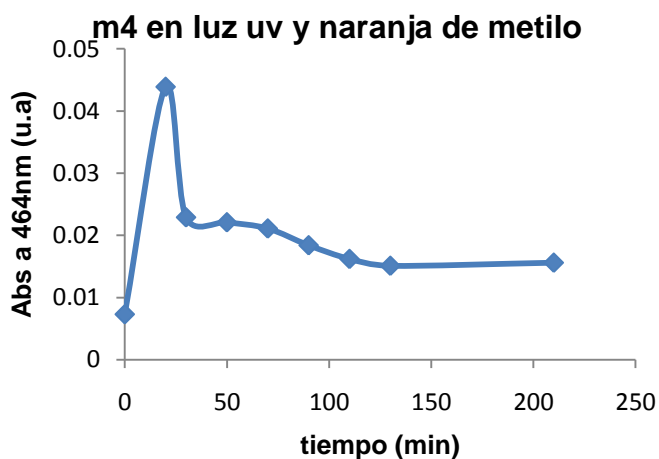


Figura 3.45 Degradación de naranja de metilo en presencia de CoT(p-COOH)PP y luz ultravioleta, (m4).

En la figura 3.46, se muestran los datos de porcentaje de degradación o descomposición de los diferentes materiales estudiados. Como se puede observar el tiempo de degradación de azul de metileno es más corto, ya que requiere de menor tiempo para su descomposición. Además la muestra *m2* permite una descomposición rápida del colorante a los 90 minutos, esta muestra contiene un material en polvo y azul de metileno en presencia de luz ultravioleta, se observa una descomposición similar con la muestra *m5* y la muestra de material *m6*, estos resultados nos indican que los materiales preparados pueden servir para degradar este tipo de colorantes; ya que en presencia de los materiales obtenidos se observan cambios que pueden ser explorados para otros colorantes.

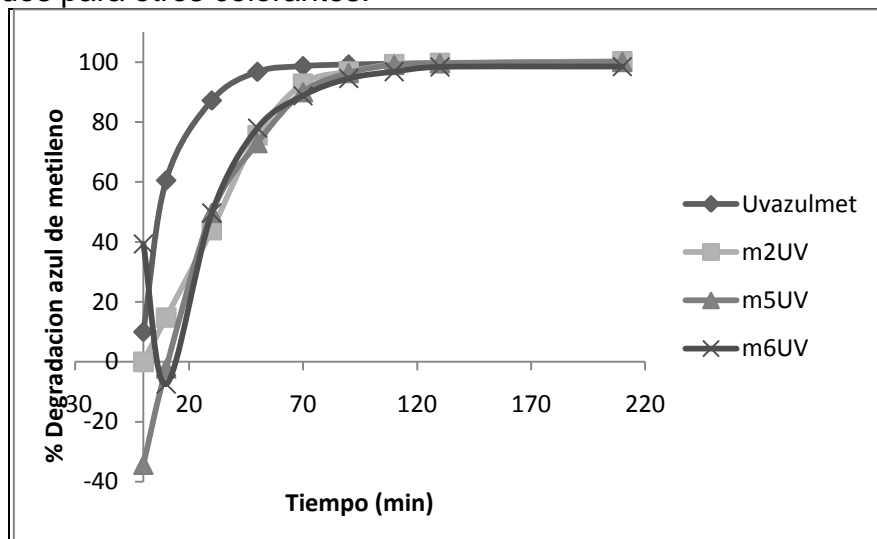


Figura 3.46 Actividad fotocatalítica para descomposición de azul de metileno en función del tiempo.

Como se observa en la grafica de la figura 3.47 al graficar  $\ln(C_0/C)$  vs  $t$  para los materiales que presentan mejores resultados durante la degradación en presencia de luz ultravioleta. De estos datos se deduce una cinética de reacción de pseudo primer orden. Este resultado se obtuvo después de usar el colorante azul de metileno en presencia de luz ultravioleta, además de la presencia del complejo porfirínico metálico unido a la red de sílice.

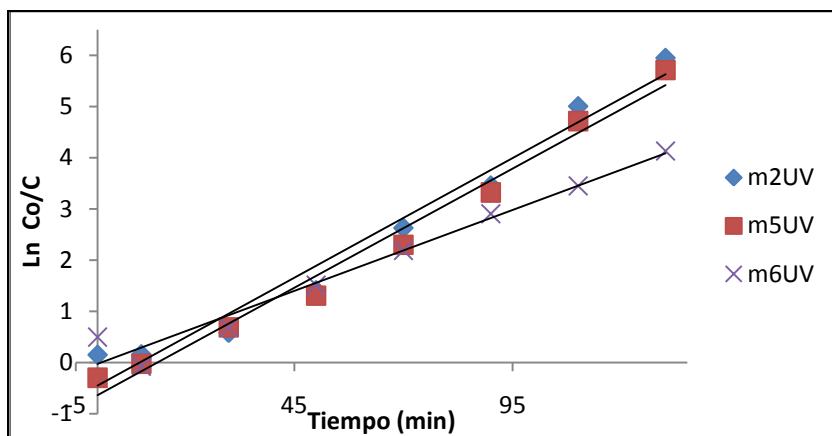


Figura 3.47 Cinética de primer orden para degradación de azul de metileno.



De acuerdo a los experimentos realizados con los dos colorantes y los materiales se puede concluir que el colorante de azul de metileno y naranja de metilo no presentan degradación en presencia de luz visible, pero se observa una descomposición de los mismos colorantes en presencia de luz ultravioleta sin presencia de material; además de observarse el mismo efecto de descomposición cuando se hace este estudio fotocatalítico en presencia de los complejos porfirínicos.

En resumen, en este capítulo se realizó la síntesis y caracterización de complejos porfirínicos sustituidos en la periferia del macrociclo con grupos carboxilo y amino, además de iones metálicos en el centro del macrociclo. Estos compuestos se unieron covalentemente con alcóxido funcionalizado APTES y CIPTES donde se pudo observar que el desplazamiento o sustitución de los grupos carboxi o amino, de una amina primaria por una amina secundaria para dar lugar a la formación de un nuevo enlace que sirve de puente entre el macrociclo y la sílice; posteriormente se realizó su unión a la red de sílice. Finalmente se obtuvieron xerogeles monolíticos que pudieran servir como materiales catalíticos u ópticos.

También se realizaron algunas pruebas fotocatalíticas para los xerogeles que contienen al ión de cobalto en el centro y se encontró que este tipo de materiales pueden servir para degradar colorantes como azul de metileno.

Durante el estudio fotocatalítico encontramos que los materiales presentan diferente comportamiento en luz visible y ultravioleta, y que depende del material en estudio, ya que el material amorfo en general presenta mayor eficacia en el tiempo de degradación o descomposición del colorante, mientras que el material monolítico requirió de mayor tiempo.

De acuerdo a los experimentos realizados encontramos que la degradación de azul de metileno se vio favorecida con la presencia del material y luz ultravioleta mientras que las pruebas de naranja de metilo no presentaron degradación en presencia de luz visible o ultravioleta o requieren de mayor tiempo de exposición a la luz. Los experimentos realizados fueron evaluados por espectroscopia ultravioleta-visible.

## Conclusiones

En esta investigación se sintetizaron y caracterizaron macrociclos de *bistetrasulfoftalocianinas* que contienen iones lantánidos de Eu, Sm, Ho, y Dy; que posteriormente fueron enlazados covalentemente al alcóxido funcionalizado APTES para la formación de precursores, para finalmente unirlos a la matriz de óxido de silicio por el proceso sol-gel.

Se sintetizaron tetrafenil porfirinas sustituidas que contienen iones metálicos en el centro (Cu, Co, Ni etc.), con sustituyentes carboxilo y amino en la periferia del macrociclo, posteriormente las porfirinas fueron enlazadas a un alcóxido funcionalizado APTES y CIPTES, a los complejos obtenidos los llamamos "precursores". El siguiente paso fue la elaboración de monolitos usando óxido de silicio y el proceso sol-gel para su preparación.

Se desarrollaron metodologías para la obtención de xerogeles monolíticos transparentes con las especies macrocíclicas y unidas covalentemente a la matriz de sílice. Los monolitos obtenidos son transparentes y fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja y ultravioleta-visible para confirmar la presencia de los complejos porfirínicos dentro de la red de sílice.

En la caracterización por microscopia electrónica de barrido de los monolitos se observa que los materiales son altamente uniformes ya que se obtuvieron superficies planas en los monolitos estudiados; además de que los materiales son transparentes y uniformes. El estudio realizado por medio de NIR confirma que los materiales pueden absorber humedad del medio ambiente y la adsorción-desorción de nitrógeno permite conocer el tamaño de poro de los monolitos que está entre 20 y 27Å, que corresponde a materiales microporosos.

El uso alcóxidos funcionalizados reducen considerablemente en tiempo de secado de los materiales finales en comparación con materiales obtenidos por esta técnicas pero sin el uso de alcóxidos funcionalizados.

Al realizar las primeras pruebas fotocatalíticas a los materiales obtenidos para conocer su posible empleo en la degradación de colorantes orgánicos como el azul de metileno y naranja de metilo, se encontró que el material en polvo y en presencia de luz ultravioleta puede degradar más eficientemente al azul de metileno que los materiales en forma de monolitos.

## Perspectivas

De acuerdo con los resultados obtenidos se podrán preparar otros complejos macrocíclicos con distintos sustituyentes o iones metálicos que puedan ser usados para elaborar materiales aprovechando sus propiedades ópticas y catalíticas.

También se puede hacer uso de estos u otros alcóxidos funcionalizados que permitan obtener materiales micro o mesoporosos, para su posible uso tecnológico principalmente como sensores de gases o catalizadores.

Además puede ser posible elaborar películas o nanotubos que contengan estos complejos macrocíclicos, para aplicarlos en nanotecnología.

Realizar pruebas catalíticas, de adsorción y desorción de gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ , solventes orgánicos que sean nocivos al medio ambiente o al hombre.

Realizar pruebas con otros colorantes orgánicos usando monolitos, para degradarlos y así conocer otras posibles aplicaciones de los monolitos obtenidos.

Hacer uso de otros óxidos, por ejemplo óxido de titanio, ya sea preparando películas, materiales monolíticos o polvos e indagar las propiedades ópticas y catalíticas.

Investigar posible uso de estos materiales en el campo de la medicina ya que algunos derivados de estos complejos tienen propiedades como fotosensibilizadores y así poder emplearlos en terapia fotodinámica.

# Referencias Bibliográficas

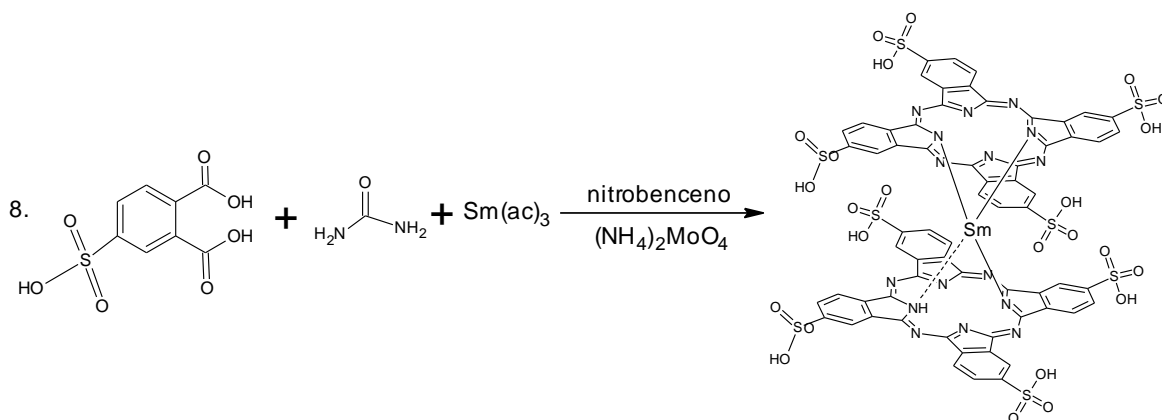
1. a) C. C. Leznoff y A. B. P. Lever, Ftalocianinas propiedades y aplicaciones, Alemania **1989**, b) M. A. García Sánchez, Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, **1995**
2. a) D. Dolphin, The Porphyrins, síntesis y estructura, V-1 Academic press **1978**, b). K. M. Smith, Porphirinas y metaloporphirinas Holanda **1976**
3. G. L. Pakhomov, E. E. Kuzin, A. V. Murel, *Central European Journal of Physics*, 4(4) **2006** 494-502
4. N. A. George y colaboradores, *Optical Materials*, 27 **2005** 1593-1595
5. I. A. Levitsky, N. Tokranova, B. Xu y J. Castracane, *Appl. Lett.*, 85(25) **2004** 6245-6247
6. D. Delmarre, R. M. Renault, C. B. Charrenton y R. F. Pasternack, *Anal. Chim. Act.*, 401 **1999** 125-128
7. a) K. Polska, M. Makarska y S. Radzki, *Acta Bio-Optica et Informatica Medica*, (9) **2003** 157-165, b) M. Balaz, H. A. Collins, E. Dahlstedt y H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.*, 7 **2009** 874-888
8. R. Corriu, A. Mehdi, C. Rey, *J. of Organometallic Chemistry* 689 **2004** 4437-4450
9. Y. Dimitriev, Y. Ivanova y R. Iordanova, *J. Univ. Chem. Tech. and Mat.*, 43(2) **2008** 181-192
10. a) M.A. García Sánchez y A. Campero, *J sol-gel Sc Tech.*, 13 **1998** 651-655, b) C. E. Kim, J. S. Yoon y H. J. Hwang *J Sol-Gel Sci Technol* 52 **2009** 47-52
11. K. S. Finnie, D. J. Waller, F. L. Perret, A. M. Krause-Heuer H. Q. Lin, J. V. Hanna y Ch. J. Barbe, *J Sol-Gel Sci Technol* 49 **2009** 12-18
12. M. A. García Sánchez, V. De la Luz, M.L. Estrada, M.M. Murillo, M.I. Coahuila, R. Sosa, S. R. Tello, F. Rojas y A. Campero, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 355 **2009** 120-125
13. C. McDonagh, B. D. MacCraith y A. K. McEvoy, *Anal. Chem.* 70 **1998** 45-50
14. N. Yamada, I. Yoshinaga y S. Katayama, *Nippon Teel Technical Report*, 77(78) **1998** 90-94
15. a) D. Vlasici, E. F. Cosma, E. M. Pica, V. Cosma, O. Bizerea, G. Mihailescu y L. Olenic, *Sensors* 8 **2008** 4995-5004, b) Y. Itagaki, K. Deki, S. Nakashima, Y. Sadaoka, *Sensors and Actuators B* 108 **2005** 393-397
16. a) D. Avnir, S. Braun, O. Lev y M. Ottolenghit, *Chem. Mater.* 6 **1994** 1605-1614 b) B. C. Dave, B. Dunn, J. Selverstone Valentine J. Zink, *Analytical Chemistry* 66(22) **1994** 1120-1127
17. R. Toledano, R. Shacham, D. Avnir y D. Mandler, *Chem. Mater.* 20 **2008** 4276-4283
18. Y. Li, G. Zhao, W. Zhang, y Y. Chen, *J. of Display Technology*, 2(2) 2006 175-179
19. O. Lev, B. I. Kuyavskaya, I. Gigozin, M. Ottolenghi y D. Avnir, *Fresenius J. Ana.l Chem.* 343 **1992** 370-372
20. Q. Fan, B. McQuillin, D. D. C. Bradley, S. Whitelegg y A. B. Seddon, *Chem. Phys. Lett.* 347 **2001** 325-330
21. a) J. Wen y G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8 **1996** 1667-1681, b) U. Schubert, N. Husing y A. Lorenz, *Chem. Mater.* 7 **1995** 2010-2027
22. R. Riesfeld, *Optical Materials*, 16 **2001** 1-7
23. Z. A C. Schnepf, R. Gonzalez-McQuire y S. Mann, *Adv. Mater.* 18 **2006** 1869-1872
24. S. Miszczak y B. Pietrzyk, *Adv. in Mat.Sc.*, 2(4) **2003** 42-48
25. L. L. Hench y J. K. West, *Chem. Rev.* 90 **1990** 33-72
26. M. A. Dahlen, *Industrial and Engineering Chemistry* 31(7) **1939** 839-847
27. N. A. Frigerio, *Division Biological and Medical Research* 26 **1961** 2115-2116
28. a) E. Orti, M. C. Piqueras, R. Crespo y J. L. Bredas, *Chemistry of Materials* 2(2) **1990** 110-116, b) M. Calvete, tesis doctorado 2004
29. D. Lelievre, L. Bosio, J. Simon, J- J Andre y F. Bensebaas, *J. Am. Chem. Soc.* 114 **1992** 4475-4479
30. R. D. George y A. W. Snow, *Chem. Mater.* 6(10) **1994** 1587-1588
31. M. Shopova, N. Stoichkov, A. Milev, M. Peev, K. Georgiev, A. Gizgreht, G. Jori y F. Ricchelli, *Lasers in Medical Science* 10 **1995** 43-46
32. a) S. Capone, S. Mongelli, R. Rella, P. Siciliano y L. Valli, *Langmuir*, 15 **1999** 1748-1753, b) T. Basova, I. Jushina, A. G. Gurek, V. Ahsen y A. K. Ray, *J. R. Soc. Interface* 5 **2008** 801-806
33. S. Abdurrahmanoglu, A. Altindal, M. Bulut, O. Bekaroglu, *Polyhedron* 25 **2006** 3639-3646

34. K. Ishii, M. Shiine, Y. Kikukawa, N. Kobayashi, T. Shiragami, J. Matsumoto, M. Yasuda, H. Suzuki y H. Yokoi, *Chemical Physics Letters*, 448 **2007** 264–267
35. M. P. Somashekarappa, J. Keshavayya y S. Sampath, *Pure Appl. Chem.*, 74(9) **2002** 1609–1620
36. A. O. Ribeiro, J. C. Biazotto y O. A. Serra, *J. of Non-Cryst Sol.*, 273 **2000** 198-202
37. I. S. Kirin, P. N. Moskalev, Y. A. Makashev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 10 **1965** 1065-6
38. A. Darovsky, V. Keserashvili y I. Mutikainen, *Acta Cryst. Sec. B*, **1994** 582-588
39. J. S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli y M. E. Boyle, *J. Phys. Chem.*, 96(14) **1992** 5847-5852
40. A. G. Gurek, V. Ahsen, D. Luneau y J. Pcaut, *Inorg. Chem.*, 40(18) **2001** 4793-4797
41. Y. Gorbunova, M. L. Rodríguez-Méndez, J. Souto, L. Tomilova y J. A. de Saja, *Chem. Mater.*, 7 **1995** 1443-1447
42. a) J. Souto and R. Aroca y J. A. DeSaja, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8998-9001, b) R. de Saja, J. Souto, M.L. Rodríguez-Méndez y J.A. de Saja, *Materials Science and Engineering* 8–9 **1999** 565–568
43. M. Maitrot, G. Guillaud, B. Boudjema, J-J Andre, H. Strzelecka, J. Simon y R. Even, *Chemical Physics Letters* 133(1) 1987 59-62
44. A. S. M. Chong, y X. S. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 107(46) **2003** 12650-12657
45. Y. Han y J. Lin, *J of Solid State Chem.*, 171 **2003** 396-400
46. C. Apetrei, P. Alessio, C.J.L. Constantino, J.A. de Saja, M.L. Rodriguez-Mendez, F.J. Pavinatto, E. G. Ramos Fernandes, V. Zucolotto y O.N. Oliveira Jr., *Biosensors and Bioelectronics* 26(5) 2011 2513-2519
47. P. Rothemund y A. R. Menotti, 70 **1948** 1808-1812
48. G. D. Dorough, J. R. Miller y F. Huenneks, 73 **1951** 4315-4320
49. V. A. Livshits y L. A. Blyumenfel'd, *Translated from Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 8(3) **1967** 433-439
50. E. B. Fleischer 3 **1970** 105-112
51. K. Letts y R. A. Mackay, *Inorg. Chem.*, 14(12) **1975** 2990-2993
52. S. Tao y G. Li, *Colloid Polym. Sci.*, 285 **2007** 721-728
53. H. Inoue, T. Iwamoto, A. Makishima M. Ikemoto y K. Horie, *J. Opt. Soc. Am. B*, 9(5) **1992**
54. J. C. Biazotto, H. C. Sacco, K. J. Ciu, A. G. Ferreira, O. A. Serra, y Y. Iamamoto *J. of Non-Cryst. Sol.*, 273 **2000** 186-192
55. a) D. B. Berenzin, *Rus. J. of Gral. Chem.*, 75(5) **2005** 807-810, b) D. B. Berenzin T. V. Karmanova, T. V. Gromova, B. D. Berenzin, A. S. Semeikin, y S. A. Syrбу, *Russ. J. of Gral. Chem.*, 71(5) **2001** 803-808
56. S. M. Arabei, T. A. Pavich y K. N. Solov'ev, *J. of Appl. Spec.*, 68(1) **2001** 66-72
57. O. Worsfold, C. M. Dooling, T. H. Richardson, M. O. Vysotsky, R. Tregonning, C. A. Hunter y C. Malins, *J. Mater. Chem.*, 11 **2001** 399-403
58. V. G. Maslov, G. N. Sinyakov, y E. E. Lobko *J. of Appl. Spec.* 69(6) **2002** 836-840
59. J. M. Pedrosa, C. M. Dooling, T. H. Richardson, R. K. Hyde, C. A. Hunter, M. T. Martina y L. Camacho, *J. Mater. Chem.*, 12 **2002** 2659-2664
60. J. R. Weinkauff, S. W. Cooper, A. Schweiger, y C. C. Wamser, *J. Phys. Chem. A*, 107 **2003** 3486-3496
61. D. P. Arnold y J. Blok, *Coor. Chem. Rev.* 248 **2004** 299-319
62. S. Nardis, D. Monti, C. Di Natale, A. D'Amico, P. Siciliano, A. Forleo, M. Epifani, A. Taurino, R. Rella y R. Paolesse, *Sensors and Actuators B*, 103 **2004** 339-343
63. M. Trytek, M. Makarska, K. Polska, S. Radzki y J. Fiedurek 4 **2005** 109-127
64. K. Polska, M. Makarska y Stanislaw Radzki, *Acta Bio-Optica et Informatica Medica*, 9 **2003** 157-165
65. M. Balaz, H. A. Collins, E. Dahlstedt y H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.*, 7 **2009** 874-888
66. Y. Song, R. E. Haddad, S. L. Jia, S. Hok, M. M. Olmstead, D. J. Nurco, N. E. Schore, J. Zhang, J-G Ma, K. M. Smith, S. Gazeau, J. Pécaut, J-C Marchon, C. J. Medforth y J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 **2005** 1179-1192
67. M-S Liao, J. D. Watts y M-J Huang, *J. Phys. Chem. A* 109 **2005** 11996-12005
68. A. Gulino, S. Giuffrida, P. Mineo, M. Purrazzo, E. Scamporrino, G. Ventimiglia, M. E. van der Boom, y I. Fragala, *J. Phys. Chem. B*, 110 **2006** 16781-16786
69. a) R. Wiglusz, J. Legendziewicz, A. Graczyk, S. Radzki, P. Gawryszewska y J. Sokolnicki, *Journal of Alloys and Compounds* 380 **2004** 396–404, b) J. Dargiewicz-Nowilcka, M. Makarska y S. Radzki; *Coll. and Surf. A*, 208 **2004** 159-165
70. M. Stepień y L. Latos-Grazyński, *Top Heterocycl Chem.*, 4 **2008** 83-153

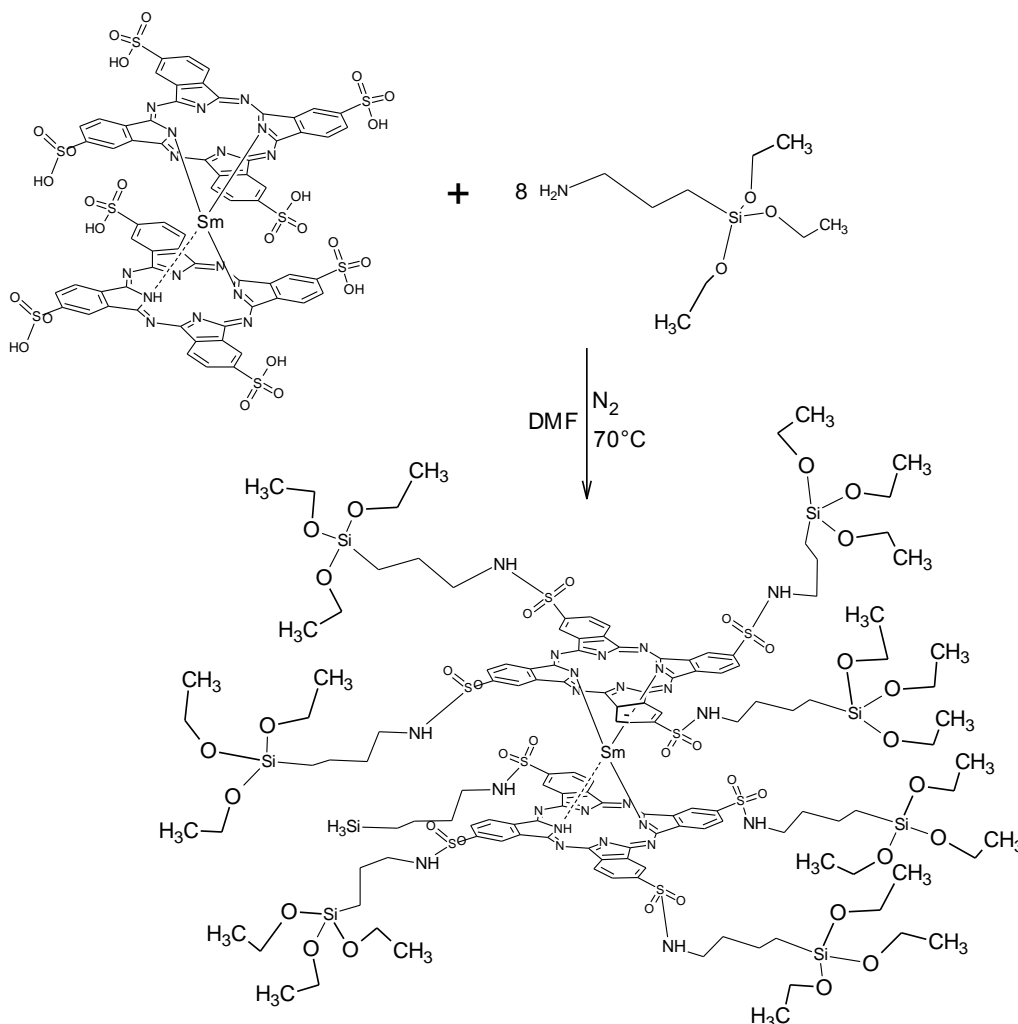
71. A. K. Perepogu y P. R. Bangal, *J. Chem. Sci.*, 120(5) **2008** 485-491
72. W. Zhang, A. U. Shaikh, E. Y. Tsui y T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 21 **2009** 3234-3241
73. D. Balcels, C. Raynaud, R. H. Crabtree y O. Eisenstein, *Chem. Commun.*, **2009** 1772-1774
74. J. L. Maxwell, S. O'Malley, K. C. Brown y T. Kodadek, *Organometallics*, 11 **1992** 645-652
75. W. Nam, S-Y Oh, Y. J. Sun, J. Kim, W-K Kim, S. K. Woo y W. Shin, *J. Org. Chem.* 68 **2003** 7903-7906
76. M. L. Merlau, S-H Cho, S-S Sun, S. T. Nguyen y J. T. Hupp, *Inorganic Chemistry*, 44(15) **2005** 5523-5529
77. I. T. Caga, I. D. Carnell y J. M. Winterbottom, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76 **2001** 179-85
78. Y. Yuan, H. Ji, Y. Chen, Y. Han, X. Song, Y. She y R. Zhong, *Organic Proc. Res. & Dev.*, 8 **2004** 418-420
79. H. M. Mbuvi y L. K. Woo, *Organometallics*, 27 **2008** 637-645
80. M. Trytek, J. Fiedurek, A. Lipke y S. Radzki; *J sol-gel Sci Technol* 51 **2009** 272-286
81. S-K Zhu, B. Fan, J-W Wu, Y-Y Feng y Y. Zhang, *Water Science & Technology-WST* 59(5) **2009** 979-985
82. D. Li, W: Dong, S. Sun, Z. Shi y S. Feng; *J Phys Chem C* **2008** 112 14878-14882
83. G. R. Soja y D. F. Watson, *Langmuir*, 25(9) **2009** 5398-5403
84. a) J.H. Weber y DH Busch *Inorganic Chem.*, 4(4) **1965** 469-471, b) B. I. Kharisov, L. A. Garza Rodríguez, L. M. Blanco y M. A. Mendez Rojas, *Ingenierias*, 7(22) **2004** 71-84
85. K. Kasuga y M. Tsuisui, *J. Coord. Chem.*, 11 **1981** 177
86. M. Momenteau, J. Mispelter, B. Looock y J. M. Lhoste, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1 **1985** 221
87. a) A. D. Adler, F. R. Longo, R. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour y L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 32 **1967** 476, b) The popyrins Handbook;synthesis and organic chemistry, K. M. Kadish, K. M- Smith y R. Guillard, academic press, 2000 45-112.

## ANEXO 1: Esquemas de reacciones.

Reacción 1: Reacción general para síntesis de *bistetrasulfoftalocianinas* de lantánidos.

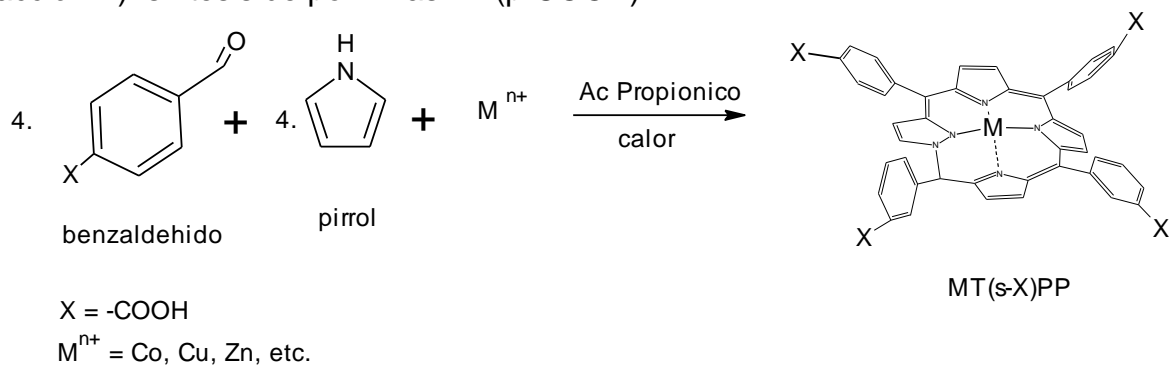


Reacción 2: Reacción general para la formación de precursor  $\text{HLn(TSPc)}_2\text{-APTES}$

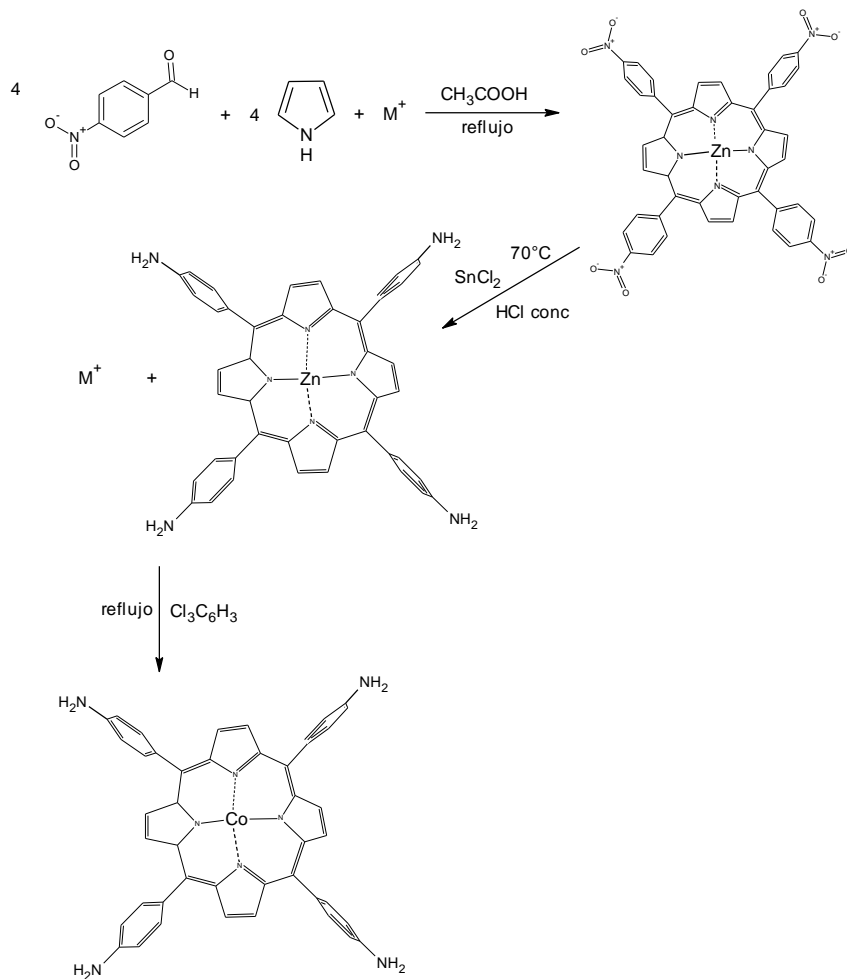


### Reacción 3: Reacciones generales para porfirinas metálicas sustituidas

#### Reacción A): síntesis de porfirinas MT(p-COOH)PP



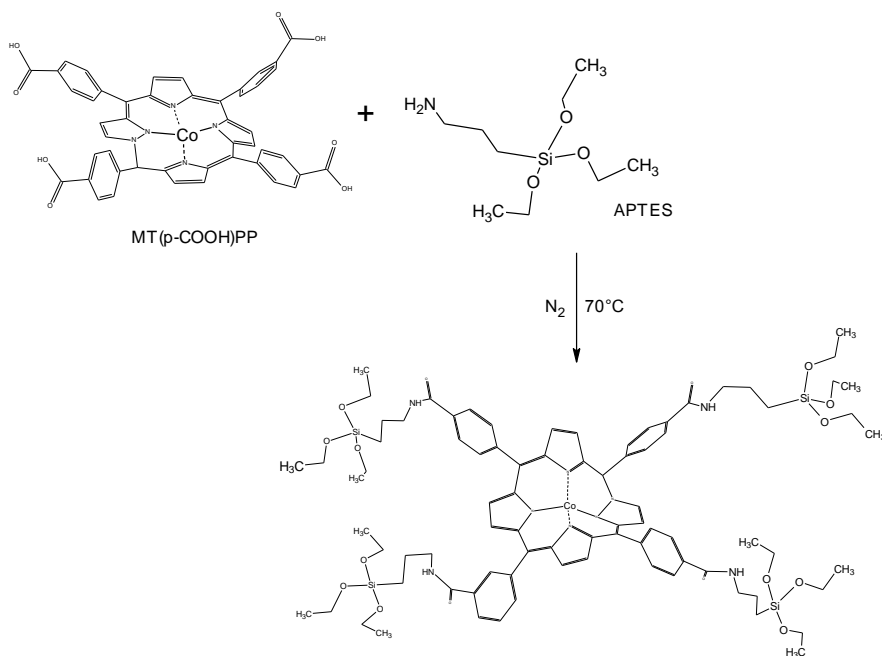
#### B) Reacción para la síntesis de MT(p-NH<sub>2</sub>)PP



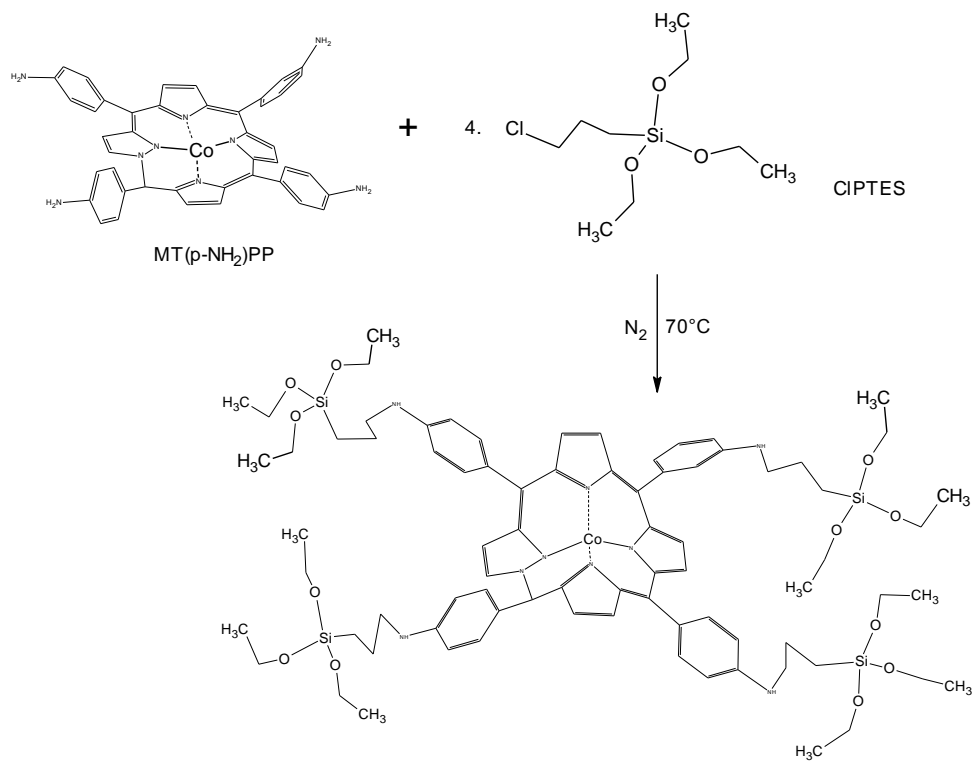


## Reacción 4: Reacciones generales para la formación de precursores de porfirinas.

### Reacción A: Precursor MT(p-COOH)PP-APTES



### Reacción B: Precursor MT(p-NH<sub>2</sub>)PP-CIPTES.



**ANEXO 2:** Publicación en revista especializada.

1. **Tetrasulfophthalocyanines Covalently bonded to Silica Matrix.**  
Ma. I. Coahuila Hernández, M. A. García Sánchez, A. M. Soto Estrada y A. Campero; *J. Sol-Gel Science and Technology*; 37(2006) 117-120.

**ANEXO 3:** Trabajos presentados en Congresos Internacionales.

1. **XVIII Internacional Material Research Congress**  
Poster: "Characterization of porphyrins of CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP covalently Bonded to silica matrix"  
16 a 20 de Agosto de 2009, Cancún, Qroo., México.
2. **XIV<sup>th</sup> International Sol-Gel Conference**  
Poster: "Porphyrins of ZnT(p-COOH)PP and SnT(P-COOH)PP Covalently Bonded to Silica Matrix"  
2 a 7 de Septiembre de 2007. Montpellier, Francia.
3. **International Material of non Crystalline solids**  
Porter "Fluorescent Porphyrins covalently bonded to silica matrix"  
29 de Octubre al 2 de Noviembre de 2006. Rodas, Grecia.
4. **International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-4**  
Porter "Macrocyclic Complexes bonded to Silica Matrix"  
2 a 7 de Julio de 2006. Roma, Italia.
5. **XIII Internacional Material Research Congress**  
Poster "Lanthanide tetrasulphophthalocyanines Incorporated to SiO<sub>2</sub> Gels"  
22-26 de Agosto de 2004. Cancún, Quintana Roo, México.

# LANTHANIDE TETRASULPHOPHTHALOCYANINES INCORPORATED TO SiO<sub>2</sub> GELS



Ma. I. Coahuila Hernández\*, M. A. García Sánchez, A. M. Soto Estrada, M. M. Murillo Martínez, M. L. Estrada Rico, A. Campero.  
 Department of Chemistry, Universidad Autónoma Metropolitana-  
 Iztapalapa, P.O.Box 55-534. México, D.F., 09340  
 Tel. 58044677, Fax 58044666, e-mail: main@xanum.uam.mx



## Abstract

The sandwich-type lanthanide phthalocyanines, HLn(Pc)<sub>2</sub>, are macrocyclic molecules with important luminescent and optical properties. New routes are proposed to attain successful trapping of soluble versions of the phthalocyanines in SiO<sub>2</sub> materials prepared by the sol-gel method. In this work, lanthanoid tetrasulphophthalocyanines, HLn(TSPc)<sub>2</sub>, where Ln = Eu, Sm, Dy and Ho, were trapped in silica matrix. Description is given here of the design routes to bind, or trap, the macrocycles to the inorganic matrix pores. In this way interesting materials with potential applications in electronic, optics and catalysis can be obtained.

## Introduction

Lanthanide bis-tetrasulphophthalocyanines, HLn(TSPc)<sub>2</sub> (Fig. 1), are water soluble macrocyclic compounds (Fig. 2) with important magnetic, electric and optic properties. The aqueous solutions of the HLn(TSPc)<sub>2</sub> species (where Ln = Sm, Eu, Tb, Dy and Ho) shows a blue fluorescent emission (Fig. 3) which maxima depending of the lanthanide identity. To make use of this property the HLn(TSPc)<sub>2</sub> complex can be trapped in silica network by the sol-gel method.

In the present work we report the covalently-bond of these species to monolithic gels obtained from simple and functionalized silica alcóxidos.

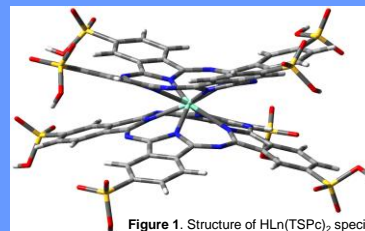


Figure 1. Structure of HLn(TSPc)<sub>2</sub> specie.



Figure 2. Fluorescence of aqueous solutions of HSm(TSPc)<sub>2</sub> and HEu(TSPc)<sub>2</sub> species.

Figure 3. Typical UV-Vis spectra of HLn(TSPc)<sub>2</sub> aqueous solutions

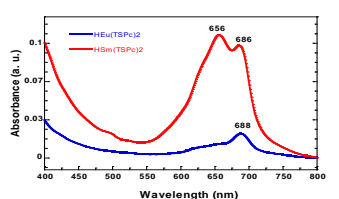
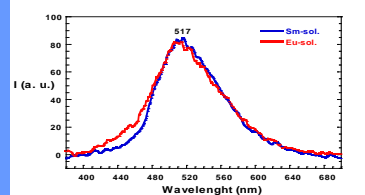


Figure 4. Fluorescent emission (λ<sub>exc</sub> = 370 nm) spectra of HLn(TSPc)<sub>2</sub> species



## Experimental

The bis-tetrasulphophthalocyanine of lanthanide, HLn(TSPc)<sub>2</sub>, obtained by the Weber<sup>6</sup> *et al* and Tsutsui<sup>7</sup> methods, were bonded to the functionalized alcóxido APTES by heated at 70 °C in N<sub>2</sub> atmosphere (Figs. 5 and 6). Monolithic gels were obtained from the molar mixtures of [TEOS: H<sub>2</sub>O:HCl: HLn(TSPc)<sub>2</sub>: APTES: DMF or Py] = [1:0.68:0.08:1x10<sup>-5</sup>:0.21]. The strong, amorphous (Fig. 7), and transparent monoliths (Fig. 8) shown a blue fluorescence in the microporous material (Fig. 9) a microporous materials. In similar systems the average pore diameter is 22 to 35 nm and in the hypothetical representation (Fig.10) it is 33 nm, but it will be confirmed in the future by N<sub>2</sub> adsorption.

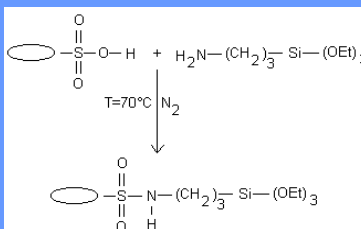


Figure 5. Proposed reaction to obtain the precursor HLn(TSPc)<sub>2</sub>-APTES.

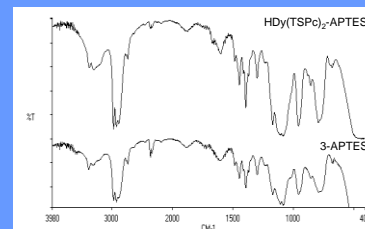


Figure 6. Monitoring by FT-IR spectroscopy of the reaction of APTES and HDy(TSPc)<sub>2</sub>

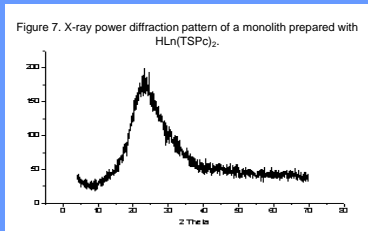


Figure 7. X-ray power diffraction pattern of a monolith prepared with HLn(TSPc)<sub>2</sub>.



Figure 8. Fluorescent emission of a monolithic gel prepared with HEu(TSPc)<sub>2</sub>.

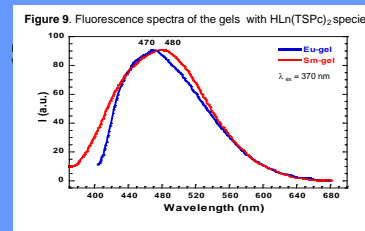


Figure 9. Fluorescence spectra of the gels with HLn(TSPc)<sub>2</sub> species

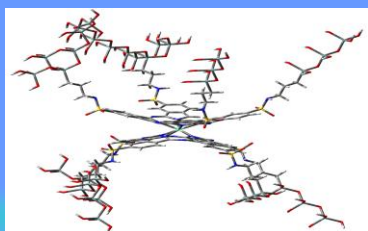


Figure 10. Hypothetical structure of HLn(TSPc)<sub>2</sub>-APTES complex covalently bonded to the silica network.

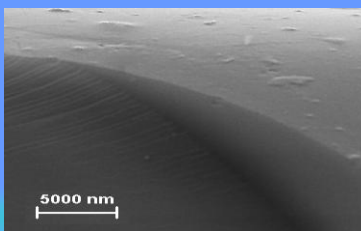


Figure 11. Micrograph of the monolithic gel prepared with HLn(TSPc)<sub>2</sub>.

## Conclusions

The fluorescent macrocyclic complex HLn(TSPc)<sub>2</sub> were synthesized and covalently bonded to silica network by the sol-gel method. It was possible by the use of functionalized alcóxidos as 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (IPTES). The monolithic gels obtained are strong, transparent in which the macrocyclic complex conserve their fluorescence.

## References

- G. Kostelich, T. Babushkina, A. Lavi, Y. Langzam, Z. Malk, A. Orenstein, B. Ehrenberg, J. Polymers Phthalocyanines, 24-45(1988), 383.
- M. A. García Sánchez, A. Campero, *J. Non-Cryst. Solid*, 333(2004), 228
- M. A. García Sánchez, A. Campero, *J. Non-Cryst. Solid*, 296(2001), 50.
- M. A. García Sánchez, A. Campero *Polyhedron*, 19(2000), 2363.
- L. Zhong-Lin, L. Ekkehard, *Chem. Rev.*, 102, 650(2002), 2310.
- J. H. Weber and D. H. Buch, *Inorg. Chem.*, 4(1965), 489.
- K. Kasuga, M. Tsutsui, *J. Coord. Chem.*, 11(1981), 177.
- M. A. García-Sánchez, Tesis de Maestría en Ciencias, UAM-I, 1993.
- I. S. Kirin, P.N. Moskatov, Y.A. Makashev, *Russ. J. of Inorg. Chem.* 10(1965), 1065.
- J. Lin, And Y. Han, *J. of Solid State Chem.* 171(2003), 396.

# Macrocyclic Complexes Bonded to Silica Matrix

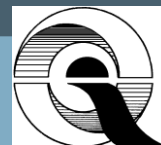


M. I. Coahuila Hernández\*, M. A. García Sánchez, A. M. Soto Estrada, M. Barrera Saigado and A. Vázquez Zavala.

Department of Chemistry, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P. O. Box 55-534. México, D.F., 09340

Tel. 58044677, Fax 58044666, e-mail: [majn@xanum.uam.mx](mailto:majn@xanum.uam.mx)

International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-4, 2-7 July of 2006, Roma, It.



## 1. Abstract

The porphyrins have important properties and plays important role in transcendental process in nature as the oxygen transportation in blood, the photosynthesis and in the cytochromes.

In our research group we are prepared solid materials by the sol-gel method in which macrocyclic complex as the porphyrins and phthalocyanines are covalently bonded to the oxide matrix. We work with the phenyl substituted of the metallic complexes of the *meso*- $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -*tetra*-phenylporphyrin, MT(s)PP, where M=Co, Cu, Sm, Tb, etc. Our research group are interested in important optical, catalytic and electrical properties of that systems.

after, the macrocycles were bonded with the functionalized alcóxide 3-aminopropyltriethoxisilane, 3-APTES, heated at 70°C and under N<sub>2</sub> atmosphere. The evolution of the reaction was followed by FT-IR spectroscopic. The finally monolithic gels were prepared using mixtures with the relative molar concentrations, [TEOS/EtOH/HCl/MT(p-COOH)PP-3-APTES]=[1/9.38/0.11/2.19]. The mixtures for monolithic gels were placed in plastic cells of and covers with *parafilm* until their gelification. The solid samples were characterized by fluorescence, UV-Visible and FTIR spectroscopy and by electronic microscopy (SEM), X-ray powder diffraction and BET N<sub>2</sub> adsorption.

## 2. Introduction

Porphyrins are compounds presents in the nature, having great variety of functions, as the oxygen an CO<sub>2</sub> transportation in the respiratory process, the electron transference and the catalytic oxidation in the photosynthesis and in the cytochromes. These macrocycles have optical and electrical properties that allow to a great variety of uses and technological applications. The phthalocyanines are synthetic macrocycles which also has a great variety of physicochemical properties.

The sol-gel method is a modern technique which allowed possibly the trapping and covalent bind of the molecule in the interior of the pores of metallic oxides as the SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. This later is possible by the use of metal alcóxides, functionalized alcóxides and a variety of substituted porphyrins and phthalocyanines. Here we present some of the results obtained with the 3-aminopropyltriethoxisilane, 3-APTES and the tetraphenylporphyrin substituted with group carboxy or amine.

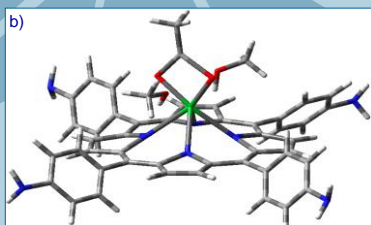
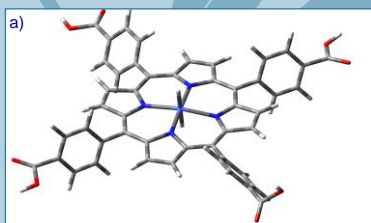


Figure 1. Structure of the porphyrinic complex of the species a) MT(p-COOH)PP and b) Lu(T(p-NH<sub>2</sub>)PP)Ac<sub>2</sub>S

## 3. Experimental

The free carboxy and amine substituted tetraphenyl porphyrins, H<sub>2</sub>T(p-S)PP, were obtained using the Momenteua [7] and Collman Methods [8]. The compounds were characterized by UV-Visible spectroscopy. The CoT(p-COOH)PP complex was obtained from H<sub>2</sub>T(p-S)PP and Co(acac)<sub>3</sub>.

## 4. Results

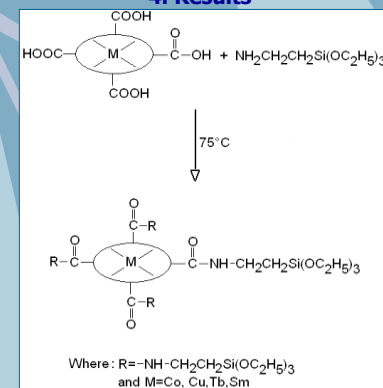


Figure 2. Scheme of the formation of CoT(pCOOH)PP-APTES precursor.

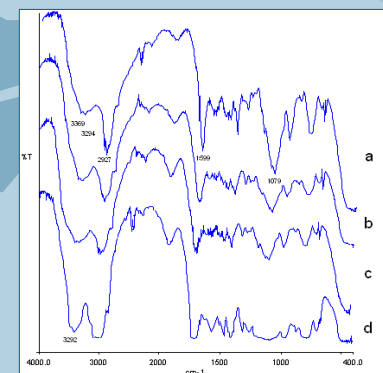


Figure 3. FTIR monitoring of the reaction of the 3-aminopropyltriethoxisilane, 3-APTES, and the specie CoT(p-COOH)PP.

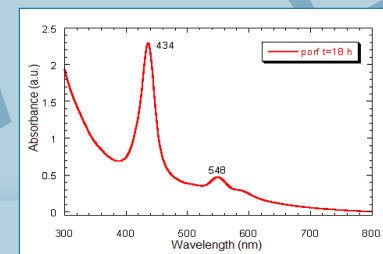


Figure 4. UV-Visible spectrum of the specie CoT(p-COOH)PP.

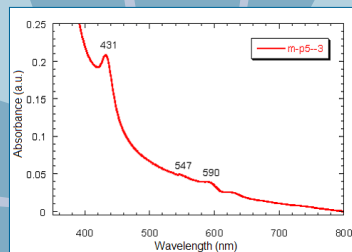


Figure 5. UV-Visible spectra of the final monolithic gel with the specie CoT(p-COOH)PP covalently bonded to the silica.

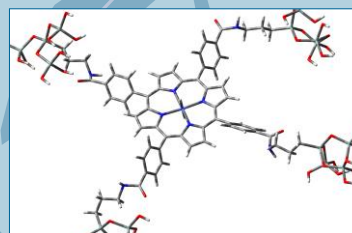


Figure 6. Hypothetical situation of the CoT(p-COOH)PP specie covalently bonded to the silica network.

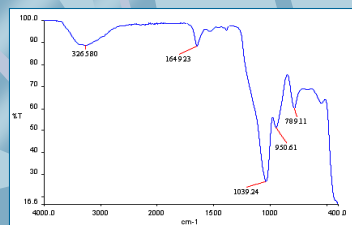


Figure 7. FTIR spectrum of a solid sample with the specie CoT(p-COOH)PP, covalently bonded to the gel matrix.

## 5. Conclusion

The macrocyclic complexes of 5,10,15,20-*tetra*-*meso*-(*p*-carboxy)phenylporphyrin, [MT(p-COOH)PP] (where M = Co, Cu and Tb) were synthesized and characterized. The ideal conditions of bind and obtaining of transparent monolithic samples were found. The macrocycles were bind to the SiO<sub>2</sub> gel matrix by the use of the functionalized alcóxide 3-aminopropyltriethoxisilane, 3-APTES and after the gels were obtained by the use of tetraethylsilane, TEOS, water and hydrochloric acid as catalysts.

The final materials obtained are transparent and amorphous solids with an average porous diameter of 20 Å. Actually, we are near to find the necessary condition to obtain mesoporous solids with application in catalysis.

## 6. References

1. K.M Smith, Porphyrins and Metalloporphyrins, Academic, New York, (1978).
2. D. Avnir, D. Levy, R. Reisfield, *J. Phys. Chem* 88 (1984) 5956.
3. L. L. Hench; J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
4. C. J. Brincker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science: The physical and Chemistry of sol gel processing*, Academic Press; (1990).
5. F. Akbarian; B. Dunn, P.D. Fuqua, J. Mckleman, E. Simoni, J.J. Zink, *Materials Research Society Symposium Proceedings* (1994).
6. M. A. García Sánchez, C. Campero, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13 (1998)651.
7. M. Momenteau, J. Mispelter, B. Looch, J. M. Hloste, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1985) 221.
8. J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Redd, T. R. Halbert, G. Lang, W.T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 97(1975) 1427.

# CHARACTERIZATION OF PORPHYRIN OF CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP COVALENTLY BONDED TO SILICA MATRIX



M. I. Coahuila Hernández, A. M. Soto Estrada and M. A. García Sánchez.  
 Department of Chemistry, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa  
 P. O. Box 55-534. México, D.F., 09340  
 Tel. 58044677, Fax 58044666 Av. Sn Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina, Iztapalapa, 09340  
 México D. F. E-mail: main@xanum.uam.mx  
 16-20 Agosto 2009, Cancun, Qroo., México



## 1. ABSTRACT

Some macrocyclic compounds, as the porphyrins and phthalocyanines can be used in storage information systems and non linear optic devices. The metallic complexes of the porphyrins substituted with functional groups such as -NH<sub>2</sub>, -COOH, -OH or -SO<sub>3</sub>H, generally are more soluble in polar solvents. Later property made possible their application in various technological areas. The organic substituted more commonly used are: amine, carboxyl and hydroxyl groups [1]. Some metallic porphyrins can form axial adducts or complexes which modify the spectroscopic and physicochemical properties of the macrocycle. The aim of this work is to study the spectroscopic, optical, catalytic and medical properties of some substituted metallic porphyrins incorporated in monolithic silica xerogels by sol-gel method. The compound CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP was synthesized and characterized by UV-Visible and FTIR an later bonded to the silica matrix using the functionalized alcoxide 3-chloropropyltriethoxisilane, 3-CIPTES to form a precursor. The final xerogels were obtained from the later precursor and using tetraethoxysilane, TEOS, water and acid catalysis. The materials obtained can be used in optical materials, gas detection sensors and in catalysis [2]. The changes of shape and intensities of the absorption spectra suggest the possible formation of axial bonds or coordination, but the elimination of the coordinated is a reversible process. The same procedure has been realized to bind the species TbT(p-NH<sub>2</sub>)PP to the silica matrix of monolithic xerogels prepared by the sol-gel method.

## 1. EXPERIMENTAL

The free amine and carboxy substituted tetraphenyl porphyrins, H<sub>2</sub>T(p-S)PP, were obtained using the Momenteau [3] and Collman Methods [4]. The compounds were characterized by UV-Visible spectroscopy. The CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP complex was obtained from H<sub>2</sub>T(p-S)PP and Co(acac)<sub>3</sub>. After, the macrocycles were bonded with the functionalized alcoxide 3-Chloropropyltriethoxisilane, 3-CIPTES, heated at 70°C and under N<sub>2</sub> atmosphere. The evolution of the reaction was followed by FT-IR spectroscopic. The finally monolithic gels were prepared using mixtures with the relative molar concentrations, [TEOS/EOH/HCl/MT(p-NH<sub>2</sub>)PP-3-CIPTES]=[1/9.38/0.11/2.19]. The mixtures for monolithic gels were placed in plastic cells of and covers with *parafilm* until their gelification. The solid samples were characterized by fluorescence, UV-Visible and FTIR spectroscopy and by electronic microscopy (SEM), X-ray powder diffraction and BET N<sub>2</sub> adsorption.

## 3. RESULTS

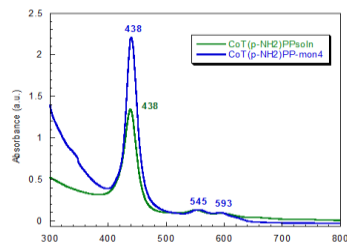


Figure 1. UV-VIS spectra of CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP in solution and covalently bonded to silica matrix of the xerogel.

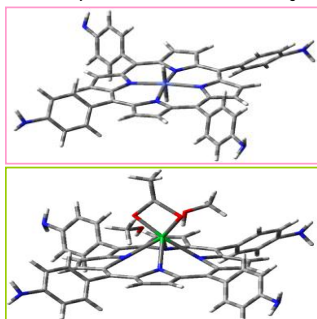


Figure 3. Structures of the CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP and of the porphyrinic complex of Yb(Ac)T(p-NH<sub>2</sub>)PP

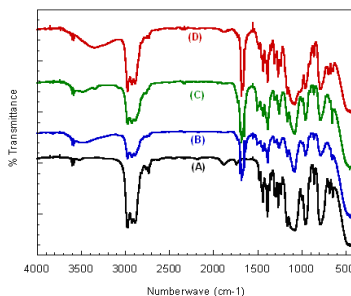


Figure 3. FTIR monitoring of the reaction of 3-Chloropropyltriethoxisilane and the CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP: A) 3-CIPTES, B) after 6 hours, C) 3 days and D) 8 days

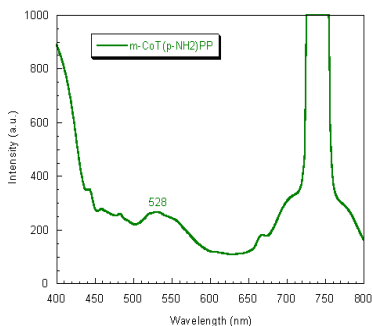


Figure 5. Emission spectrum of specie in solution CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP λ<sub>exc</sub>=370 nm

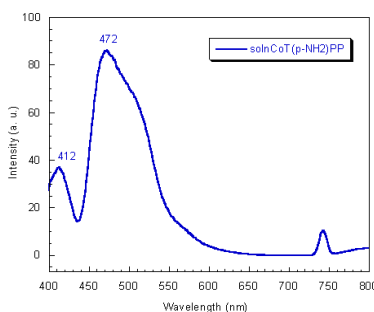


Figure 4. Emission spectrum of a solid sample with the specie CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP covalently bonded to the gel matrix

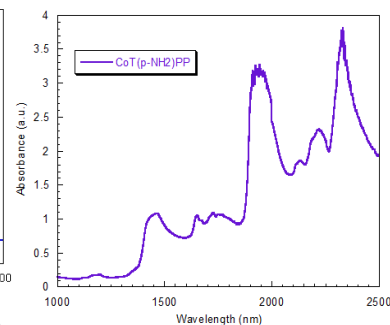


Figure 6. NIR Spectrum of CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP covalently bonded to silica matrix

## 4. CONCLUSION

The macrocyclic complexes of 5,10,15,20-tetra-meso-(p-amine)phenylporphyrin, [M(p-NH<sub>2</sub>)PP] (where M = Co and Yb) were synthesized and characterized. The ideal conditions of bind and obtaining of transparent monolithic samples were found. The macrocycles were bind to the SiO<sub>2</sub> gel matrix by the use of the functionalized alcoxide 3-Chloropropyltriethoxisilane, 3-CIPTES and after the gels were obtained by the use of tetraethoxysilane, TEOS, water and hydrochloric acid as catalysis. The final materials obtained are transparent and amorphous solids with an average porous diameter of 20 Å. Actually, we are near to find the necessary condition to obtain mesoporous solids with application in catalysis.

## 5. REFERENCES

1. M. A. García-Sánchez, A. Campero, *J. of Non-Crystalline Solids*, 333(2004) 226.
2. M. A. García Sánchez, V. de la Luz, M.L. Estrada-Rico, M.M. Murillo-Martínez, M. I. Coahuila Hernández, Rojas, S. R. Tello S, R. Sosa F, and A. Campero, *J. of non-Cryst. Solids*. (2009), 355, 120.
3. J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Redd, T. R. Halbert, G. Lang, W.T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 97(1975) 1427.
4. M. Momenteau, J. Mispeller, B. Looek, J. M. Lhoste, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1*, (1985) 221.



La presente investigación se realizó en el Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa. En el Área de Química Inorgánica en los laboratorios R-108 y R-101

Asesor  
Dr. Antonio Campero Celis



Jurado integrado por:

Presidente  
Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Secretario  
Dr. Fernando Rojas González

Vocal  
Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Vocal  
Dr. Maximiliano José Asomoza Palacios

Vocal  
Dra. Lena Ruiz Azuara

Este trabajo de investigación fue realizado con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, becario 177121.