

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

***"Síntesis y caracterización de complejos macrocíclicos
mixtos lantanoides"***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUIMICA

PRESENTA

Q. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

1º de Julio de 1993

**" Síntesis y caracterización de complejos
macrocíclicos mixtos lantanoides"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUIMICA

PRESENTA

Q. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

Julio de 1993

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DEDICATORIAS

A mi padre Ramón García Miguel
A mi madre Rosa Sánchez Jiménez
porque ayer me regalaron sus ilusiones
hoy les entrego ésta flor.

A mis hermanos María Guadalupe,
Luís Alberto, José, Armando y Gregorio
por todas las horas que les debo.

Al Maestro Eduardo González Zamora
por la Química Orgánica que me enseñó,
por las playas que hemos corrido juntos,
por su amistad.

A la Srita. Rosalba Téllez Becerra
porque existe,
por levantarme con su amor.

A la futura Química Pastora Salinas Hernández
por que éste escrito esta lleno de ella,
por su paciencia,
por su amistad.

A la Profa. Rosalía Bucio Marín
por el silencio,
porque no le alcanzó la vida para más,
pese a ello le dedico éste trabajo con amor.

*"Yo aseguro
que el sembrador de sueños
cosechará algún día
frutos que huelen a horizonte
y que saben a infinito"*

MAGS. 1º de Julio de 1993.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Antonio Campero Celis y al M. Q. Eduardo González Zamora por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

Al M. Q. Salvador Tello S.

Al Dr. Arturo Rojo D.

Al Dr. Andres Hernández A.

Al Dr. Maximiliano Asomoza P.

Al M. Q. Carlos Morales B.

A la Q. Adriana Urby Silva.

A la Srita. Nora E. Gómez Salinas y al I. Q. Carlos A. Colín C. por su invaluable ayuda.

Al jurado

Dr. Antonio Campero Celis

Dr. Juan Padilla Noriega

Dr. Jacobo Gómez Lara

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización del presente trabajo.

**Este trabajo se realizó en el area de Química Inorgánica del departamento de
Química de la Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, bajo la
dirección del Dr. Antonio Campero Celis**

CONTENIDO

Resumen	iii
Introducción.	1

CAPITULO I

GENERALIDADES O ANTECEDENTES.

1.1.- Lantánidos.	4
1.2.- Ftalocianinas.	8
1.3.- Diftalocianinas lantanoides.	11
1.4.- Las porfirinas.	17
1.5.- Porfirinas lantanoides.	21
1.6.- Complejos mixtos porfirina-ftalocianina.	26
1.7.- Estructura electrónica y espectros.	27
1.8.- Espectro IR.	28

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Reactivos.	30
2.2.- Instrumentación.	31
2.3.- Síntesis de precursores.	31
2.3.1.- Acetatos de lantánidos, L(Ac) ₃ .	31
2.3.2.- Síntesis de los acetilacetatos lantanoides, L(acac) ₃ .	36
2.3.3.- Tetrafenilporfirina, H ₂ TPP.	39
2.3.4.- Ftalocianina de dilitio, Li ₂ Pc.	42
2.4.- Síntesis propuestas de diftalocianinas	

lantanoïdes HL(Pc) ₂ .	44
2.5.- Propuestas de síntesis de tetrafenilporfinatos lantanoïdes.	47
2.5.1.- Propuesta de síntesis-1.	47
2.5.2.- Propuesta de síntesis-2.	50
2.5.3.- Propuesta de síntesis-3.	53
2.5.4.- Evaluación de las propuestas.	55
2.6.- Síntesis de complejos macrocíclicos mixtos.	63
2.6.1.- Síntesis de complejos tipo HL(TPP)Pc vía intermediario de litio.	66

CAPITULO III

DISCUSION E INTERPRETACION DE RESULTADOS.

3.1.- De los acetatos lantanoïdes.	77
3.2.- De las diftalocianinas.	78
3.3.- De los acetilacetatonatos de lantánidos.	79
3.4.- De H ₂ TPP	81
3.5.- De los complejos HL(TPP) ₂ .	81
3.6.- De los complejos L(TPP)Ac.	82
3.7.- De los complejos L ₂ (TPP)Ac ₄	86
3.8.- De los complejos mixtos HL(TPP)Pc.	88
Conclusiones.	94
Anexo A	96
Anexo B	101
Bibliografía.	103

OBJETIVOS

- 1- Crear una técnica accesible para sintetizar complejos macrocíclicos mixtos de elementos lantánidos, partiendo de los óxidos correspondientes.
- 2- Hacer un estudio espectroscópico comparativo en la región UV-Vis. de los complejos sintetizados y los complejos de tipo ftalocianina lantanoide y porfirina lantanoide reportados en la literatura.

RESUMEN

Habiendo explorado los métodos de síntesis de diftalocianinas lantanoideas, presentamos una ruta alterna que utiliza los complejos monoftalocianina lantanoide y ftalocianina de dilitio. Los espectros UV-Vis. e IR de los complejos obtenidos con dicha técnica muestran las bandas características reportadas en la literatura.

El uso de acetatos lantanoideos permitió la obtención de los complejos de acetato de tetrafenilporfirinato de lantánido, **L(TPP)Ac**, de pureza aceptable y rendimientos altos. Con elementos como holmio, tulio, iterbio y lutecio, se generó una especie no registrada que presenta dos iones lantánidos por unidad de porfirina.

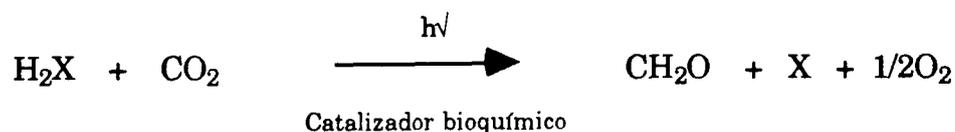
Los complejos **L(TPP)Ac** se usaron para la síntesis de los complejos mixtos, tipo **HL(TPP)Pc**, cuyos espectros UV-Vis. e IR presentan bandas tanto de ftalocianina como de tetrafenilporfirina y bandas adicionales que confirman la naturaleza de los sistemas.

El seguimiento de nuestro trabajo se apoya principalmente en la espectroscopía UV-Vis., detectando los cambios y desplazamientos de las bandas características y comparando con datos de la literatura.

La caracterización se realizó por medio de espectroscopía UV-Vis., IR, análisis termogravimétrico y análisis elemental. A pesar de que nuestros rendimientos son bajos y la estructura de las especies preparadas no ha sido decifrada plenamente, su pureza es aceptable lo cual nos permite inferir que el método empleado es confiable sin necesidad de mucho equipo, pero que puede mejorarse.

INTRODUCCION:

Durante muchos años los científicos han tratado de averiguar los mecanismos por medio de los cuales ciertos organismos vivos logran captar energía del sol y convertirla en potencial químico utilizable en el metabolismo celular. Más importante todavía, es estudiar su facultad de aprovechar el CO_2 y producir hidratos de carbono y oxígeno, según la reacción:



Donde X= azufre para las bacterias fotosintéticas y X = oxígeno para las plantas verdes.

En las plantas verdes superiores que utilizan H_2O como agente reductor, la unidad fotosintética está constituida por un complejo de proteínas que se comportan como una "antena" colectora de la energía luminosa y centros reactivos en los que se efectúa una separación de cargas.

En las plantas verdes existen dos tipos de unidad fotosintética, que se nombran FS-I y FS-II, constituidos por entre 300 y 5000 moléculas de clorofila (porfirina de magnesio). Dichos fotosistemas se activan por la acción de la luz roja lejana ($\lambda_{\text{máx}} = 680\text{-}700 \text{ nm}$) y la roja ($\lambda_{\text{máx}} = 650 \text{ nm}$), respectivamente.

La eficiencia cuántica del mecanismo de la fotosíntesis es de 0.12 y se ha encontrado que depende de la disposición especial¹. Se ha descubierto que la distribución de las moléculas de clorofila es a manera de dímeros, llamados "un par especial". En cada par especial la orientación y distancia es distinta en cada instante del proceso, lo cual hace pensar que los secretos de la fotosíntesis residen principalmente en las interacciones electrostáticas controladas por la geometría.

Por otra parte, el acarreador de oxígeno más extendido en los organismos vivos, la hemoglobina², está constituida por cuatro moléculas de mioglobina y cada mioglobina se forma de una cadena polipeptídica de entre 141 y 153 aminoácidos y un macrociclo de porfirina de hierro (grupo hemo)^{3,4}.

Se ha comprobado que cuando una molécula de oxígeno logra penetrar la envolvente proteínica y llegar al hierro del grupo hemo, la disposición espacial de las restantes tres mioglobinas se modifica, de tal suerte que el siguiente oxígeno penetra más fácilmente y llega al hierro de otra mioglobina.⁵

Este efecto cooperativo tiene una importancia fundamental para el entendimiento del proceso respiratorio y nuevamente es resultado de interacciones electrostáticas de un macrociclo.

Los anteriores, son los dos ejemplos más importantes de sistemas en los cuales la interacción entre macrociclos idénticos resulta en propiedades características, como la absorción de radiación a longitudes de onda grandes y la migración de cargas que a su vez motivan cambios topológicos. Un modelo que imita estos eventos lo constituyen los complejos tipo "emparedado" de porfirinas y ftalocianinas lantanoides; en los cuales la interacción π - π es muy fuerte.

Los primeros complejos con macrociclos diferentes se crearon con cerio, octaetilporfirina y tetrafenilporfirina; en tales complejos se observó la formación de un "hueco" (similar al de los semiconductores), localizado principalmente en el macrociclo de la octaetilporfirina. La posibilidad de crear diferencias tan pronunciadas de distribución electrónica nos permite pensar que al unir macrociclos con mayores diferencias estructurales se podrían vislumbrar los secretos de la fotosíntesis, el acarreo de oxígeno, el transporte eficiente de carga, el aprovechamiento casi total de la energía luminosa, etc.

En los últimos años, una intensa actividad en química está dirigiendo su atención al estudio de la organización molecular y su consecuente influencia en fenómenos de gran interés, como el efecto criptato, quelato, macrocíclico, etc.

Partiendo del análisis de factores como la topología, el tamaño, la rigidez, el traslape y complementariedad de las especies, la química supramolecular^{6,7} pretende dar una explicación al comportamiento macroscópico de las sustancias; cuestión que no se había podido enfrentar antes por el poco desarrollo de la tecnología espectroscópica. Debido a la posibilidad de controlar algunas propiedades de las sustancias manipulando la forma, tamaño y disposición, empieza a ser común, oír hablar de un "diseño molecular" de una auténtica "ingeniería molecular".

Dentro de este contexto, pretendemos encontrar una ruta de síntesis para obtener complejos que involucren especies macrocíclicas diferentes, unidas a través de elementos lantánidos y posteriormente estudiar la influencia que ejerce la cercanía y disposición de las especies en sus propiedades ópticas y eléctricas. En particular nos interesamos en los macrociclos de ftalocianina y tetrafenilporfirina unidos a elementos lantánidos ya que las dimensiones de las "ventanas" de ambos anillos son diferentes, y los átomos centrales son ocho nitrógenos para la primera y cuatro nitrógenos y cuatro carbonos para la

segunda. Los antecedentes de los complejos formados por dos macrociclos idénticos unidos a un lantánido manifiestan propiedades muy interesantes, que mencionaremos posteriormente, lo cual nos hace pensar que los complejos con macrociclos diferentes presentarán acentuadas aquellas propiedades donde la forma, tamaño y disposición de las especies tienen mayor efecto, como es el caso de la semiconducción y el electrocromismo.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1.-LANTANIDOS

Las "tierras raras" son un grupo de 17 elementos que comprende al escandio, itrio, lantano y a los elementos cuyos números atómicos van del 58 al 71, y que representan 1/6 del total de los elementos conocidos, 1/5 de los elementos presentes en la corteza terrestre y 1/4 de los metales disponibles para ser usados en la tecnología del futuro. En verdad las tierras raras no lo son tanto, ya que por ejemplo el cerio es más abundante que el plomo y los elementos del grupo del platino, más escasos que europio y lutecio.

En 1968 la I.U.P.A.C. recomendó llamar "lantánidos"⁸ a los 14 elementos que siguen al lantano en la clasificación periódica, para distinguir que se trata de un elemento con electrones 4f.

Se ha mostrado⁹ que la energía y distribución espacial de las funciones propias 4f disminuyen casi inmediatamente que la serie lantánida se inicia, provocando que el máximo de la función se localice dentro de la estructura básica 5s 6p del elemento. Tal efecto que se ha comprobado espectroscópicamente¹⁰ se conoce como la "contracción lantánida" y se atribuye a un apantallamiento deficiente (más deficiente que en el caso de los electrones d) de un electrón 4f por otro de la misma subcapa, provocando ello que el núcleo atraiga más fuertemente a los electrones externos, disminuyendo el tamaño de la capa 4f completa, como si al incrementarse el número atómico se creara un pozo de potencial para los electrones 4f.

La contracción lantánida se atribuye principalmente a la forma de los orbitales f y no es tan regular como en el caso de la contracción que sufren los elementos de transición. Para el caso de los lantánidos las mayores contracciones se observan al agregarse los primeros electrones f y después del séptimo (entre terbio y gadolinio).

Muchas de las propiedades físicas y químicas de los lantánidos encuentran una explicación en el hecho de que tales elementos se comportan como elementos de transición interna, debido a que los electrones 4f se encuentran muy bien protegidos de átomos vecinos por la capa 5d 6s. Es por ello que los efectos electrostáticos y de coordinación, tienen poca influencia sobre tales electrones, no así sobre los electrones d y s que son los directamente relacionados con ligandos

y coordinados.

Con la sola excepción del lutecio, el primer estado de oxidación de los lantánidos resulta de la eliminación de un electrón 6s. El segundo estado de oxidación es consecuencia de la eliminación de un segundo electrón 6s y para el tercer estado de oxidación se extrae un electrón 5d o un 4f, quedando así la estructura del xenón junto con la configuración $4f^n$, donde $n=1$ es para el cerio, incrementándose hasta $n=14$ para el lutecio (Tabla 1).

Z	Nombre	Símbolo	Atomo	M ²⁺	M ³⁺	M ⁴⁺
57	Lantano	La	5d ⁵ 6s ¹	5d ¹	(Xe)	
58	Cerio	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ²	4f ¹	(Xe)
59	Praseodimio	Pr	4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	4f ¹
60	Neodimio	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²
61	Prometio	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵	4f ⁴	
62	Samario	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	
63	Europio	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁷	
64	Gadolinio	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷	
65	Terbio	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹	4f ⁸	4f ⁷
66	Disprosio	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	4f ⁸
67	Holmio	Hm	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰	
68	Erbio	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹	
69	Tulio	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	
70	Yterbio	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	
71	Lutecio	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴	

Tabla 1: Configuraciones electrónicas de los iones y átomos lantánidos

El número de oxidación más común para los lantánidos es 3+, pero los estados 2+ y 4+ son frecuentes, ya que un ligero cambio en el medio circundante (campo cristalino) puede provocar que un electrón 4f sea extraído, creándose un ion tetravalente, o puede ocurrir que un electrón 5d regrese a la capa 4f generando un ion divalente. La existencia de estos estados depende del número de electrones en la capa f y de factores químicos, como la energía de solvatación, que juega un importante papel en la estabilidad de tales estados de oxidación.

Los lantánidos son muy electropositivos, factor que combinado con la contracción de los orbitales 4f evita el traslape con los orbitales de los ligandos, conduciendo a la formación de complejos de alto carácter iónico. Esta

combinación de efectos también origina que las propiedades químicas de la serie lantánida cambien muy poco de un elemento a otro cuando aumenta el número atómico, es decir la serie tiene propiedades físicas y químicas "monótonas".

Los iones lantánidos no tienen radios iónicos tan pequeños, lo cual da origen a complejos con números de coordinación grandes; un número de coordinación 8 es común^{11,12} e incluso se han observado números de coordinación mayores.¹³ Los radios iónicos para los iones +2 son más grandes que para los estados +3 y +4.

Lantánido	radio covalente/Å	radio iónico (2+)/ Å	radio iónico (3+)/Å	radio iónico (4+)/ Å
La	1.69		1.061	
Ce	1.65		1.034	0.92
Pr	1.65		1.013	0.90
Nd	1.64		0.995	
Sm	1.66	1.11	0.964	
Eu	1.85	1.09	0.950	
Gd	1.61		0.938	
Tb	1.59		0.923	0.84
Dy	1.59		0.908	
Ho	1.58		0.894	
Er	1.59		0.881	
Tm	1.56	0.94	0.869	
Yb	1.70	0.93	0.858	
Lu	1.56		0.848	

* El radio iónico del Pm³⁺ se ha estimado en 0.979 Å.

Tabla 2. Radios iónicos y covalente de los lantánidos.

La estructura electrónica de los iones lantánidos, en los complejos, está gobernada por dos factores importantes: Un fuerte acoplamiento espín-órbita y un desdoblamiento del campo cristalino muy pequeño. Lo primero refleja el gran tamaño de la carga nuclear, mientras que la segunda refleja la contracción de los orbitales 4f. Las magnitudes relativas de las perturbaciones que actúan sobre los orbitales f degenerados para los lantánidos son: repulsión electrón-electrón > acoplamiento espín-órbita > desdoblamiento del campo cristalino.

Por esa razón, la configuración electrónica 4f puede usualmente ser tratada en una primera aproximación por el esquema de acoplamiento Russell- Saunders.

Los electrones 4f no influyen grandemente en las propiedades químicas de los complejos, pero sí lo hacen en las propiedades físicas, ya que su momento orbital y de espín no están balanceados, de tal suerte que la mayoría de los lantánidos son fuertemente paramagnéticos. Esto resulta muy útil, ya que los espectros de resonancia magnética nuclear de compuestos con iones paramagnéticos presentan grandes desplazamientos y un análisis detallado de sus señales conduce al conocimiento de la estructura electrónica y molecular de tales compuestos.

Los espectros de absorción de los iones lantánidos reflejan bandas muy agudas en las regiones ultravioleta cercano, visible e infrarrojo cercano (300-900 nm.). Las transiciones, se sabe, son de tres tipos: entre niveles 4f, de un nivel $4f^n$ a un $4f^{n-1}5d^1$, o bien una transferencia de carga lantánido-ligando. La relativa baja intensidad de las absorciones f-f ($\epsilon < 10$) refleja transiciones prohibidas, que sólo llegan a ser débilmente permitidas a través del campo cristalino pequeño que perturba la simetría, cuya presencia se manifiesta frecuentemente en el desdoblamiento de las bandas de absorción.

Muchos iones metálicos absorben radiación UV o visible, pero sólo muy pocos la reemiten en forma de fotones en la misma región del espectro electromagnético. Se sabe que los lantánidos y sus complejos manifiestan una fuerte luminiscencia ya sea en estado sólido o en solución. Desde este punto de vista se clasifica a los lantánidos en dos categorías:¹⁴

a).- Aquellos elementos que exhiben una fuerte luminiscencia ya sea aislados o complejados, debido a la amplia separación entre el primer estado excitado y los estados vibracionales, lo cual facilita la emisión luminosa. Tales elementos son Sm, Eu, Tb y Dy.

b).- Los que manifiestan solo una pequeña fluorescencia (Pr, Nd, Ho, Er, Tm y Yb) debido a las pequeñas diferencias entre los estados energéticos excitados, lo cual incrementa la probabilidad de transiciones no radiativas.

1.2.-LAS FTALOCIANINAS

En 1907, Braun y Tcherniac, sintetizaron por accidente la primera ftalocianina. En 1927 Diesbach y Von der Weid, se toparon con un complejo de color azul que contenía cobre íntimamente ligado y que mostraba una estabilidad térmica notable. En 1928, un compuesto insoluble de color azul oscuro se encontró en los recipientes de hierro que la Scottish Dyes Ltd. de Escocia usaba para la síntesis de ftalamida. En la década de los 30's, Linstead^{15,16} inició el estudio específico de tales compuestos, descubriendo que cuatro unidades de isoindol, entraban en la formación de un sistema altamente conjugado. Linstead llamó al compuesto ftalocianina, según las raíces griegas nafta (aceite de roca) y cianuro (azul oscuro).

Al realizar estudios de difracción de rayos X en complejos de Ni(II), Cu(II) y Pt(II), Robertson y colaboradores,^{17,18} encontraron que la ftalocianina es un ligando tetradentado de estructura plana con 18 electrones π deslocalizados, en el que existen tres tipos de átomos de nitrógeno (Figura 1): los nitrógenos pirrólicos (N_1), nitrógenos aza centrales (N_2) y los nitrógenos aza puente (N_3), siendo los nitrógenos centrales y los externos, energéticamente muy diferentes en la ftalocianina libre, pero muy similares en la metaloftalocianina. Robertson propuso representar desde entonces como H_2Pc ($C_{32}H_{18}N_8$) al macrociclo de ftalocianina.

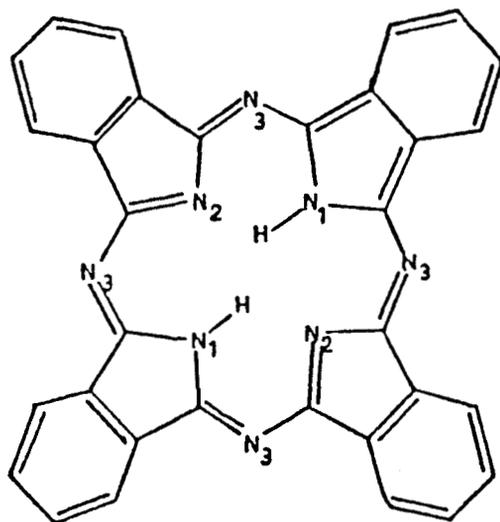


Figura 1. Estructura de la ftalocianina libre.

Las ftalocianinas metálicas son en general compuestos térmica y químicamente muy estables que se descomponen por arriba de los 550°C y resisten el ataque de los ácidos de Brönsted. Como demostró B.D. Bezerin¹⁹ en 1962, dicha estabilidad aumenta con el radio iónico y la carga del catión que se coordina con los cuatro átomos de nitrógeno centrales.

En artículos como el de Lever²⁰ se reporta la síntesis de un gran número de ftalocianinas de metales y metaloides, así como una gran cantidad de datos espectroscópicos, termodinámicos y estructurales. La figura 2 muestra las dimensiones aproximadas de la ftalocianina libre y metalizada tomadas de tal artículo.

En primera instancia, la ftalocianina fue utilizada como un pigmento muy estable y resistente (azul de ftalocianina que es ftalocianina de cobre), posteriormente se manifestó como el primer semiconductor orgánico,²¹ demostrándose más tarde que la conductividad y las propiedades ópticas están íntimamente relacionadas en estos compuestos.²²

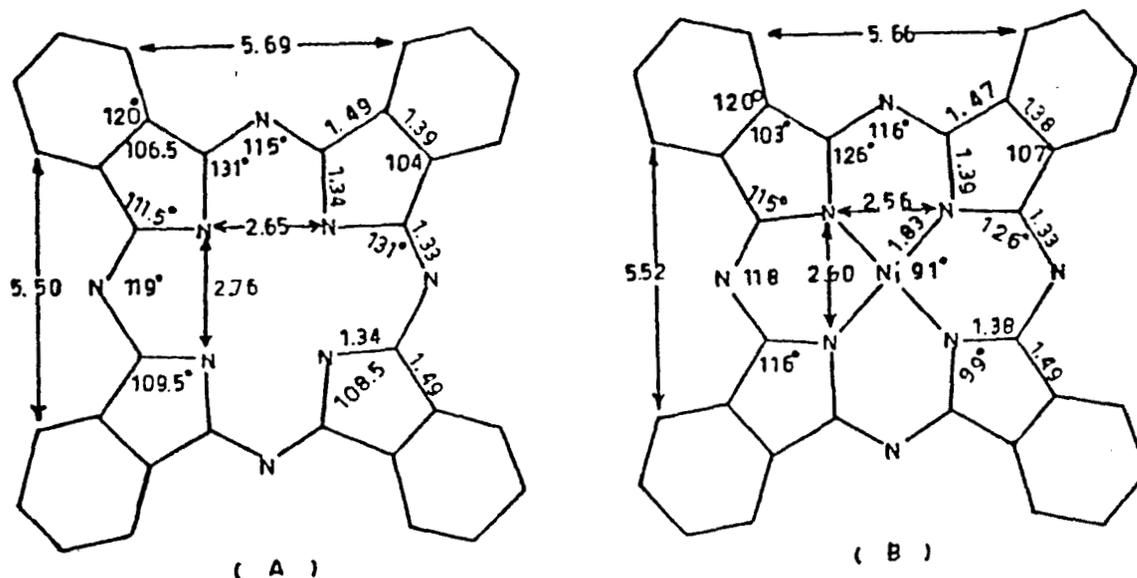


Figura 2. Dimensiones (en Å) y ángulos de a) la ftalocianina libre y b) de una ftalocianina de níquel.

Debido a que la estructura de las ftalocianinas es muy parecida a la de las porfirinas, y debido también a que las ftalocianinas son más sensibles que éstas a la unión axial²³ (complejos μ -oxo), oligomerización y solvatación, se las utiliza como modelos para estudiar procesos como el transporte de O_2 por la hemoglobina (reacciones redox), transporte de gases, catálisis enzimática, fotosíntesis y metabolismo.

Weber y Buch^{24,25} reportan que las ftalocianinas tetrasulfonadas de hierro (II), acarrean oxígeno, y lo fijan a su estructura cuando se disuelven en agua y ácido sulfúrico fumante. En este mismo tema, se ha encontrado que la ftalocianina tetrasulfonada de Co(II) tiene la capacidad de reducir al oxígeno, al ser soportada en un electrodo de grafito en medio alcalino al que se aplica un voltaje.²⁶

Actualmente la superconductividad de polímeros orgánicos e inorgánicos, especialmente los unidimensionales, es un tema de gran interés. Generalmente los materiales usados son electrodonadores o electroattractores altamente polarizables y de estructura plana. Como sabemos, las ftalocianinas son estructuras planas que pueden formar compuestos unidimensionales, por lo cual son candidatos muy atractivos para ser donadores en superconducción y forman parte de una serie de compuestos que por sus notables características se nombran "metales moleculares".²⁷⁻³¹

1.3.-DIFTALOCIANINAS LANTANOIDES

El primer compuesto que contiene dos unidades de ftalocianina unidas a un ion de estaño (IV) fue sintetizado en 1936 por Barret³², en colaboración con Linstead. Esto permitió que en 1965, Kirin y Moskalev³³ informaran haber obtenido complejos similares con praseodimio, neodimio, erbio y lutecio, al calentar a 280°-290°C una mezcla de acetato de lantánido, $L(\text{Ac})_3$, y dicianobenceno (DCB) en relación molar 1 : 8. Los espectros UV-Vis. de las ftalocianinas metálicas presentan comúnmente un máximo de absorción cerca de los 660-670 nm, en cambio la fracción azul que los científicos rusos obtenían al purificar por cromatografía en columna de alúmina el producto de sus reacciones, lo presenta desplazado a menores longitudes de onda (634 nm.), como se había demostrado que ocurría con el complejo de estaño (IV)³⁴; tal semejanza parecía confirmar que la fracción azul era diftalocianina lantanoide, $\text{HL}(\text{Pc})_2$. La otra fracción que obtenían era de color verde y se resistía a ser extraída, motivo por el cual se le supuso como monoftalocianina lantanoide.

En 1967, los mismos científicos rusos, reportan la síntesis de un complejo binuclear de neodimio, constituido por tres macrociclos de ftalocianina ligados por medio de dos iones de neodimio trivalente (Pc_3Nd_2).³⁵ En base a este trabajo propusieron en 1970³⁶, una técnica para obtener exclusivamente diftalocianinas de Yb, Nd y Er, a partir de una mezcla 1: 10 de acetato y DCB que se calienta a 300°C. En el mismo artículo, los autores hacen hincapié en que la desaparición de la banda a 1006-1008 cm^{-1} (muy intensa y característica de la ftalocianina libre) en el espectro IR. de sus compuestos, parecía ser el mejor indicio de la formación de las diftalocianinas. Igualmente manifiestan que las diftalocianinas (o bien las triftalocianinas) existieran siempre y cuando el ion central sea tri o tetravalente, y su radio covalente mayor al radio de la "ventana" del macrociclo de ftalocianina (la mitad de la distancia entre los dos nitrógenos pirrólicos). Actualmente se sabe que el radio de la ventana central de las ftalocianinas es de 1.83 Å, pero los autores rusos utilizaron el valor de 1.35 Å, para explicar la formación de las diftalocianinas. En este sentido es sorprendente que el estaño, que tiene un radio covalente de 1.40Å, forme un complejo de tipo diftalocianina. Con esta hipótesis en mente, Kirin y Moskalev³⁷, por un lado, y Lux y Dempf³⁸, por otro, se dieron a la tarea de preparar diftalocianinas actinoides.

Los estudios de difracción de rayos X en monocristales han mostrado^{39,40} que la estructura de las diftalocianinas se asemeja a un "emparedado" (Figura 3), donde los dos macrociclos están conectados por medio del ion lantanoide, con una

separación de aproximadamente 3\AA y girados 45° uno respecto al otro. Es interesante mencionar que uno de los macrociclos presenta una deformación de aproximadamente 13° en su planaridad, la cual en un principio se atribuyó a efectos de tipo estérico, pero como posteriormente se demostró, por medio de susceptibilidad magnética, se debía a la existencia de un electrón desapareado en la molécula, muy probablemente localizado en el macrociclo deformado.⁴¹

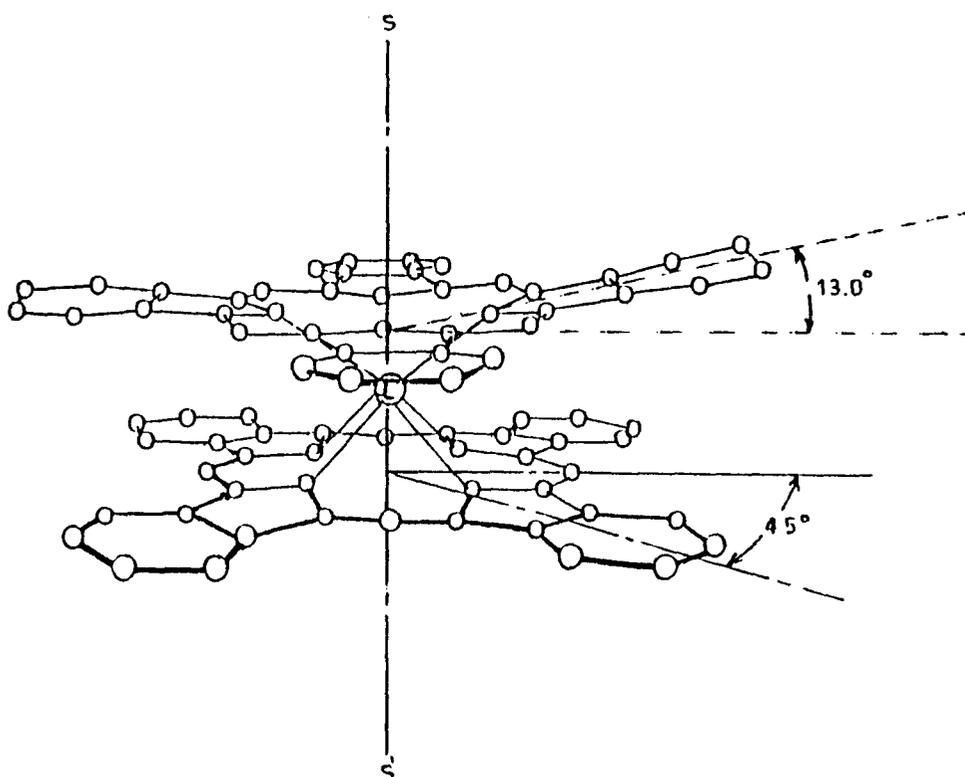


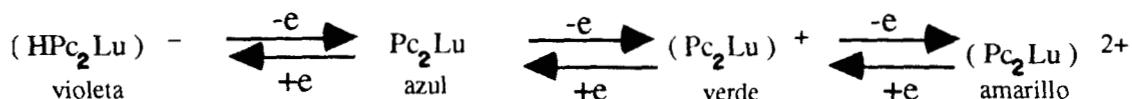
Figura 3. Estructura tridimensional de una diftalocianina lantanoide.

En 1972, Kirin y Moskalev⁴² descubrieron un cambio apreciable en el color de una película de diftalocianina de lutecio (observable también en sus espectros UV-Vis.) depositada sobre un electrodo al que se le aplica una diferencia de potencial de 0.0-1.0 volts. En 1975, los mismos autores⁴³ manifiestan que las diftalocianinas lantanoideas (trivalentes) son muy sensibles a los cambios de pH y sus espectros UV-Vis. varían notablemente al pasar del medio ácido al básico; propiedad que se atribuyó a la existencia de un protón liberable en uno de los macrociclos, según la reacción:

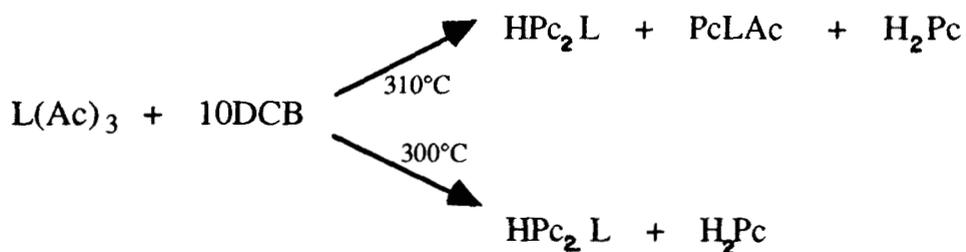


A diferencia de aquellos complejos con iones tetravalentes, las diftalocianinas protonadas, **HLPc₂**, presentan una banda de absorción extra, cerca de los 500 nm. Esta observación, permite sugerir el uso de las diftalocianinas lantanoides tetrasulfonadas como indicadores ácido base.^{44,45}

Nicholson y Galiardi⁴⁶ demostraron con un compuesto de lutecio, la posibilidad de interconvertir una ftalocianina en sus forma neutra, mono y dicatiónica por la eliminación sucesiva de electrones, al aplicar un voltaje del orden de 1.2 volts. Lo interesante es que el color de cada especie obtenida es distinto. Este fenómeno poco usual, llamado *electrocromismo*, fue estudiado ampliamente por Nicholson y Pizzarello en una diftalocianina de neodimio⁴⁷. Lo útil del efecto es la posibilidad de aplicarlo en técnicas gráficas y en la creación de desplegados electrónicos, ya que las diftalocianinas de lantánidos son, por lo común, semiconductores. La siguiente reacción muestra los cambios asociados con la aplicación del voltaje:



La síntesis de las diftalocianinas adolece de un problema grave, ya que además de estas, se forman otras especies. Como mencionaron Clarisse y Riou⁴⁸ en 1987, las variables importantes son la temperatura y el tiempo de reacción. Estos investigadores encontraron que el tiempo óptimo es de tres horas, no de unos cuantos minutos, y la temperatura recomendable de 300°C, ya que al calentar a 310°C se generan además de la diftalocianina, la monoftalocianina y una mayor cantidad de la ftalocianina libre, según la reacción:



Clarisse y Riou purifican sus compuestos por medio de un tren de sublimación con flujo de nitrógeno como tradicionalmente se hace con la mayoría de las ftalocianinas metálicas⁴⁹ En base a sus resultados trazan una diferencia clara entre los espectros IR de la diftalocianina y la monoftalocianina (Tabla 3), encontrando que bandas a 1073, 1413, 1460 y 1487 cm^{-1} , permiten identificar a esta última.

$\text{H}_2\text{Pc} (\text{cm}^{-1})$	$\text{PcLuAc} (\text{cm}^{-1})$	$\text{Pc}_2\text{Lu} (\text{cm}^{-1})$
720-750	725	725
780	740	740
	821	811
874	886	886
1008		
	1063	1063
1093	1073	
1111	1115	1115
1119		
1335	1331	1323
1437	1413	
1468	1460	1452
1502	1487	

Tabla 3: Principales bandas de IR de la ftalocianina libre y de las especies ftalocianina-lantánido.

El mismo año de 1987, Markovitsi et al.⁵⁰ informaron sobre el uso de la espectroscopía en la región del IR-cercano para distinguir a las distintas especies de ftalocianinas lantanoides, en forma semejante a como se hace con las octaetilporfirinas lantanoides, pero es en el artículo de Clarisse y Riou donde se hace la mejor localización de tres bandas en tal región. En la tabla 4 se muestran solo las bandas cercanas a 800 nm que son fácilmente observables en el espectro UV-Vis.

Así mismo, es importante decir finalmente que en el trabajo de Clarisse y Riou, se muestra claramente que el espectro UV-Vis. de las diftalocianinas es

aquel que presenta su máximo de absorbancia en 650-680 nm (Tabla 4) y el de una monoftalocianina el que lo presenta en 625-640 nm, y no como en un principio argumentaban autores como Kirin y Moskalev o Katsuga y Ando⁵¹ (Figura 4). La confusión se debe principalmente a que la especie monoftalocianina lantanoide, **L(Pc)Ac**, presenta un espectro que se asemeja mucho al espectro de la especie reducida que tiene un electrón desapareado, **PcLPc^o**, pero queda bien claro que la diftalocianina protonada, **HL(Pc)₂**, es la que presenta el espectro más complejo. Es importante decir que únicamente en las diftalocianinas aparece una pequeña banda en la región de los 450 a 480 nm, que se atribuye a transiciones π - π^* provocadas por las interacciones entre las nubes de electrones de los dos macrociclos.

Compuesto	Bandas (nm)		
Pc ₂ Nd	676	455-485	808*
Pc ₂ Gd	668	459	809*
Pc ₂ Tb	665	459	809*
Pc ₂ Dy	664	459	809*
Pc ₂ Tm	660 [†]	458 [†]	
Pc ₂ Yb	659	457	811*
Pc ₂ Lu	659	457	811*
PcNdAc	639	680	817*
PcLuAc	626	712	821*

* Banda en el IR-cercano, † Datos tomados de referencia 48.

Ac = CH₃-COO⁻

Tabla 4 : Bandas UV-Vis. de las especies ftalocianina-lantánido.

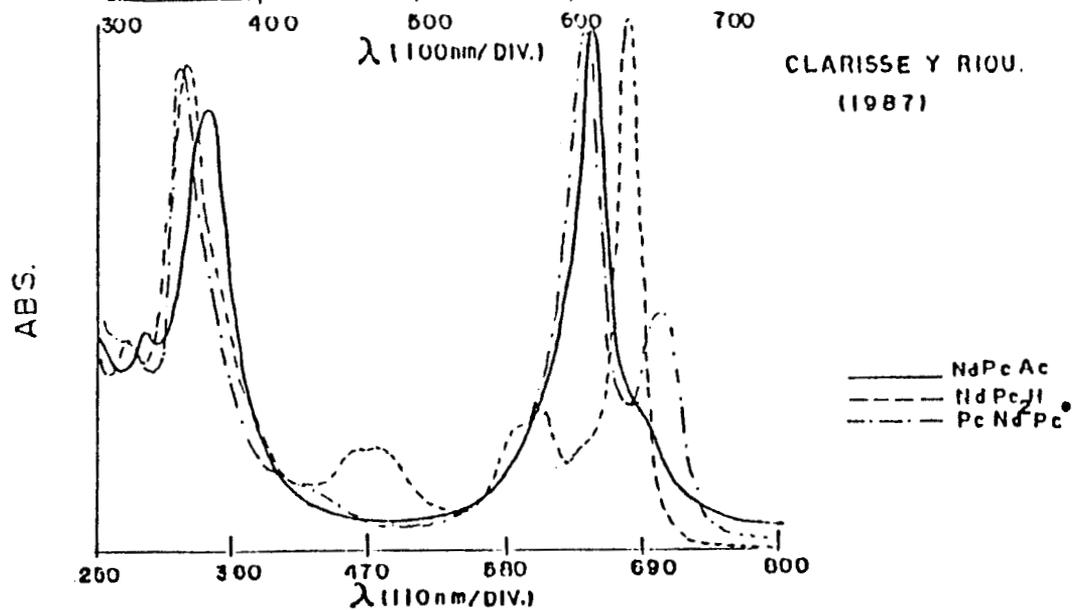
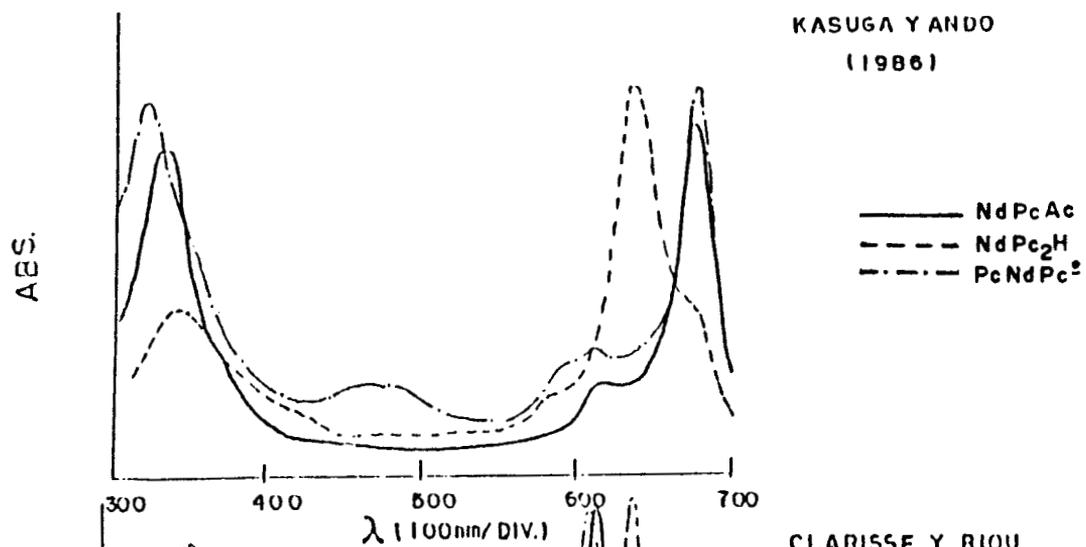
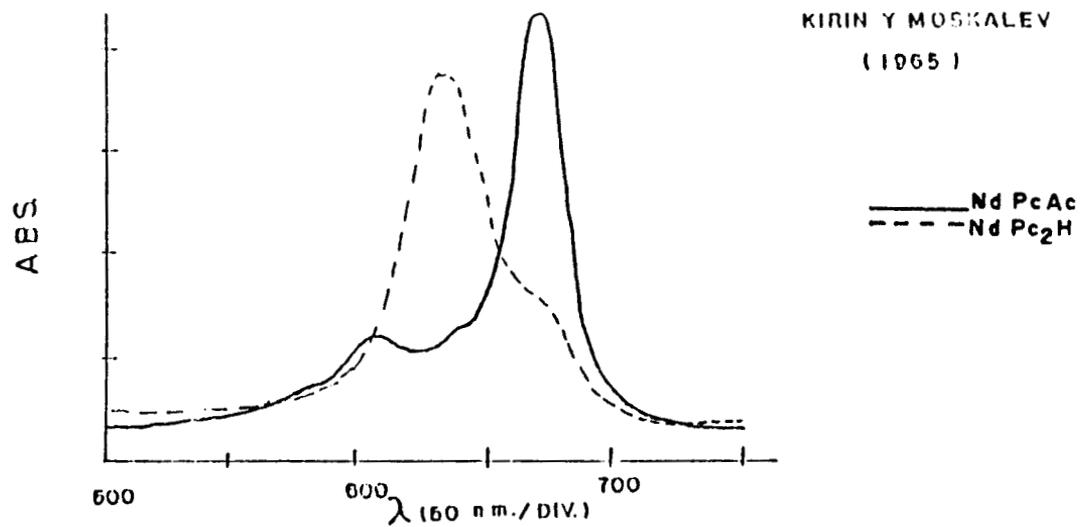


Figura 4. Espectros UV-Vis. de las especies de ftalocianina de neodimio según (A) Kirin y Moskalev, (B) Katsuga y Ando y (C) Clarisse y Riou, donde NdPcAc es la monoftalocianina; NdPc_2H es la diftalocianina y PcNdPc^\bullet es el radical de diftalocianina.

1.4.-LAS PORFIRINAS

Las porfirinas son un grupo de compuestos derivados de la porfina (figura 5); se diferencian de ésta, en que presentan una serie de sustituyentes químicos en la periferia de su estructura. La porfina consiste de cuatro anillos de pirrol unidos a través de cuatro puentes metino para formar un macrociclo altamente conjugado, en el que 18 de los 22 electrones π intervienen en la deslocalización, lo cual está de acuerdo con la regla de Hückel para compuestos aromáticos.

En la estructura de las porfirinas existen 4 átomos de nitrógeno; dos nitrógenos pirrólicos que como en el caso de las ftalocianina libre sostienen un átomo de hidrógeno, y dos nitrógenos aza que mantienen un doble enlace con un carbono del anillo.

Las metaloporfirinas, son aquellas especies derivadas de las porfirinas, que se generan cuando un catión desplaza a uno o los dos hidrógenos pirrólicos e incluso puede coordinarse con los nitrógenos aza por medio de los pares de electrones libres que estos últimos poseen⁵². Puede considerarse a las metaloporfirinas como la combinación de un catión cualquiera con el anión porfinato P^{2-} , que es un ligando tetradentado, dinegativo, rígido y cerrado (en el que la carga negativa se deslocaliza por medio del sistema de electrones π que forman los cuatro nitrógenos).

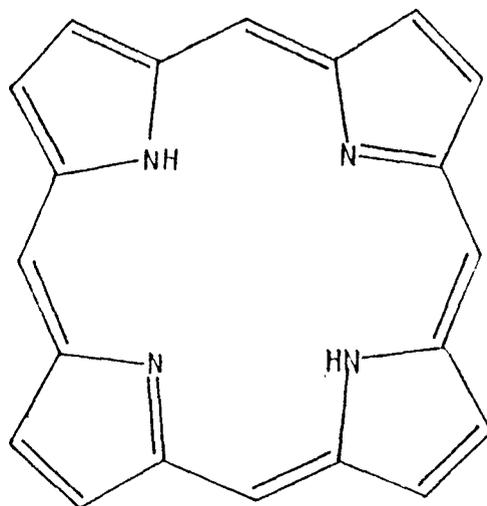


Figura 5. El macrociclo de porfina.

Las porfirinas son compuestos altamente coloreados y estables, pero sus soluciones suelen ser inestables a la luz. El macrociclo de porfirina es estable en ácido sulfúrico (que se usa como desmetalizador), pero puede destruirse con ácido perclórico, ácido crómico, ácido yodhídrico o permanganato.

Como se muestra en la figura 6, el diámetro de la ventana central de la porfirina está restringido y por lo tanto no puede acomodar tan fácilmente al metal cuyo radio iónico sea mayor que 2.01Å .⁵³ Esto determina que el ion central se encuentre o no en el plano de la molécula. Así mismo, los ligandos axiales pueden provocar el mismo efecto e incluso deformar la estructura del macrociclo porfirínico.

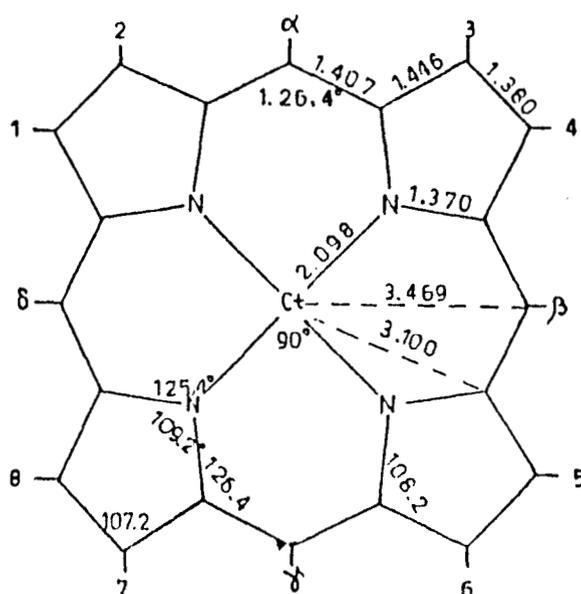
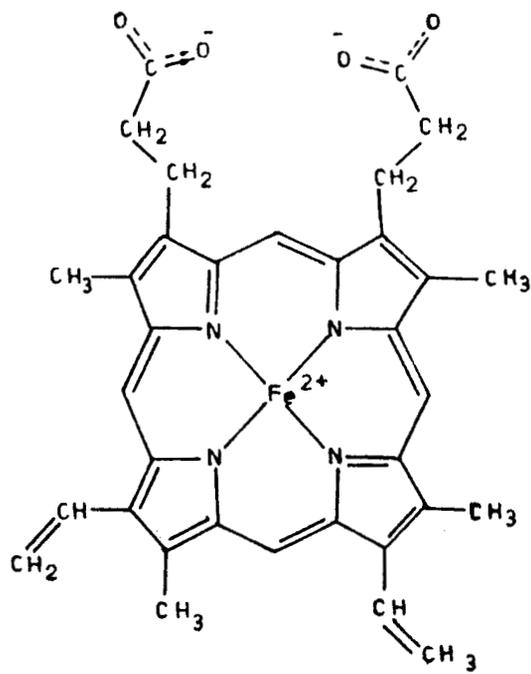
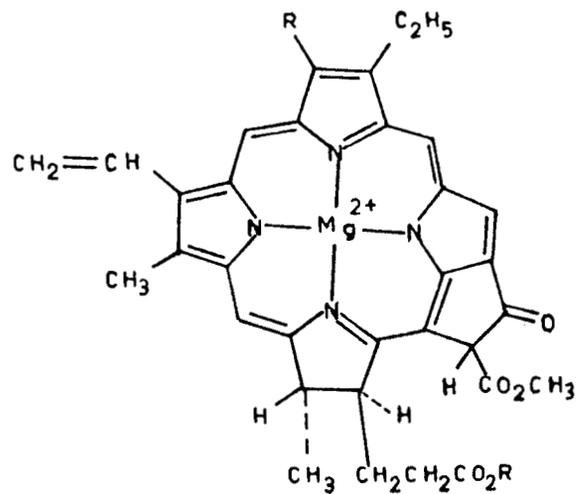


Figura 6. Angulos, longitudes de enlace (en Å), y posiciones de los sustituyentes en una porfirina metálica.

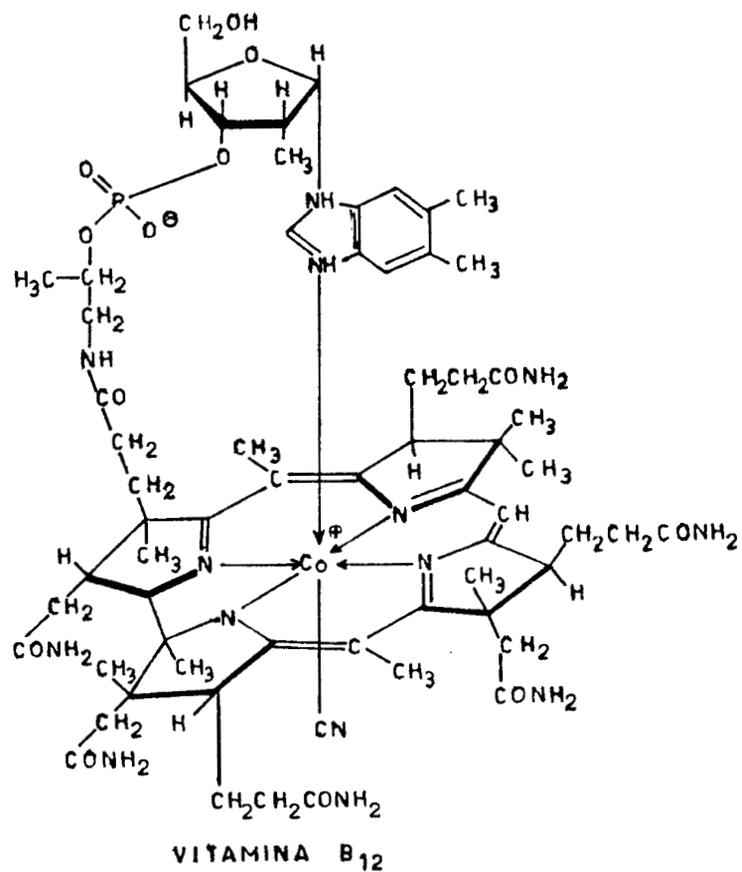
Se sabe que muchas porfirinas y metaloporfirinas tienen funciones metabólicas debido a sus sustituyentes periféricos y al metal que ocupa el centro del macrociclo. Por ejemplo, las porfirinas de hierro forman el grupo prostético de varias hemoproteínas, citocromos e incluso de algunas enzimas como la peroxidasa o la catalasa. El magnesio se une a las clorinas que colectan la energía necesaria para la fotosíntesis y el cobalto se une a la porfirina que existe en la vitamina B_{12} (figura 7).



GRUPO HEMO



CLOROFILA



VITAMINA B₁₂

Figura 7. Algunas moléculas de importancia biológica en las que existe el anillo porfirínico.

En 1883, Soret descubrió una banda intensa de absorción (que desde entonces se nombró banda de Soret), cerca de los 400 nm al trabajar con hemoglobina, posteriormente Gaugee la observó en las porfirinas. Actualmente se sabe que esta banda es la más característica e intensa ($\epsilon = 400,000.$) en las porfirinas.

La primera porfirina inusual, no natural o "exótica", una porfirina con estaño, fue preparada en 1909 por Milroy. En 1913 Willstatter y Forsen lograron la reinsertión del magnesio en una porfirina derivada de la clorofila. Basándose en el trabajo realizado por Fischer en 1940⁵⁴, Treibs⁵⁵ presenta en una magnífica monografía la síntesis de porfirinas con Na, K, Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ag, Sn, Tl, Zn, Al, As, Pb, Ga, In, Ge, Sb, Pd y Hg.

Para 1974, el interés por completar la tabla periódica de las metaloporfirinas había crecido enormemente, principalmente por parte de los químicos inorgánicos que intuían la importancia de los metales en los sistemas biológicos y el enorme potencial de nuevos materiales. En la tabla 5 se muestran los metales usados y los líderes de los principales grupos de trabajo en ese año.

Metal central	Autor
As, Sb, Bi	Treibs ⁵⁶
Ru, Rh, Ir, Mo	Fleischer ^{57,58}
Sc, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Os	Buchler ⁵⁹
Ti, Cr, Tc, Re	Tsutsui ^{60a 62}
Eu, Pr, Yb	Horrocks ⁶³
Th, Ac, U	Horrocks, Lux ⁶⁴

Tabla 5: Metaloporfirinas novedosas en 1974.

1.5.-PORFIRINAS LANTANOIDES

De los autores mencionados en la Tabla 3, debemos destacar a W. De W. Horrocks Jr., quien en compañía de Wong⁶³, La Mar⁶⁵, Sipe III⁶⁶ y Greenberg⁶⁷ se consideran los pioneros en la síntesis de porfirinas lantanoides. El interés central de estos autores era preparar complejos porfirínicos con iones lantanoides trivalentes, debido a que manifiestan grandes anisotropías magnéticas,, que los convierte en magníficos agentes desplazantes en resonancia magnética nuclear, haciéndose factible, un nuevo tipo de prueba y análisis de estructura de moléculas de interés biológico.

Primeramente, Horrocks y colaboradores prepararon los complejos acetilacetato de tetrafenilporfirina de Eu^{3+} , Yb^{3+} y Pr^{3+} ($\text{L}(\text{TPP})\text{acac}$). En 1975, Horrocks (en compañía de C. P. Wong), informó de la síntesis de porfirinas con torio e itrio⁶⁸, un poco más tarde manifiesta la incorporación de este último en la mioglobina⁶⁹, haciéndose entonces plausible el uso de la espectroscopía de fluorescencia en el estudio de tales sistemas. Para 1976 Horrocks y Wong⁷⁰, informan que los complejos monoporfirínicos de itrio, lutecio y torio, manifiestan una fuerte emisión fluorescente del segundo estado excitado singulete al estado basal ($\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$), lo cual es relativamente raro, ya que la mayoría de las moléculas fluorescentes lo hacen del primer estado excitado al estado basal ($\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$).

En 1983. C. P. Wong⁷¹, presenta un artículo en el que describe la síntesis de complejos del tipo $\text{L}(\text{P})(\beta\text{-dicetonato})$ con itrio, torio y todos los lantánidos, según la reacción:



donde L es un ion lantánido trivalente positivo, H_2TPP es el macrociclo de tetrafenilporfirina (figura 8), acac es el ligando bidentado acetilacetato (β -dicetona) y TCB es el disolvente triclorobenceno usado para mantener un reflujo prolongado.

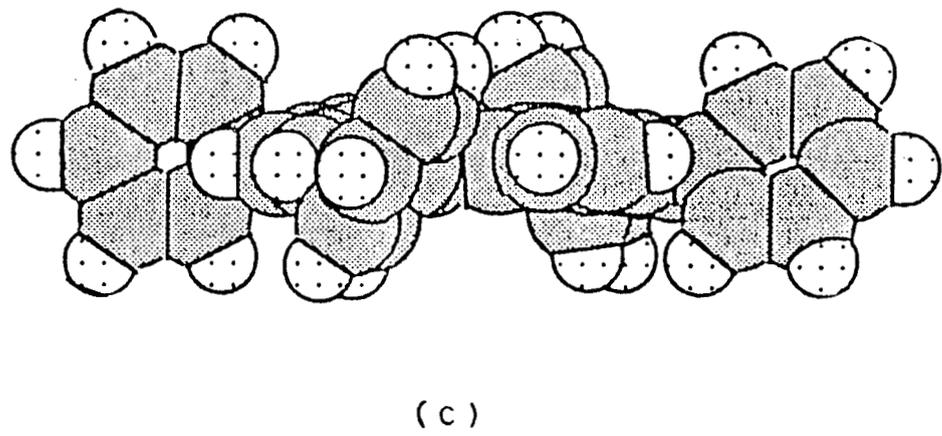
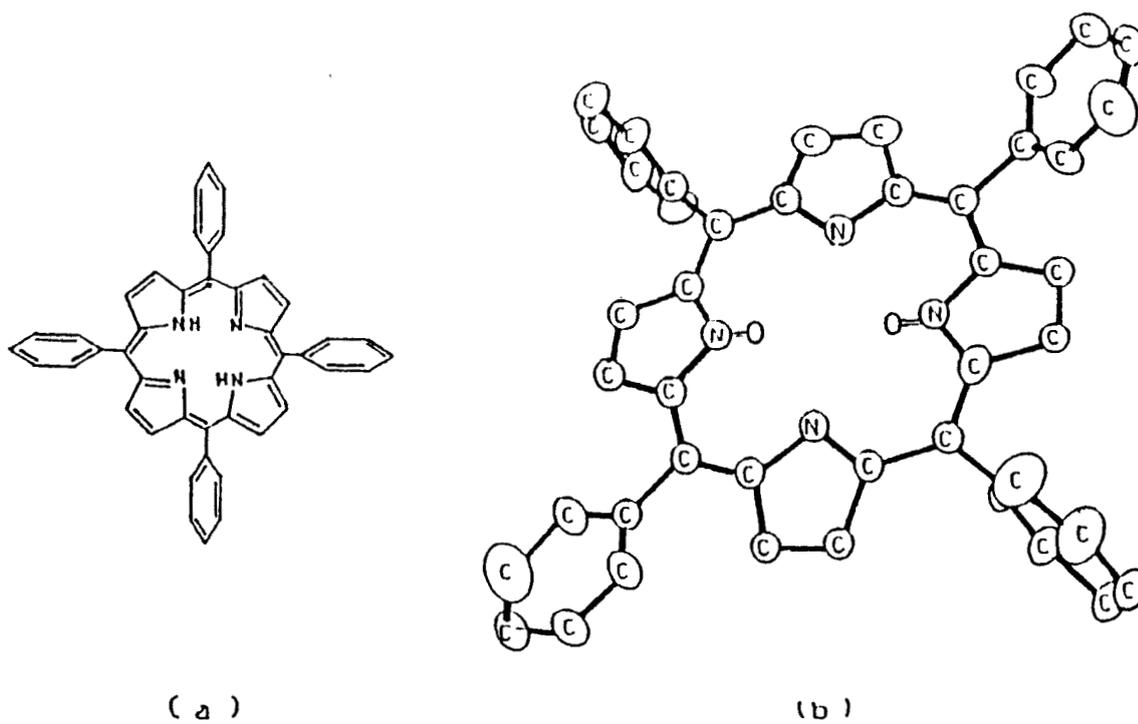


Figura 8. a) la tetrafenilporfirina H_2TPP , b) proyección de la misma molécula y c) detalle de la disposición espacial de los fenilos.

Otro de los pioneros, J. W. Buchler⁷², logró la preparación de complejos de cerio, praseodimio y europio unidos a dos moléculas de octaetilporfirina (H_2OEP), cuyas estructuras cristalográficas manifiestan que los macrociclos están girados 45° respecto de su posición eclipsada y separados una distancia de 3.4 \AA (Figura 8), pero lo más interesante es que existen dos especies de macrociclo en una misma molécula; la especie dianiónica (OEP^{2-}), y una especie radical monoaniónica ($OEP^{1\cdot-}$), deficiente en electrones. Estos complejos manifiestan una banda de transferencia de carga en el infrarrojo cercano, cuya energía depende del radio iónico del lantánido.

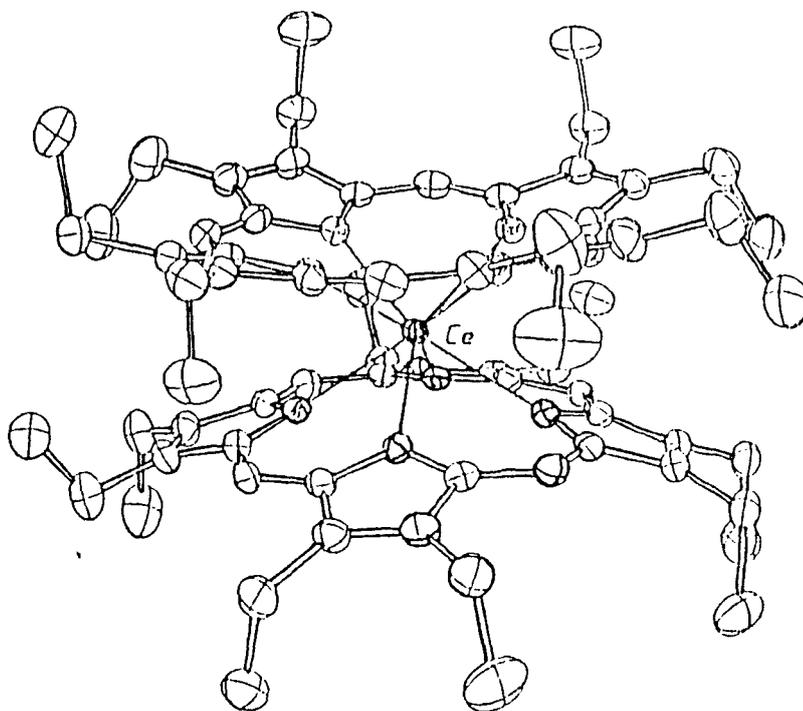
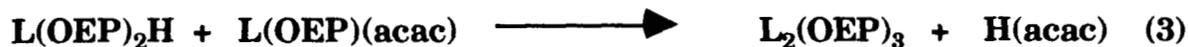


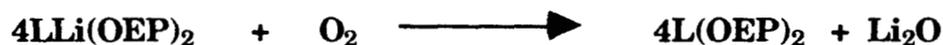
Figura 8. Estructura tridimensional del complejo $Ce(OEP)_2$

En 1988, Buchler et al.⁷³ manifiestan que la obtención de los complejos di o tri-porfirínicos lantanoides, depende grandemente del tiempo de reacción, según la secuencia:



La reacción (1) genera la monoporfirina, **LOEP(acac)**, en un tiempo aproximado de 4 horas, para obtener el complejo doble, **L(OEP)₂H**, deben transcurrir generalmente 20 horas y si el tiempo se prolonga más, se produce el complejo triple (**L₂(OEP)₃**).

Es obvio que los complejos doble y triple serán más improbables de formarse si el radio del ion es pequeño; a este respecto se ha observado que del lantano al terbio es muy factible la generación de las especies dobles y triples con la técnica arriba mencionada y del disprosio al lutecio no lo es. Para salvar esta dificultad se recurre a un camino alternativo que involucra intermediarios de litio según las reacciones:



Debido a que los radios iónicos de holmio, erbio e itrio, son muy semejantes, Buchler preparó el complejo con este último elemento y obtuvo un 3% del complejo doble que manifestó la presencia de un electrón desapareado en su estructura.

El mismo año de 1988, Buchler et al.⁷⁴ presentan la preparación de bisoctaetilporfirinas con todos los lantánidos, e inician sus intentos con el macrociclo que utilizó inicialmente Horrocks, la tetrafenilporfirina (**H₂TPP**). Lo más importante en este artículo es que Buchler determina los potenciales redox, y encuentran que dependen grandemente de la separación entre los macrociclos de octaetilporfirina.

En fecha muy reciente, Buchler⁷⁵ informó sobre la obtención de los complejos bistetrafenilporfirinas con la mayoría de los lantánidos (no manifestó nada de los complejos con Ce y Pm) y proporciona las principales bandas UV-Vis., IR-cercano (Tabla 7); concluyendo su trabajo con una serie de gráficas donde muestra que la energía de las bandas en el I.R.-cercano disminuye al aumentar el radio iónico del lantánido, lo cual es lógico, si se piensa que a mayor radio del ion central, mayor distancia entre los macrociclos, y menor interacción entre los mismos

L	Banda B/nm.	Banda I/nm.	Banda II/nm	Banda IR-c / nm *
La	412	562	610	800
Pr	412	562	612	818
Nd	410	562	614	816
Sm	410	562	616	820
Eu	410	560	614	816
Gd	410	562	618	814
Tb	408	562	616	810
Dy	408	560	616	810
Ho	408	560	614	810
Er	408	562	614	810
Tm	408	564	616	810
Yb	408	564	612	810
Lu	408	562	610	810

* Banda en el IR-cercano.

Tabla 7: Las tres Bandas en la región UV-Vis. y una banda en el IR.-cercano de los complejos HL(TPP)₂ en CH₂Cl₂ sintetizados por Buchler (ref. 75)

1.6.-COMPLEXOS MIXTOS PORFIRINA-FTALOCIANINA

Un sistema de macrociclos porfirínicos estrechamente espaciados tiene un importante papel en diversos sistemas de proteínas fotosintéticas y acarreadoras de oxígeno y en los polímeros unidimensionales, nombrados conductores orgánicos⁷⁶. Por ejemplo, en la unidad fotosintética las interacciones electrónicas entre las moléculas de los fotosistemas FS-I y FS-II provocan que exista una absorción a longitudes de onda grandes (650 nm) para el sistema neutro FS y una absorción en la zona del infrarrojo cercano para el catión FS⁺.

En los sistemas descritos en las secciones anteriores, formados por macrociclos idénticos unidos por medio de un ion lantánido, se ha encontrado que la interacción π - π es muy fuerte, lo que provoca una distribución desigual de la densidad electrónica en la molécula. Lo más interesante a ese respecto es que ello provee de propiedades semiconductoras (se forma un "hueco") a los complejos de este tipo. La aparición de una absorción en la región del IR- cercano indica que las interacciones π - π perturban significativamente la estructura electrónica de los complejos de tipo emparedado, comparados con los macrociclos simples de **H₂OEP** y **H₂TPP**. En los radicales catiónicos de los complejos de macrociclos idénticos tal interacción resulta en una completa deslocalización del hueco dentro de los dos anillos.

La banda de Soret en los complejos Ce(OEP)₂ y Ce(TPP)₂ está desplazada hacia el azul, respecto del espectro de los complejos con un solo macrociclo. Este desplazamiento se atribuye a interacciones entre los macrociclos en sus estados excitados que originan la banda B.

En fechas recientes D.F. Bocian⁷⁷⁻⁸⁰ y colaboradores, han llamado la atención sobre el hecho de que la fuerte interacción π - π^* entre macrociclos diferentes juega un importante papel en las propiedades ópticas y de conducción en los complejos porfirínicos lantanoideos. La analogía se observa en los centros fotorreceptores de la clorofila bacteriana interactuando con su matriz protéica. La eficiencia con que los fotorreceptores transforman la luz en una corriente eléctrica depende en gran medida de la asimetría de los macrociclos involucrados y de su disposición espacial. Se sabe que existe una competencia entre la transferencia de energía y la transferencia de electrones. Los trabajos de Bocian están basados principalmente en complejos dobles con tetrametilporfirina (**H₂TMP**) y tetrafenilporfirina.

En 1990, Holten et al.^{81,82} informaron de la síntesis de complejos de tipo Ce(OEP)(TPP) y encontraron que en ellos el hueco reside principalmente en el

anillo de OEP.

M. Moussavi y A. De Cian⁸³ informaron en 1986 de la síntesis de una serie de compuestos mixtos, en los cuales una diftalocianina lantanoide (con Nd, Eu o Gd), se une a un tercer macrociclo de tetrametoxifenilporfirina, **H₂TMPP**, por medio de un segundo átomo del mismo lantánido. El espectro UV-Vis. que estos autores presentan tiene una peculiaridad, y es que presenta dos bandas de Soret, una para ftalocianinas y otra de porfirinas, además de las bandas típicas de la especie radical de diftalocianina. El método de Moussavi se basa en el uso de ftalocianina de dilitio y acetilacetatos lantanoides.

Debido a las posibilidad de colocar sustituyentes diferentes en los fenilos que la tetrafenilporfirina presenta en los carbonos metínicos y debido también a que estos grupos provocan una distribución más irregular de los electrones en el anillo, decidimos usarla como uno de los macrociclos de los complejos mixtos, el otro será una ftalocianina.

1.7.-ESTRUCTURA ELECTRONICA Y ESPECTROS

En las pasadas dos décadas un gran número de informes han aparecido en los que se describe la habilidad de ciertas ftalocianinas y porfirinas de metales de transición (principalmente hierro y cobalto) para catalizar la reducción electroquímica del oxígeno molecular. Por tal motivo, muchos autores han calculado la estructura electrónica de las porfirinas⁸⁴, las ftalocianina⁸⁵⁻⁸⁷ y de otros macrociclos⁸⁸ que se les relacionan (Figura 10-a), como el de benzoporfirina (**H₂BP**), azoporfirina (**H₂AP**) y naftalocianina (**H₂NPc**).

Los espectros electrónicos, tanto de las bases libres como de los complejos, se han estudiado principalmente en el intervalo del IR-cercano y en la región del UV-Vis.

Los complejos de porfirinas y ftalocianinas metálicas generan soluciones intensamente coloridas y presentan bandas de absorción características en la región UV-Visible, cuyo origen ha sido interpretado en términos de transiciones π - π^* (figura 10-b), debidas al sistema deslocalizado del ligante macrocíclico.⁸⁹ Las frecuencias de tales transiciones son generalmente independientes del ion metálico. Las bandas de absorción, así como las transiciones y los estados excitados se denotan con las letras B (de Soret), Q, , N, L y , según la tabla 8.

Banda	Transición	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	Inten. relativa
Q	$a_{1u} \rightarrow e_g$	500-700	1
B	$a_{2u} \rightarrow e_g$	320-430	4
N	$b_{2u} \rightarrow e_g$	275	1
L	$a'_{2u} \rightarrow e'_g$	230-270	0.1

Tabla 8. bandas características de las ftalocianinas y porfirinas.

La banda Q es atribuída a las transiciones (a_{1u}, a_{2u}) $\rightarrow e_g$ donde entra en juego una transferencia de carga de los carbonos pirrólicos a los otros átomos del macrociclo, que es debilmente influenciada por la naturaleza del ion central.

La banda de Soret es atribuída a transiciones (a_{1u}, a_{2u}) $\rightarrow e_g$ con intervención de los pares libres de los nitrógenos aza centrales.

Debido a la presencia de los nitrógenos aza puente en las ftalocianinas y en las azoporfirinas se predice la existencia de una transición $n \rightarrow e_g(\pi^*)$, que ocurre cerca de la banda B y que es responsable del ensanchamiento de la banda de absorción en esta región. Los pares de electrones libres de los nitrógenos aza interactúan fuertemente con los electrones π del anillo provocando la existencia de una mayor densidad electrónica a su alrededor. Los carbonos metínicos en las porfirinas son los principales responsables de las diferencias en la distribución de carga, ya que se ha calculado que el 85 % de la carga total se localiza en el anillo de pirrol.^{90,91} Con regularidad se observa una señal próxima a la banda Q, en algunos casos mejor resuelta que en otros y que se interpreta como una banda vibrónica para la transición Q(0 -1).⁹² Esta señal desplazada hacia el azul (610 nm), tiene una intensidad que en forma aproximada es 10 veces menor que la de la transición electrónica Q(0 -0).

1.8.- ESPECTRO IR

La técnica de espectroscopía infrarroja es muy útil en la caracterización de las porfirinas y ftalocianinas metálicas. Los espectros vibracionales obtenidos en la región de los 400 a 4000 cm^{-1} muestran la presencia de bandas semejantes para las ftalocianinas y porfirinas. Se ha demostrado que dichos espectros son indicativos de la formación del dianión Pc^{2-} ó del monoradical Pc^{1-} y de la presencia de ligantes axiales e interacciones moleculares diversas. Las principales bandas se encuentran en los intervalos 720-730, 745-755, 870-890, 945-950, 1045-1060, 1080-1090 y 1118-1125 cm^{-1} .

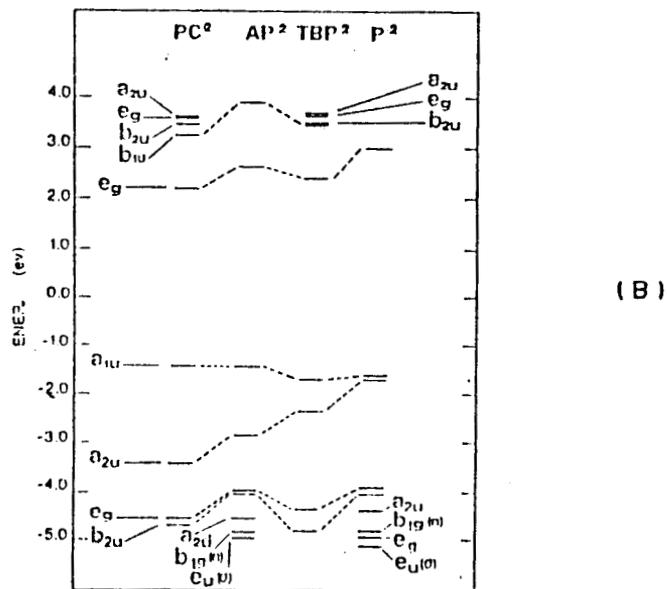
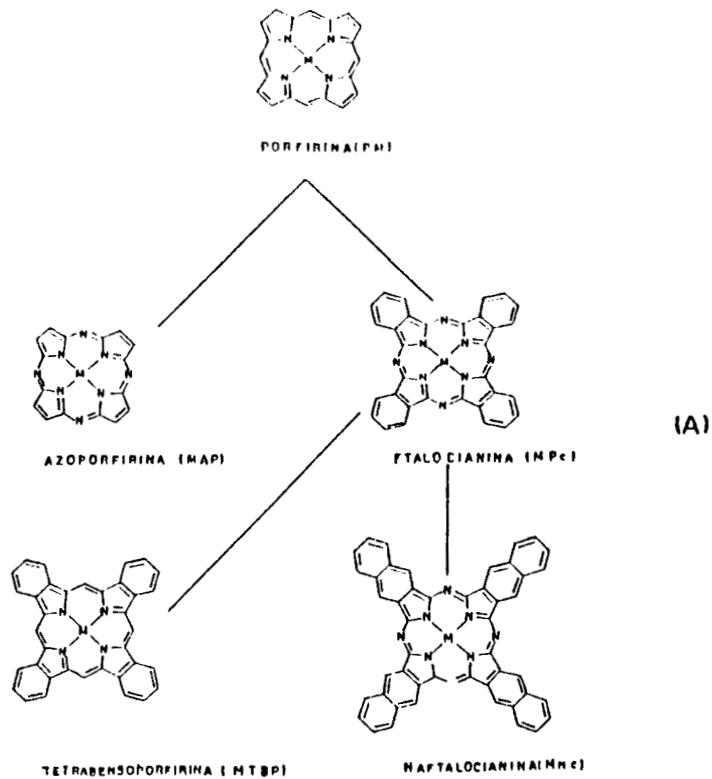


Figura 10. a) Los macrociclos relacionados con la porfirina b) Estructura electrónica (tomada de la referencia 91) de los dianiones de ftalocianina (Pc^{2-}), azoporfirina (AP^{2-}), tetrabenzoporfirina (TBP^{2-}) y porfirina (P^{2-}).

2.2.- INSTRUMENTACION

A).- Todos los espectros en la región del IR. se obtuvieron a partir de muestras en pastillas de KBr y con un espectrómetro FTIR Perkin Elmer 1600, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} para todas las muestras y en el intervalo 1700 a 400 cm^{-1} para los complejos tipo L(TPP)Ac y L(TPP)Pc.

B).- Todos los espectros en la región UV-Visible se obtuvieron a partir de las muestras en solución en un espectrofotómetro Shimadzu UV + 60 U, en el intervalo de 200 a 900 nm en celdas de cuarzo de 1 cm de espesor.

C).- Todos los termogramas se obtuvieron con un aparato DUPONT modelo 990 acoplado a una balanza modelo 951 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. desde temperatura ambiente hasta 650°C en atmósfera de nitrógeno.

2.3.- SINTESIS DE PRECURSORES

Nota: Debido a que el presente trabajo es primordialmente la búsqueda de una ruta adecuada de síntesis, decidimos presentar la metodología junto con las tablas, espectros y figuras respectivas, dejando para el tercer capítulo el análisis más concreto y detallado de los datos obtenidos.

2.3.1.- ACETATOS DE LANTANIDOS, L(Ac)₃

Una de las formas más fáciles de acceder al ion lantanoide trivalente positivo en las síntesis de complejos macrocíclicos es usando los respectivos acetatos, L(Ac)₃. Iniciamos nuestra experimentación con su metodología de síntesis.

Se disuelve una cantidad del óxido del lantánido correspondiente en suficiente ácido nítrico, calentando lo necesario para que la disolución sea total. Se continúa calentando hasta que la solución toma una consistencia viscosa; en dicho instante se adiciona lentamente y con agitación, anhídrido acético, hasta que ya no se observa desprendimiento de gases nitrosos (de color ámbar o naranja oscuro). El solvente que aún queda se elimina calentando ligeramente y a presión reducida. El

precipitado formado se seca a 110°C por 48 horas. Para purificar plenamente se filtra con éter anhidro y el sólido se conservada en un desecador al vacío y con cloruro de calcio anhidro. Los rendimientos, aspecto de los compuestos y sus pesos moleculares se presentan en la Tabla 10. Los espectros IR se muestran en las figuras 11 y 12 y los termogramas de los acetatos de samario y erbio se presentan en la figura 13.

lantánido	P. M. (gr/mol)	color	Rendimiento (%)
Pr	317.91	verde claro	*
Nd	321.24	morado claro	91.13
Sm	327,25	marfil	97.10
Eu	328.93	blanco	99.10
Gd	334.25	azul claro	92.45
Tb	335.92	marfil	99.10
Dy	339.50	marfil	98.88
Ho	341.93	rosa claro	93.93
Er	344.26	rosa	98.89
Tm	345.93	marfil	99.00
Yb	350.04	marfil	99.07
Lu	351.97	blanco	88.18

* Se desconoce la fórmula molecular exacta del óxido "Pr₆O_x".

Tabla 10 : Acetatos Lantanoides

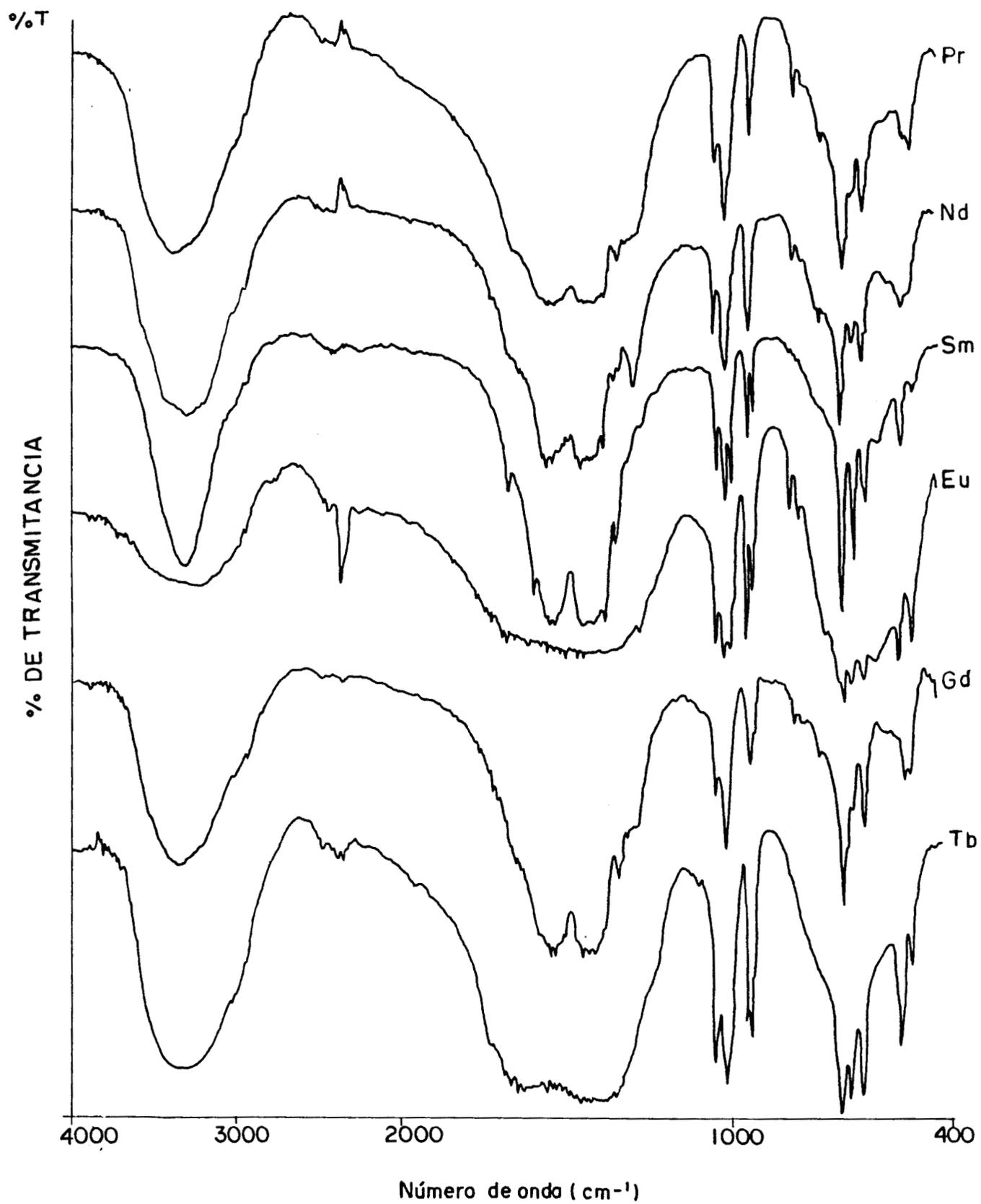


Figura 11. Espectros I R de los acetatos de Pr, Nd, Sm, Eu, Gd y Tb .

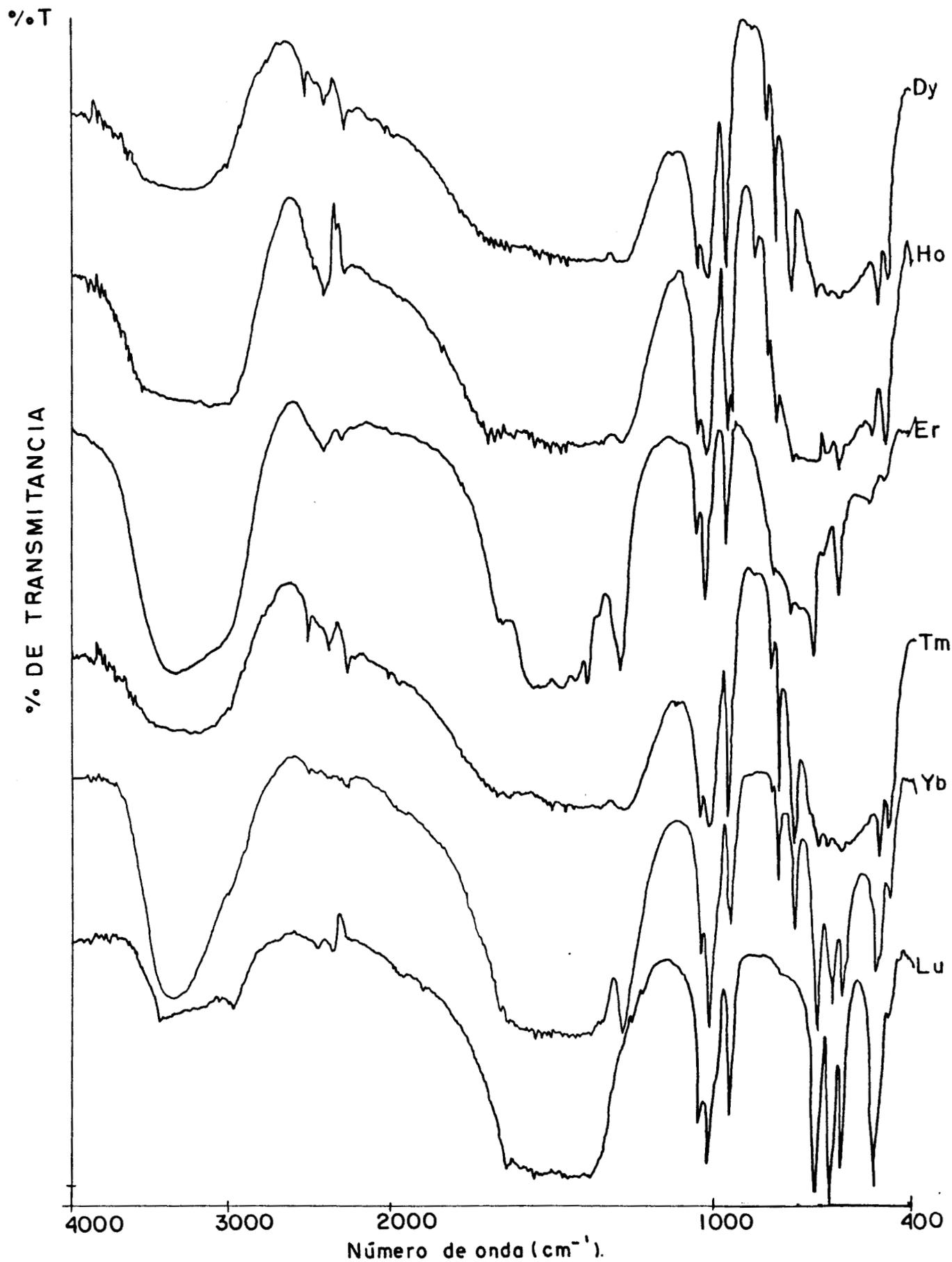
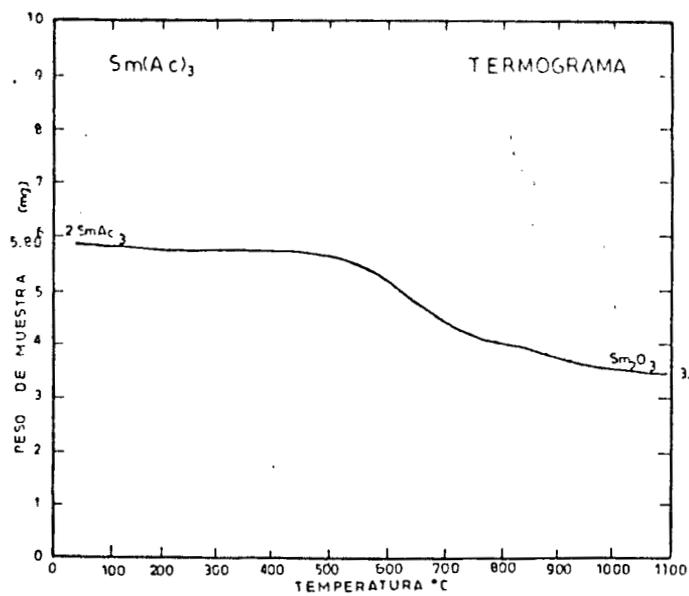
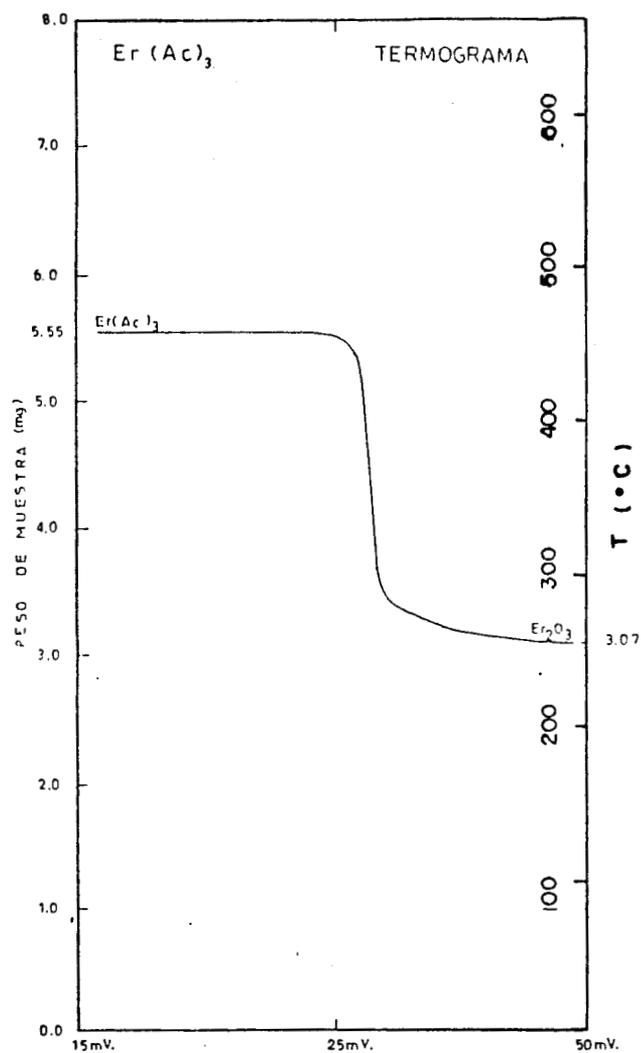


Figura 12. Espectros IR de los acetatos de Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.



(A)



(B)

Figura 13. Termogramas de los acetatos de samario y erbio.

2.3.2.-SINTESIS DE LOS ACETILACETONATOS LANTANOIDES, L(acac)₃

Debido al tamaño de los átomos de elementos lantánidos, su tendencia a perder electrones fácilmente es notable. Por esa razón sus óxidos, junto con los de los actínidos, son los más básicos de los existentes. Por esa misma tendencia sus acetilacetatos (acac), son muy solubles y volátiles, no así sus acetatos que lo son en menor grado. La basicidad en ambos casos decrece a medida que el número atómico aumenta.

Se han reportado gran número de métodos para sintetizar los acetilacetatos. El más adecuado, que basa su eficiencia en un cuidadoso control del pH, fué reportado en 1948, por Stites y McCarty⁹³ y es el que usamos.

Una cantidad de óxido de lantánido (también puede ser itrio o escandio) se disuelve en la mínima cantidad de ácido clorhídrico, ajustando el pH de la solución a 5.0 por la adición de solución al 10% de hidróxido de amonio.

La solución que contiene el acetilacetato (**acac**¹⁻) se prepara por la adición de hidróxido de amonio con suficiente agua y la cantidad necesaria de acetilacetona recién destilada, para tener 50% de exceso respecto a lo requerido para reaccionar totalmente con el lantánido.

La solución de acetilacetato de amonio se adiciona lentamente y con agitación a la solución del lantánido, hasta que ya no se aprecie la formación de más precipitado. Durante toda la operación el pH de la mezcla se mantiene por debajo del pH de precipitación del correspondiente hidróxido⁹⁴. Se deja reposar la mezcla por 12 horas para completar la reacción. Se filtra el precipitado y se seca al aire por 24 horas y en CaCl₂ por 96 horas. Los valores de pH adecuados, puntos de fusión y aspecto se presentan en la tabla 11.

Los espectros IR, se muestran en la figura 14 y el análisis termogravimétrico en la figura 15.

Compuesto	Oxido	pH óptimo	gr obtenidos	Color	P.F. °C
Pr	0.50	7.05	0.50	verde claro	175
Sm	0.50	6.50	0.33	blanco	195
Eu	1.00	6.82	1.74	marfil	137
Tb	0.40	6.53	0.31	rosa	138

Tabla 11. Síntesis de los acetilacetatos lantanoides

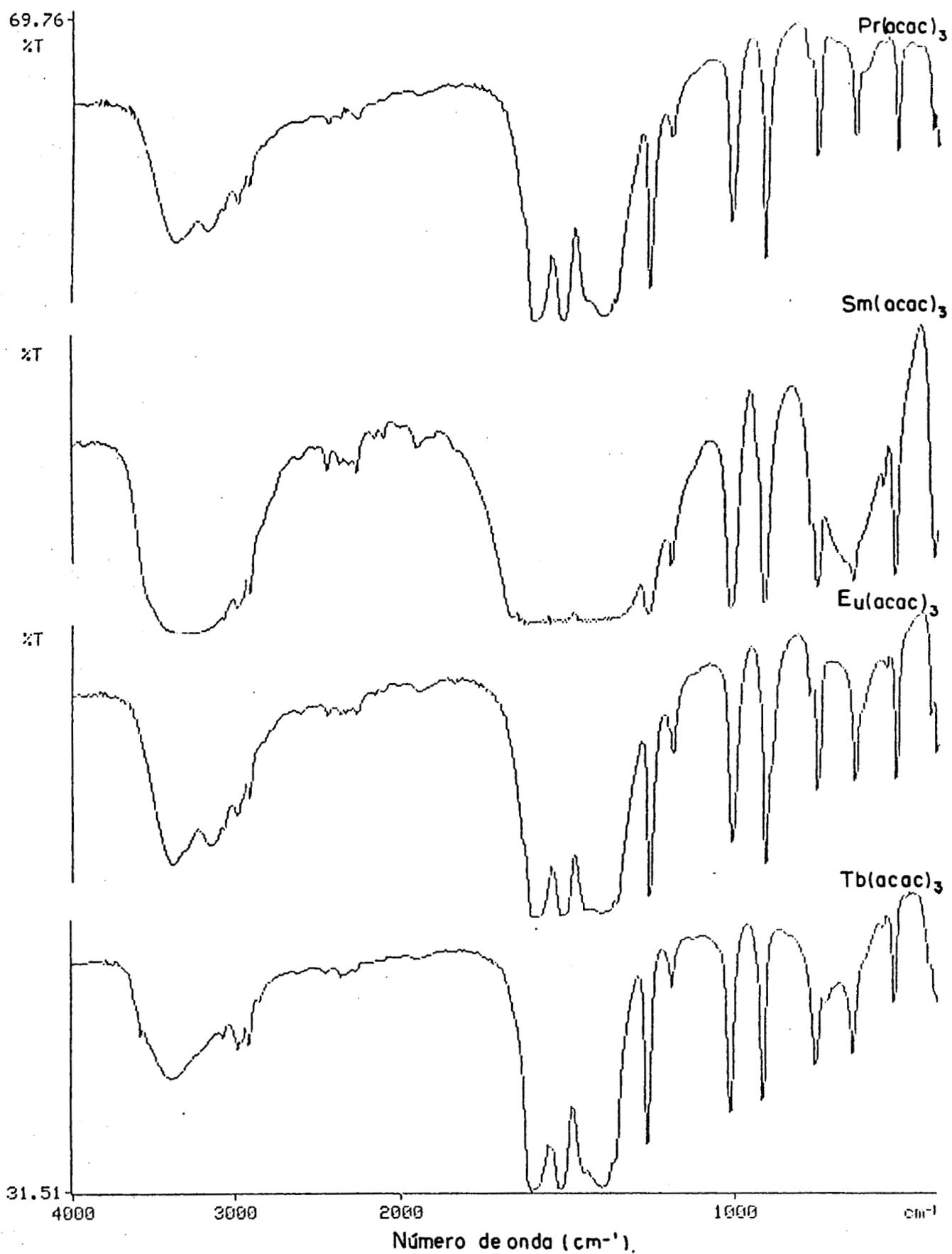


Figura 14. Espectros I R de los acetilacetatos de Pr, Sm, Eu y Tb.

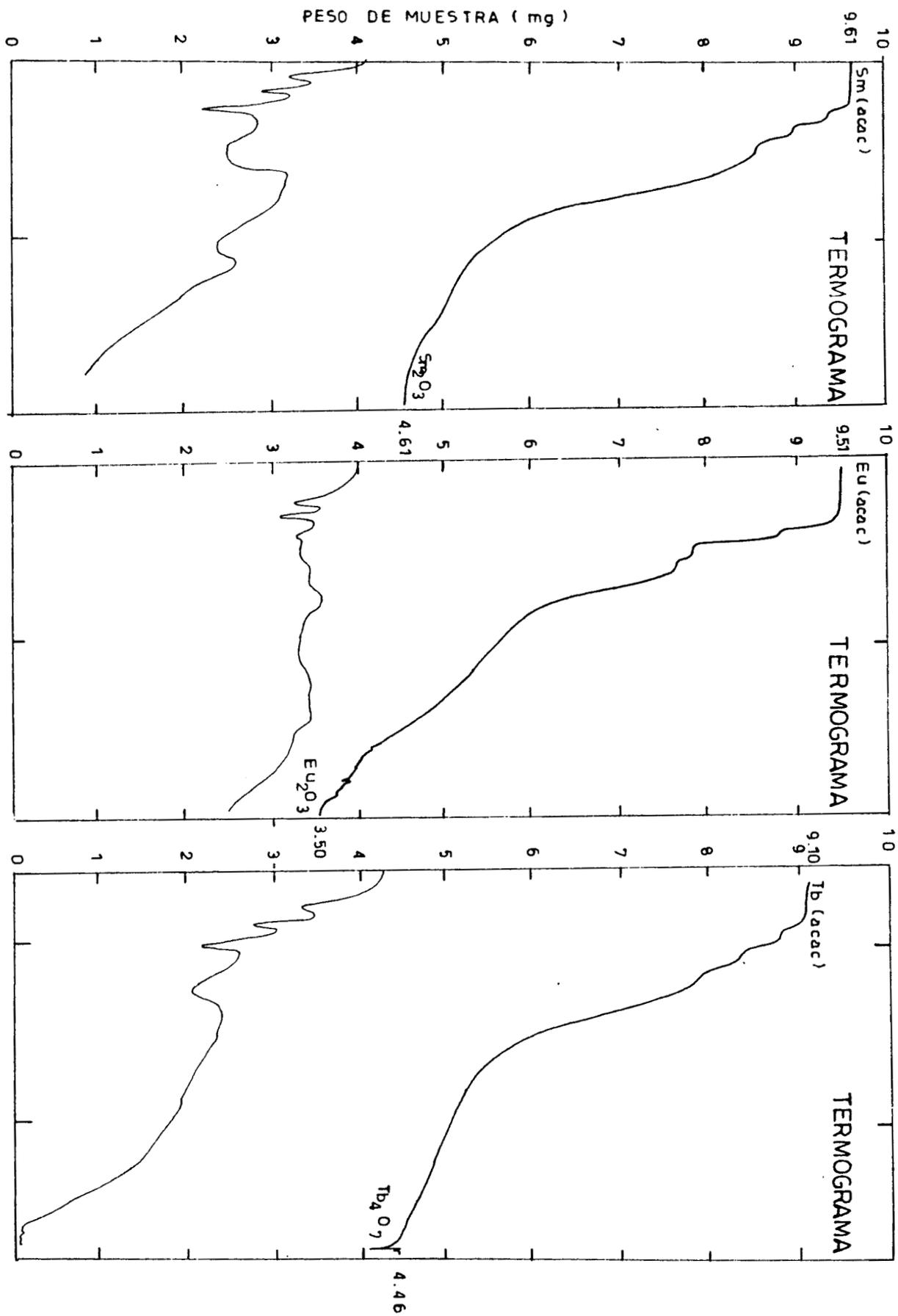


Figura 15. Termogramas de los acetilacetonatos de Sm, Eu y Tb.

2.3.3.-TETRAFENILPORFIRINA H₂TPP

Para sintetizar tetrafenilporfina se coloca a reflujo por 2 horas en ácido propiónico, una mezcla de 0.4 mol de pirrol y 0.4 mol de benzaldehído.⁹⁵ La solución se enfría a temperatura ambiente y los cristales de H₂TPP impuros se filtran y se lavan con una mezcla de 10 volúmenes de éter y 1 volumen de acetona. Los cristales obtenidos se lavan con metanol, se secan a vacío y con CaCl₂.

Una primera purificación se efectúa por extracción en soxhlet con benceno. La mezcla se enfría y los cristales formados se filtran y se colocan en un desecador a vacío por 24 horas. Por último estos cristales se purifican mediante cromatografía en columna de alúmina básica, con xileno como eluyente. La solución extraída se calienta y mantiene a ebullición por 2 horas. Se detiene el calentamiento y se deja cristalizar muy lentamente en el mismo matraz. Los cristales obtenidos representan un 16% de lo esperado; son de buen tamaño (octaedros casi perfectos de 3 mm. de arista), de un hermoso color violeta metálico, que se funden y descomponen a 410°C. El espectro IR y la asignación de bandas (tabla 12) se muestra en la figura 16.

El espectro UV-Vis. del compuesto se registró en varios disolventes, observándose un desplazamiento a mayores longitudes de onda en algunas de las bandas (desplazamiento hipsocrómico), según varía la polaridad de tales disolventes (figura 17 y la tabla 13).

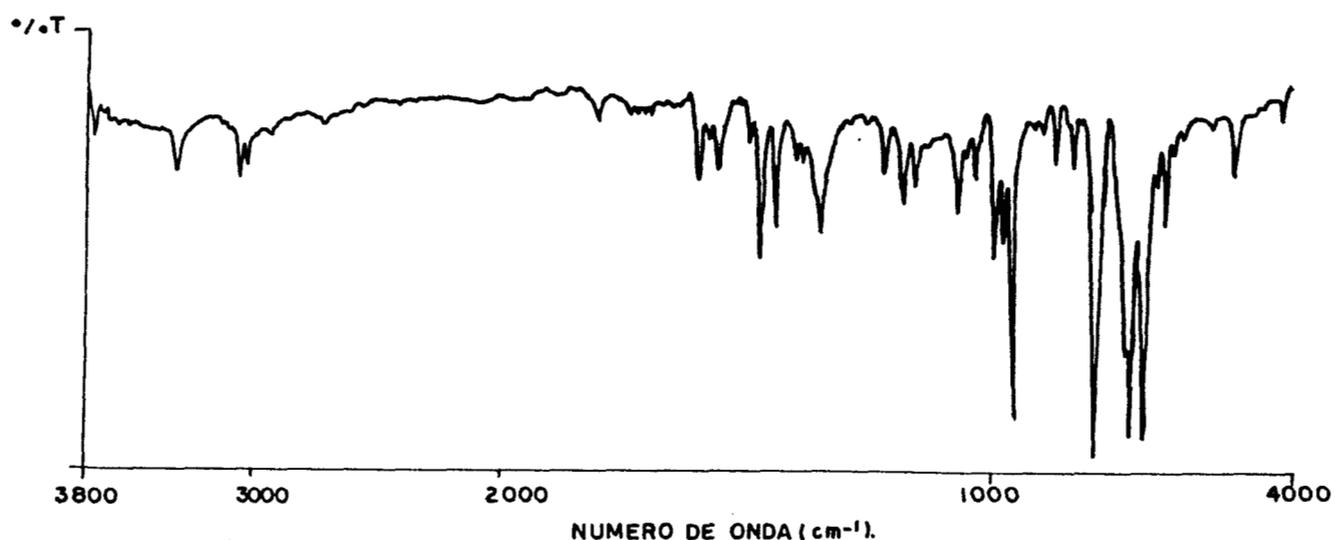


Figura 16. Espectro IR de la tetrafenilporfina sintetizada.

Banda	Grupo	Asignación
3310.8	N-H	v
3052.3 3023.7	$\begin{array}{c} \text{C-H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	v
1653.0	C=C	v
1596.0	C=C	v
1554.0 1533.8	C-N	v
1471.8 1441.0	C-N	v
1399.2	C-C, Cp-H	v
1348.5	C-N	v
1176.3 1154.6	Anillo	d
1071.1	C-N	d
1032.8	C-H	dep
1002.8	N-H	v
980.2	N-H	d
966.6	C-H	d
906.6	Anillo	d
839.8	C-H	d
826.7	C-H	d
793.5	C-H	dfp
738.4 726.9	Anillo	d
696.3	C-N, N-H	d

v= vibración, d= deformación, ep= en el plano, fp= fuera del plano,

Tabla 12. Principales bandas del espectro IR. de la tetrafenilporfirina sintetizada.

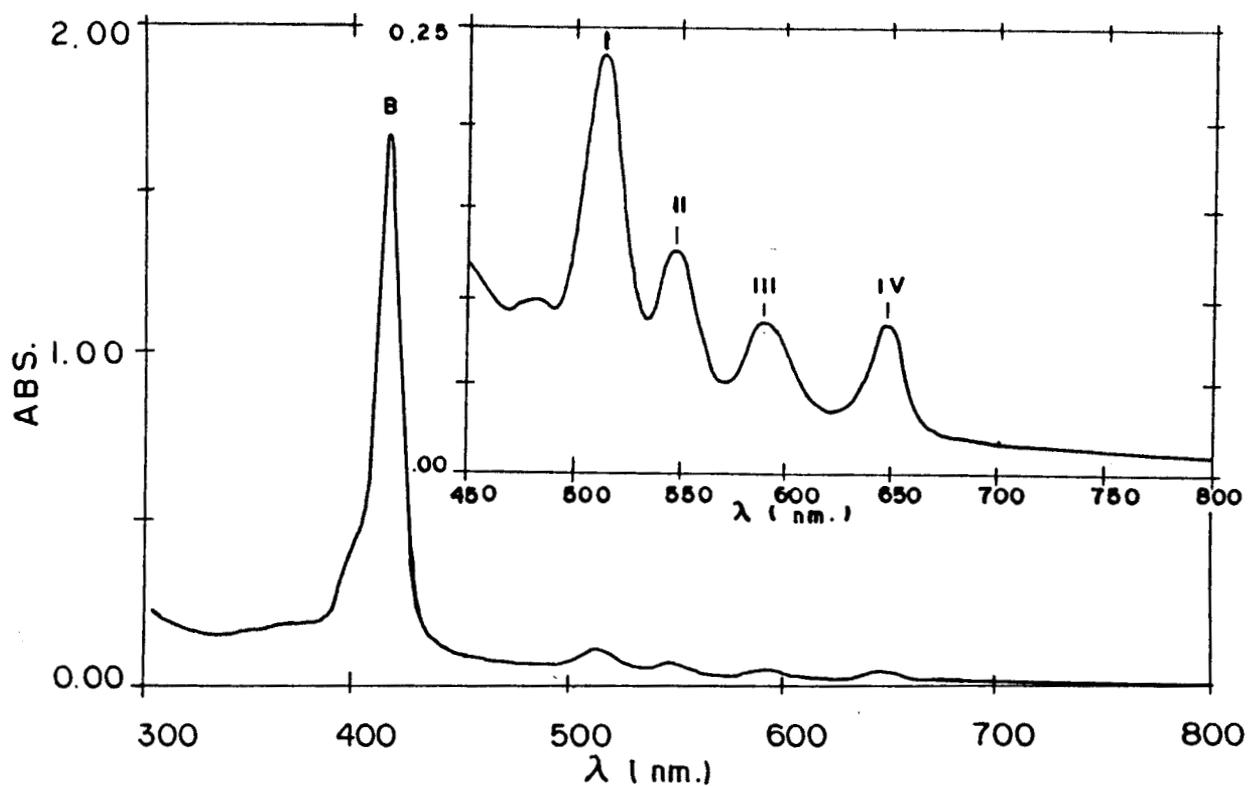


Figura 17 : Espectro UV-Vis. de la tetrafenilporfirina sintetizada.

Disolvente	B	Q (nm)			
		I	II	III	IV
Cis-decalina	418.2	513.0	549.0	592.0	650.5
Xileno	419.0	513.5	548.5	590.5	648.5
Diclorometano (DCM)	419.3	513.4	547.0	588.2	651.2
Triclorobenceno (TCB)	419.5	513.0	548.5	591.5	648.5
Dicloetano (DCE)	420.0	514.3	546.4	588.6	651.8
Dimetilsulfoxido (DMSO)	424.1	519.1	554.0	593.0	652.0

Tabla 13 Principales bandas en el espectro UV-Vis., en varios disolventes, de la tetrafenilporfirina sintetizada.

2.3.4.- FTALOCIANINA DE DILITIO, Li_2Pc

Para la obtención de la ftalocianina de dilitio recurrimos a los trabajos originales de Linstead (ref. 15 y 16), donde el procedimiento es el siguiente:

Se adicionan 15 gramos de dicianobenceno a una solución previamente preparada de 1 gr de litio metálico en 75 ml de alcohol amílico. La mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas, observándose que se forma un sólido de color verde oscuro. Se enfría y mezcla con 250 ml de benceno y se deja reposar por 3 horas, hasta que se observa la precipitación de un sólido de color azul oscuro. Al filtrar se obtienen aproximadamente 9 gr. de compuesto, que se purifica con acetona (previamente secada con sulfato de sodio anhidro) en un extractor soxhlet. Se elimina la acetona a presión reducida, observándose que la ftalocianina de dilitio que se pega a las paredes del recipiente, presenta un brillo metálico violeta. El producto se seca a 70°C por 48 horas después de lo cual se obtienen sus espectros UV-Vis. en varios disolventes (figura 18) con la finalidad de poder detectar fácilmente su presencia en posteriores preparaciones. El producto finalmente obtenido pesa 7.12 gr.

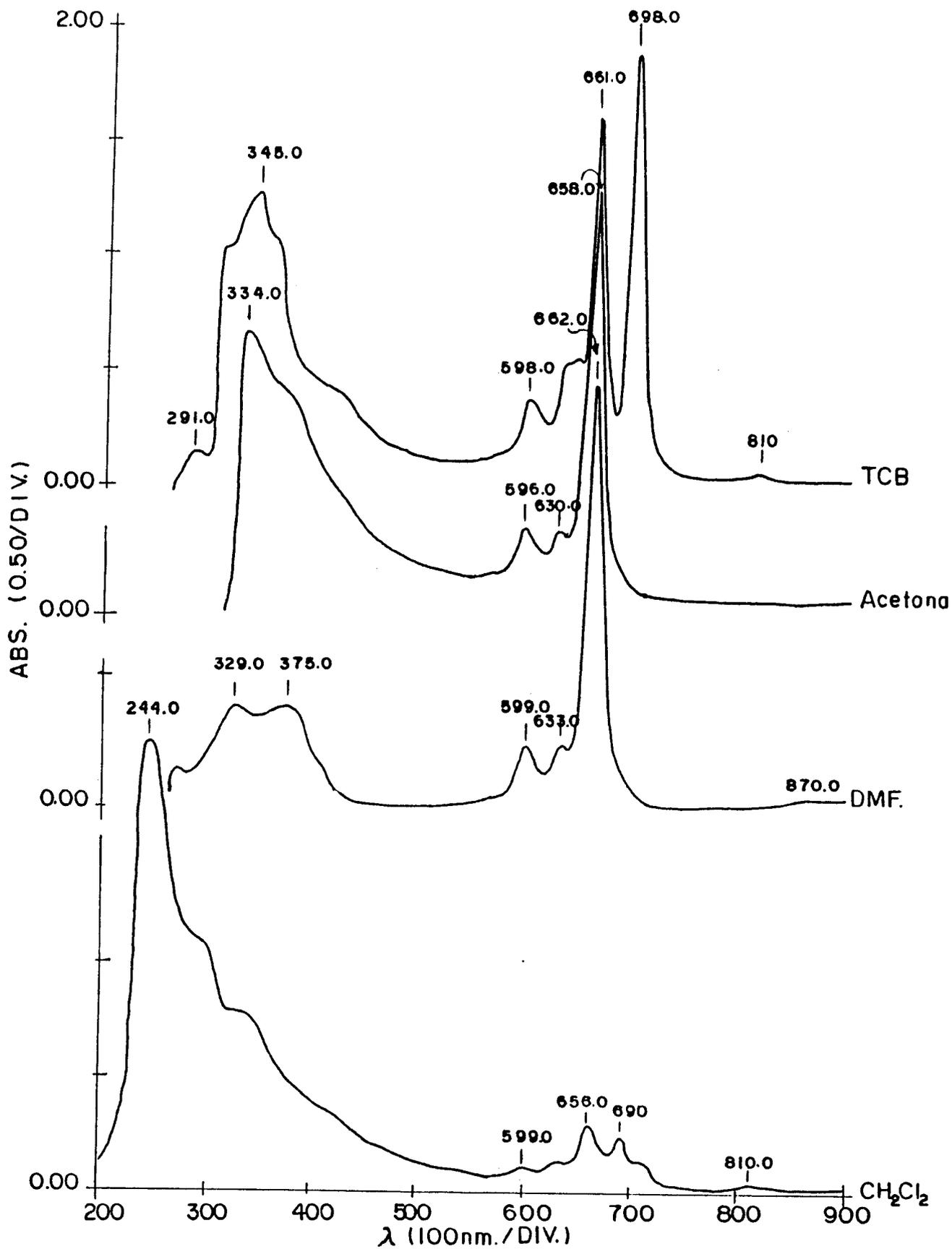


Figura 18. Espectros UV-Visible de la ftalocianina de dilitio en varios disolventes.

2.4.-SINTESIS PROPUESTA DE DIFTALOCIANINAS LANTANOIDES, HL(Pc)₂

En nuestra opinión, la que basamos en abundantes resultados (anexo 1), la técnica planteada por Kirin y Moskalev (ref. 36) adolece de un problema de interpretación, porque los mencionados autores supusieron que la especie azul era la diftalocianina.

Repitiendo los trabajos de estos autores con algunos lantánidos, encontramos que la especie acetato de ftalocianina de lantánido **L(Pc)Ac**, se puede obtener fácilmente. En base a ello hemos planteado una ruta alterna de síntesis de las diftalocianinas que involucra a tales compuestos, además de ftalocianina de dilitio.

La reacción siguiente expresa a grandes rasgos el procedimiento propuesto:



Una mezcla de monoftalocianina de terbio y ftalocianina de dilitio en relación molar 1:1 se mantiene a reflujo en TCB. El progreso de la reacción propuesta se sigue por medio de espectroscopía UV-Vis. (figura 19). La reacción se detiene cuando se observa la desaparición de la banda característica de la ftalocianina de dilitio a 697 nm. La purificación se realiza primero lavando con acetona, hasta que la solución filtrada se vuelve transparente, enseguida con metanol, hasta que igualmente se observa un filtrado transparente. Por último en un matraz limpio se recibe el líquido obtenido al lavar la muestra con diclorometano (**CH₂Cl₂**), el cual se elimina a presión reducida y se seca a 110°C por 24 horas. El rendimiento hasta éste instante es del 8.2%. La figura 20 muestra el espectro UV-Vis. e IR del complejo obtenido finalmente. Por último y para comprobar la pureza del producto final se realiza una cromatografía en columna de gel de sílica (2.5 X 25.0 cm), eluyendo con acetona primero y diclorometano después, observandose que los espectros UV-Vis. e IR son muy similares antes y después de la cromatografía, razón por la cual solo mostramos los primeros.

<

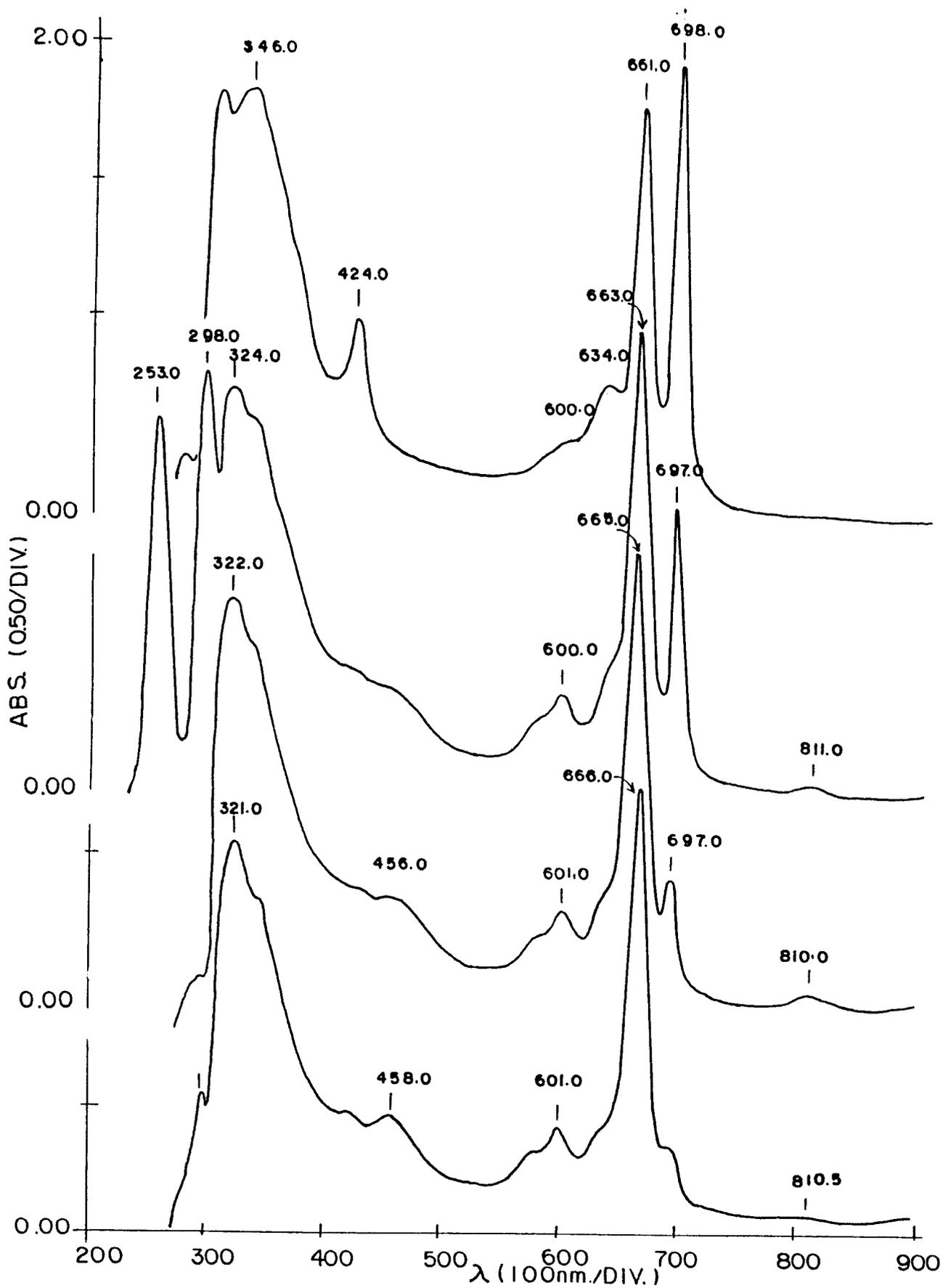


Figura 19. Seguimiento de la síntesis de HTb(Pc)_2 vía intermediario de litio en triclorobenceno

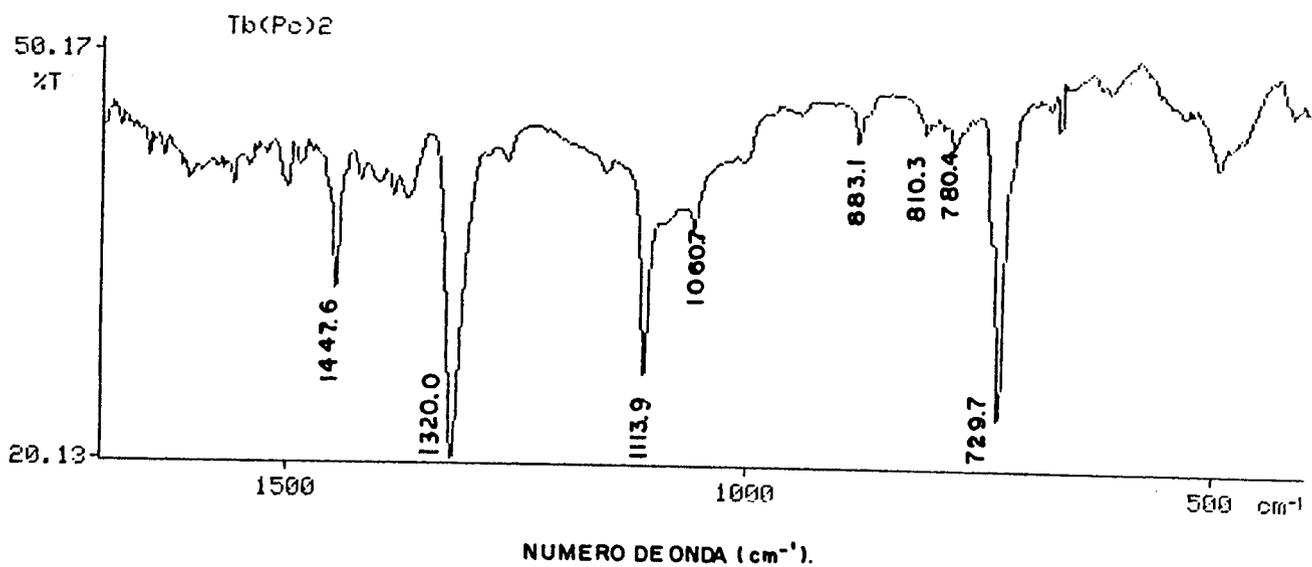
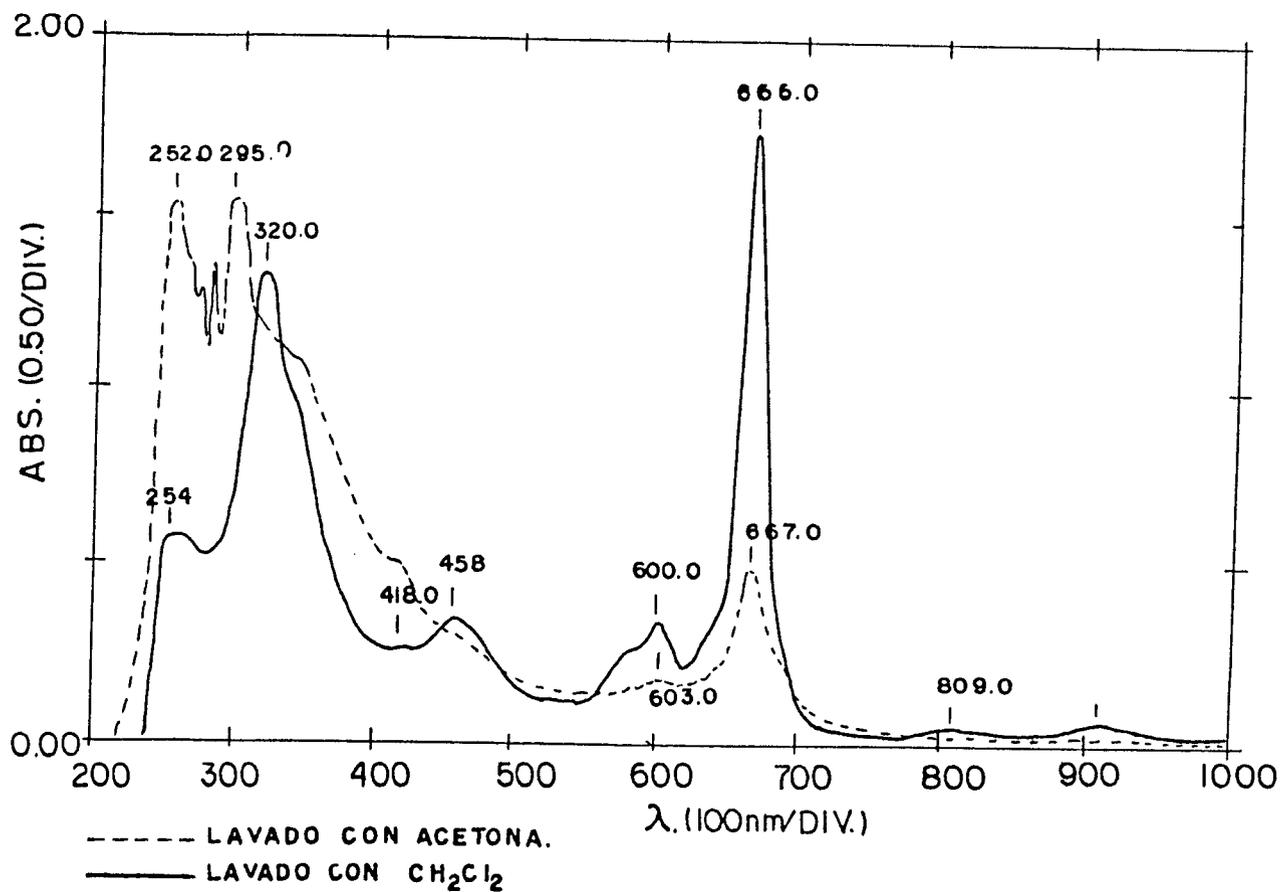


Figura 20. Espectro UV-Visible e IR de la diftalocianina de terbio sintetizada por intermediario de litio.

2.5.-PROPUESTAS DE SINTESIS DE TETRAFENILPORFINATOS LANTANOIDES

Habiendo comprobado que el método de síntesis que Buchler (ref 72-74) utilizó para sintetizar octaetilporfirinas lantanoides, no es el adecuado para obtener los complejos dobles con tetrafenilporfirina (Anexo B) y en cambio nos lleva a obtener cantidades muy pequeñas de los complejos tipo $L(TPP)acac$, que no resisten el largo procedimiento de purificación y son muy sensibles a la luz y el aire, proponemos tres posibles alternativas de síntesis (usando acetato y acetilacetato de samario para las pruebas).

2.5.1.- PROPUESTA DE SINTESIS-1

Se hacen reaccionar por medio de reflujo en TCB, con agitación magnética y flujo continuo de nitrógeno, una mezcla 2:1 de acetilacetato de lantánido y tetrafenilporfirina, según la reacción:



El progreso de la reacción se sigue por medio de espectroscopía UV-Vis y se detiene hasta que se observa que las bandas ya no varían grandemente (Figura 21). Para purificar se elimina el solvente a presión reducida con flujo de nitrógeno y calentamiento ligero. Al sólido de color violeta oscuro se le eliminan las partes no reaccionantes, redisolviendo en cloroformo y filtrando por succión. Se termina la purificación por medio de cromatografía en columna de alúmina básica, extrayendo el complejo monoporfirínico con dimetilsulfóxido. Como último paso se elimina el solvente a presión reducida, flujo de nitrógeno y calentamiento muy ligero. Los espectros UV-Vis. e IR del complejo mayoritario se muestran en la figura 22.

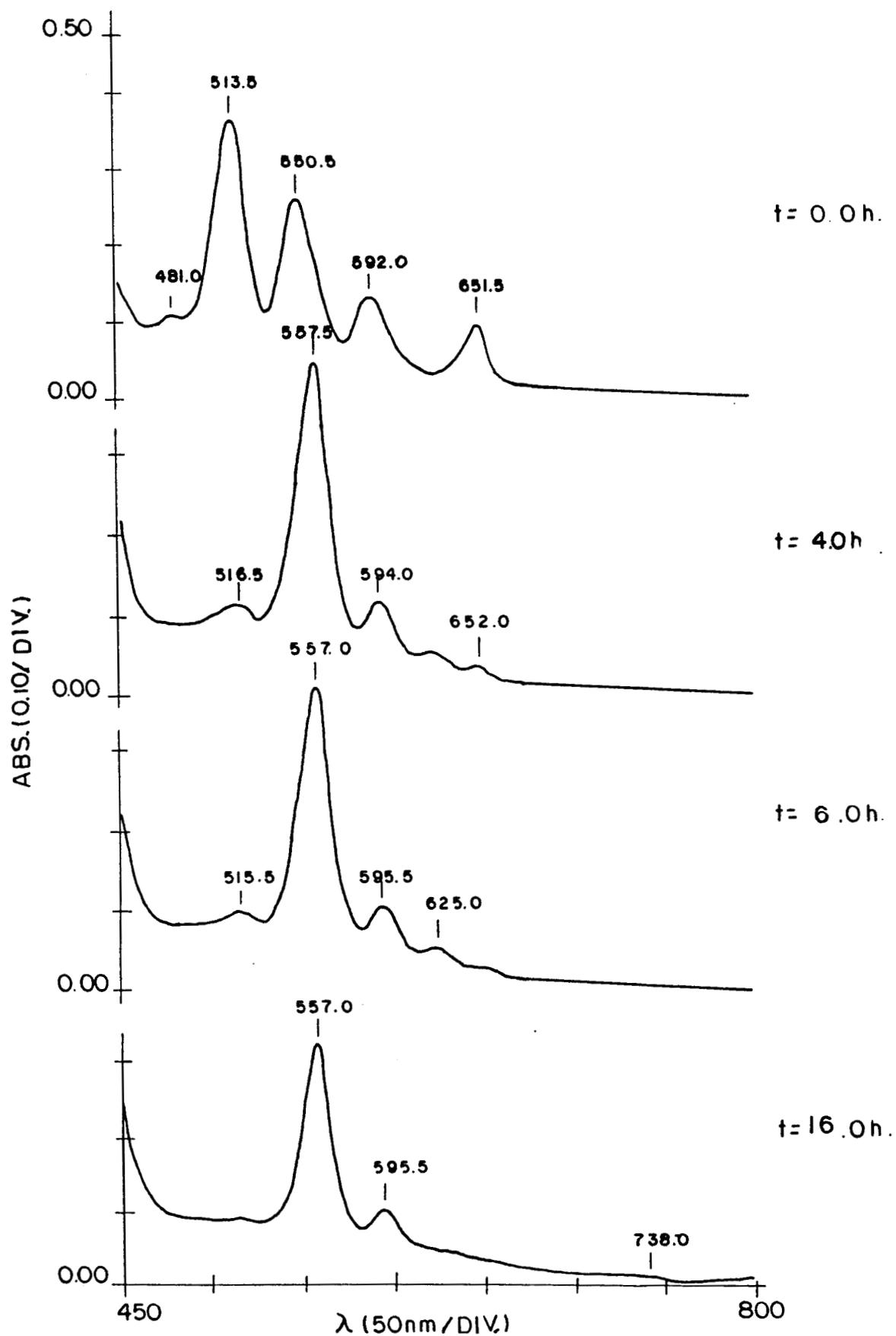


Figura 21. Seguimiento por espectroscopía UV-Vis. de la propuesta de síntesis 1 en la que se usó acetilacetonato de samario y tetrafenilporfirina en TCB.

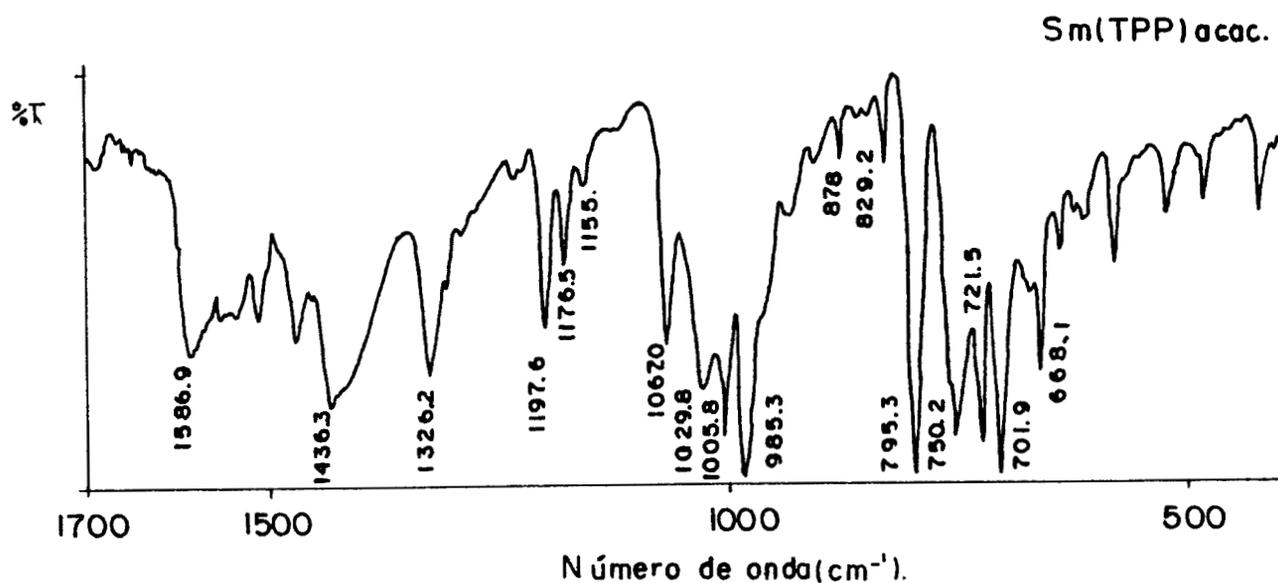
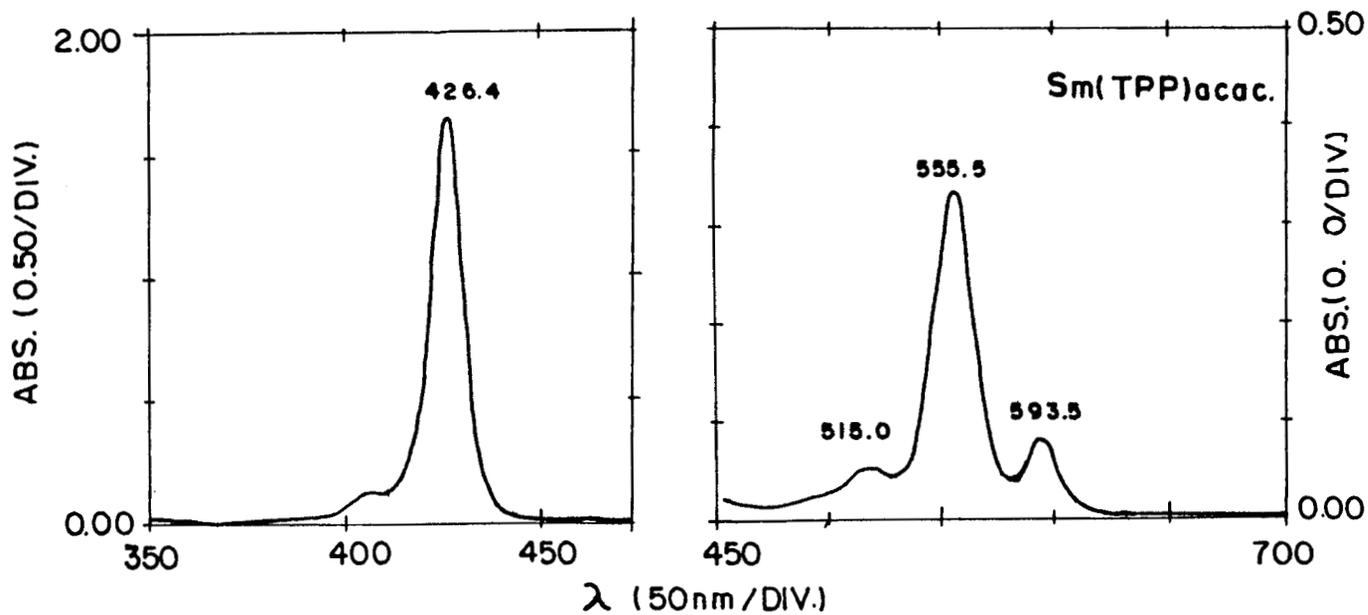


Figura 22. Espectro de UV-Visible e IR del complejo Sm(TPP)acac , obtenido en la propuesta de síntesis 1.

2.5.2.- PROPUESTA DE SINTESIS-2

Se hacen reaccionar por medio de reflujo en *cis*-decalina (decahidronaftaleno) con agitación magnética y flujo continuo de nitrógeno, una mezcla 2:1 de acetilacetonato de lantánido y tetrafenilporfirina, según la reacción:



El progreso de la reacción se sigue por medio de espectroscopía UV-Vis. y se detiene hasta que se observa que las bandas ya no varían grandemente (Fig. 23).

Para purificar se elimina el solvente a presión reducida, flujo de nitrógeno y calentamiento ligero. Al sólido de color violeta oscuro se le eliminan las partes no reaccionantes, redisolviendo en cloroformo, filtrando por succión y eliminándolo a presión reducida con flujo de nitrógeno y calentamiento ligero. Para terminar la purificación se disuelve nuevamente el sólido obtenido, pero ahora en xileno, el cual se usa como primer extractante en columna de alúmina básica (2.5 X 25 cm). Usando xileno se extrae una primera fracción de color verde oscuro (fracción 1). Una vez que toda parte de color verde se elimina de la columna, se utiliza dimetilsulfóxido (DMSO), para extraer la fracción que queda atrapada en la parte superior (fracción 2). Hecho lo anterior observamos que permanece una fracción de color café muy oscuro, atrapada en la parte superior de la columna y que se niega a ser extraída, por lo cual retiramos esa parte y lavamos con etanol, logrando entonces una solución de color rojo-violeta (fracción 3). Los espectros UV-Vis. de las tres fracciones se muestran en la figura 24.

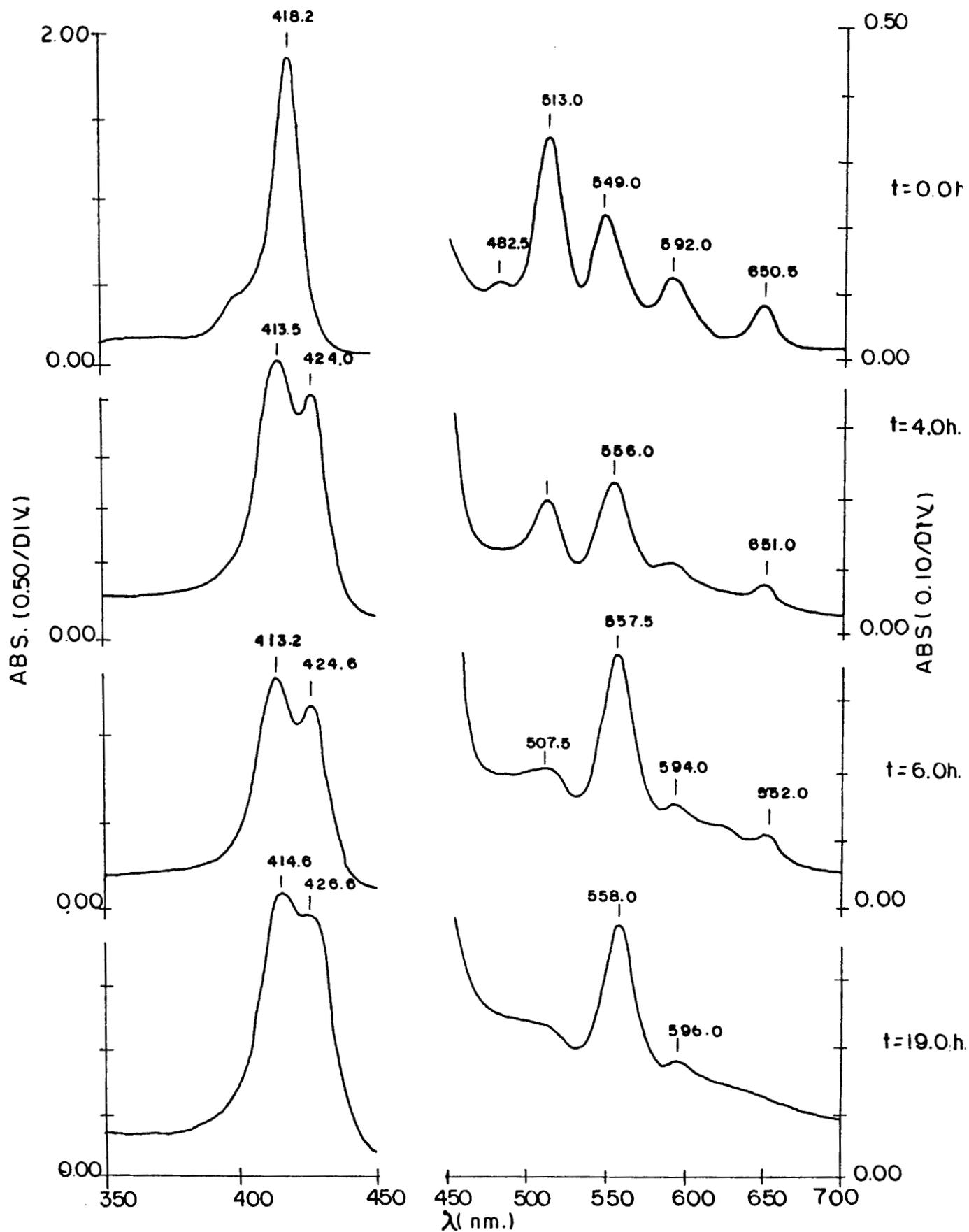


Figura 23. Seguimiento por espectroscopía UV-Vis. de la propuesta de síntesis 2 practicada con acetilacetato de samario y tetrafenilporfirina en cis-decalina.

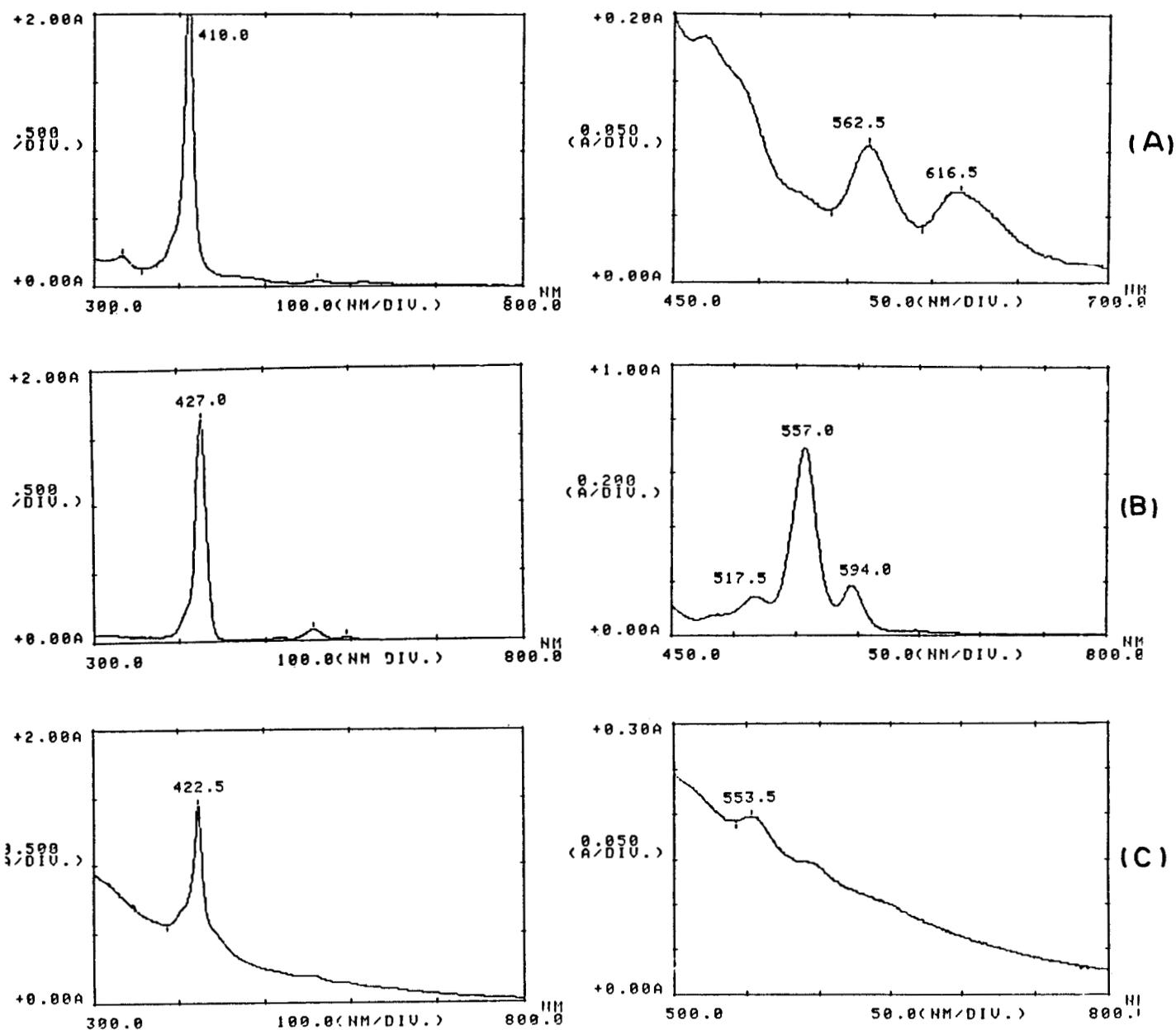


Figura 24. Fracciones obtenidas por cromatografía en columna de alúmina a partir de la propuesta de síntesis 2: a) acetilacetonato de tetrafenilporfirina de samario extraída con xileno; b) ditetrafenilporfirina de samario extraída con dimetilsulfóxido; c) cuarta fracción con etanol (posiblemente se trata de $\text{Sm}_2(\text{TPP})_3$).

2.5.3- PROPUESTA DE SINTESIS-3

Se hacen reaccionar por medio de reflujo en TCB con agitación magnética y flujo continuo de nitrógeno, una mezcla 2:1 de acetato de lantánido ($L(Ac)_3$) y tetrafenilporfirina, según la reacción:



El progreso de la reacción se sigue por medio de espectroscopía UV-Vis y se detiene hasta que se observa que las bandas ya no varían grandemente (Figura 25).

Se elimina el disolvente a presión reducida, flujo de nitrógeno y calentamiento ligero. Al sólido de color violeta oscuro se le eliminan las partes no reaccionantes, redisolviendo en cloroformo, filtrando por succión y eliminándolo a presión reducida, con flujo de nitrógeno y calentamiento ligero. Para terminar, se lava con acetona libre de agua (secada previamente con sulfato de sodio anhidro) y finalmente se seca con una mezcla 10:1 de éter y acetona. El sólido se seca en una estufa a $110^\circ C$ por 48 horas y se mantiene en un desecador a vacío y con cloruro de calcio anhidro.

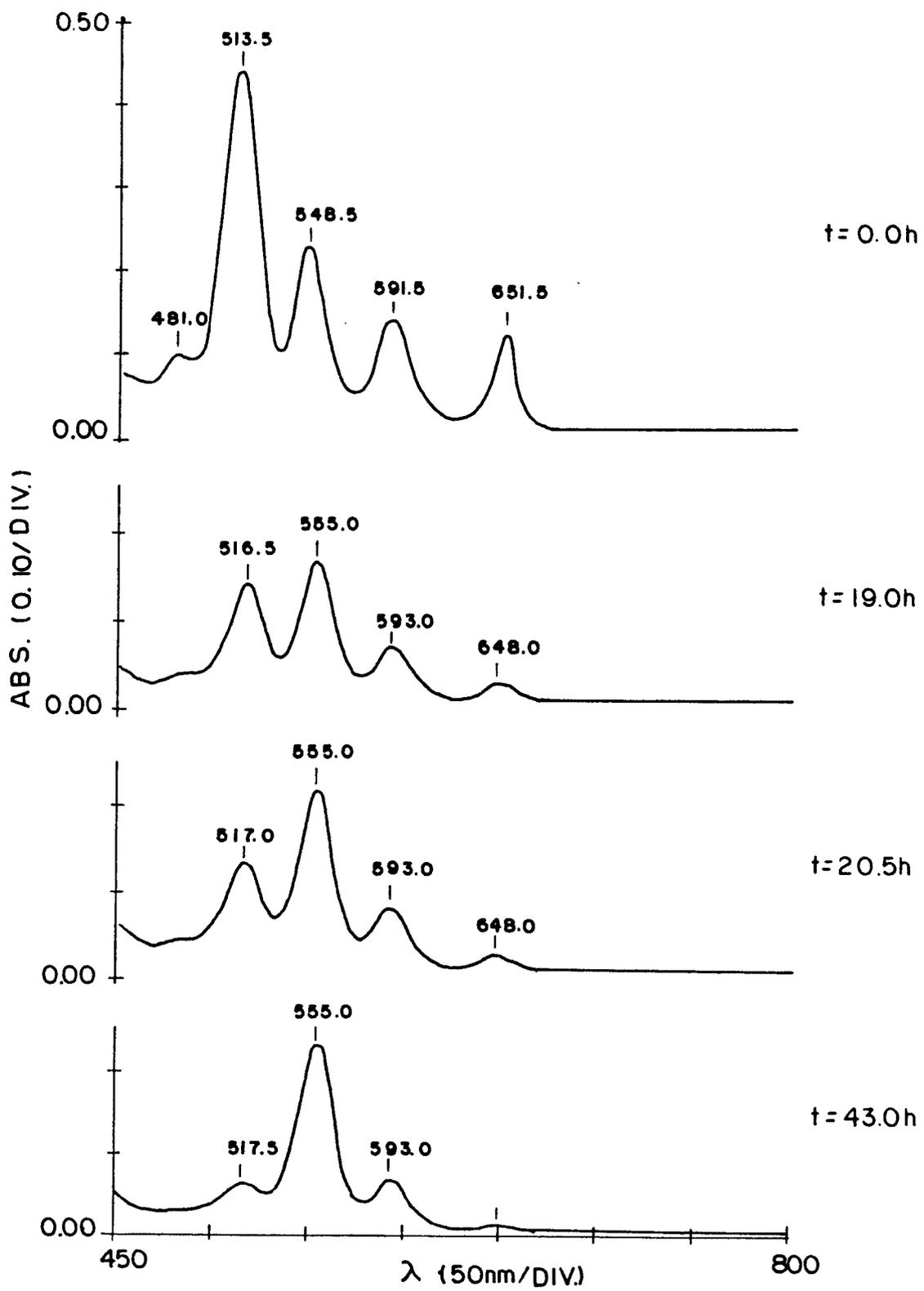


Figura 25. Seguimiento por espectroscopía UV-Vis. de la propuesta de síntesis 3 practicada con acetato de samario y tetrafenilporfirina en TCB.

2.5.4.-EVALUACION DE LAS PROPUESTAS.

Debido a que el objetivo principal de este trabajo es la síntesis de los complejos mixtos, se hace necesario evaluar en esta parte las tres técnicas anteriores para elegir la que ofrezca mayores ventajas. Nuestras observaciones nos llevan a clasificar las propuestas en dos categorías según los productos que generan.

1.-La propuesta de síntesis 2, permite obtener tres especies de complejos macrocíclicos lantanoideos (figura 24-a). El primero es monoporfirina y el segundo es el complejo ditetrafenilporfirinato de samario ($\text{HSm}(\text{TPP})_2$), ya que las bandas observadas en su espectro UV -Vis. (Figura 24-b), coinciden exactamente con lo reportado por Buchler en 1991 (tabla 7, tomada de referencia 75), quien utilizó una técnica diferente. Del tercer compuesto obtenido (Figura 24-c), no podemos afirmar mucho, pero sospechamos que bien puede tratarse del complejo tri-tetrafenilporfirina de dilantánido. Es importante mencionar que los compuestos anteriores no han podido ser cristalizados, lo que dificulta su estudio, ya que parece ser que el oxígeno, la luz y el calentamiento excesivo en las etapas de purificación, los degrada a tetrafenilporfirina, contaminándolos nuevamente y bajando los rendimientos, por tal razón decidimos dejar en este punto nuestros intentos y dedicarnos a la obtención de los complejos mixtos ftalocianina-porfirina.

2.- Las propuestas 1 y 3 resultan adecuadas para producir los complejos monoporfirínicos de samario, $\text{Sm}(\text{TPP})\text{acac}$ y $\text{Sm}(\text{TPP})\text{Ac}$, respectivamente, con la ventaja de que el método 3 practicado con acetato de samario, no requiere purificación cromatográfica y se obtiene un rendimiento alto del producto libre de tetrafenilporfirina estable al ambiente, la luz y la temperatura. Por ello, decidimos sintetizar con tal método los complejos tipo $\text{L}(\text{TPP})\text{Ac}$ con los lantánidos **Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb** y **Lu** (tabla 14), cuyo espectro UV-Vis. es muy regular (figura 26 y tabla 15) al igual que sus espectros IR (figura 27 y tabla 16). El análisis termogravimétrico para el complejo con terbio se muestra en la figura 28. Mención especial merece el complejo con lutecio, debido a que los espectros UV-Vis. de las partes soluble en acetona e insoluble en acetona son muy semejantes (la figura 29) y los termogramas muy diferentes (figuras 30 y 31).

Lantánidos usados	L(Ac) ₃ (gr)	H ₂ TPP (gr)	tiempo (hrs)	P M (gr/mol)†	gramos obtenidos	rendimiento (%)†
Sm *	1.50	0.71	43.0	822.10	0.55	57.35
Gd	1.50	1.38	98.0	829.00	1.86	80.06
Tb	2.19	2.00	113.0	830.69	2.69	99.5
Dy	1.80	1.63	67.0	834.25	2.29	90.06
Ho	2.21	2.00	66.0	836.25	2.13	78.29
Er	2.24	1.00	48.0	839.68	1.32	96.64
Tm	1.69	1.50	48.5	840.68	1.87	91.16
Yb	1.14	1.00	97.0	844.79	1.28	93.15
Lu	1.50	1.31	93.0	846.72	1.39	77.22

* fue necesario utilizar una relación molar 4:1 de Sm(Ac)₃ y H₂TPP.

† en base a la suposición de que el complejo es de tipo L(TPP)Ac.

Tabla 14 : Síntesis de los complejos L(TPP)Ac sintetizados por medio de la propuesta 3.

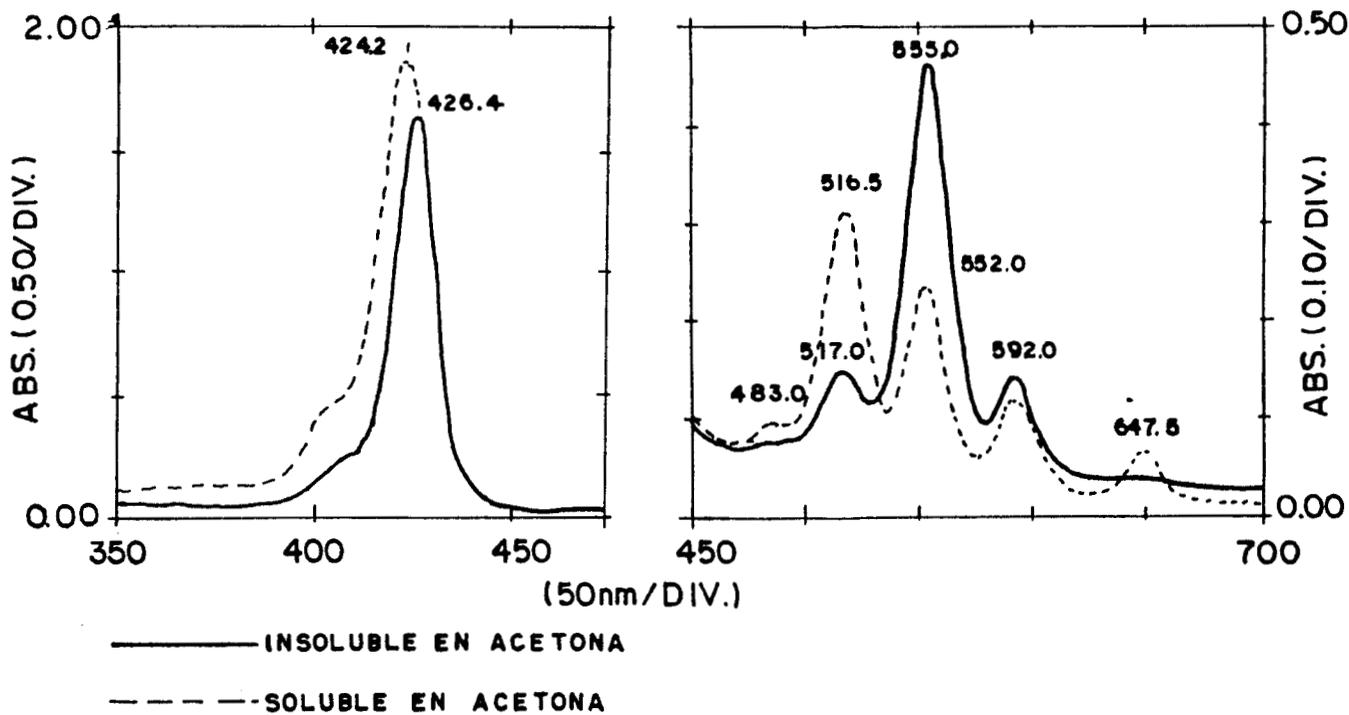


Figura 26. Espectro UV-Vis. típico de los complejos L(TPP)Ac sintetizados

Lantánido	Bandas B (nm)		Bandas Q (nm)			
			I	II	III	IV
Sm	306.8	423.2	516.5	555.0	593.0	
Gd	307.8	427.0	516.0	554.5	592.5	
Tb		426.4	517.0	555.0	592.0	648.0*
Dy	308.0	423.0	514.0	554.0	591.5	
Ho	306.0	422.5	515.0	554.0	591.0	647.0*
Er	307.8	424.0	517.5	553.5	591.0	
Tm	307.4	425.0	516.5	553.5	590.5	
Yb	306.8	420.6	516.5	553.5	591.0	646.5*
Lu	307.4	423.0		553.0	590.5	

*Muy Pequeña

Tabla 15: Bandas en la región UV-Vis de los complejos L(TPP)Ac en TCB

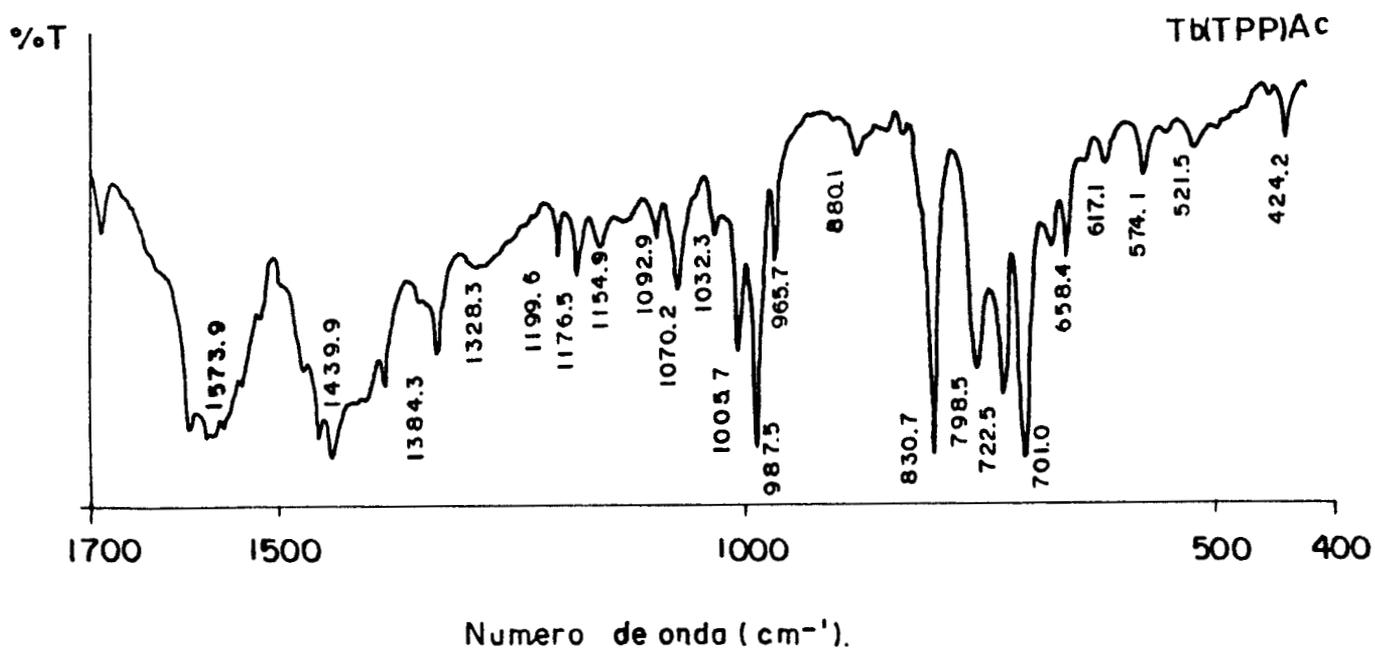
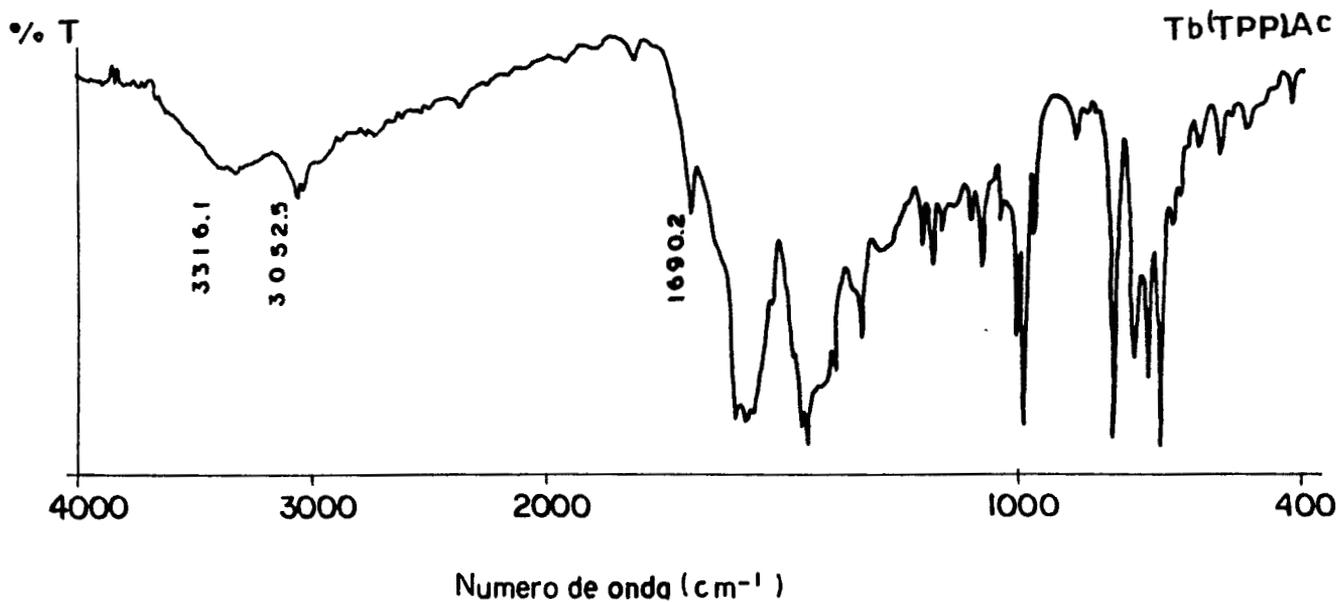


Figura 27. Espectros I R característico de los complejos tipo L(TPP)Ac sintetizados a) en la región de los 4000 a 400 cm⁻¹ y b) en la región de los 1700 a 400 cm⁻¹.

H ₂ TPP	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
415.5	420.2	420.5	424.0	420.0	424.0	425.0	425.3		
516.5	514.1	526.2	522.5	533.5	520.1		522.0		
	577.3	577.9	573.9		578.0	573.5	574.7		
	618.1	614.7	616.6		619.9		620.3		616.4
657.5	657.8	658.9	658.4	659.0	659.0	659.0	658.8	659.5	659.1
696.3	699.5	702.1	701.0	701.2	701.4	701.0	700.8	701.7	701.3
726.9	722.6	723.3	722.4	722.9	722.8	723.2	722.8	723.5	723.8
738.4									
	746.8	752.7	750.5	752.1	752.3	752.2	752.1	753.0	753.1
793.5	798.2	798.8	798.5	798.9	799.4	799.5	799.3	799.8	799.8
826.7	828.5	830.7		830.1	830.4		830.5	831.5	
839.8									
876.9	875.9	880.1	877.7				879.4		
906.6									
966.6	965.2		965.7	965.7	966.0		965.5		
980.2	981.1	987.2	987.5	988.0	988.8	988.7	989.0	989.9	990.1
1002.1	1002.0	1006.1	1005.7	1005.9	1005.9	1005.6	1005.9	1006.4	1006.9
1032.8	1031.7		1032.3		1032.5	1032.2	1032.5		
1053.1									
1071.1	1071.2	1069.3	1070.2	1069.1	1069.6	1069.5	1065.5	1069.6	1069.3
			1092.9		1093.1	1092.3	1092.3		
1154.6	1154.8	1155.7	1154.9		1155.8		1155.6	1155.9	
1176.3	1177.7	1176.6	1176.5	1176.5	1176.4	1176.3	1176.3	1176.5	1176.2
1186.9									
		1199.7	1199.6	1199.9	1200.2	1200.0	1200.1	1200.7	1201.3
		1328.1	1328.3	1328.7	1329.2	1329.2	1329.8	1330.8	1330.8
1348.5	1349.1								
			1384.3	1384.4	1384.2			1384.1	1384.8
1399.2									
1441.0	1440.2	1439.5	1439.9	1439.3	1439.3	1439.8	1439.7	1439.6	1438.2
			1455.2			1455.2	1455.1		1457.1
1471.8	1471.9	1473.1		1472.7	1475.0		1477.1	1478.9	1473.4
1533.8									
1554.0	1556.7	1558.1		1558.1	1560.2	1557.2			1558.9
1559.0									
		1575.1	1573.9					1575.9	1576.0
1596.0		1595.5	1595.2		1595.9		1595.2	1595.9	
1653.0		1652.9			1654.0			1654.1	1653.7
1684.4		1684.0	1690.2	1683.8	1685.0				
		1699.9			1700.6		1700.0	1701.0	17001.1
		1733.9						1734.0	1734.0
		1810.4							1792.3
3023.7	3021.4								
3052.3	3052.2	3053.5	3052.5	3052.8	3052.8	3051.9	3052.1	3053.2	
3310.8	3315.1		3316.1						

Tabla 16. Bandas IR. de los complejos L(TPP)Ac sintetizados con el método 3 propuesto.

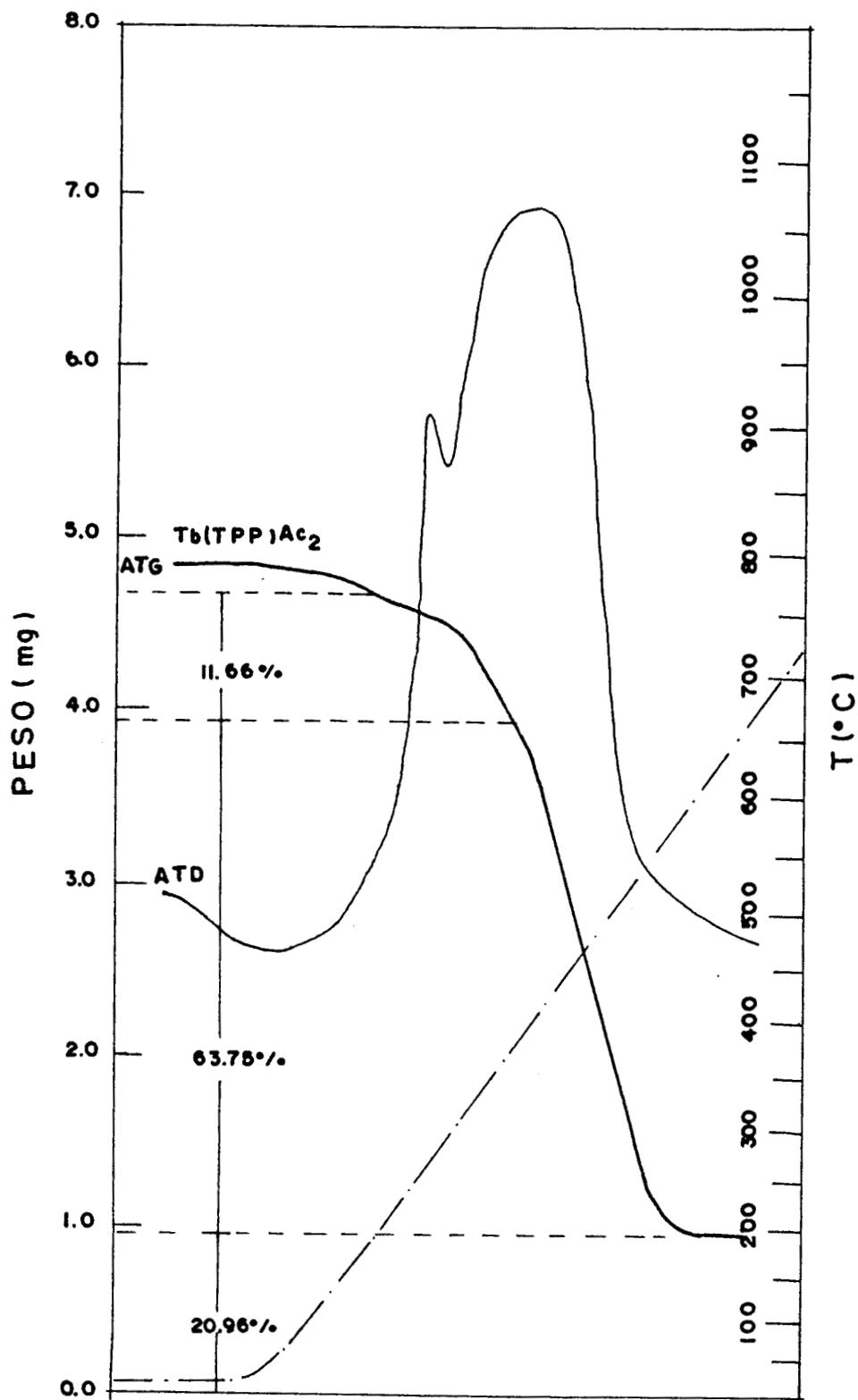


Figura 28. Termograma del complejo Tb(TPP)Ac.

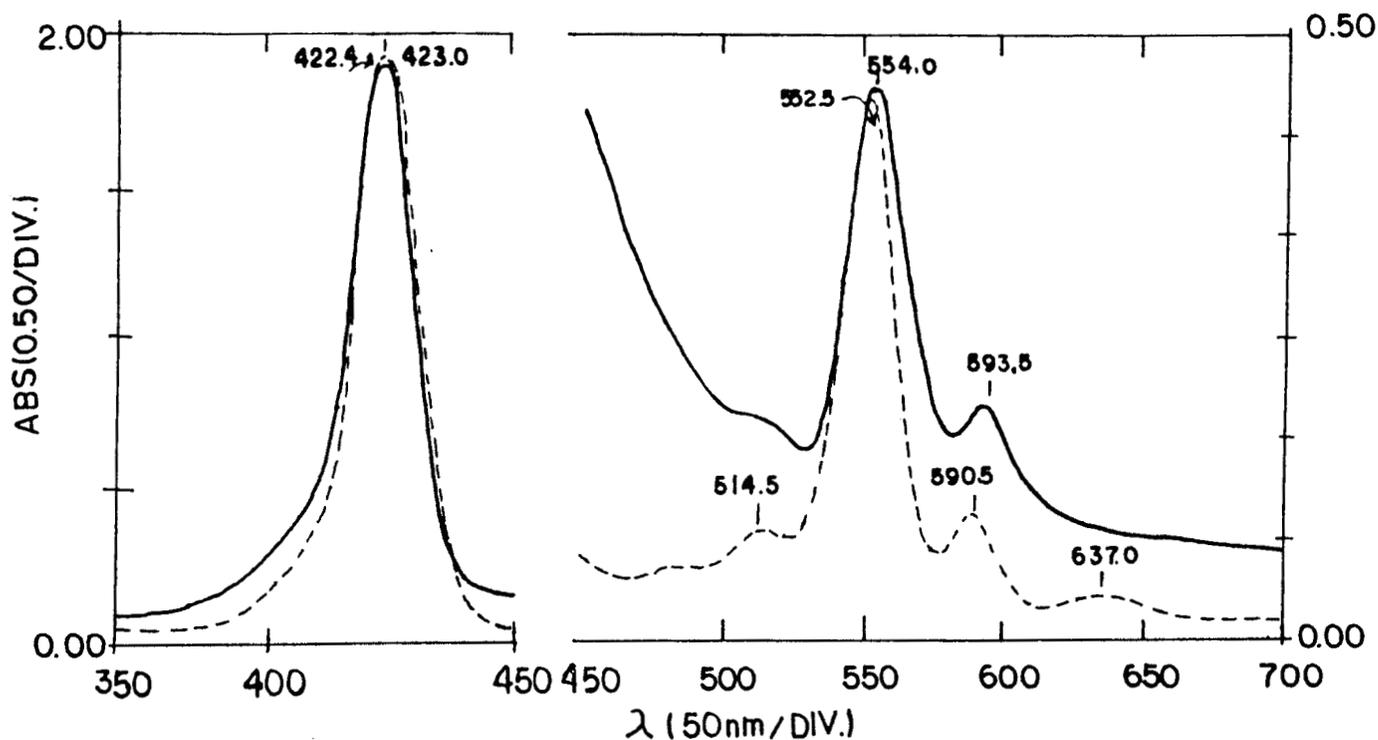


Figura 29. Espectros UV-Vis. de los complejos de Lu(PPP)Ac; (—) insoluble en acetona y (----) soluble en acetona.

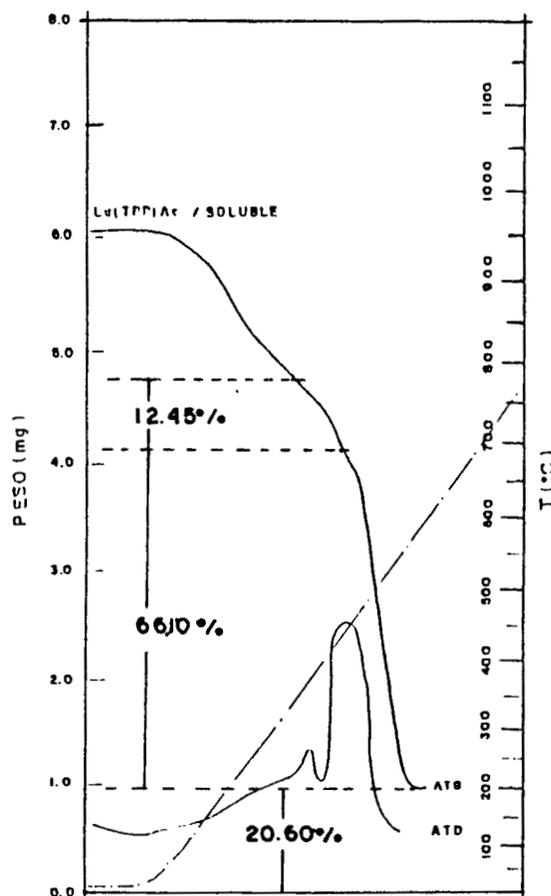


Figura 30. Termograma del complejo Lu(PPP)Ac. soluble en acetona.

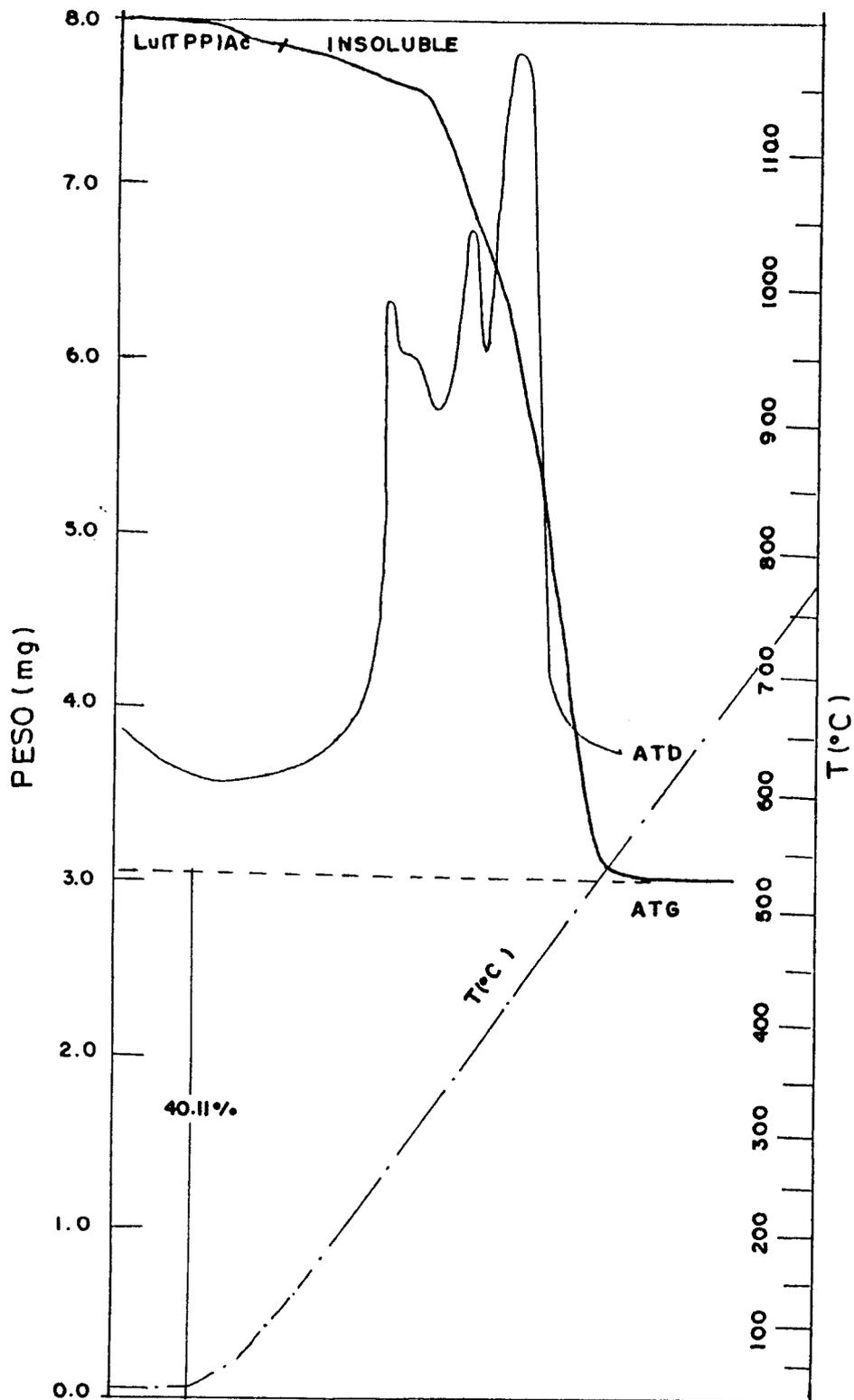


Figura 31. Termograma del complejo Lu(TPP)Ac insoluble en acetona.

2.6.-SINTESIS DE COMPLEJOS MACROCICLICOS MIXTOS

El tipo de complejos que deseamos obtener es el que presenta un anillo de ftalocianina y uno de tetrafenilporfirina unidos a través de un ion lantanoide trivalente como se muestra en la figura 32.

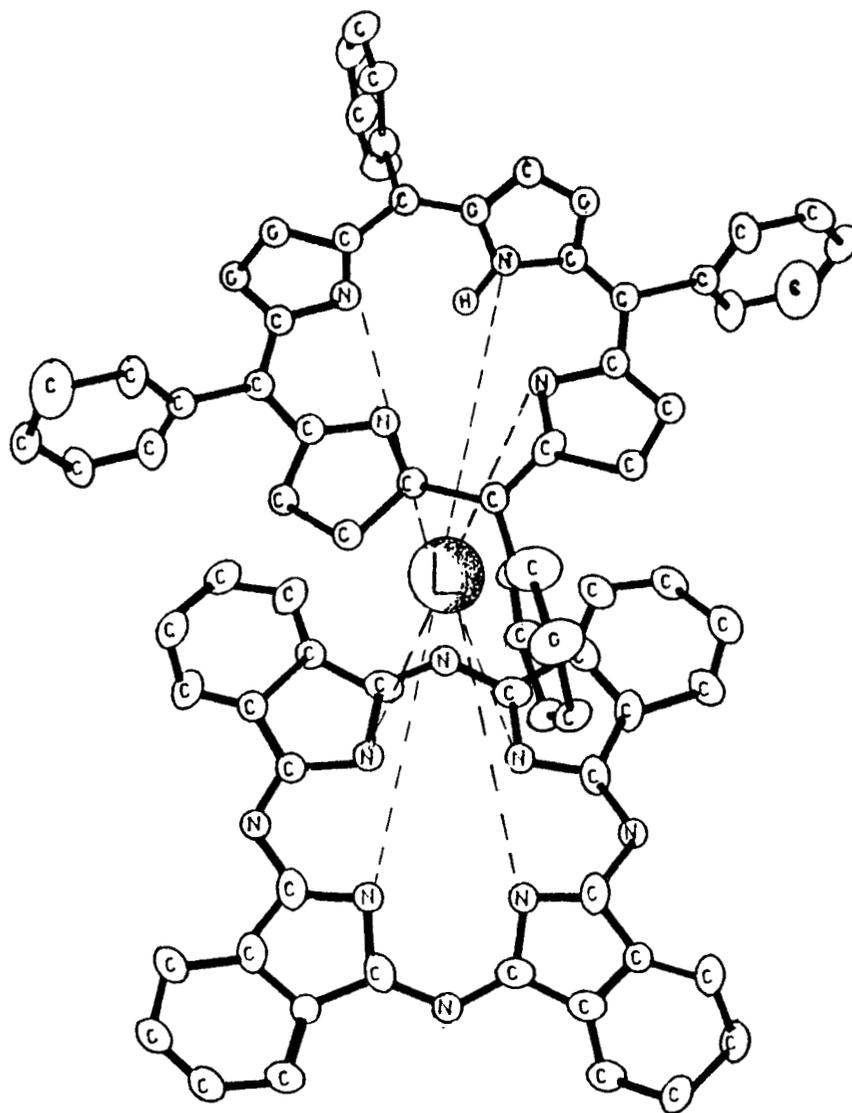
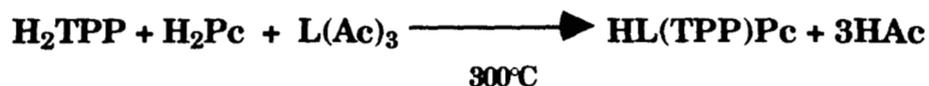


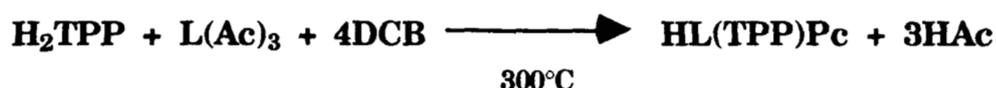
Figura 32. Proyección tridimensional del complejo ftalocianina-tetrafenilporfirina.

Para lograr nuestro objetivo proponemos y probamos las siguientes alternativas de síntesis:

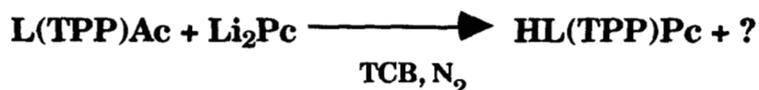
(A).- Se hacen reaccionar 1 mol de H_2TPP y 1 mol de H_2Pc , junto con 4 moles de acetato de lantánido a $300^\circ C$, por 20 minutos, se purifica con anhídrido acético, dimetilformamida, tolueno, acetona y finalmente se seca con éter anhidro. La reacción es la siguiente:



(B).- Se hacen reaccionar 1 mol de tetrafenilporfirina (H_2TPP) con 4 moles de dicianobenceno (DCB) y 4 mol de acetato de lantánido a $300^\circ C$ por 30 minutos. El compuesto se purifica con tolueno, dimetilformamida, anhídrido acético y acetona. La reacción es la siguiente:



(C).- Se hace reaccionar una mezcla 1:1 de monotetrafenilporfirina-acetato lantanoide y ftalocianina de dilutio en triclorobenceno a reflujo, con atmósfera de nitrógeno y agitación magnética por un período de más de 96 horas.



Para simplificar un poco, solo mostramos los espectros UV-Vis. de aquella especie que mostró dos bandas de Soret; una de las ftalocianinas y otra de las porfirinas en la figura 33.

De las opciones que investigamos podemos decir que la (C) muestra los resultados más interesantes, aunque de la opción (A) podemos decir que el espectro mostrado corresponde al producto que se obtuvo después de purificar por cromatografía en columna y que presenta dos bandas de Soret. La opción (B) no pasó la prueba de la purificación y confirmamos por cromatografía que se trata de una mezcla de monoftalocianina lantanoide, diftalocianina lantanoide y tetrafenilporfirina libre. Por lo anterior planteamos nuestra síntesis vía intermediarios de litio.

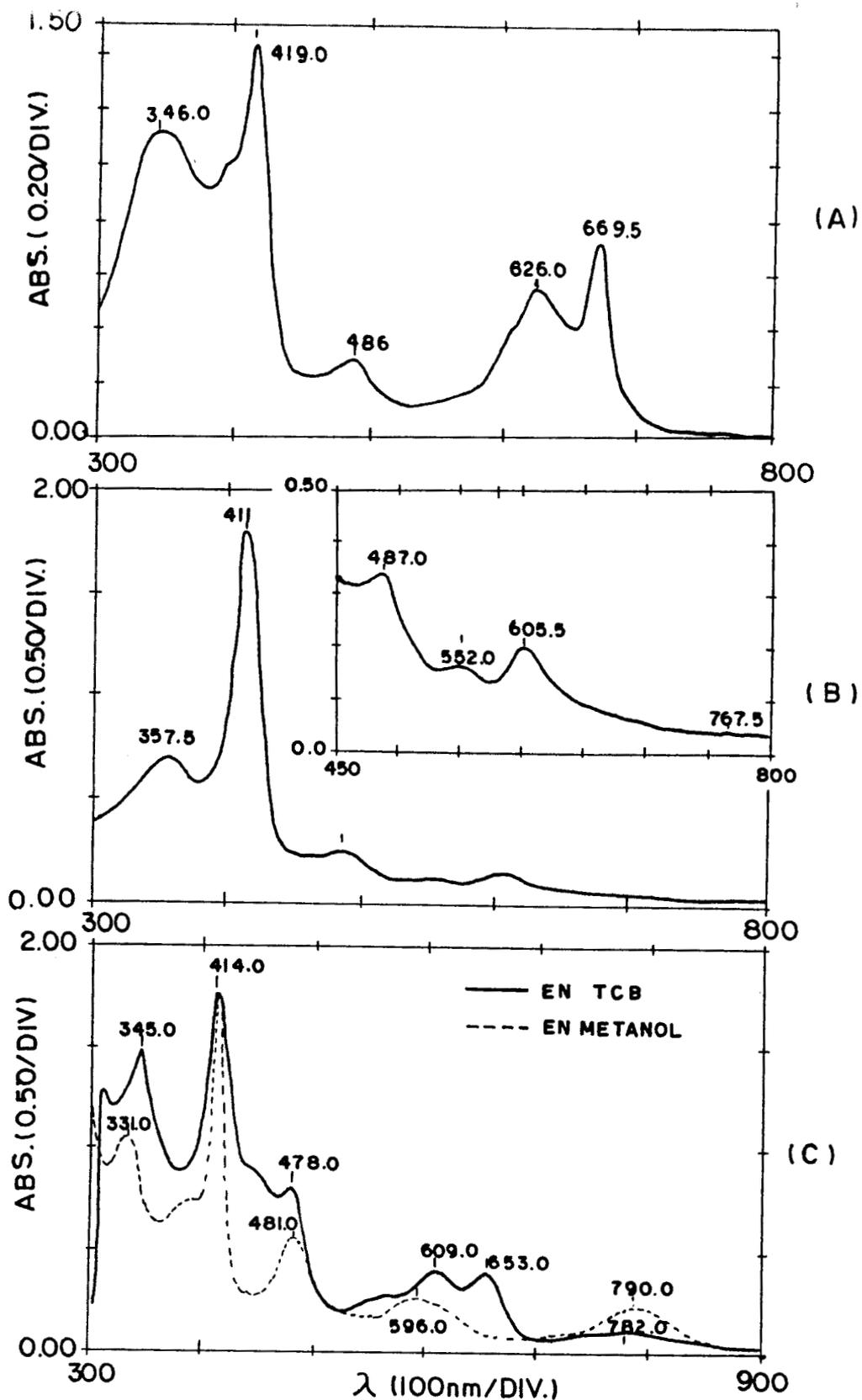


Figura 33. Espectros UV-Vis. de los posibles complejos mixtos obtenidos al practicar las propuestas de síntesis (A) con DCB y acetato de lantánido a 300°C, (B) con acetato de lantánido y los macrociclos de H₂Pc y H₂TPP a 300°C y (C) con ftalocianina de dilutio y las especies L(TPP)Ac en TCB.

2.6.1.-SINTESIS DE COMPLEJOS TIPO HL(TPP)Pc VIA INTERMEDIARIO DE LITIO

Una mezcla 1:1 de complejo monotetrafenilporfirina-acetato lantanoide (**L(TPP)Ac**) y ftalocianina de dilitio (**Li₂Pc**) se somete a reflujo en **TCB**, con atmósfera de nitrógeno y agitación magnética constante, según la reacción:



En la figura 34, se muestra el seguimiento de la reacción por medio de espectroscopía UV-Vis. para la síntesis practicada con terbio. La reacción se detiene hasta que se observa la formación de alguna de las especies de ftalocianina lantanoides, lo cual se hace evidente por la aparición de una banda (bien pueden ser dos) entre 630-670 nm. Una vez conseguido esto, se detiene la reacción y se elimina el solvente a presión reducida, flujo de nitrógeno y calentamiento ligero. Se deja enfriar a temperatura ambiente, sin quitar el flujo de nitrógeno y se procede a eliminar las impurezas que se han acumulado como un sólido negro en las paredes del matraz, usando cloroformo para redissolver los complejos útiles. El cloroformo se elimina a presión reducida y el sólido de color verde oscuro se redissuelve con acetona y se procede a purificar por cromatografía en columna de alúmina básica (2.5 X 25 cm), eluyendo primero con acetona, lo cual permite extraer la tetrafenilporfirina libre formada durante la reacción (fracción 1 de color café claro). Una vez que la columna ha quedado limpia en su mayor parte y solo se observa una franja de color verde muy oscuro en la parte superior, se procede a extraer con metanol puro. Al hacer esto se resuelven dos fracciones; la primera en salir es de color verde olivo (fracción 2) y en seguida una de color azul claro (fracción 3). En la parte superior se observa una franja que se niega a ser extraída y que si se remueve de la columna y se lava con triclorobenceno se descubre que es el reactivo **L(TPP)Ac** que no reaccionó. A las fracciones 2 y 3 se les elimina el solvente a presión reducida y se les seca en una estufa a 110° C por 48 horas, conservándolas en un desecador a vacío y con cloruro de calcio anhidro. La tabla 17 muestra los tiempos de reacción, las cantidades obtenidas y los rendimientos de las fracciones 2. Al obtener los espectros UV-Vis. de las fracciones 2 en metanol, TCB y CH₂CL₂ (figuras 35 a 37) se observan dos bandas de Soret; la de las ftalocianinas cercana a los 330 nm y la de

las porfirinas cerca de 415 nm, además de otras tres bandas que discutiremos en el tercer capítulo. Igualmente se obtienen sus espectros IR (figuras 38 y tabla 18). Los complejos con **Tb**, **Dy** y **Er** se analizan por termogravimetría (figura 42 y 43) y sólo en el caso del complejo con terbio se realiza el análisis elemental.

Debido a que las fracciones 3 se obtuvieron en muy poca cantidad mostramos solamente sus espectros UV-Vis. en la figura 41.

Complejo	L(TPP)Ac (gr)	tiempo (hrs)	peso obtenido (gr)	P. M.* (gr/mol)	Rend. %
HSm(TPP)Pc	0.30	90.5	0.010	1275.64	2.15
HTb(TPP)Pc	0.75	189.5	0.131	1283.92	11.30
HDy(TPP)Pc	0.40	163.0	0.030	1287.50	4.86
HHo(TPP)Pc	0.75	120.5	0.040	1289.93	3.46
HEr(TPP)Pc	0.30	92.5	0.045	1292.46	9.75
HTm(TPP)Pc	0.40	105.5	0.030	1294.23	4.87
HYb(TPP)Pc	0.25	145.0	0.030	1298.34	7.80

* En la suposición de que se trate de complejos de tipo HL(TPP)Pc

Tabla 17. Síntesis de complejos HL(TPP)Pc

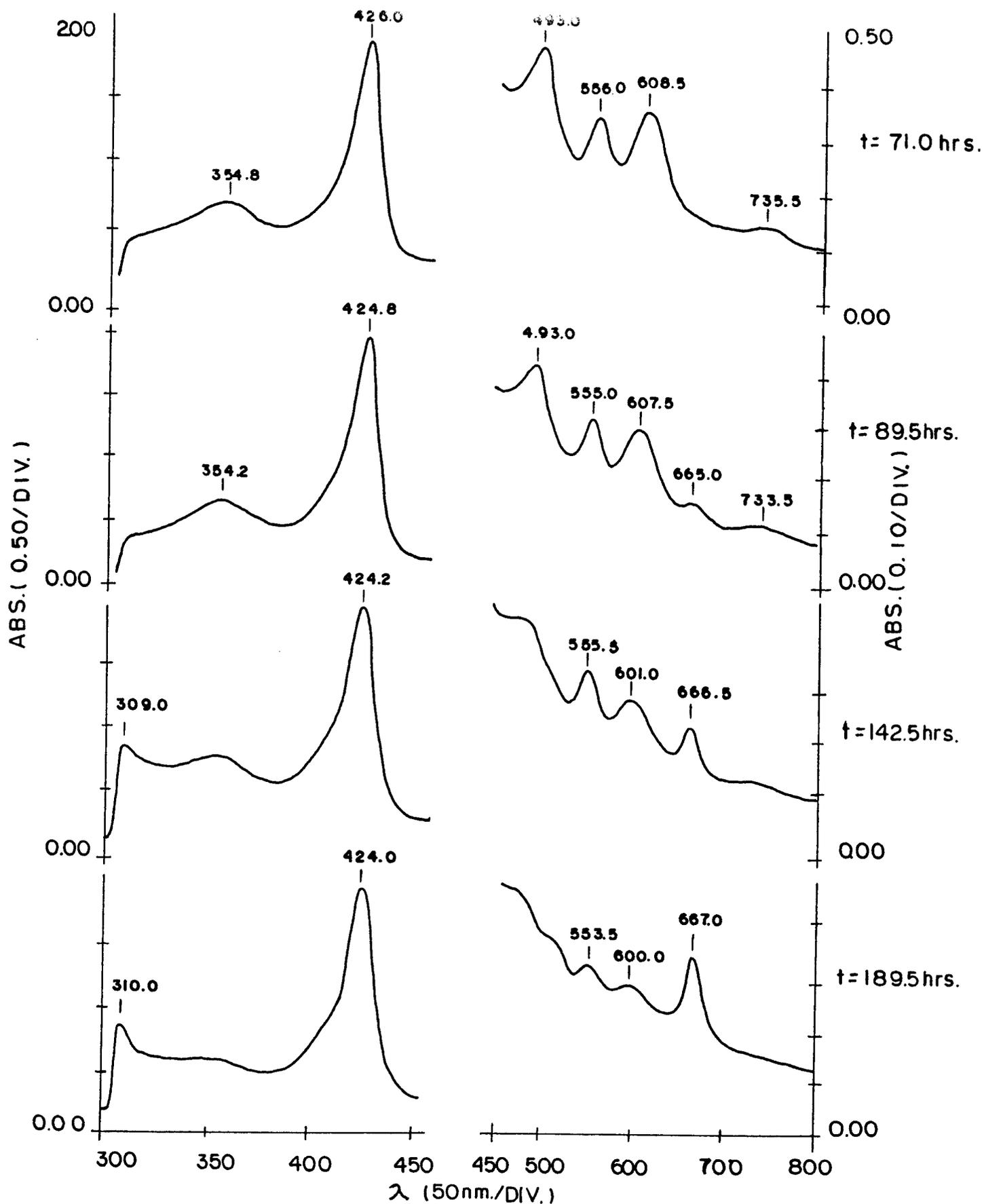


Figura 34. Seguimiento por espectroscopía UV-Vis. de la síntesis de los complejos mixtos ftalocianina- tetrafenilporfirina de terbio, vía intermediarios de litio (en TCB).

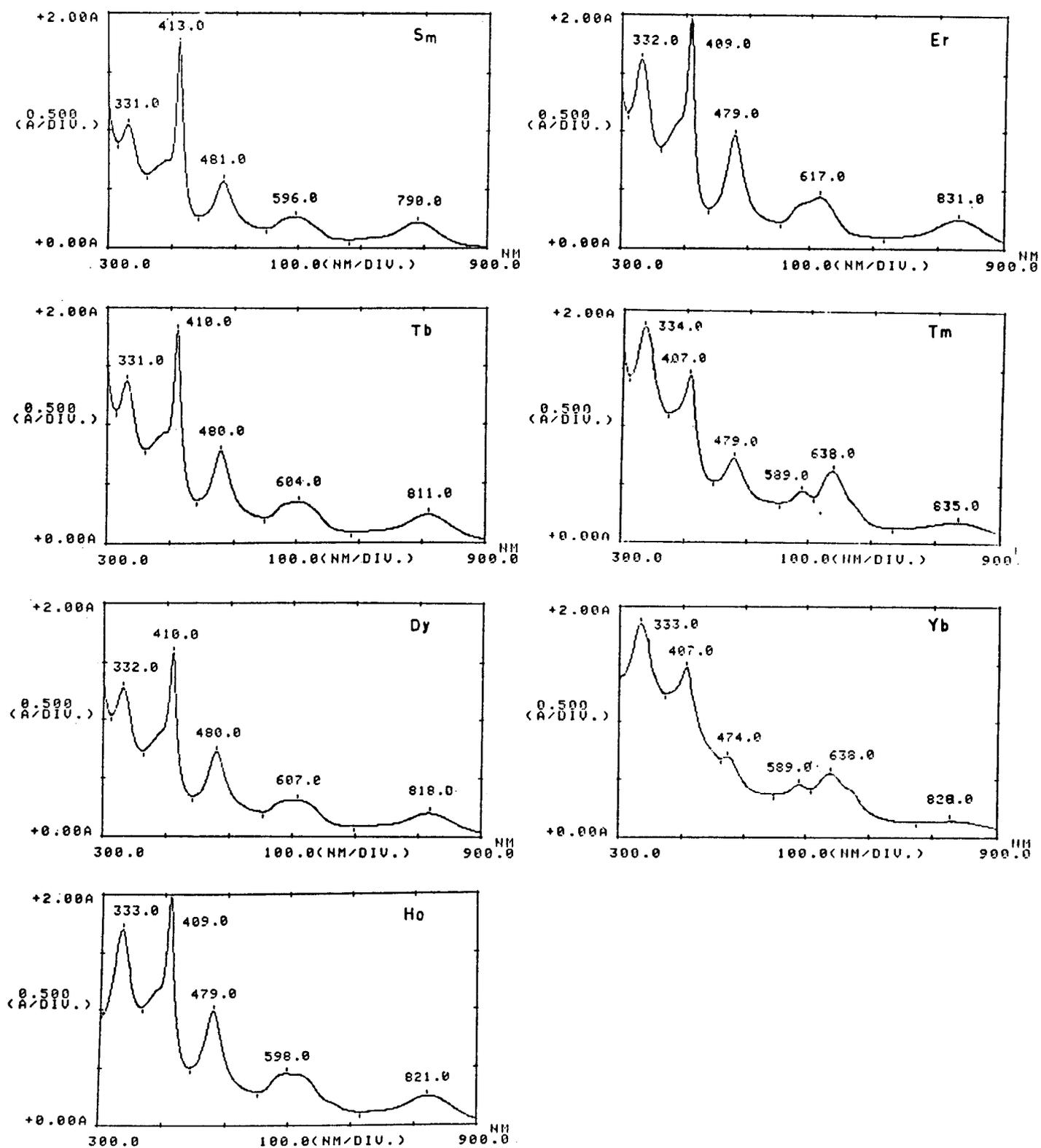


Figura 35. Espectros UV-Vis. (en metanol) de los complejos mixtos obtenidos vía intermediario de litio.

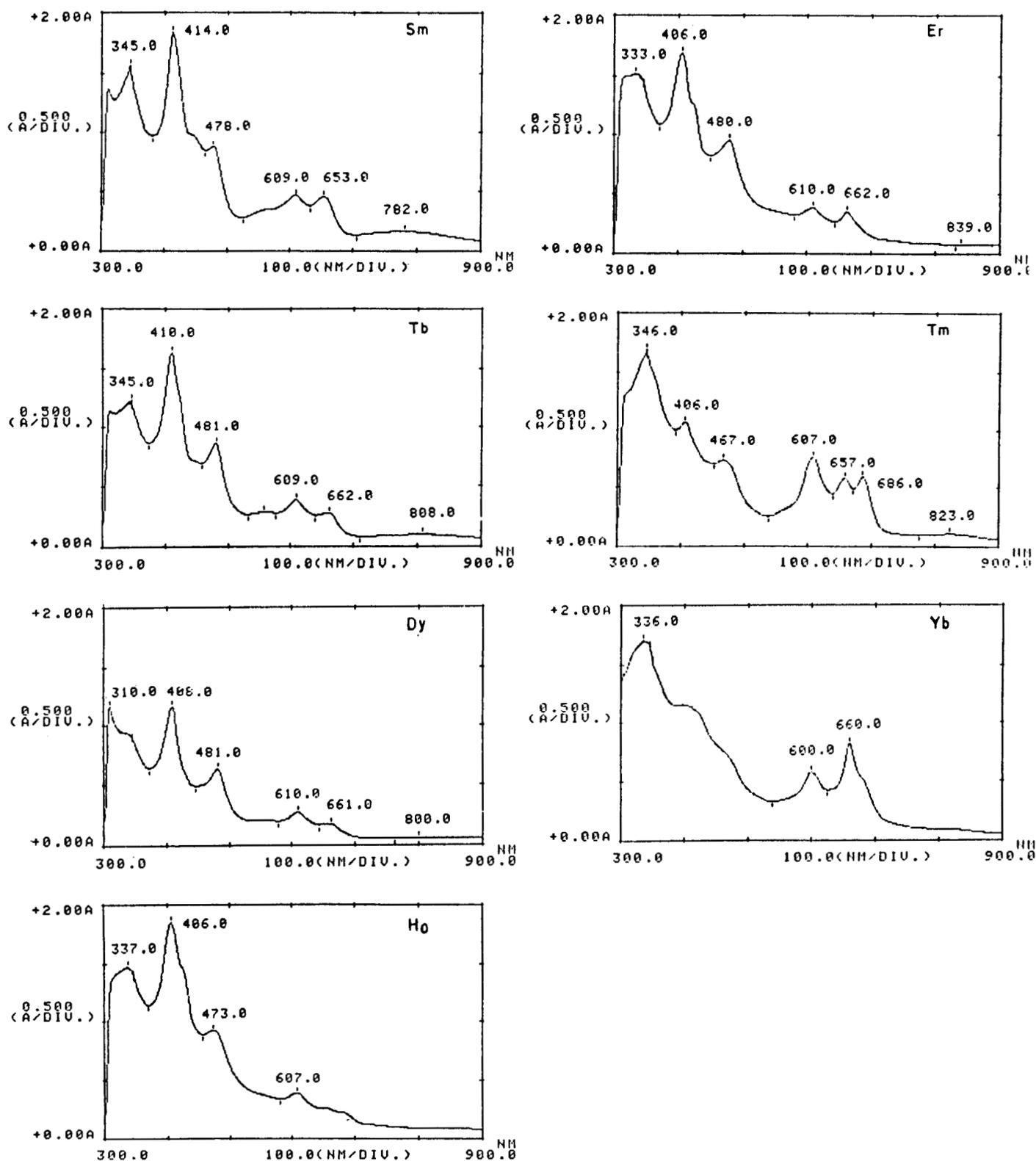


Figura 36. Espectros UV-Vis. (en TCB) de los complejos mixtos obtenidos vía intermediario de litio.

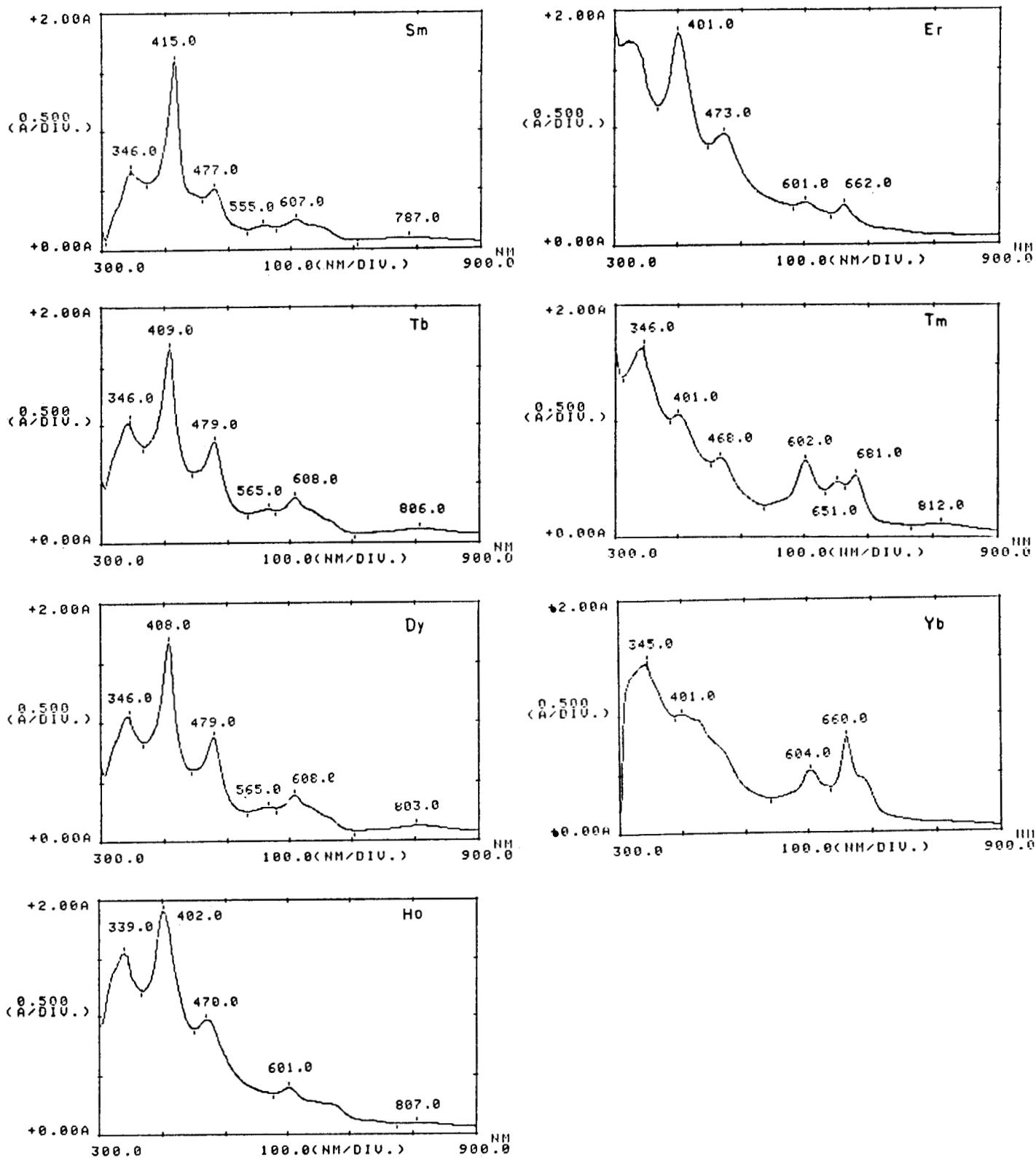


Figura 37. Espectros UV-Vis. (en CH_2Cl_2) de los complejos mixtos obtenidos al usar intermediario de litio.

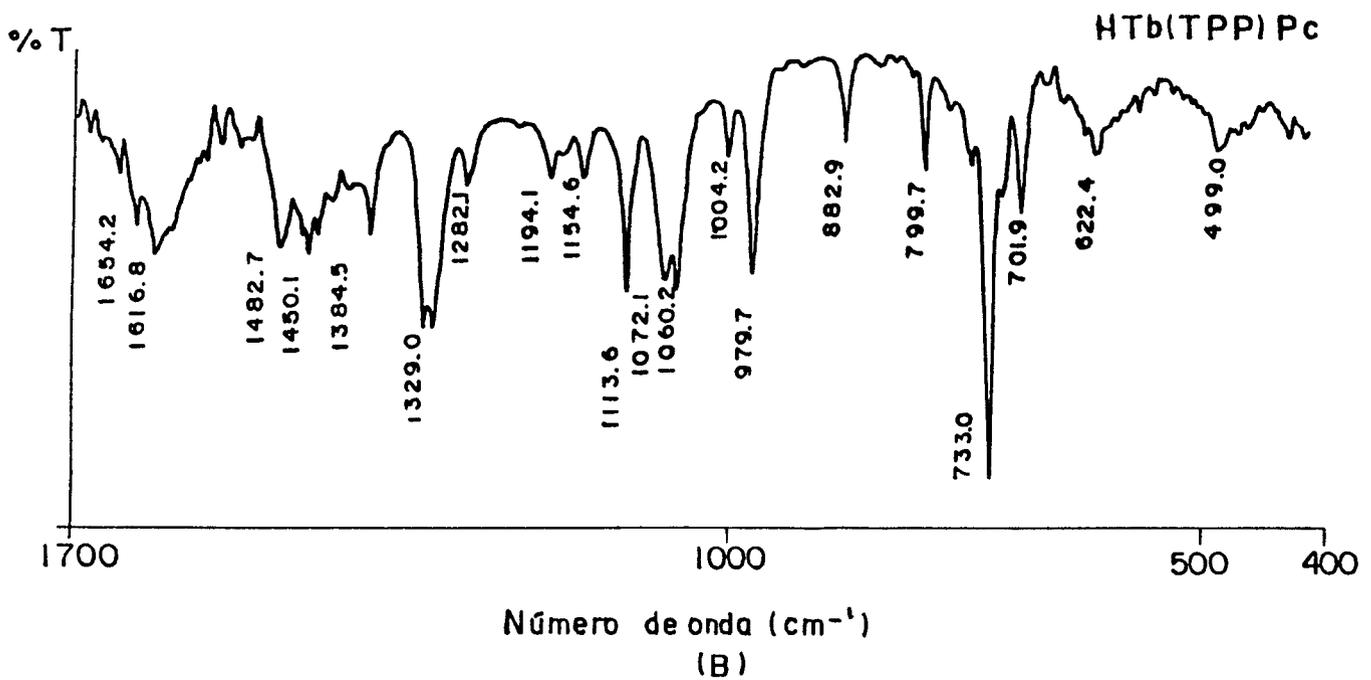
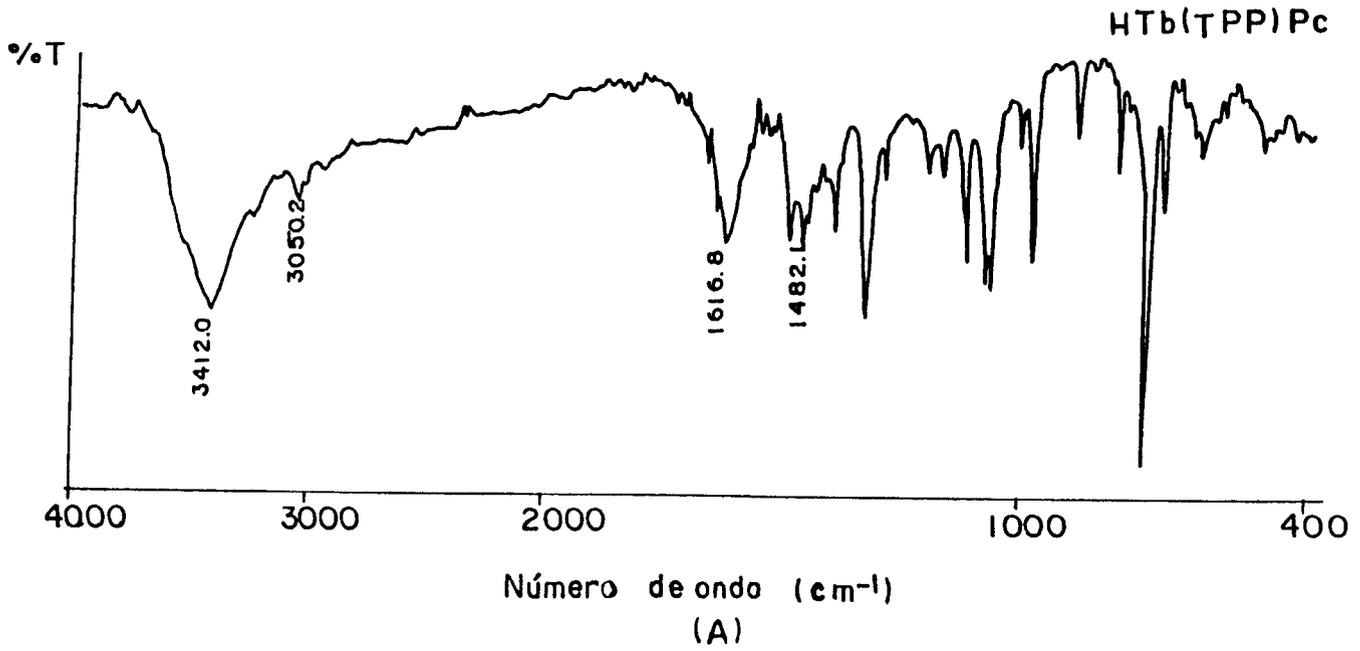


Figura 38. Espectros IR característico de los complejos mixtos, HL(TPP)Pc sintetizados; a) en la región de los 4000 a 400 cm^{-1} y b) de los 1700 a 400 cm^{-1} .

H ₂ TPP	H ₂ Pc	Sm	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
415.5								
	432.5			425.4	427.2			
	488.2		499.0	498.0	498.0	498.1	498.7	
516.5				522.8				
	555.9			562.8				
	614.3	624.5	622.4	624.9	624.6		624.9	624.4
657.5	668.1							
696.3		701.4	701.9	701.4	700.7	701.3	700.6	700.7
	719.8 ^f							
726.9	729.4 ^f	731.9	733.0	732.5	732.7	732.6	731.9	733.5
738.4	735.1							
	750.6			753.5				
	769.0							
	779.1							
793.5		798.6	799.7	798.5	797.9	797.8	797.2	
					812.3	824.6	813.2	
839.8								
876.9	873.2	881.8	882.9	882.1	882.0	883.6	884.1	884.6
906.6								
	957.5							
966.6								
980.2		979.8	979.7	977.1	976.5	979.9	980.0	
1002.1	1004.3 ^m	1004.1	1004.2	1003.9	1004.0	1003.9	1002.6	
1032.8								
1053.1		1059.3	1060.2	1060.2	1060.2	1060.7	1061.1	1061.5
1070.1		1072.8	1072.1					
	1118.8	1112.4	1113.6	1113.5	1114.8	1114.5	1112.7	1112.7
1154.6	1156.6	1160.1	1159.6	1157.0	1156.5		1158.1	
1176.3								1177.8
1186.9	1189.0		1194.1	1193.4	1192.4	1191.6		
		1281.7	1282.1	1281.6			1282.0	
	1303.0							
	1321.7	1329.1	1329.0	1317.8	1318.2	1319.5	1319.5	1328.0
	1334.1							
1348.5								
	1384.0	1384.5	1384.1	1384.1		1384.0	1383.9	1383.5
1399.2	1404.1							
	1437.1							
1441.0								
	1457.1	1456.6	1450.1	1450.3	1450.3	1451.1	1452.4	1450.1
1471.8	1476.0			1478.1				
		1481.7	1482.7			1481.7	1489.1	
1490.2								
1496.0	1499.9							
1533.8	1539.4		1543.7	1542.8	1544.6	1545.6		1546.1
1554.0								
1559.0	1558.9							
1596.0		1595.4		1596.3	1596.3	1596.7	1596.7	
	1606.7							
	1615.3		1616.8					1617.4
	1635.6		1637.2					
1653.0	1653.8	1653.4	1654.2		1654.5	1654.4		1654.6
1684.4	1652.9					1686.5		1686.2
1718.8	1716.6	1718.1		1720.0		1718.7	1723.4	1723.2

Tabla 18. Bandas IR de los complejos mixtos HL(TPP)Pc sintetizados.

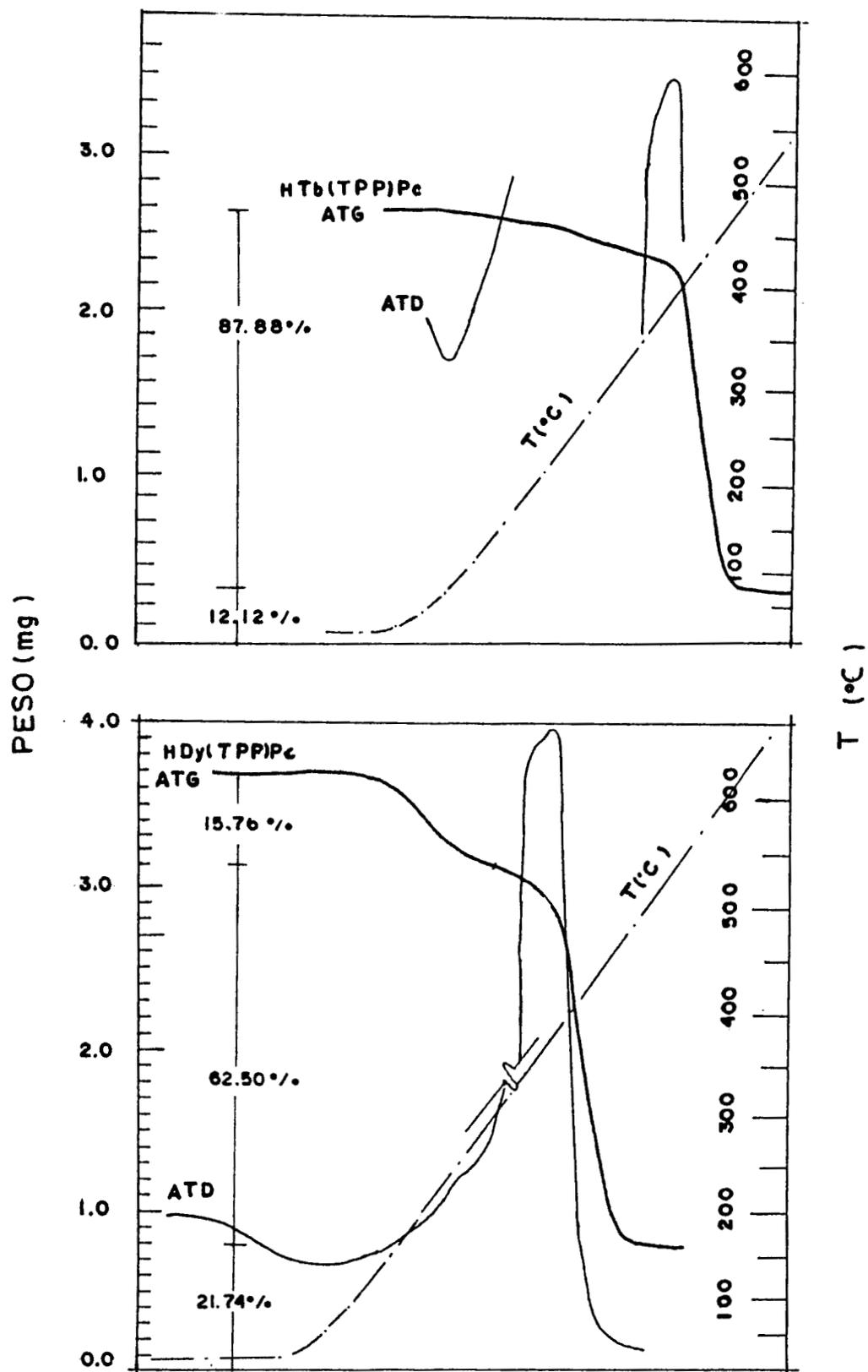


Figura 39. Termogramas de los complejos mixtos sintetizados con a) terbio y b) disprosio.

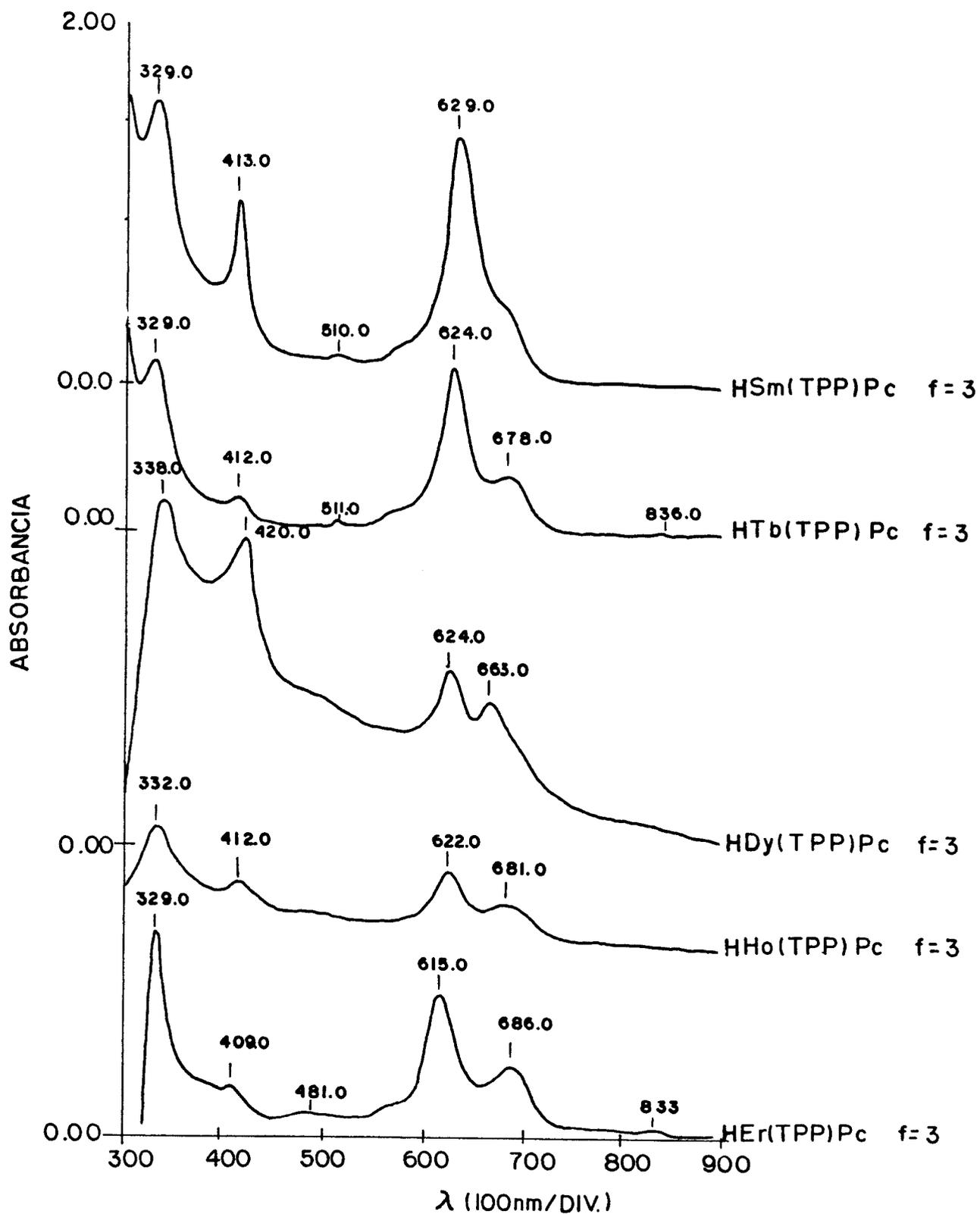


Figura 41. Espectros UV-Vis. de las fracciones 3 obtenidas por cromatografía en columna de alúmina, usando metanol como extractante.

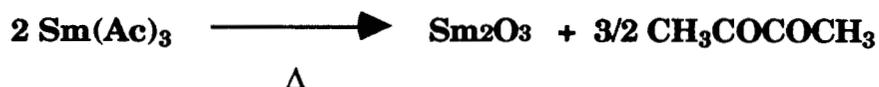
CAPITULO III

DISCUSION E INTERPRETACION DE RESULTADOS

3.1.- DE LOS ACETATOS LANTANOIDES

La síntesis de los acetatos lantanoides es un proceso fácil y eficiente ya que si se analiza la tabla 10, se comprobará que los rendimientos son todos próximos al 100%. Sus espectros IR. presentan el mismo patrón de bandas, de las cuales las más importantes son las dos bandas anchas en el intervalo de 1450-1660 cm^{-1} debidas a las vibraciones C=C y C=O, la banda en 1020 cm^{-1} atribuída a una elongación del grupo metilo y la banda cercana a los 510 cm^{-1} que se atribuye a una elongación lantánido-oxígeno (figuras 11 y 12). Es importante mencionar que todos nuestros acetatos lantanoides presentan una banda amplia cerca de los 3350 cm^{-1} debida a la presencia de OH de agua, ya que los acetatos son muy higroscópicos, razón por la cual deben secarse por lo menos 24 horas antes de usarse y conservarse siempre en un desecador a vacío.

Los termogramas demuestran un grado confiable de pureza (figura 13), ya que si se analiza el termograma del acetato de samario (figura 13 A) se observara que al final permanece un 53.28% de Sm_2O_3 que es exactamente lo predicho bajo la suposición de que se trata de $\text{Sm}(\text{Ac})_3$. Además se observa una pérdida principal del 39.34 %, que corresponde a los grupos acetil desprendidos, según la reacción:



El termograma del acetato de erbio (figura 13 B) muestra que al final del proceso queda un 55.32% del peso inicial y se esperaba un 55.56% del óxido correspondiente. Estos resultados, junto con la regularidad de los espectros IR, nos permiten afirmar que la metodología para la obtención de los acetatos lantanoides es un proceso eficiente y confiable.

3.2.-DE LAS DIFTALOCIANINAS

El método usado por Kirin y Moskalev, que nosotros repetimos (Anexo 1), permite obtener la especie **L(Pc)Ac**. La diftalocianina lantanoide, **HL(Pc)₂**, se pierde en los lavados que se deben realizar, principalmente al usar dimetilformamida. Para purificar la diftalocianina, se sugieren dos métodos; la sublimación a más de 300°C con flujo de nitrógeno y la cromatografía en columna. Como comprobamos, la primera permite la separación de dos especies; la de color negro que se adhiere al dedo frío es principalmente **L(Pc)Ac** y la fracción de color violeta es una mezcla de ftalocianina libre y diftalocianina.

La purificación por cromatografía en columna de alúmina básica, permite obtener las especies mono y diftalocianina lantanoides en cantidades pequeñas, pero consideramos que el gasto en tiempo y solventes es grande.

Por lo explicado anteriormente, sugerimos una ruta alterna que hemos empezado a explorar (sección 2.4, pag. 44) y que surgió realmente al final de nuestro trabajo experimental, pero que para mayor coherencia explicamos ahora. Nuestra propuesta utiliza la especie **L(Pc)Ac** obtenida con la metodología de Kirin y Moskalev y ftalocianina de dilitio. Con esta propuesta obtuvimos un 8.2% de rendimiento del complejo **HTb(Pc)₂**, cuyo espectro UV-Vis (figura 20). concuerda exactamente con lo reportado en la literatura y su espectro IR (figura 20) no presenta bandas en 1008, 1093, 1437 o 1502 cm⁻¹, como ocurre con una monoftalocianina y en cambio presenta todas y cada una de las bandas que Clarisse y Riou (refe. 41 y 48) atribuyen a la diftalocianina de Terbio. El secreto de la proposición que hacemos radica en un control estricto del tiempo de reacción, ya que si se analiza el seguimiento realizado (figura 19) el proceso es detenido cuando se observa la desaparición de la banda en 698 nm, característica de la ftalocianina de dilitio (figura 18), y cuando se han resuelto las bandas a 459 nm, 601 nm y 809 nm que son muy características de las diftalocianinas. Para probar la pureza de nuestro compuesto, realizamos una cromatografía en columna de gel de sílice y comprobamos que los espectros UV-Vis e IR no varían grandemente. Una fracción de color amarillo oscuro, se obtiene como contaminante, pero su concentración es tan baja que no podemos atribuir un peso exacto, por ello aseguramos que nuestro compuesto tiene una pureza de más del 90 %.

3.3.-DE LOS ACETILACETONATOS LANTANOIDES

La técnica usada para la síntesis de los acetilacetatos lantanoideos, descrita en la sección 2.3.2 (pag 36), muestra varios problemas, el principal de ellos es el difícil control del pH. En los espectros IR (figura 14) de los compuestos sintetizados se tienen bandas muy características^{96,97}, según la tabla 19 que presentamos a continuación:

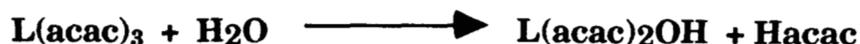
Banda	Pr	Sm	Eu	Tb	Asignación	tipo
1	528.8	531.6	531.6	531.1	L-O	v
2	652.7	655.1	653.4	654.9	C-H	dfp
3	765.7	763.7	765.6	765.8	C-H + C-O	v
4	917.1	919.7	917.9	920.6	C-CH ₃	v
5	1015.3	1018.6	1016.1	1017.7	CH ₃	dep
6	1190.2	1192.7	1190.3	1188.8	C-H	v
7	1256.9	1259.0	1259.3	1260.8	C-C + C-CH ₃	v
8	1386.4	1454.0	1404.0	1392.2	CH ₃	de
9	1513.6	1504.0	1520.1	1514.3	C=C	v
10	1605.9	1614.0	1606.5	1613.8	C=O	v
11	2992.1		3002.0	2988.8	C-H de CH ₃	v
12	3373.7	3270.0	3388.9	3395.9	OH	v

d= deformación, v= vibración, ep= en el plano, fp= fuera del plano.

Tabla 19 . Principales bandas de los acetilacetatos lantanoideos sintetizados .

Se observará que nuevamente aparecen bandas en la zona de los 530 cm⁻¹ y que se atribuyen a vibraciones de tipo lantánido-oxígeno, pero a mayores números de onda si se les compara con las mismas bandas pero de los acetatos lantanoideos. El que esto ocurra parece deberse al mayor tamaño y rigidez del ligando acetilacetato

La banda a 3400 cm⁻¹ indica la presencia de grupos OH, lo que nos hace sospechar que nuestros compuestos presentan moléculas de agua de cristalización (de una a tres) o bien que han formado una especie indeseada según la reacción:



De los acetilacetatos preparados, el de samario presenta una banda muy ancha (figura 14); ello nos hace suponer que bien puede ser por la presencia de complejo $\text{Sm}(\text{acac})_2\text{OH}$ o bien que tengamos $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Los complejos con praseodimio, europio y terbio presentan una banda ancha, pero no tanto como la de samario, y su forma parece ajustarse a un complejo con hidroxilo.⁹⁸

Los termogramas de los acetilacetatos de Sm, Eu y Tb (figura 15) manifiestan que existen moléculas de agua en las muestras, tres para los acetilacetatos de samario y terbio y dos para el de europio

La Tabla 20 presenta los porcentajes de los óxidos de tipo L_2O_3 (L_4O_7 para terbio) que debería obtenerse al final del análisis termogravimétrico suponiendo que provienen de un acetilacetato de tipo $\text{L}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, siendo $n=3$ para samario y terbio y $n=2$ para europio, o bien de uno de tipo $\text{L}(\text{acac})_2\text{OH}$.

compuesto con el lantánido:	% de óxido a partir de $\text{L}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	% de óxido a partir de $\text{L}(\text{acac})_2\text{OH}$	% de óxido en termograma.
Sm	34.77	47.77	47.97
Eu	38.00*	47.95	36.86
Tb	37.45	49.92	49.01

* suponiendo que el óxido de europio se obtiene a partir de $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 20. " Porcentaje de óxidos a partir de los acetilacetatos probables"

Lo que se observa inmediatamente de la tabla anterior es que de tratarse de especies del tipo $\text{L}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ los porcentajes encontrados de los óxidos de samario y terbio sobrepasan lo predicho, no así, si se considera que se originan a partir de hidróxi-acetilacetatos, ya que los porcentajes son muy semejantes. En base a lo anterior afirmamos que obtuvimos los hidróxi-diacetilacetatos $\text{Sm}(\text{acac})_2\text{OH}$ y $\text{Tb}(\text{acac})_2\text{OH}$

El porcentaje de óxido de europio encontrado (36.86%) se ajusta mejor a un complejo de tipo $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lo cual esta de acuerdo con la observación de que en su termograma se registran inicialmente dos pérdidas de peso.

3.4.- DE LA H₂TPP

Las bandas observadas, tanto en el espectro UV-Vis. como en el IR (figuras 16 y 17 y tablas 12 y 13) de la tetrafenilporfirina, concuerdan con lo reportado en la literatura (ref. 95); sin embargo, para mayor seguridad, sometimos 200 mg del compuesto sintetizado a una cromatografía en columna de alúmina y extrajimos con xileno 187 mg de H₂TPP pura, lo cual nos indica que nuestro compuesto se encuentra a un 93.5% de pureza hasta antes de esta última cromatografía. Con dicha pureza trabajamos todas nuestras posteriores preparaciones, porque consideramos una inversión muy grande de reactivos y sobre todo de tiempo, su purificación exhaustiva.

3.5 -DE LOS COMPLEJOS HL(TPP)₂

El estudio de los espectros UV-Vis. de las síntesis practicadas para la obtención de los complejos **HL(TPP)₂** (Anexo B) nos permite afirmar que los procesos fueron detenidos en distintos grados de avance, ya que por ejemplo, si se observan los espectros de las fracciones de (II) con europio y terbio (figura B-1), se puede claramente observar que se encuentran en formación algunas especies, siendo la monoporfirínica **L(TPP)acac**, la más probable.

Es importante decir que las reacciones practicadas, fueron detenidas cuando se observó un cambio de color violeta a café oscuro y que no se realizó seguimiento espectroscópico alguno. También debemos aclarar que las fracciones obtenidas sufren un cambio rápido de su espectro UV-Vis., si se mantienen expuestas a la luz y al ambiente, el cual termina en el conocido espectro de la tetrafenilporfirina. Por ello, no es difícil darse cuenta que lo que nosotros registramos realmente fueron los complejos en plena degradación. Esta inestabilidad, aunada a la difícil purificación y conservación de los complejos nos llevó a plantear una serie de tres alternativas de síntesis, una de las cuales (propuesta 2, sección 2.5), nos permitió obtener en solución, el complejo **HSm(TPP)₂**, cuyo espectro UV-Vis. en TCB coincide exactamente con lo reportado por Buchler en 1991 (ref. 75), pero lo más importante es que nos mostro el patrón de bandas de tales complejos, lo cual nos será de gran ayuda en posteriores trabajos. Tal vez el resultado más importante de nuestras propuestas de síntesis de los complejos con tetrafenilporfirina sea la número 3, la cual hizo

posible obtener complejos monoporfirínicos, estables y en alto rendimiento.

3.6.- DE LOS COMPLEJOS L(TPP)Ac.

Previamente hicimos una evaluación de las propuestas de síntesis y descubrimos que la propuesta 3 (sección 2.5.3.), que involucra a los acetatos de lantánido en triclorobenceno, permite obtener la especie monomacrocíclica L(TPP)Ac, que es más estable al ambiente, la luz y el protocolo de purificación, que los respectivos complejos con acetilacetato, L(TPP)acac. Por ello, en lo restante nos referiremos exclusivamente a dicha propuesta.

A).- ESPECTROS UV-VISIBLE

Si se recuerda lo dicho en las secciones 2.5.3 y 2.5.4, la purificación final de los complejos L(TPP)Ac, consiste de un lavado con acetona libre de agua y el sólido insoluble se seca y conserva en un desecador a vacío y con CaCl_2 . Los espectros UV-Vis. de todos los complejos sintetizados y purificados con esta metodología presentan el mismo patrón de bandas (figura 26 y tabla 15). Lo que primeramente se observa es que la banda de Soret se encuentra a mayores longitudes de onda (entre 420 y 427 nm) si se le compara con la misma banda en la H_2TPP libre, dependiendo del lantánido. Los cambios más apreciables, respecto de la H_2TPP libre, ocurren con la Q_{II} (entre 553-555 nm) se vuelve predominante sobre las demás y con la banda Q_I (514 -517 nm) que se hace muy pequeña. La banda Q_{III} (590-593 nm) disminuye aproximadamente la mitad de su absorbancia y las bandas en 480 nm y 650 nm desaparecen o se hacen muy pequeñas. Esto último nos sirve como indicio cualitativo de cuando la mayoría de la tetrafenilporfirina ha reaccionado, a la hora de la síntesis, o se ha eliminado al purificar los productos de la misma.

Realizando una última prueba de pureza por cromatografía en columna de alúmina básica con xileno como extractante de la porfirina libre se comprueba que la desaparición de la banda cercana a 650 nm de los espectros UV-Vis. de los complejos sintetizados permite conjeturar un 7% de impurezas, ya que se obtiene en promedio dicho porcentaje de H_2TPP libre.

Las observaciones anteriores, referentes a las bandas de los complejos sintetizados, coinciden exactamente con lo reportado por Horrocks y Wong (ref. 63, 65-71), la diferencia crucial es que nuestros compuestos presentan un grupos

acetato, lo cual no se había hecho antes por considerarse que los grupos acetato se unen más fuertemente al lantánido y originando compuestos menos solubles y volátiles que otras sales, como los acetilacetatos y propionatos. Nosotros sabíamos desde un principio que tal afirmación nos llevaría a mantener los sistemas por períodos más largos de tiempo, pero en cambio ganariamos la facilidad de purificación y la estabilidad de nuestros complejos, ya que el ácido acético que se desprende como consecuencia del calentamiento, se elimina por medio de la corriente continua de nitrógeno. Además, el acetato lantanoide que no encuentra porfirina que le permita acomplejarse, se deposita en las paredes del matraz de reacción como una capa de color café oscuro (acetato lantanoide y H_2TPP libre) que se elimina filtrando en la primera etapa de la purificación.

B).-ESPECTROS IR

Analizando los espectros IR de los complejos $L(TPP)Ac$, se puede claramente observar las siguientes ausencias (ver Tabla 16 en pag. 59):

- 1.- Una disminución de la banda a 3310.8 cm^{-1} que se atribuye a la vibración N-H.
- 2.- La desaparición de las bandas a 1533.8 cm^{-1} y 1348.5 que se atribuyen a vibraciones C-N.
- 3.- Desaparición de la banda a 1399.2 y cm^{-1} que se asigna a una vibración C-C.
- 4.- La desaparición de las banda a 906.6 y 738.4 cm^{-1} que se atribuyen a deformaciones del anillo.
- 5.- La desaparición de la banda a 839.8 cm^{-1} que se atribuye a una deformación C-H.

La ausencia de las anteriores bandas en los espectros de nuestros complejos nos hacen pensar en tres cosas; primero, que la desaparición de la vibración N-H se debe a la sustitución de algunos enlaces N-H por enlaces L-N (cuyas bandas características se pueden observar a menos de 400 cm^{-1} en pastilla de yoduro de cesio); segundo, que la desaparición de algunas bandas de la vibración C-N se deben a la cercanía de un átomo electropositivo que atrae los pares de electrones libres de los nitrógenos aza y que se enlaza con los nitrógenos pirrólicos, por lo cual la libertad de movimiento de los cuatro nitrógenos se ve restringida; tercero, que la desaparición de las vibraciones C-C, C-H y la ausencia de algunas bandas atribuibles a deformaciones del anillo, se deben a la mayor rigidez que confiere el átomo lantánido y a su influencia sobre los electrones π del macrociclo.

En la misma Tabla 16 puede detectarse la aparición de las siguientes bandas:

6.- La banda que aparece en 514.1-526.2 cm^{-1} atribuida a la vibración lantánido-oxígeno.

7.- La aparición de señales en los intervalos de 1690-1810 cm^{-1} y 1455-1457.1 que se atribuyen a las vibraciones $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$, respectivamente, por la presencia de grupos carbonilo en los complejos.

8.- La aparición de las bandas en 1328.1-1330.8 y 1199.1-1201.7 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones propias de un hidrógeno de metilo.

9.- La aparición de la banda a 1092.3-1093.1 cm^{-1} la atribuimos a un nuevo modo de vibración C-N, por la unión del ion lantanoide con los nitrogénos del anillo porfirínico, en forma semejante a como ocurre con la banda característica que presentan los complejos de monoftalocianina con iones trivalentes (en $\text{Al}(\text{Pc})\text{F}$ o en las ftalocianinas del tipo $\text{L}(\text{PC})\text{Ac}$), donde el tercer enlace se forma con un ligando diferente del macrociclo, como puede ser un halógeno, un grupo acilo, una β -dicetona, un **OH**, etc.

10.- Por último mencionaremos que la aparición de una banda en 746.8 - 753.1 cm^{-1} (que junto con el desplazamiento a mayores números de onda de las bandas a 793.5 y 828 cm^{-1}), se atribuye a un nuevo modo de deformación del macrociclo a mayores energías, lo cual concuerda con la afirmación de que en nuestros complejos el macrociclo es, dinámicamente, más estable.

Según lo mostrado en la Tabla 16, puede fácilmente observarse que las bandas características de nuestros complejos se mueven a números de onda mayores a medida que el número atómico del lantánido crece, lo que nos hace pensar en una mayor cercanía del ion lantánido, ya que si se recuerda, al aumentar el número atómico, el radio iónico disminuye, por tanto, la deformación del macrociclo se ve impedida o al menos se dificulta.

C).- ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

El análisis termogravimétrico del complejo con terbio manifiesta tres pérdidas de peso (figura 28), la primera de temperatura ambiente hasta los 150°C y que representa un 4.58% de peso, debido acetona no eliminada. La segunda pérdida del 11.66% peso ocurre entre los 150° y 330°C y se debe a la pérdida de grupos $\text{CH}_3\text{-COCO-CH}_3$, según la reacción:



lo cual concuerda con el 9.66% esperado. La tercera pérdida de peso que ocurre entre los 330°C, debida al rompimiento de los enlaces lantánido-nitrógeno de la tetrafenilporfirina y posterior destrucción del macrociclo, representa una pérdida del 63.75% y concuerda con el 64.58 % predicho, según la reacción:



Lo más importante en el termograma de la figura 28 es que el óxido de terbio representa un 20.96 % y concuerda mucho con el 21.01 % esperado. Una concordancia tan estrecha de resultados nos indica que el complejo con terbio es de pureza adecuada. En base a los resultados del termograma de la figura 28 podemos proponer que la estructura del complejo con terbio es de tipo $\text{HTb}(\text{TPP})\text{Ac}_2$, como lo muestra la figura 42. En dicha estructura es posible que la tetrafenilporfirina conserve a uno de sus hidrógenos pirrólicos ya que como manifiesta el espectro IR correspondiente, existe la banda en 3316.1 cm^{-1} que corresponde a una vibración N-H, lo cual ocurre además para el complejo con samario y no para los otros complejos.

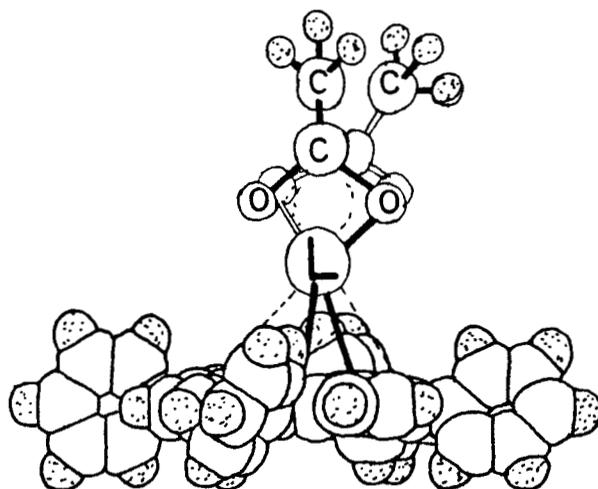


Figura 42. Estructura propuesta del complejo $\text{HTb}(\text{TPP})\text{Ac}_2$.

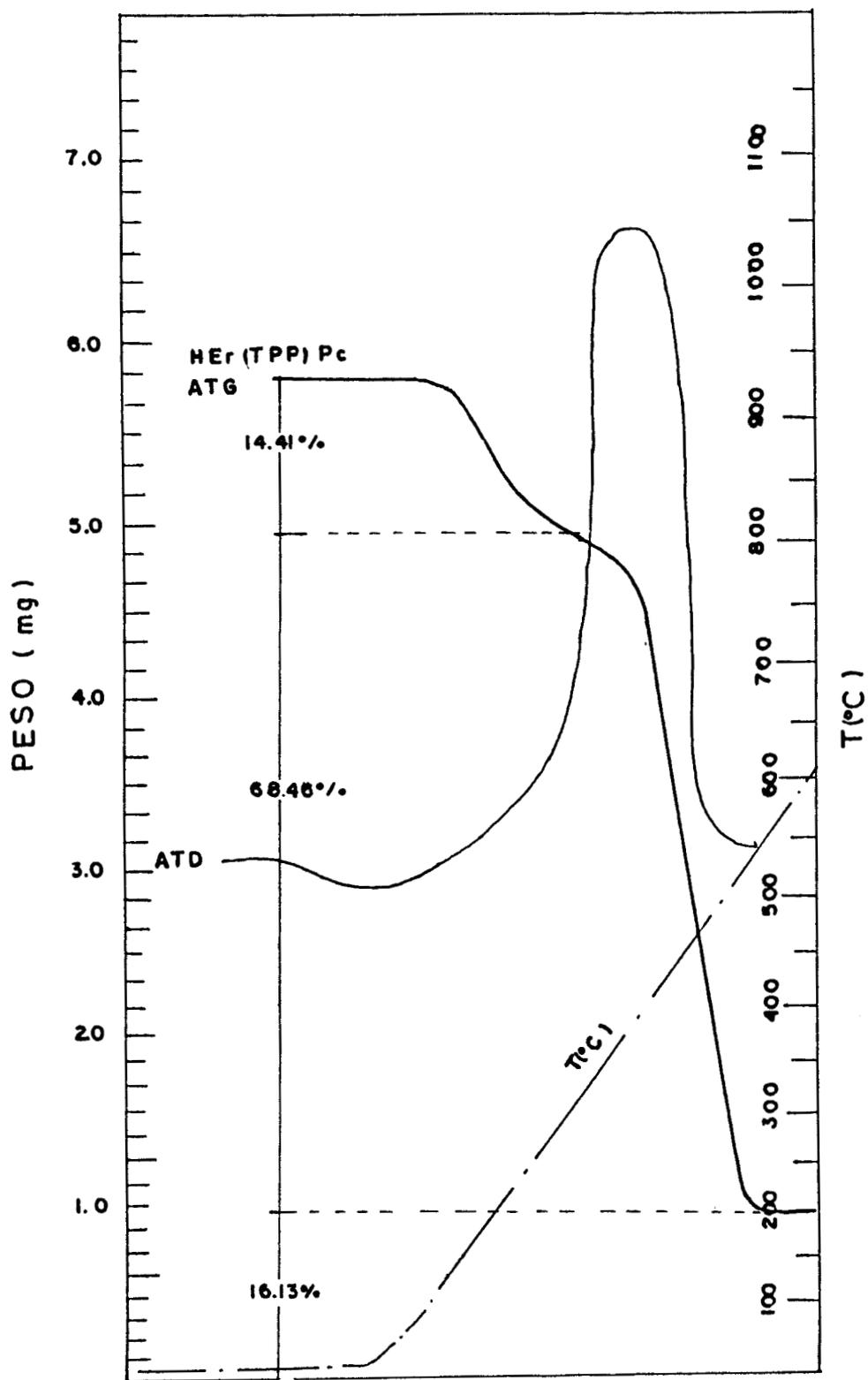


Figura 40. Termograma del complejo mixto sintetizado con erbio.

3.7.- DE LOS COMPLEJOS $L_2(TPP)Ac_4$

Un caso interesante ocurre con los complejos de **Ho**, **Yb**, **Tm** y **Lu**, ya que al purificarlos con acetona, se observa que tanto el sólido insoluble como el sólido obtenido de la solución filtrada, presentan el mismo espectro IR (tabla 16 y figura 27), pero "casi" el mismo patrón de bandas en el espectro UV-Vis. (figura 29) en TCB. La diferencia es que la fracción insoluble en acetona carece totalmente de la pequeña banda en 480 nm y presenta disminuídas las bandas a 555 y 593 nm. Tal diferencia es apreciable a simple vista, ya que el color de la solución en TCB de la fracción insoluble es violeta, y la soluble es de color rojo-violeta.

El análisis termogravimétrico practicado a los complejos, soluble e insoluble, con lutecio, **Lu(TPP)Ac**, revela algo muy interesante (figuras 30 y 31), ya que la cantidad de óxido de lutecio en el complejo insoluble (40.11% en el termograma de la figura 31) es el doble del que presenta el complejo soluble (20.60%). Existe la posibilidad remota de que el complejo marcado como **Lu(TPP)Ac/ insoluble**, se encuentre contaminado con acetato de lutecio, pero si se analizan los termogramas de las especies soluble e insoluble se observará que la curva diferencial o ATD (análisis térmico diferencial) es ligeramente diferente, debido a que el complejo de lutecio insoluble en acetona, presenta dos pequeñas variaciones extra de peso.

Con el fin de aclarar tal evento, el complejo **Lu(TPP)Ac/ insoluble** se vuelve a purificar con acetona anhidra y después de secarlo en una estufa a 110°C se le realizó un análisis elemental (Laboratorios Galbraith, USA.). Bajo la consideración de que el complejo es de tipo $Lu_2(TPP)Ac_4$ se tienen los siguientes porcentajes:

	% de Lu	% de N	%de C	% de H	% de O
Encontrado	31.52	4.41	46.00	2.24	15.00
Esperado	29.21	4.67	52.09	3.34	10.69

La fórmula calculada con estos valores es $Lu_2N_4H_{24}C_{44}O_{10}$ y que se ajusta muy aproximadamente con la fórmula simplificada $Lu_2(TPP)Ac_4$. La única diferencia encontrada es en el porcentaje de oxígeno ya que se esperaban ocho átomos de tal elemento y se encontraron 10, muy posiblemente por la presencia de una molécula de acetona no eliminada. En base al resultado anterior planteamos en la figura 42-b la posible estructura del complejo, y suponemos que cada ion trivalente positivo de lutecio se encuentra unido a un nitrógeno pirrólico y al

nitrógeno aza vecino, además de que a cada lutecio se unen dos grupos acetilo y un tercero se encuentra coordinado.

El anterior acontecimiento no estaba planeado y nos revela una posibilidad todavía más interesante (e importante), ya que de confirmarse plenamente la estructura cristalina tendremos en frente a un intermediario muy útil para obtener polímeros unidimensionales o bien, complejos de tipo $PcL(TPP)LPc$, que hasta la fecha no han sido planteados o reportados.

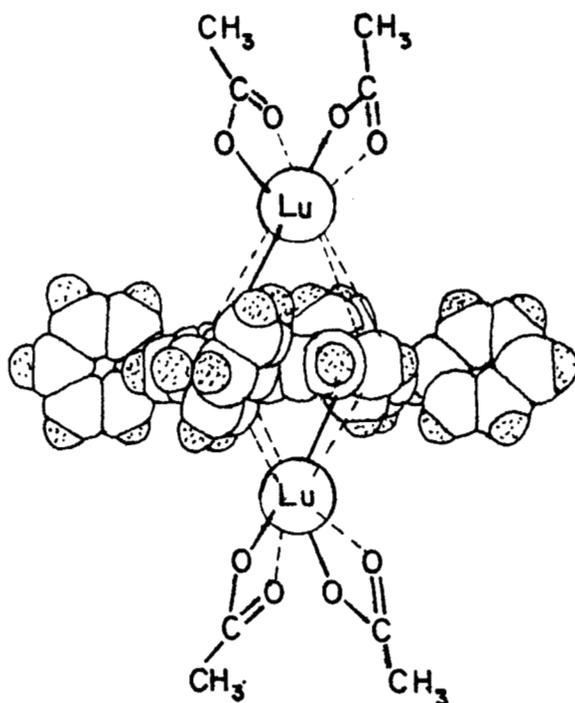


Figura 43. Propuesta de la posible estructura del complejo $Lu_2(TPP)Ac_4$.

3.7.- DE LOS COMPLEJOS MIXTOS L(TPP)Pc

El seguimiento de la reacción de síntesis de los complejos mixtos, vía intermediarios de litio (figura 34), nos revela la formación de dos especies distintas, ya que en un tiempo promedio de 71 horas se observa el desarrollo de tres bandas a 493.0, 608.5 y 735.5 nm. Transcurridas 142.5 horas se observa la aparición de una banda a 666.5 nm, lo cual nos hace recordar que el complejo de diftalocianina de terbio presenta la banda Q en 666 nm (sección 2.4. y ref. 48).

A).- ESPECTROS IR

Alterando un poco el orden, estudiemos primero los espectros IR de los complejos obtenidos (Tabla 18, figura 38). En la tabla 18 se observan las siguientes alteraciones respecto de las bandas de las especies H_2TPP y H_2Pc libres:

- 1.- Sólo el complejo con disprosio presenta una banda en 522.8 cm^{-1} que se atribuye a vibraciones de tipo lantánido-oxígeno. Ello nos hace sospechar que tal complejo presenta al disprosio unido a grupos acetato o bien presenta al acetato de disprosio como impureza.
- 2.- La desaparición cuatro bandas en el intervalo de 735.1 a 779.1 cm^{-1} que se atribuyen a deformaciones del macrociclo de ftalocianina.
- 3.- Se conserva aquella banda cercana a $797.2 - 799.7\text{ cm}^{-1}$ que es propia de la tetrafenilporfirina.
- 4.- Una pequeña banda en el intervalo de $812.3 - 824.6\text{ cm}^{-1}$, aparece en el caso de los complejos con Ho, Er y Tm, que es atribuida a la vibración del enlace lantánido-nitrógeno.
- 5.- La permanencia de las bandas en $976.5 - 979.8$ y $1002.6 - 1004.2\text{ cm}^{-1}$ nos hace pensar en una posible impureza de tetrafenilporfirina libre o bien que el macrociclo de tetrafenilporfirina conserva un solo hidrógeno pirrólico.
- 6.- Los complejos presentan la banda a $1059.3 - 1061.5\text{ cm}^{-1}$, pero carecen de aquella a 1070.1 cm^{-1} que se atribuye a deformaciones del macrociclo, lo cual nos hace pensar que los complejos obtenidos presentan restricciones en sus posibles movimientos.
- 7.- Todos los complejos presentan una nueva banda en la región de los 1112.4 a 1114.8 cm^{-1} , que nos hace recordar aquella banda característica de las

ftalocianinas lantanoides (tabla 3, página 14).

8.- La banda cercana a $1317.8 - 1329.1 \text{ cm}^{-1}$ es muy característica de las ftalocianinas lantanoides, al igual que aquella que se presenta cerca de $1450.1 - 1456.6 \text{ cm}^{-1}$.

9.- Lo que confirma la presencia de un solo macrociclo de ftalocianina por molécula de complejo es la aparición de la banda en $1481.7 - 1489.1 \text{ cm}^{-1}$ (tabla 3, pag. 14).

10.- Si se observa la tabla 18, se notará que a partir de 1500 cm^{-1} , las únicas bandas regulares son las que aparecen a $1543.7 - 1546.1 \text{ cm}^{-1}$ y cerca de 1600 cm^{-1} , que se atribuyen a vibraciones $\text{C}\equiv\text{C}$.

B).- ESPECTROS UV-VISIBLE

Los espectros UV-Vis. en metanol (figura 35), de los complejos con Sm, Tb, Dy, Ho y Er, presentan cinco bandas; la primera que se observa en $331.0 - 333.0 \text{ nm}$ es la banda de Soret para las ftalocianinas; la segunda que se encuentra en el intervalo de los $407.0 - 413.0 \text{ nm}$ es la banda de Soret para las porfirinas, pero desplazada a menores longitudes de onda (como ocurre en el caso de los complejos de tipo $\text{L}(\text{TPP})_2$). La tercera banda que se localiza en $474.0 - 4801.0 \text{ nm}$. se atribuyen a transiciones $\pi - \pi^*$ debidas a las interacciones entre los macrociclos que se encuentran muy próximos, como afirman W. Wojciechowski y H.P. Boniecka⁹⁹ que ocurre con complejos μ - oxo binucleares de ftalocianina de cromo o como encontraron Kirin y Moskalev en las diftalocianinas lantanoides, siendo en los complejos mixtos sintetizados más notoria que en los complejos tratados por dichos autores. La cuarta banda aparece cerca de los $596.0 - 607.0 \text{ nm}$ y es la mencionada banda Q vibriónica que aparece en muchas ftalocianinas metálicas, pero más ancha. Por último, se localiza una quinta banda que se encuentra en el intervalo $790 - 835 \text{ nm}$, es decir en el infrarrojo cercano, que parece depender más fuertemente del lantánido.

Los espectros UV-Vis. en metanol, de los complejos con Tm y Yb, manifiestan una sexta banda en 638.0 nm , que es muy típica de las monoftalocianinas lantanoides, pero de menor intensidad. Esto último nos hace pensar en una posible contaminación con monoftalocianina lantanoide, lo cual no es improbable ya que si se recuerda, se obtuvo una tercera fracción en casi todos los casos, como lo muestra la figura 41, las cuales presentan espectros UV-Vis. que se asemejan mucho a los de las monoftalocianinas lantanoides (figura A-1 en anexo A), diferenciándose de ellos por la presencia de una banda (de Soret) cercana a los

409.0 - 413.0 nm. Esta última observación concuerda con lo encontrado por Moussavi y De Cian (ref. 86) para complejos trimacrocíclicos y dilantanoides. Recuerdese además que las fracciones terceras son de color azul y se resisten a ser extraídas

Si se analizan los espectros UV-Vis., en TCB, de los complejos obtenidos, se observa que en dicho disolvente la banda cercana a 600 nm se desdobra en dos bandas, una próxima a 610 nm y la otra muy cercana a los 660 nm., sólo el complejo con tulio presenta una tercera banda en 686 nm. Lo mismo ocurre si en lugar de TCB se usa diclorometano (CH_2Cl_2), la única diferencia apreciable es de unos pocos nanómetros de desplazamiento.

Si observamos ahora los espectros UV-Vis. en su conjunto podremos detectar que la banda de Soret para la ftalocianina, cercana a los 330 - 346 nm (dependiendo del disolvente), se vuelve predominante cuando el número atómico aumenta, a la par que la banda de Soret para las porfirinas, cercana a los 400 - 415 nm casi desaparece, como si la ftalocianina influyera fuertemente para restringir la transición que da origen a la banda de soret, muy posiblemente por la presencia de los nitrógenos aza puente con sus pares de electrones libres. Lo anterior, también nos hace pensar que al ser menor el radio iónico del lantánido, éste prefiere permanecer cerca del macrociclo de ftalocianina, cuyo espacio central es más pequeño. En otras palabras, a menor radio iónico menor distancia de los nitrógenos centrales del anillo de ftalocianina y mayor fuerza del enlace con dicho macrociclo.

Si ahora tratamos el desplazamiento de las bandas podemos hacer una serie de comparaciones con los datos de literatura. La figura 44-a presenta las bandas de Soret de la tetrafenilporfirina (en CH_2Cl_2) de los complejos tipo $\text{HL}(\text{TPP})_2$ preparados por Buchler et al. (ref. 75) y las mismas bandas en nuestros compuestos, graficadas contra el radio iónico. En dicha gráfica se observará que nuestros compuestos manifiestan un desplazamiento más grande en la banda de Soret cuando el radio iónico aumenta. En la figura 43-b se han graficado las bandas cercanas a los 480 nm de los complejos mixtos sintetizados y se han comparado con sus similares en las diftalocianinas lantanoides (Tabla 4, ref 48), observandose nuevamente que las bandas de los primeros se localizan a mayores longitudes de onda (menor energía), como si la distancia entre macrociclos fuera mayor y por tanto las interacciones menores. Podemos atribuir lo anterior al hecho de que estamos colocando cerca a una ftalocianina y a una tetrafenilporfirina que tiene cuatro grupos fenilos muy voluminosos (figura 8-c) que impiden un mayor acercamiento entre las especies.

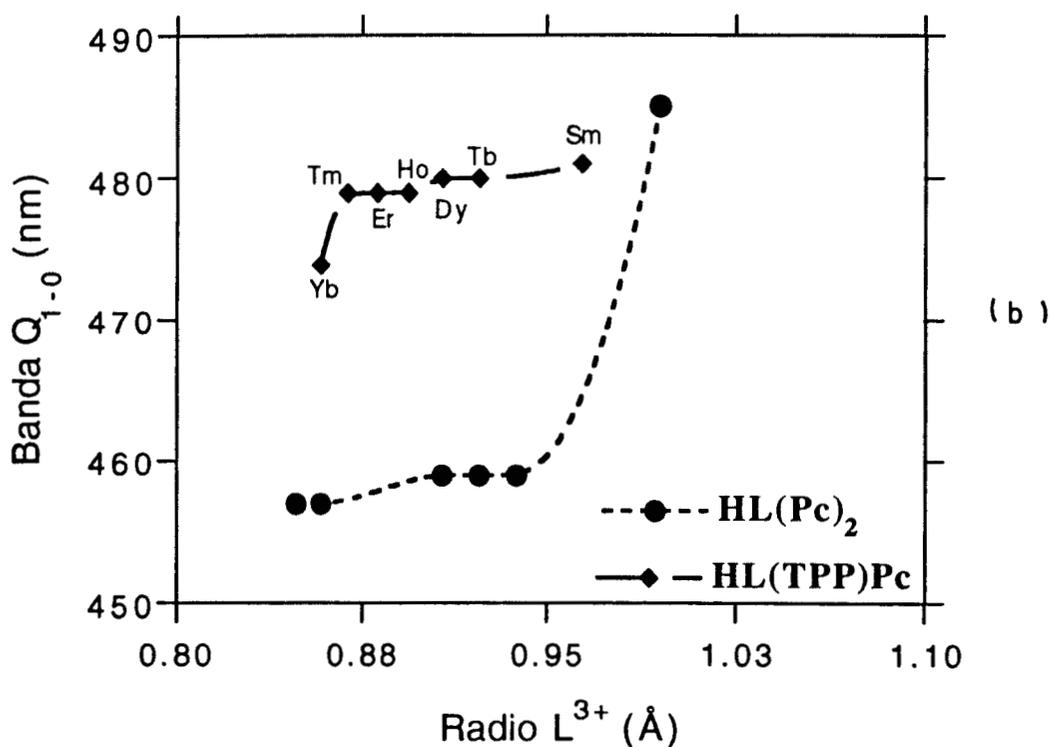
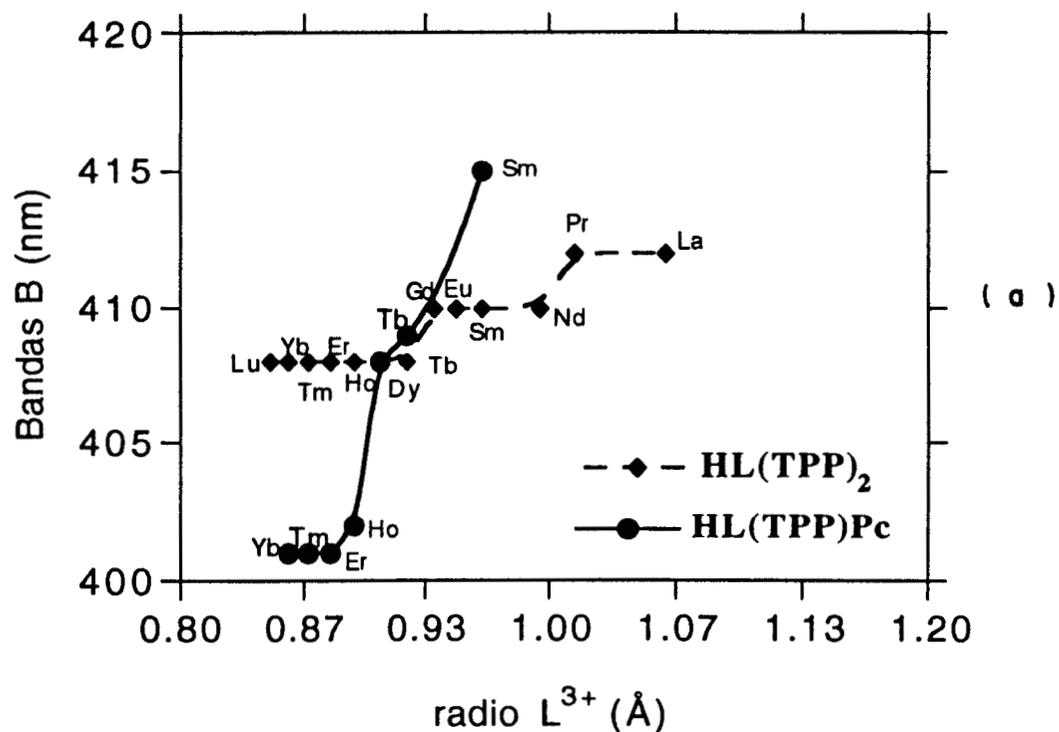


Figura 44. a) Gráfica de las bandas B vs. radio iónico de las especies **HL(TPP)Pc**, comparadas con las de los complejos **HL(TPP)₂** y b) gráfica de las bandas cercanas a 500 nm contra radio iónico de las especies **HL(TPP)Pc** comparadas con las de las especies **HL(Pc)₂**. Todos los espectros fueron obtenidos en CH_2Cl_2 , como recomienda la literatura.

En la figura 45 se han graficado las bandas cercanas a los 800 nm para las especies $\text{HL}(\text{TPP})_2$ sintetizadas por Buchler, las especies $\text{HL}(\text{Pc})_2$ sintetizadas por Clarisse y Riou (Ref 48) y las especies $\text{HL}(\text{TPP})\text{Pc}$ que nosotros sintetizamos. En esta última gráfica encontramos que nuestros complejos presentan dichas bandas a menores longitudes de onda que su contraparte en los complejos tipo $\text{HL}(\text{TPP})_2$ y $\text{HL}(\text{Pc})_2$, es decir, que en nuestros compuestos resulta más difícil tales transiciones en el infrarrojo cercano.

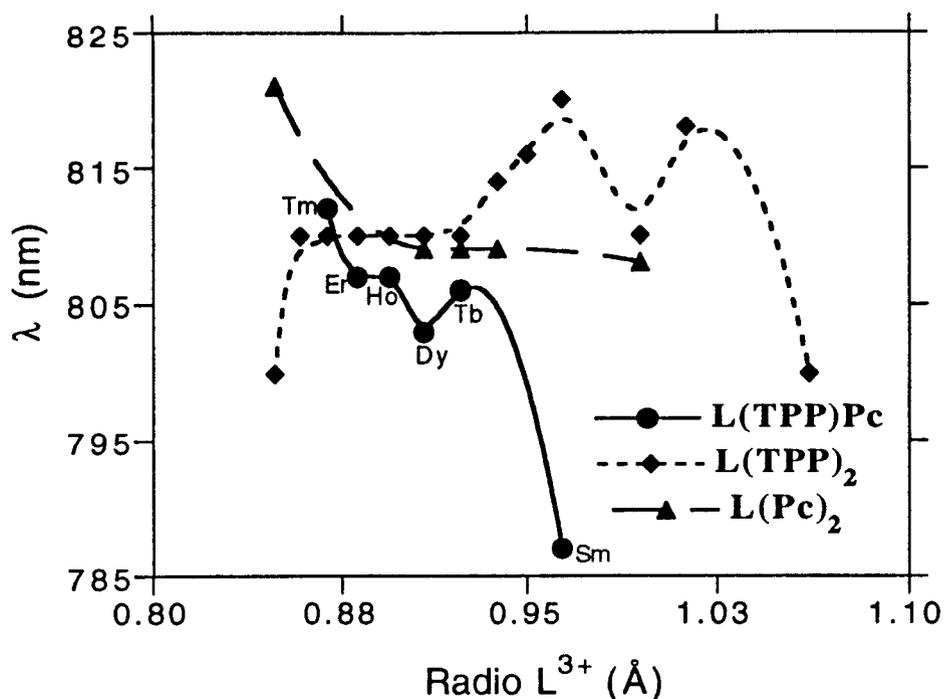


Figura 45. Gráfica de las bandas cercanas a 800 nm vs. radio iónico de las especies $\text{HL}(\text{TPP})\text{Pc}$ comparadas con los datos disponibles para las especies $\text{HL}(\text{TPP})_2$ y $\text{HL}(\text{Pc})_2$, usando CH_2Cl_2 .

C) ANALISIS ELEMENTAL

El análisis elemental realizado al complejo $\text{HTb}(\text{TPP})\text{Pc}$ (Laboratorios Galbraith, USA), arrojó los siguientes resultados:

	%Tb	%N	%C	%H	%O
Encontrado	9.38	11.11	63.51	3.32	12.68
Esperado	12.38	13.08	71.01	3.53	0.00

Estos porcentajes nos conducen a la fórmula $\text{TbC}_{89}\text{H}_{56}\text{N}_{13}\text{O}_{13}$, que se puede asociar a un complejo de tipo $\text{HTb}(\text{TPP})\text{Pc}$ con 13 moléculas de CH_3OH , lo cual no es ilógico, ya que si se recuerda, nuestros complejos deben tener un átomo de terbio por cada 12 de nitrógeno y el análisis elemental nos revela 13. Si no se desprecia este nitrógeno sobrante y en conjunto con los 13 carbonos excedentes, tendríamos una contaminación de 1 molécula de H_2TPP por cada 4 de complejo $\text{HTb}(\text{TPP})\text{Pc}$ y en consecuencia una pureza de aproximadamente 89.31%, lo cual no está de acuerdo con lo revelado por el termograma de la figura 39a. En este sentido consideramos que nuestra muestra no se encontraba completamente seca y libre de metanol cuando se envió para su análisis.

D).- ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

El análisis termogravimétrico de la especie $\text{HTb}(\text{TPP})\text{Pc}$ (figura 39-a) practicado después de haber enviado la muestra para su análisis elemental, manifiesta que al final del proceso queda un 12.12 % de **Tb** sólido (en la suposición de que no existe oxígeno en la muestra) y que concuerda con el 12.38 % predicho si el complejo es del tipo $\text{HTb}(\text{TPP})\text{Pc}$. Es conveniente en este punto indicar que a todos nuestros complejos se les practicaron dos cromatografías en columna para mayor seguridad, lo cual nos da la seguridad de que no se trata de mezclas de varias especies, por tanto, la fuente única de posibles impurezas es debida al metanol usado para extraer las segundas fracciones (de color verde). Debido a que el espectro IR del complejo con disprosio (marcado como $\text{Dy}(\text{TPP})\text{Pc}$) presenta una banda cercana a los 520 cm^{-1} , asignada a una vibración Lantánido-oxígeno, se realizó su análisis termogravimétrico (figura 39b), el cual manifiesta que en tal complejo existe un excedente de lantánido. Se encontró un 21.74% de óxido de disprosio (Dy_2O_3) lo cual puede deberse a contaminación con acetato de disprosio que no reaccionó o bien que se tenga un complejo de tipo $(\text{TPP})\text{Dy}(\text{Pc})\text{Dy}(\text{Ac})_2$. En cambio el complejo con erbio, $\text{HEr}(\text{TPP})\text{Pc}$ (figura 40), manifiesta un 16.13 % de Er_2O_3 que se ajusta, junto con las otras pérdidas de peso a un complejo de tipo $(\text{TPP})\text{Er}(\text{Pc})\text{Er}(\text{Pc})$, es decir, un complejo triple. Esperamos poder en un futro próximo poder confirmar estas ultimas observaciones.

CONCLUSIONES

En el anterior estudio informamos de la obtención de los complejos monoporfirina-acetato con los lantánidos Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, por medio de un procedimiento que involucra los respectivos acetatos y tetrafenilporfirina libre, logrando en cada caso un alto rendimiento y una pureza aceptable. La ventaja más importante del método encontrado es que por medio del seguimiento por espectroscopía UV-Vis. se puede controlar el rendimiento de productos y lo que es más importante, su pureza. Nuestros resultados muestran que se pueden conseguir productos hasta de un 99.76 % de pureza, lo que no ocurre al usar los acetilacetatos lantanoides que sintetizamos como fuente del ion trivalente positivo. Además de que la preparación de los acetilacetatos presenta dificultades que llevan a obtener preferentemente las especies de tipo $L(acac)_2OH$, que resultan inadecuadas para la síntesis de los complejos porfirínicos lantanoides.

Se logró demostrar que para los lantánidos con radio iónico pequeño, como son holmio, tulio, iterbio y lutecio, se puede conseguir una especie no registrada cuya fórmula es $L_2(TPP)Ac_4$. Es importante a este respecto repetir las síntesis para los lantánidos mencionados y purificar plenamente las fracciones insolubles en acetona que manifiestan tal estructura y posteriormente obtener monocristales que permitan plantear el modelo tridimensional, que confirmará o corregirá nuestras suposiciones. De lograrse lo anterior, nos encontraremos frente a una gama muy amplia de posibles aplicaciones; la primera de las cuales es la posibilidad de obtener los complejos triples, donde la tetrafenilporfirina se una a dos ftalocianinas por medio de los lantánidos; donde el macrociclo central es de tetrafenilporfirina y los externos son de ftalocianina. La otra opción inmediata que contemplamos es la de generar polímeros unidimensionales, cuyas propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas pueden resultar muy importantes a mediano plazo.

También se logró detectar la formación de la especie $HSm(TPP)_2$, obtenida en cis-decalina y con un espectro UV-Vis. idéntico al reportado en la literatura en 1991. Sobre este asunto es importante mencionar que tal complejo se obtuvo cuando desconocíamos la existencia del citado artículo y nuestro trabajo llevaba más de la mitad de avance.

Una de nuestras pretenciones fundamentales en el presente trabajo era encontrar una ruta para la preparación de complejos mixtos ftalocianina-porfirina, lo cual logramos al usar los complejos monoporfirínicos de tipo

L(TPP)Ac y ftalocianina de dilutio, logrando obtener especies que manifiestan una naturaleza mixta ftalocianina-porfirina . Los lantánidos, hasta ahora usados son Sm, Tb Dy, Ho, Er, Tm y Yb . Nuestro método requiere de tiempos de hasta 189 horas y las cantidades de complejo obtenido son bajas, pero los análisis hechos principalmente con los complejos de terbio revelan una buena pureza, que necesitamos urgentemente mejorar. Además es necesario que para corregir o mejorar las tendencias mostradas en las bandas UV-Vis. de los complejos logrados, se realicen las síntesis con los lantánidos faltantes, como son europio, gadolinio y lutecio, ya que ello terminará por asegurar la aplicabilidad de la técnica planteada.

Actualmente nos encontramos en miras de obtener los complejos de gadolinio y lutecio y esperamos que sus espectros UV-Vis. sirvan para corregir o reafirmar la hipótesis de que a menor radio iónico mayor cercanía al macrociclo de ftalocianina y en consecuencia mayor proximidad con la tetrafenilporfirina, evento que limita grandemente las transición que origina la banda de soret de las porfirinas, o al menos la oculta. Igualmente es urgente que al comprobarse la pureza de nuestros compuestos, procedamos a realizar estudios de espectroscopía de fluorescencia que nos permitirán conocer la eficiencia con que nuestros sistemas absorben la radiación, principalmente en la región UV y visible. Es recomendable realizar estudios de RPE, susceptibilidad magnética a baja temperatura y análisis espectroscópico en el IR-cercano. Todos estos estudios nos permitirán averiguar si existen propiedades semiconductoras similares a las de las diftalocianinas o ditetrafenilporfirinas.

Para finalizar es importante decir que aprovechando los resultados obtenidos en la generación de complejos mixtos, decidimos probar si se podían usar intermediarios de litio y las monoftalocianinas lantanoideas para sintetizar diftalocianina. Tal suposición nos llevó a obtener 8. 226% de diftalocianina de terbio con una pureza no confirmada, pero con espectros UV-Vis. e IR que permiten asegurar que es de calidad aceptable, con la ventaja de que no usamos cromatografía en columna o sublimación para purificar.

Aclaremos por último que la nuestra no es una tesis de análisis profundo, ya que lo primero que nos planteamos como objetivo fue encontrar una ruta y después perfeccionarla para ser usada en multitud de preparaciones, por tanto sentimos en este punto que en el escrito se manifiestan tanto los pasos, como los tropiezos, en un camino lleno de maravillosas posibilidades.

ANEXO A

El método empleado por Kirin y Moskalev para la supuesta obtención de las diftalocianinas es el siguiente:

"Se mezclan acetato de tierra rara y dicianobenceno (**DCB**) en la relación molar 1:10. La mezcla se coloca en un tubo largo (3.0 X 35 cm), provisto con junta esmerilada (para adaptar vacío, o flujo de nitrógeno) y se calienta a 300°C exactamente. La reacción se prolonga 20 minutos, una vez que ha pasado de color café a verde oscuro y su consistencia se ha vuelto muy viscosa. El sólido se extrae del tubo con anhídrido acético y su primer lavado por succión en un embudo con disco poroso (buchner), se realiza con este mismo solvente. Posteriormente se lava con acetona, y después con dimetilformamida (**DMF**), hasta que la solución filtrada se torna de color azul claro. En dicho instante se lava y seca con éter anhidro y se deja reposar en una estufa a 150°C."

Los espectros UV-Vis. obtenidos tienen el aspecto descrito para una monoftalocianina lantanoide (figura A-1 y tabla A-1). y sus espectros I.R. (Figura A-2, Tabla A-2) presentan las bandas típicas de una monoftalocianina lantanoide, **L(Pc)Ac**. Lo anterior nos permite concluir que por medio del procedimiento de Kirin y Moskalev se obtiene fácilmente la monoftalocianina lantanoide, pero en el lavado realizado con **DMF** se elimina la diftalocianina, **HL(Pc)₂**, la que es más difícil de aislar.

El método más usado para purificar las diftalocianinas es la sublimación con flujo de nitrógeno. Nosotros probamos con una mezcla impura obtenida al calentar acetato de samario y DCB a 300°C por 20 min. Los resultados indican un grado alto de contaminación, ya que por ejemplo la fracción violeta retirada es en su mayor parte ftalocianina libre (ver espectros IR y UV-Vis. en figura A-3) y la fracción negra es monoftalocianina de samario.

Ahora bien, si una muestra impura de ftalocianinas de erbio, sin lavar, se somete a una cromatografía en columna de gel de sílice (de 2.5 x 20 cm), extrayendo con acetona primero y con diclorometano después, se observa que en realidad existen tres especies. La primera en salir es de color azul claro (es **Er(Pc)Ac**), la segunda es de color verde claro (**HEr(Pc)₂**), y la tercera fracción, de color verde oscuro, se resiste a salir de la columna (posiblemente es la especie radical **PcErPc^o**). Los espectros UV-Vis. de las fracciones obtenidas se muestran en la figura A-4, no así los espectros IR debido a que las cantidades obtenidas fueron muy pequeñas.

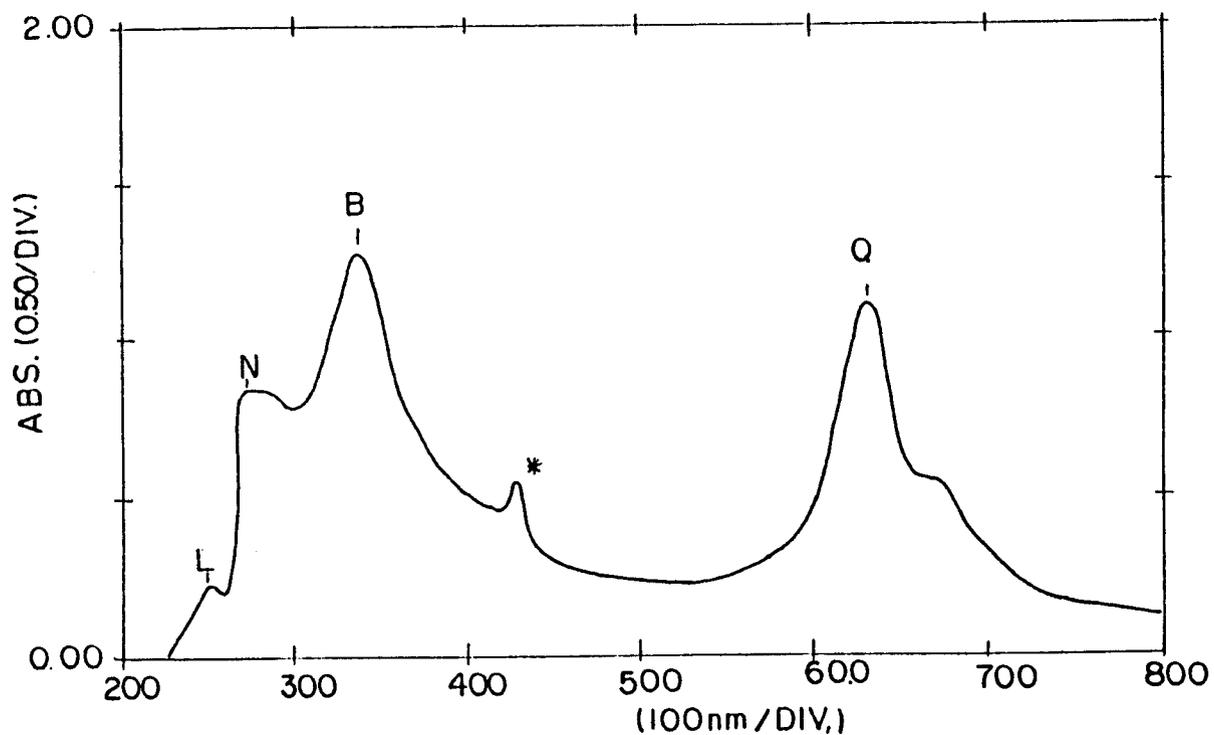


Figura A-1. " Espectro UV-Vis. de la monofalocianina lantanoide L(Pc)Ac"

L	Banda L (nm)	Banda N (nm)	Banda B (nm)	Banda Q (nm)
Pr	255	271	336, 417*	634
Nd	253	270	333	633
Sm	252	271	336, 412*	626
Eu	252	271	337, 417*	637
Gd	252	274	331	624
Tb	252	-	338, 429*	632
Dy		287	340	632
Er	254	278	332, 429*	625

* Banda de Soret extra.

Tabla A-1: " Bandas en el UV-Vis de las monofalocianinas lantanoides (L(Pc)Ac)"

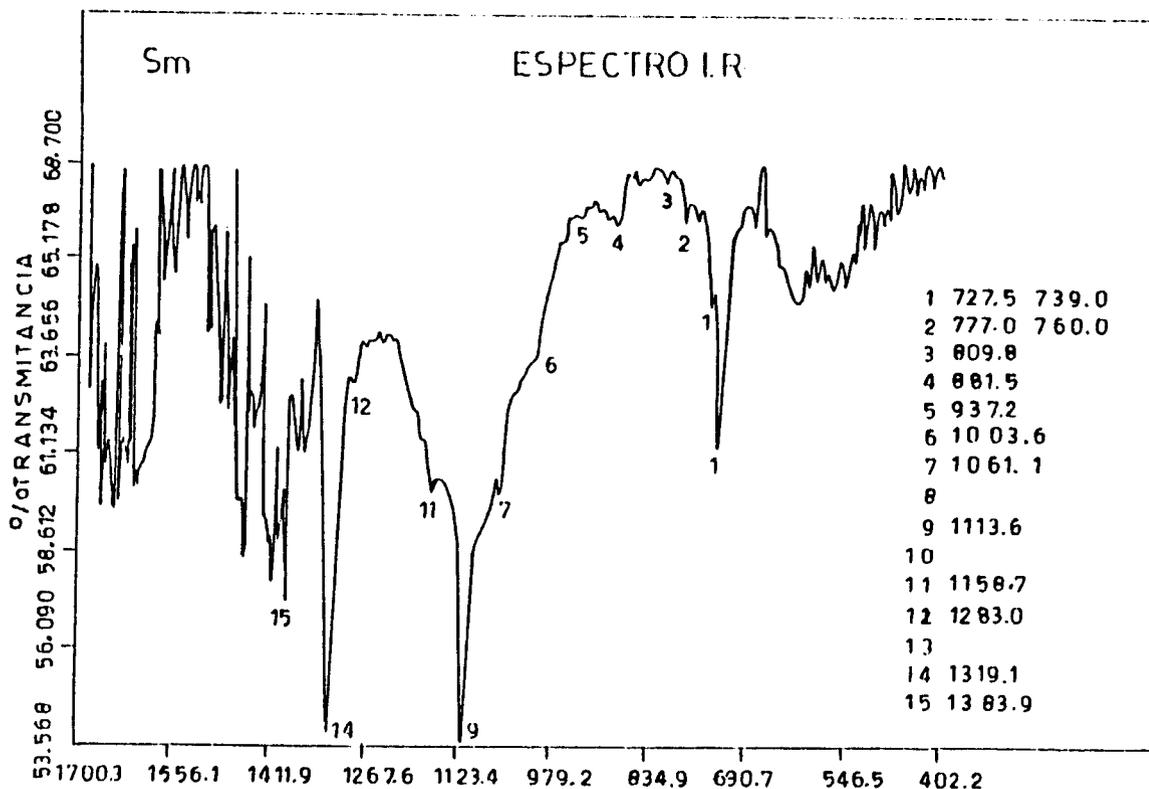


Figura A-2. Espectro típico de una monoftalocianina lantanoide

H ₂ Pc	HPc ₂ Pr	HPc ₂ Nd	HPc ₂ Sm	HPc ₂ Eu	HPc ₂ Gd	HPc ₂ Tb	HPc ₂ Er
719.8							
729.4	730.9	728.6	729.3	726.6	727.4	729.0	725.9
735.1	739.7		742.0	743.0	741.8	742.4	739.3
750.6	757.9	750.3	749.4	751.9		751.6	
769.0							768.7
779.1	773.3	778.5	778.5	778.5	773.4		792.3
			816.8	819.5	819.6	817.4	810.1
873.2		872.8					872.3
	879.3		882.4	882.4	882.5	880.9	883.7
957.7							
	941.4		945.4.3		945.0	946.9	943.8
1004.3	1016.8	1003.4			1002.7		1009.3
	1055.8		1060.1			1061.2	1053.0
	1082.6	1093.1	1079.3	1079.3	1073.1	1081.5	1070.6
1118.8	1111.8	1112.5	1114.8	1114.8	1113.8	1114.5	1113.0
			1161.3	1161.3		1160.2	1162.8
1189.0							
	1281.4	1276.6	1284.4	1284.4	1282.3	1281.8	1275.0
1303.0							
1321.7	1327.5	1320.1	1333.6	1330.9	1319.5	1330.2	1327.0
1334.1							
1384.0	1385.8	1385.7	1385.5	1385.5	1385.4	1383.3	1385.1

Tabla A-2: Bandas en la región del I. R. (obtenidas en un espectrofotómetro FTIR, Nicolet Mx-1) para los complejos tipos L(Pc)Ac.

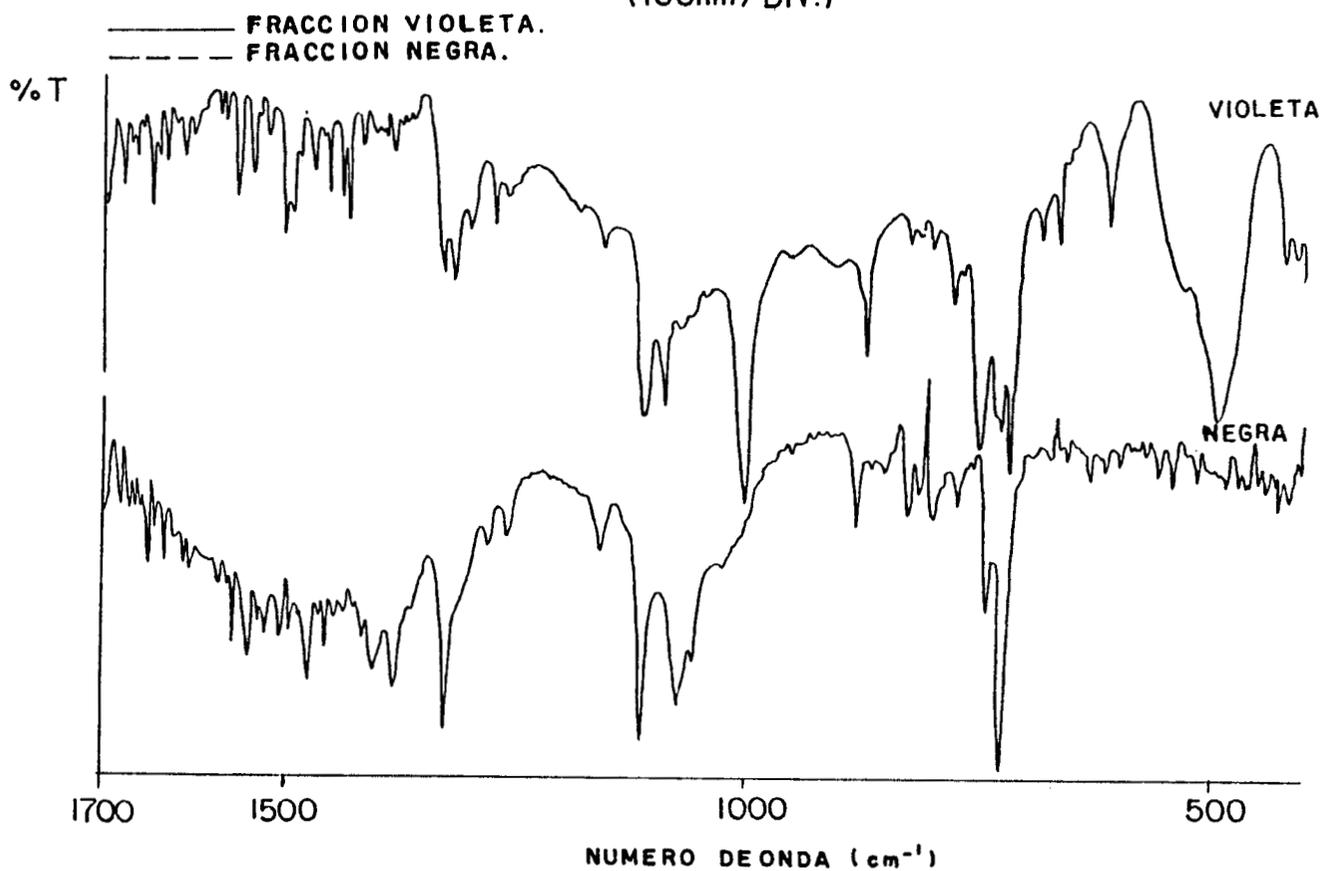
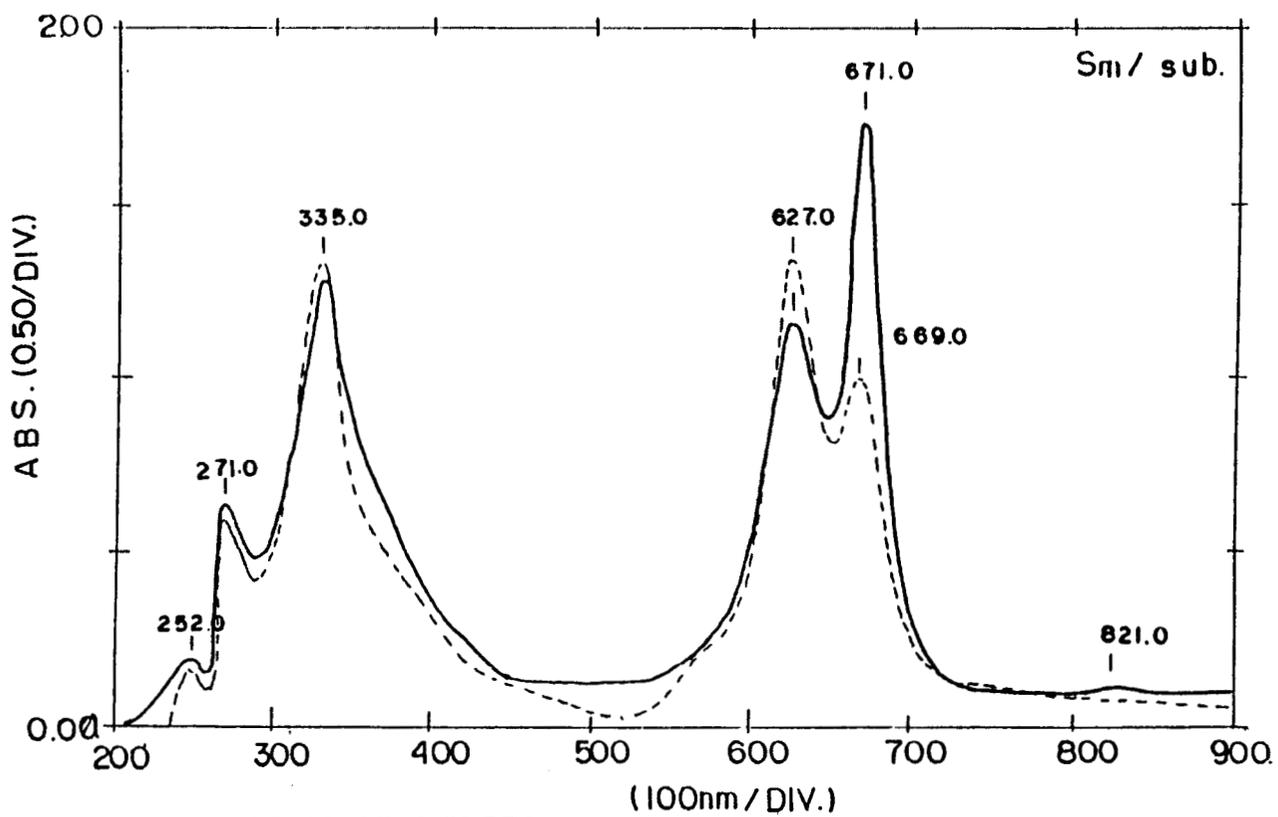


Figura A-3. a) Espectros UV-Vis y b) I.R. de las fracciones obtenidas al intentar purificar diftalocianina por sublimación

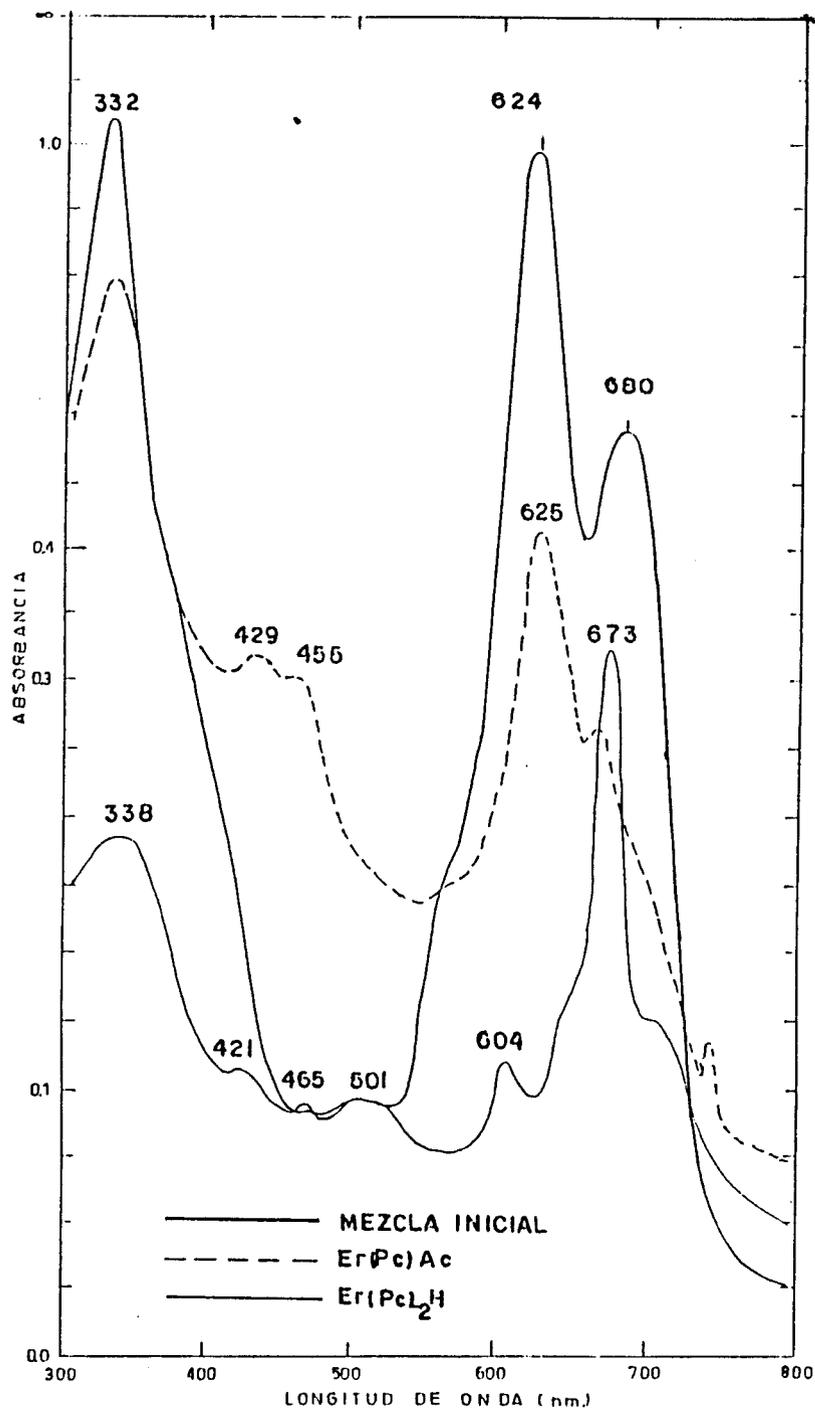
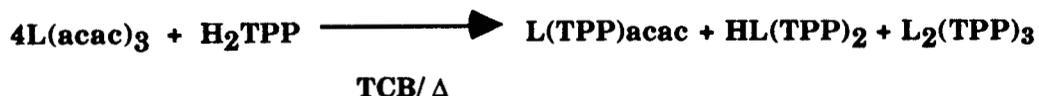


Figura A-4. Espectro U.V-Vis de las fracciones obtenidas al intentar purificar diftalocianina de erbio. (espectros obtenidos en un espectrofotómetro λ -7, Perkin Elmer)

ANEXO-B

Tratando de sintetizar las di-tetrafenilporfirinas lantanoides, hicimos una serie de intentos, basándonos en el método utilizado por Buchler para la obtención de complejos con octaetilporfirina. La reacción es la siguiente:



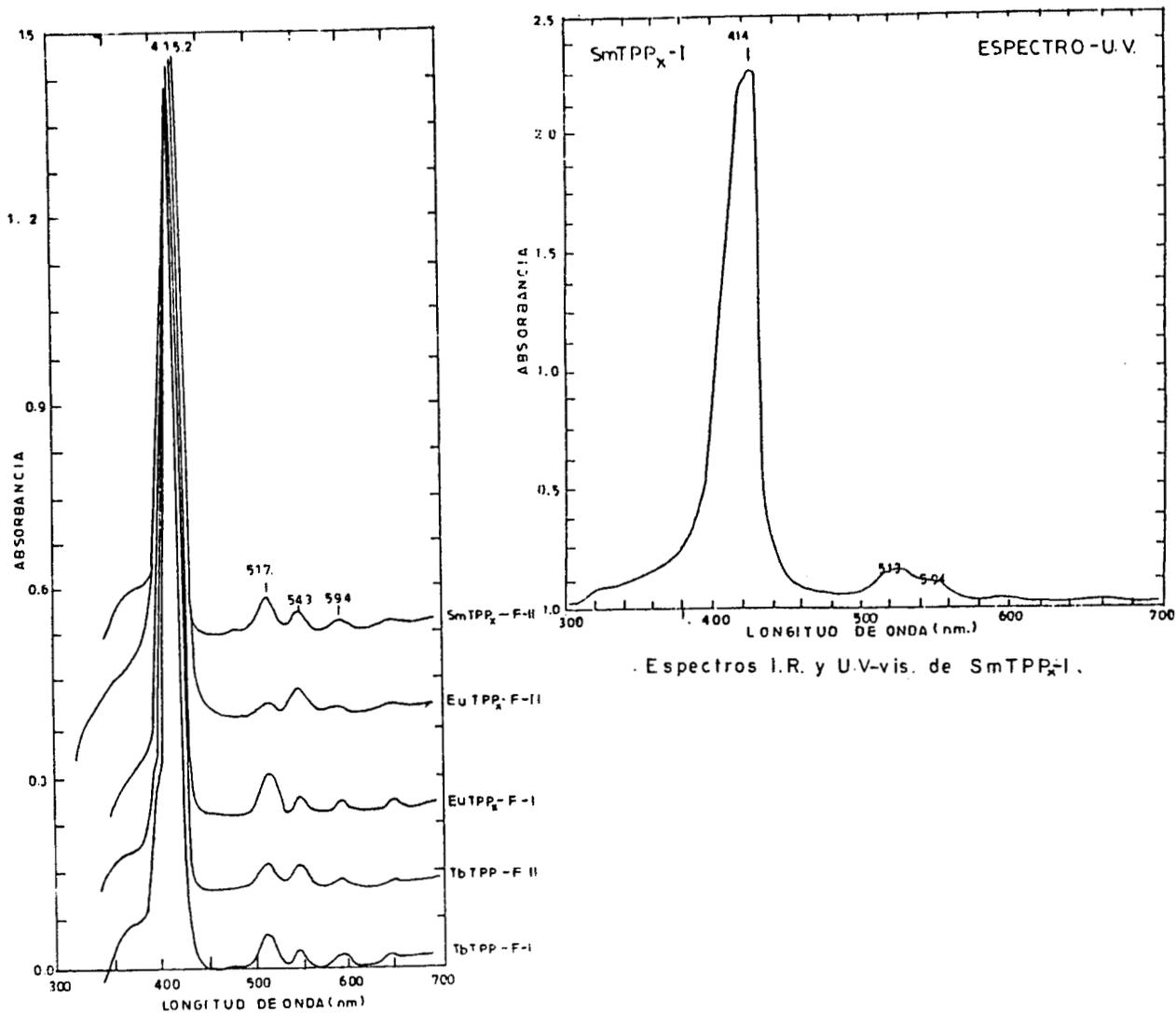
Debido a la imposibilidad de conseguir, en un principio, triclorobenceno como solvente, optamos por usar un disolvente con punto de ebullición cercano al de éste compuesto (214°C) para hacer nuestras primeras pruebas. Se coloca un mol de H₂TPP por 4 moles de acetilacetato de lantánido y se disuelve en cis-decalina, calentando a reflujo, con atmósfera de nitrógeno y agitación, durante períodos de tiempo de más de 20 horas, hasta que las soluciones se tornaran de color café oscuro. Se elimina la cis-decalina por destilación a presión reducida y el producto se redisuelve en tolueno, para purificarlo por cromatografía en columna de alúmina básica (2.5 cm. x 25 cm.). Se observaron tres fracciones; la primera (I) de color violeta claro, fue extraída con tolueno; la segunda (II) de color verde oscuro, extraída con una mezcla 1:100 de tolueno-metanol; y la tercera de color café oscuro (III) extraída aumentando la cantidad de metanol mezclado con tolueno. A cada fracción se le elimina el disolvente y se intenta su cristalización.

En la tabla B-1 se presentan los resultados de las experiencias realizadas.

L	L(acac) ₃ (gr)	Tiempo (hrs)	Fracción (gr)	disolvente	Aspecto
Pr	0.100	50.0	I=0.02	decalina	polvo violeta
Sm	0.160	99.3	I=0.02	ciclohex.	agujas violeta
			II=0.01	ciclohex.	cristales violeta
Eu	0.330	50.0	I=0.01	decalina	polvo negro
			II=0.01	decalina	polvo violeta
Tb	0.15	102.0	I=0.035	decalina	cristales violeta
			II=0.005	decalina	cristales violeta

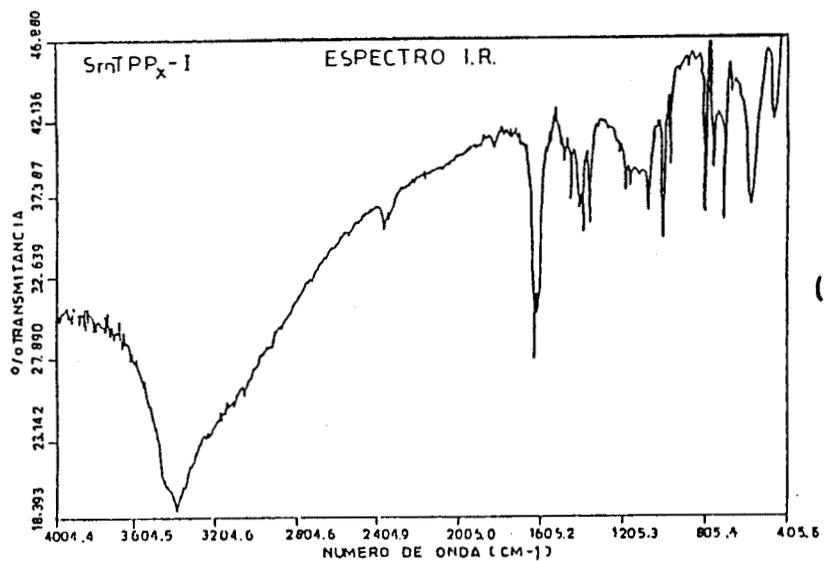
Tabla B-1 : Fracciones obtenidas por cromatografía en columna de alúmina al intentarse la síntesis de las ditetrafenilporfirinas lantanoides.

Los espectros UV-Vis. de las fracciones (figura B-1a) fueron obtenidos con facilidad, no así los espectros I.R., debido a que en varios los productos se descompusieron rápidamente. De esos resultados, mostramos los espectros (figura B-1b) de la fracción (I), de la síntesis con samario.



(B.)

(A)



(C)

Figura B-1 a) Espectros UV-Vis (en Tolueno) de las fracciones obtenidas por medio de la técnica de Buchler ,**b)** Espectro UV-Vis de la fracción I de la síntesis practicada con samario y **c)** el espectro IR de la fracción I de la misma síntesis con samario.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- G.G. Guilbault, "Practical fluorescence, theory, methods and technique", Marcel Depper, Inc. New York (1973).
- 2.- N.M.Senozan, R.L.Hunt, J. of Chem. Educ; 59 (1975), 172.
- 3.- M.F.Perutz, M.G. Cullis, F.Rossmann, H.Muirhead, A. North, Nature, 185(1960), 416.
- 4.- M.F. Perutz, Sci. Amer. , 64(1964), 211.
- 5.- M.F.Perutz Science, 174 (1971), 1292.
- 6.-J. M. Lehn, Science, 227(1985), 849.
- 7.-D. H. Buch, N.A. Stephenson, Coord. Chem. Rev., 100(1990), 119.
- 8.-K. A. Gschneider Jr., L. Eyring, "Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths", North Holland Pub. Comp. New York, 1991.
- 9.- M. G. Mayer, Phys. Rev. 60, 184(1941).
- 10.- W. F. Meggers, Science, 105, 514(1947).
- 11.-L.C. Thompson, J. A. Loraas, Inorg. Chem., 2, 89(1963).
- 12.-F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada", Cap. 31, 8a edición, Editorial Limusa, México, 1981.
- 13.- R.A. Penneman, R.R. Ryan, A. Rosenzweig, "Structure and Bonding", Vol 13, Springer-Verlag, New York (1973), 13.
- 14.-G.E. Buono, H. Li, B. Marciniak, Coord. Chem. Rev., 55, 99(1990).
- 15.-R.P. Linstead, J. Chem. Soc., (1934)1016.
- 16.-C.E.Dent, R.P.Linstead, A.R. Lowe, J. Chem. Soc., (1934)1033.
- 17.-M. Robertson, I. Woodward, J. Chem., Soc., (1936)195.
- 18.-M. Robertson, I. Woodward, J. Chem. Soc., (1940)36
- 19.-B. D. Berezin, Russ. J. of Inorg. Chem. 11(1962), 7
- 20.-A. B. P. Lever, "Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 7, 27(1965).
- 21.-D.D. Eley, Nature, 20(1948), 4125.
- 22.-P.E. Fielding, A.G. MacKay, Aust. J. Chem., 17(1964), 750.
- 23.-J.P. Linsky, T.R.Paul, Inorg. Chem, 19(1980), 3131.
- 24.-J.H. Weber, D.H. Buch, Inorg. Chem. 4(1965), 469.
- 25.-J.H. Weber, D.H. Buch, Inorg. Chem. 4(1965), 472.
- 26.-J. Zagal, R. K. Sen, E. Yeager, J. Electroanal. Chem., 88(1977), 213.
- 27.-O. Schneider, M. Hanack, Angew. Chem. 5(1980), 19.
- 28.-C.J. Schramm, R.P. Scaringe, J. of Am. Chem. Soc., 102(1980), 6702.

- 29.-B. M. Hoffman, J.A. Ibers. *Acc. Chem. Res.* 16(1983), 15.
- 30.-J. Martinsen, R.L. Greene, S.M. Palmer, B.M. Hoffman., *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983), 677.
- 31.-M. Hanack, *Organische Chemie*, 2(1987), 75.
- 32.-P.A. Barret, C.E.Dent, R.P.Linstead, *J. Chem. Soc.*, (1936), 1712.
- 33.-I.S. Kirin, P.N. Moskalev, Y.A.Makashev, *Russ. J. of Inorg. Chem.*,0(1965), 1065.
- 34.-M. Whalley, *J. Chem. Soc.*, 866(1961).
- 35.-I.S. Kirin, P.N. Moskalev, N. V. Ivannikova, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 12(1967), 944.
- 36.-I.S. Kirin, P.N. Moskalev, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 15(1970), 7.
- 37.-I.S. Kirin, A. B. Kolyadin, P.N. Moskalev, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 16(1971), 1455.
- 38.-F. Lux, D. Demf, D. Gaw, *Angew. Chem. Internt*, 10(1968), 819.
- 39.- K. Kasuga, M.Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.*, 32(1980), 67..
- 40.-A. de Cian, M. Moussavi, J. Fisher, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, 24(1985), 3162.
- 41.-J.J. André, K.Holczer, P.Petit, M.T.Riou, C. Clarisse, *Chem. Phys. Lett.*, 5(1985), 463.
- 42.-I.S. Kirin, P.N. Moskalev, *Russ. J. of Phy. Chem.*, 46(1972), 1019.
- 43.-P.N. Moskalev, A.I. Almova, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 20(1975), 474.
- 44.-I.S. Kirin, P.N. Moskalev, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 1(1971).
- 45.-K. Kasuga, M.Tsutsui, *J. Coord. Chem.*, 11(1981), 177.
- 46.- M.M. Nicholson, R.V. Galiardi, *Gov. Rep. Announce (U.S.)*, 112(1977), 77.
- 47.-M.M. Nicholson, F.A. Pizareello, *J. Electrochem. Soc.*, 1490(1979).
- 48.-C. Clarisse, M.T. Riou, *Inorg. Chem. acta*, 130(1987), 139.
- 49.-H. J. Wagner, R. O. Loutfy, *J, of Mat. Scien.*, 17(1982), 2781.
- 50.-D. Markovitsi, T.H. Tran-Thi, *Chem. Phy. Lett.*, 132(1987), 107.
- 51.-K. Kasuga, M. Ando., H. Morimoto, *Inorg. Chem Acta*, 112(1986), 99.
- 52.- P. Hambright, *Coord. Chem. Rev.*, 6(1971), 247.
- 53.-J.L. Hoard, *Science*, 174(1971), 1295.
- 54.- H. Fischer, A. Stern, " Die Chemie des Pyrrols", II. Band. Pyrrolfarbstoffe, 2. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig(1940).
- 55.- A. Treibs, " Das Leben und Wirken von Hans Fischer", Hans Fischer-Gesellschaft Munchen (1971).
- 56.- A. Treibs, *Ann. Chem.*, 115(1969), 728.
- 57.- E.B. Fleischer, D. Lavallo, *J. Am. Chem. Soc.*, 89(1967), 1132.
- 58.- T.S. Srivastava, E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 92(1970), 5518.
- 59.-J. W. Buchler, K. Rohbock, *J. Organometal. Chem.*, 65(1974), 223.
- 60.-M. Tsutsui, M. Ichakawa, F. Vohwinkel, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 88(1966), 854.

- 61.- D. Ostfeld, M. Tsutsui, C. P. Hsung, D.C. Conway, *J. Am. Chem. Soc.*, 93(1971), 2548
- 62.-M. Tsutsui, C. P. Hsung, *J. Am. Chem. Soc.*, 95(1973), 5777
- 63.- W De W. Horrocks Jr., D. P. Wong, R. Venteicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 96(1974), 7149.
- 64.- F. Lux, D. Dempf, D. Graw, *Angew. Chem.*, 80(1968), 792.
- 65.-W. De W. Horrocks, Jr., G. N. La Mar, L.C. Allen, *J. Chem Phys.*, 41(1964), 2126.
- 66.-W. DE W. Horrocks, Jr., J.P. Sipe III, *Science*, 177(1972), 994.
- 67.-W. De W. Horrocks, E.S. Greenberg, *Biochim. Biophys. Acta*, 322(1973), 38.
- 68.- C. P. Wong, W. De W. Horrocks, Jr., *Tetrahedron Lett.*, 31(1975), 2637.
- 69.- W. De W. Horrocks, Jr., R.F. Venteicher, C.A. Spilburg, B.L. Vallee, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 64(1975), 64.
- 70.- L.A. Martarano, C. P. Wong, W. de W. Horrocks Jr., *J. of Phys. Chem.*, 80(1976), 2389.
- 71.-C.P. Wong, G. Bisset, *Inorg. Synth.*, 22(1983), 156.
- 72.-J. W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 108(1986), 3652.
- 73.-J. W. Buchler, J. Huttermann, J. Loffler, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61(1988), 71.
- 74.-J. W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(1988), 4272.
- 75.-J.W. Buchler, P. Hammerschmitt, I. Kaufeld, J. Loffer, *Chem. Ber.*, 124(1991), 2151.
- 76.-B.M. Hoffman, J.A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, 15(1983), 46.
- 77.- J.K. Duchowski, D.F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, 112(1990), 3312.
- 78.- J. H. Perng, J.K. Duchowski, D.F. Bocian, *J. Phys. Chem.*, 94(1990), 3312..
- 79.- J.K. Duchowski, D.F. Bocian, *Inorg. Chem.*, 29(1990), 4158.
- 80.- J.K. Duchowski, D.F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, 112(1990), 8807.
- 81.-O. Bikel, J. Rodríguez, D. Holten, *J. Phy. Chem.*, 94(1990), 3508.
- 82.- G.S. Girolani, S.N. Milan, K.S. Suslick, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.*, 112(1990), 4075.
- 83.- M. Moussavi, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, 25(1986), 2107.
- 84.- K. Hono, Y. Tanabe, F. Sasaki, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 1(1963), 378.
- 85.-A. Henriksson, M. Sundbom, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 27(1972), 213.
- 86.-A. Henriksson, B. Ross, M. Sundbom, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 27(1972), 303.
- 87.-A. M. Schaffer, M. Gouterman, E. R. Davidson, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 30(1973), 9
- 88.-L.K. Lee, N.H. Sabell, P.R. Le Breton, *J. Phy. Chem.* 86(1982), 3926.
- 89.-N. H. Sabell, C.A. Melendres, *J. Am. Chem. Soc.*, 86(1982), 4342.
- 90.-I.B. Bersuker, S.S. Stavrov, *Coord. Chem. Rev.*, 88(1988), 1
- 91.-C. Fierro, A.B. Anderson, D.A. Scherson, *J. Phy. Chem.*, 92(1988), 6902.
- 92.-M. Gouterman, *J. Chem. Phys.*, 30(1959),30.
- 93.-J.G. Stites, C.N. McCarty, L.L. Quill, *J. Am. Chem. Soc.*, 70(1948), 3142.
- 94.-T. Moeller, H.K. Kremers, *Chem. Rev.*, 37(1945), 97.

- 95.- D. Dolphin, "The porphyrins", Academic Press., New York 3(1978).
- 96.-B. Soptrajanov, A. Nikolovski, I. Perov, Spectrochimica Acta, 24A (1968), 1617.
- 97.-J.K. Przystal, W.G. Bos, I.B.Liss, J. Inorganic. Nucl. Chem., 33(1971), 679.
- 98.-M. Martarano, G. Meyer, D. Wohrle, Makrom. Chem. 176(1975), 881.
- 99.- H. P. Boniecka y W. Wojciechowski, Materials Science, 1(1975), 35.