



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
TETRAFENILPORFIRINAS DE Ce (III)"

TESIS QUE PRESENTA:

Q. ELOISA ANLEU AVILA

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE MAESTRIA
EN QUIMICA

JUNIO, 1993

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

Esta tesis se realizó en el Area de Inorgánica
del Departamento de Química de la Universidad
Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa,
bajo la dirección del Dr. Juan Padilla Noriega.

DESDE LA SIMA DE MI ALMA,
A DIOS POR DARME LA VIDA,
SALUD Y FORTALEZA

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y
TECNOLOGIA QUE AL INSTRUMENTAR -
LOS INTERESES DE LA INVVESTIGACION
EN MEXICO, ME FAVORECIO OTORGANDOME
LOS MEDIOS PARA REALIZAR ESTE
TRABAJO

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia Y tecnología, a través de los proyectos de Investigación siguientes:

1).-"Síntesis y caracterización de complejos metálicos con ligantes tetrapirrólicos"

clave: P228 CCOX 891722

2).-"Ferromagnétos Moleculares"

clave: D111-903856

3).-"Materiales Ferromagnéticos"

clave: E9107-0293

También agradezco el apoyo económico de la Secretaría de Educación Pública (DIGICSA), que financió los proyectos de Investigación siguientes:

1).-"Síntesis y caracterización de complejos metálicos con ligantes tetrapirrólicos"

Convenio: C90-01-0281

Registro: 900820

2).-"Materiales Ferromagnéticos"

Convenio: 91-09-002-39

Anexo: 91-01-09-002-785

Registro: 911597

Todos los proyectos arriba mencionados estuvieron bajo la responsabilidad del Dr. Juan Padilla Noriega.

Con mi profundo agradecimiento, a las siguientes personas:

Dr. Juan Padilla Noriega

Dr. Antonio Campero Celis

M. en C. Flor de María Ramírez de la Cruz

Dr. Ignacio González Martínez

M. en C. Alberto Rojas Hernández

Srita. Ma. de Lourdes Romero Villafranco

Srita. Rafaela Sánchez Vergara

por su inapreciable colaboración, valiosa asesoría, y trabajo de laboratorio.

También a la Q. Carmen Vázquez Ramos del Instituto de Materiales de la UNAM, por su ayuda en el estudio de TGA con el que se confirmó la presencia del cerio.

A los señores:

Eduardo Anleu González y Flora Avila de Anleu, --
arquetipos de padres, maestros y amigos, que en -
sus respectivas oportunidades me dieron la vida,
me enseñaron a dar sin esperar recibir el mas -
extricto respeto a sí mismo y a los demás, así -
como paciencia y amor.

Por su motivación y comprensivo apoyo, a mis hermanos:

María Enriqueta,
Esther,
María Eugenia,
Adriana,
Eduardo, y
Alejandra.

Por lo que me enseñaron con su actitud solidaria, así en la
vida como en la muerte, a mis amigos:

Rafael q.p.d.
Ramón q.p.d.
Rogelio q.p.d.

Enrique
Francisco
Raquel

INDICE

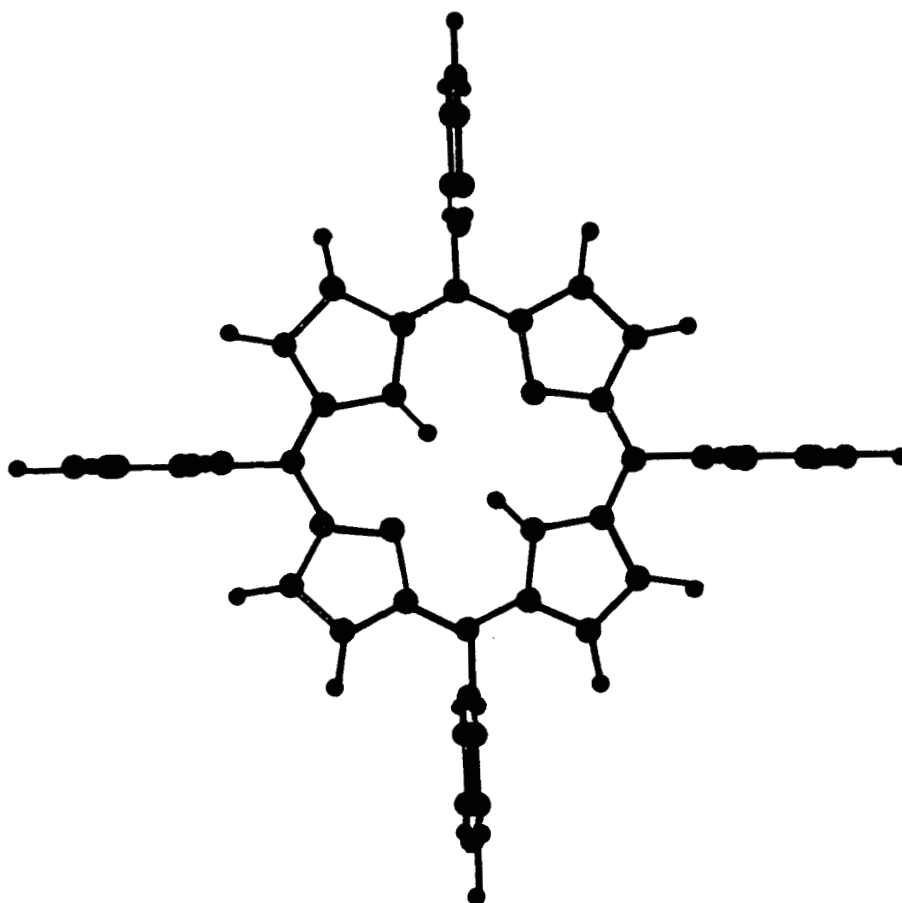
INTRODUCCION

pagina

CAPITULO 1.- MARCO TEORICO	1
1.1.- Composición de las metaloporfirinas	1
1.2.- Metaloporfirinas de doble y triple pared	2
1.3.- Obtención de metaloporfirinas	3
1.4.- Problemas encontrados con la inserción del metal	4
1.5.- Métodos de preparación de las metalopor- firinas por inserción del metal	6
1.6.- Métodos de obtención de porfirinas lan- tanoides	7
1.7.- Iones de tierras raras	9
1.8.- tetrafenilporfirina libre	13
CAPITULO 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
2.1.- PARTE A.- Obtención de metaloporfirinas tipo em- paredado de doble y triple pared	17
2.2.- PARTE B.- Caracterización e identificación de com- ponentes obtenidos	25
2.3.- PARTE C.- Determinación de las propiedades magné- ticas	26
2.4.- Aparatos empleados en la caracteriza- ción espectrofotométrica y la determi- nación de propiedades magnéticas	

CAPITULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSION	34
CAPITULO 4.- CONCLUSIONES	147
BIBLIOGRAFIA	148

INTRODUCCION



INTRODUCCION

LOS GRANDES TRABAJOS NO SON HECHOS
POR LA FUERZA, SINO POR LA
PERSEVERANCIA.

Johnson.

El presente trabajo, tuvo como objetivo central hacer un estudio detallado en torno a la obtención de tetrafenilporfirinas de cerio (III) tipo emparedado de doble y triple pared, de su caracterización y de la determinación de sus propiedades magnéticas.

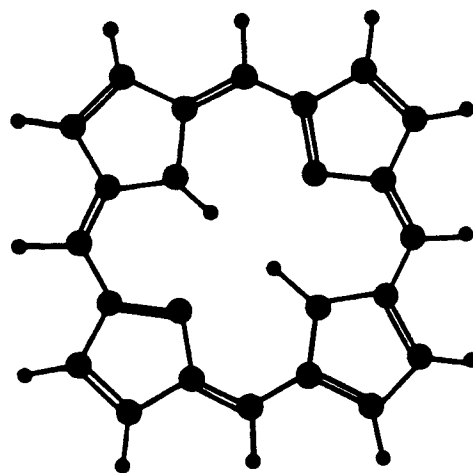
En el Capítulo 1 se da una breve noticia de los aspectos teóricos que fundamentan el estudio de estos compuestos; en el Capítulo 2 se incluye el desarrollo experimental como paso previo indispensable para relatar los resultados y su discusión en el Capítulo 3; finalmente se anotarán las conclusiones extraídas de este trabajo.

Entre las razones que nos llevaron a estudiar estos compuestos es que potencialmente pueden formar ferromagnétos moleculares, porque juegan un papel importante en algunas de las áreas biológica y médica, así como por sus propiedades redox y semiconductoras.

En este trabajo se sintetizaron la bis(tetrafenilporfirina) de cerio (III), $Ce(TFP)_2$ y la tris(tetrafenilporfirina) de dicerio (III), $Ce_2(TFP)_3$.

CAPITULO 1

MARCO TEORICO



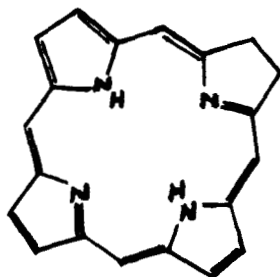
$H_2(P)$

CAPITULO 1.- MARCO TEORICO

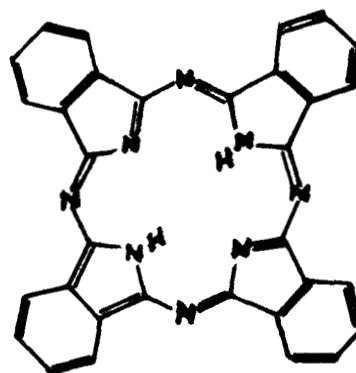
1.1.- COMPOSICION DE LAS METALOPORFIRINAS^(1,2)

La porfina es un compuesto macrocíclico de estructura parecida a la ftalocianina, con la variación de que en la primera los cuatro anillos pirrólicos se encuentran unidos por cuatro metinos, mientras que en la segunda lo están por nitrógenos aza y presentan grupos isoindólicos.

a)



b)



ESQUEMA 1.1: a) Porfina

b) Ftalocianina

Las porfirinas son derivados de la porfina y presentan cierta rigidez en el anillo debido a la deslocalización de los electrones Π presentes; los sustituyentes pueden estar sobre los metinos o sobre los pirroles o sea que ocupan posiciones periféricas.

Una porfirina contiene dos átomos de hidrógeno en la posición central y al perderlos, puede actuar como el ligando ion porfirinato; por tal motivo tiende a unirse a un catión de algún elemento de transición para formar la metaloporfirina.

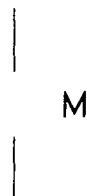
Si el ion metálico es de tamaño pequeño se puede introducir dentro del anillo del ion porfirinato, mientras que si es muy grande, no se introduce, pero sí se acerca lo más posible al ligando para formar enlaces.

En los esquemas propuestos M representa el ion metálico.

a)



b)

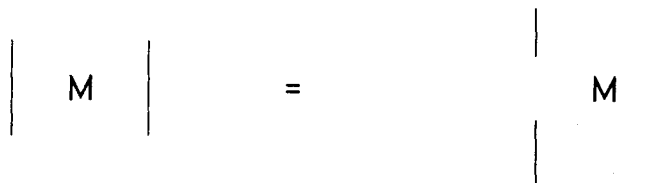


ESQUEMA 1.2: a) metal dentro del
anillo

b) metal fuera del
anillo

1.2.- METALOPORFIRINAS DE DOBLE Y TRIPLE PARED⁽²⁾

Cuando el ion metálico está fuera del anillo y tiene un número de oxidación mayor de 2+, existe la posibilidad de que se forme con él la metaloporfirina tipo emparedado; es evidente que mediante el uso de dos iones porfirinato se forma un compuesto emparedado de doble pared.



ESQUEMA 1.3: Compuesto emparedado de doble pared

También se pueden formar compuestos de doble emparedado o de triple pared, donde intervienen dos metales y tres iones porfirinato.



ESQUEMA 1.4: Compuesto emparedado de triple pared

Algunas de las porfirinas más usadas se dan en la tabla 1.1

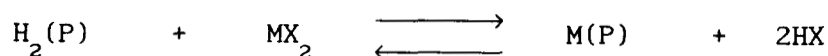
TABLA 1.1

TIPOS DE PORFIRINAS

$H_2(P)$	porfirina (porfirina no especificada)
$H_2(OEP)$	octaetilporfirina
$H_2(TFP)$	meso-tetrafenilporfirina
$H_2(TTP)$	meso-tetra(p-tolil)porfirina
$H_2(TPiP)$	meso-tetra(4-piridil)porfirina
$H_2(Etio-II)$	etioporfirina

1.3.- OBTENCION DE METALOPORFIRINAS^(1,2)

En general la formación de las metaloporfirinas se efectúa mediante la siguiente reacción:

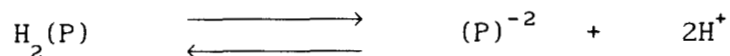


donde

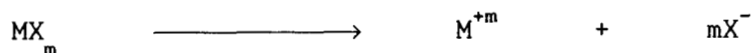
$H_2(P)$	porfirina libre
P^{-2}	ion porfirinato
M^{+2}	ion metálico
X^{-}	contraión del metal
$M(P)$	metaloporfirina

La reacción hacia la derecha es la llamada **metalación** y la que se desplaza hacia la izquierda es la **desmetalación**. En términos muy amplios, esta reacción es una simplificación de varios procesos químicos, mismos que se anotan enseguida:

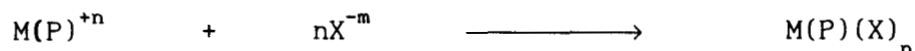
a).- El equilibrio de protonación y desprotonación de la porfirina



b).- La liberación del ion metálico a partir de la sal donde se encuentra



c).- Después de que un ion metálico (con número de oxidación más grande que dos) es incorporado a la porfirina, queda una carga positiva final, la cual es neutralizada con uno o más aniones que se encuentran en el medio de reacción.



1.4.- PROBLEMAS ENCONTRADOS CON LA INSERCIÓN DEL METAL ⁽²⁾

No hay un método común para la inserción del ion metálico a las porfirinas porque son de diferente tamaño y además existen los siguientes problemas:

- a) solubilidad
- b) naturaleza del solvente: ácido o básico
- c) estabilidad intrínseca del contraión del metal
- d) estabilidad o labilidad de la metaloporfirina bajo las condiciones de reacción
- e) estabilidad en el número de oxidación del ion metálico

A continuación se hace un breve comentario de cada uno de

estos problemas:

a) Solubilidad.- Normalmente las sales de los metales son solubles en agua, mientras que las porfirinas lo son en disolventes orgánicos. Para que se lleve a cabo la reacción deben estar tanto el contraión del metal como la porfirina en un mismo disolvente orgánico. Los aniones pueden ser acetato, hidruro, alquiluro, acetilacetato y fenóxido.

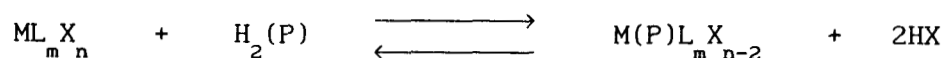
b) Característica del disolvente.- En la reacción:



un disolvente básico puede ser bueno para la desprotonación y así favorecer la metalación; sin embargo, las moléculas del disolvente básico no solamente son bases de Bronsted y Lowry, sino que también son bases de Lewis, las cuales pueden ser más o menos fuertes y actuar como un donador neutro para unirse al ion metálico que entonces actúa como un ácido de Lewis. La presencia de disolventes básicos puede impedir la liberación del metal a partir de la sal.

c) Estabilidad intrínseca del contraión.- Un contraión lábil del metal favorece la reacción de metalación. Cuando el ion metálico tiene un número de oxidación grande, el contraión está unido a él por fuerzas electrostáticas y por lo tanto se impide la liberación del catión. Una consecuencia de esto es que en la sal el ion metálico debe tener su menor estado de oxidación.

d) Estabilidad o labilidad.- Algunas metaloporfirinas son lábiles en presencia de ácidos próticos o de Lewis, con ésto se favorece la desmetalación y la protonación del ion porfirinato.



Debido a esto, la reacción de metalación debe ser efectuada bajo condiciones que aseguren que los protones generados puedan ser desplazados del equilibrio de tal manera que se forme un ácido débil.

e) Estabilidad en el número de oxidación.- Existen iones metálicos que tienen cierto número de oxidación, no siempre el más estable. Si con uno de éstos se desea formar una metaloporfirina, se requiere llevar a cabo la reacción bajo condiciones adecuadas para que no exista un cambio en el número de oxidación del catión.

1.5.- METODOS DE PREPARACION DE LAS METALOPORFIRINAS POR INSERCIÓN DEL METAL^(1,2)

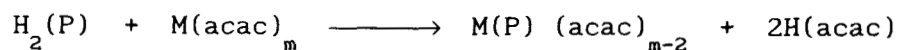
Existen muchos métodos para preparar porfirinas metálicas que se caracterizan ya sea por el tipo disolvente o por el tipo de contraión usado, su elección depende de los elementos que formarían la metaloporfirina.

Los tiempos de reacción varían considerablemente de una técnica a otra; pero esto no es un problema porque la inserción del ion metálico normalmente es seguida mediante algún tipo de espectroscopía.

En la obtención de las metaloporfirinas con lantánidos el método usado frecuentemente es el del acetilacetato.

1.5.1.- METODO DEL ACETILACETONATO

Las ventajas de los acetilacetatos, como contraiones del metal, son su buena solubilidad en disolventes orgánicos, su fácil manipulación y el carácter débil del ácido que liberan



La mayor importancia del método consiste en que permite que los metales sean iones trivalentes, tetravalentes y también hexa-

valentes, en especial iones metálicos de transición.

Algunos acetilacetatos del metal pueden reaccionar sin la presencia de un disolvente; sólo se mezcla con la porfirina y se calienta a 200-250^oC.

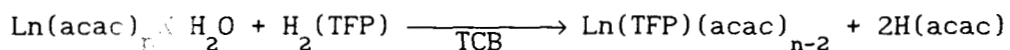
Para obtener una mejor mezcla es recomendable el uso de un disolvente de alto punto de ebullición.

1.6.- METODOS DE OBTENCION DE PORFIRINAS LANTANOIDES

En la bibliografía consultada se encontraron varias técnicas para la obtención de las metaloporfirinas lantanoides y son las siguientes:

1.6.1.- OBTENCION DE MONOPORFIRINAS

Horrocks y Wong^(3,4) obtuvieron metaloporfirinas mediante la reacción que a continuación se anota y cuyo producto es una monoporfirina



donde

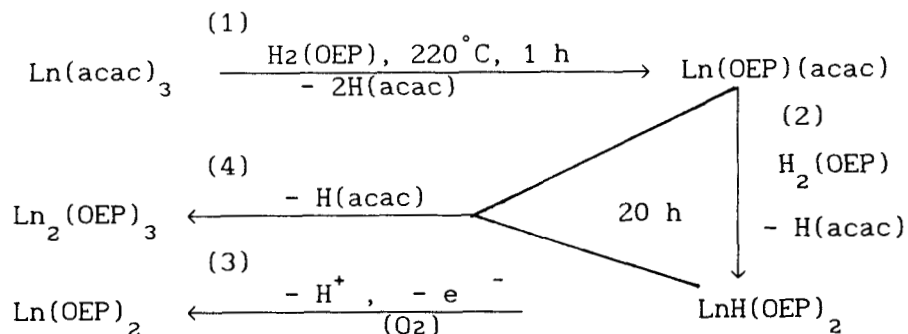
Ln^{+n}	ion lantanoide
$(\text{TFP})^{-2}$	dianión tetrafenilporfirinato
$(\text{acac})^{-}$	monoanión acetilacetato
$\text{H}(\text{acac})$	acetilacetona
TCB	triclorobenceno (disolvente)
N_2	atmósfera de nitrógeno

La separación de reactivos y productos la realizaron mediante cromatografía en columna, usando como empaque alúmina neutra saturada con tolueno.

Cabe mencionar que los iones lantanoides que utilizaron tienen número de oxidación de 3+, menos el cerio que lo presenta igual a 4+ (el más estable).

1.6.2.- OBTENCION DE PORFIRINAS TIPO EMPAREDADO

Buchler y colaboradores^(5,6,7) obtuvieron las octaetilporfirinas tipo emparedado de doble y triple pared bajo atmósfera de nitrógeno. Proponen que la reacción se lleva a cabo según el siguiente esquema:



Se puede observar que el reflujo es mantenido por 20 horas.

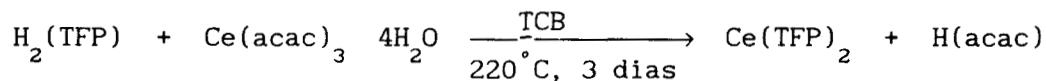
Se destila el TCB y el residuo se disuelve en la mínima cantidad de tolueno. De esta solución se separan los productos y reactivos empleando la técnica de cromatografía en columna y como empaque alumina básica saturada con tolueno.

Las fracciones principales las obtienen con tolueno y la mezcla tolueno/metanol 100:1.

1.6.3.-OBTENCION DE TETRAFENILPORFIRINAS DE CERIO (IV)

Duchowski y Bocian⁽⁸⁾ sintetizaron el compuesto $\text{Ce}(\text{TFP})_2$ siguiendo la técnica descrita por Buchler^(5,6,7), encontrando que es muy lenta (3 días).

La reacción que se lleva a cabo es:



En la metaloporfirina el cerio tiene número de oxidación de 4+.

Al sólido remanente después de destilar el disolvente lo lavaron con tolueno caliente para eliminar la H_2TFP que no reaccionó.

Los autores mencionados realizaron la separación de los productos aplicando la cromatografía en columna, utilizando como empaque Sephadex LH-20 saturada con diclorometano. Las fracciones que ellos consideraron importantes fueron eluidas con diclorometano y dimetilsulfóxido.

1.7.- IONES DE TIERRAS RARAS⁽⁹⁾

Los elementos comprendidos entre los números atómicos 57 y 71 reciben el nombre de lantánidos; aunque tienen muchas semejanzas entre sí, hay algunas diferencias notables como en el caso de los elementos La, Ce y Eu.

Para un entendimiento mejor de la química de este grupo de elementos lógicamente es necesario recurrir al estudio de sus configuraciones.

Se distinguen cuatro series de transición, cuyas configuraciones externas son como sigue:

Sc	Z = 21	$3d^1 4s^2$
Y	Z = 39	$4d^1 5s^2$
La	Z = 57	$5d^1 6s^2$
Ac	Z = 89	$6d^1 7s^2$

Lo anterior indica que los elementos en esta familia periódica son los primeros miembros de las cuatro series de transición.

Después del Sc y del Y, los electrones adicionales para dar elementos de número atómico progresivo se acomodan en los niveles 3d y 4d respectivamente, formándose así la primera y segunda series de transición.

Sin embargo, después del lantano tales electrones adicionales se acomodan más fácilmente al nivel interior bien protegido 4f

que al 5d, y esta coraza se llena en su totalidad antes de que aparezcan electrones 5d. Como hay siete orbitales 4f, cada uno con capacidad de dos electrones, en esta región de "transición interna", aparece un total de 14 elementos.

I.7.1.- CONFIGURACION ELECTRONICA DE ATOMOS E IONES TRIPOSITIVOS

Tabla 1.2

Configuración electrónica exterior				
No. at.		Atomos neutrales		
Elemento	Z	Ideal	Probable	Cationes Ln ³⁺
Sc	21	3d ¹ 4s ²	3d ¹ 4s ²	3s ² 3p ⁶
Y	39	4d ¹ 5s ²	4d ¹ 5s ²	4s ² 4p ⁶
La	57	5d ¹ 6s ²	5d ¹ 6s ²	5s ² 5p ⁶
Ce	58	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ² 6s ²	4f ¹ 5s ² 5p ⁶
Pr	59	4f ² 5d ¹ 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ² 5s ² 5p ⁶
Nd	60	4f ³ 5d ¹ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ³ 5s ² 5p ⁶
Pm	61	4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶
Sm	62	4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶
Eu	63	4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶
Gd	64	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶
Tb	65	4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶
Dy	66	4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶
Ho	67	4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
Er	68	4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶
Tm	69	4f ¹² 5d ¹ 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹² 5s ² 5p ⁶
Yb	70	4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶
Lu	71	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶

La tabla 1.2 muestra que la situación ideal de adición de electrones, sucesiva al nivel 4f, sin alteración al arreglo $5d^1 6s^2$ no es completamente correcta. En realidad hay una tendencia bien definida de los electrones 5d a caer al nivel 4f, aumentando cada vez en un electrón la población del nivel 4f. Esto se asocia con la estabilidad espectroscópica de los subniveles medio llenos y completamente llenos. Las pequeñas diferencias de energía de un electrón 4f a uno 5d casi no tienen influencia real en la diferenciación química.

Es posible relacionar las configuraciones electrónicas con algunas características tales como estados de oxidación, carácter paramagnético y absorción de luz.

1.7.1.1.- ESTADOS DE OXIDACION

Aunque el estado tripositivo es característico de los elementos de las tierras raras, en el caso del cerio se conocen especies tetrapositivas cuya configuración desarrollada es: $4f^0 5s^2 5p^6$.

1.7.1.2.- CARACTERISTICAS MAGNETICAS

Al aplicar un campo magnético externo a un par de electrones apareados se induce la formación de un dipolo magnético neto en el par de electrones (magnetismo inducido), este efecto se conoce como diamagnetismo.

En el caso de un electrón no apareado, éste genera un momento magnético (dipolo permanente), dicho fenómeno es conocido como paramagnetismo.

En la sección 1.7.1 se presentó la configuración electrónica de los iones lantánidos con estado de oxidación de 3+, y en ellas se aprecia que existen electrones desapareados, por lo tanto los compuestos en los que participan manifestarán paramagnetismo.

En los iones lantanoides, los electrones 4f están protegidos por las capas 5s y 5p externas que están llenas. Como consecuencia de esto, el efecto del campo cristalino es muy pequeño y el acoplamiento espín-órbita es el dominante, siendo este último la

primera perturbación al ion libre.

1.7.1.3.- ABSORCION DE LUZ

Un número de iones de los lantánidos presenta color más notable en sales cristalinas; éstos persisten en solución y son aparentemente característicos de los cationes por sí mismos, sin importar el anión que esté presente.

En el caso del cerio se nota que el Ce(III) es incoloro y su banda de absorción se encuentra en la región ultravioleta, además de mostrarse particularmente fuerte respecto al resto de las tierras raras que aparecen en tal región. El Ce(IV) presenta un color anaranjado y su banda de absorción de luz se presenta en la parte visible del espectro, aunque este color no tiene significado cuantitativo.

1.7.2.- RELACIONES DE TAMAÑO Y SUS CONSECUENCIAS

En cualquier grupo de elementos, el aumento del número atómico es generalmente paralelo con el aumento de tamaño de los átomos o los iones, ya que la adición de electrones a niveles de energía sucesivamente mayores contrabalancea el efecto de contracción de la carga nuclear efectiva aumentada.

Sin embargo, en el caso particular del periodo de las tierras raras, la adición de electrones a los orbitales 4f no logra contrabalancear el efecto de la carga nuclear efectiva aumentada, dando como consecuencia una disminución en el tamaño de los átomos. Este fenómeno es conocido como "contracción de los lantánidos".

Dicha contracción es característica tanto del metal como del catión en varios estados de oxidación. Entre las especies tripositivas, el radio cristalino decrece por orden del lantano al lutecio, con una ligera discrepancia en el gadolinio, que muestra el centro exacto de la serie.

En el caso particular del cerio, que presenta un estado de oxidación de 4+, se observa que el tamaño del ion es mayor que el de los demás iones tripositivos.

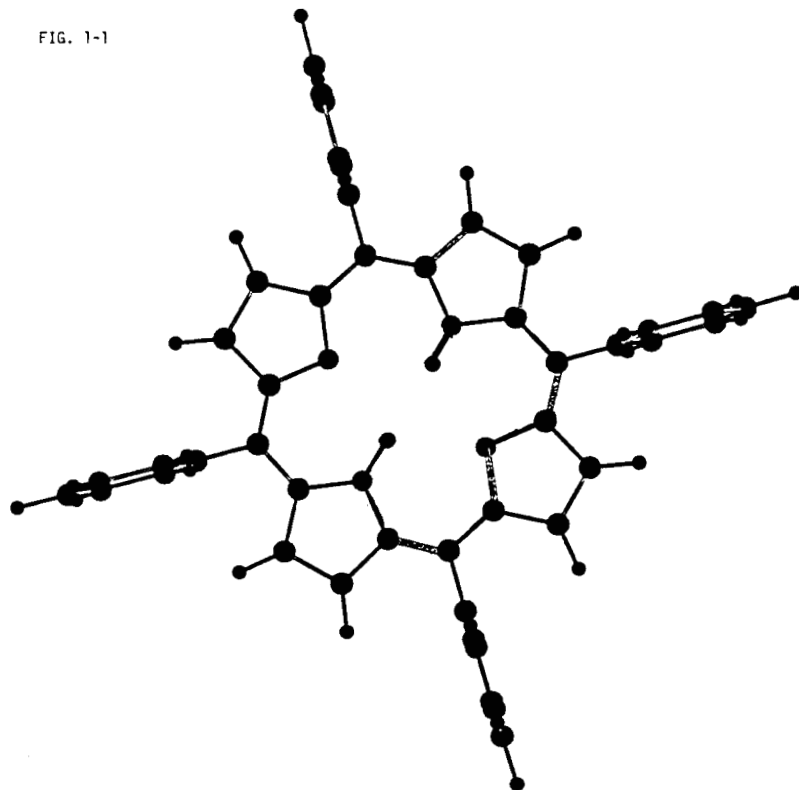
1.8.- TETRAFENILPORFIRINA LIBRE

La porfina contiene un anillo interno de 16 miembros donde se encuentran localizados 18 electrones π , siendo éste el responsable del espectro óptico y de la planaridad de su estructura.

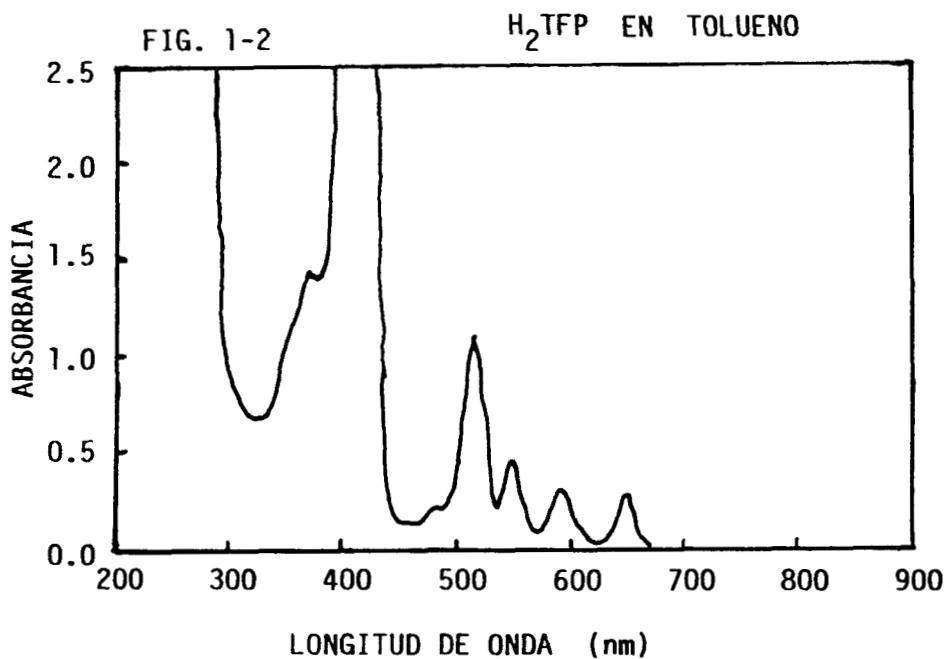
Al colocar en cada puente metino de la porfina un grupo fenilo se genera la meso-tetrafenilporfirina; donde los sustituyentes se encuentran orientados casi perpendicularmente al plano, y pueden entrar en conjugación sus electrones π con los del anillo interno.

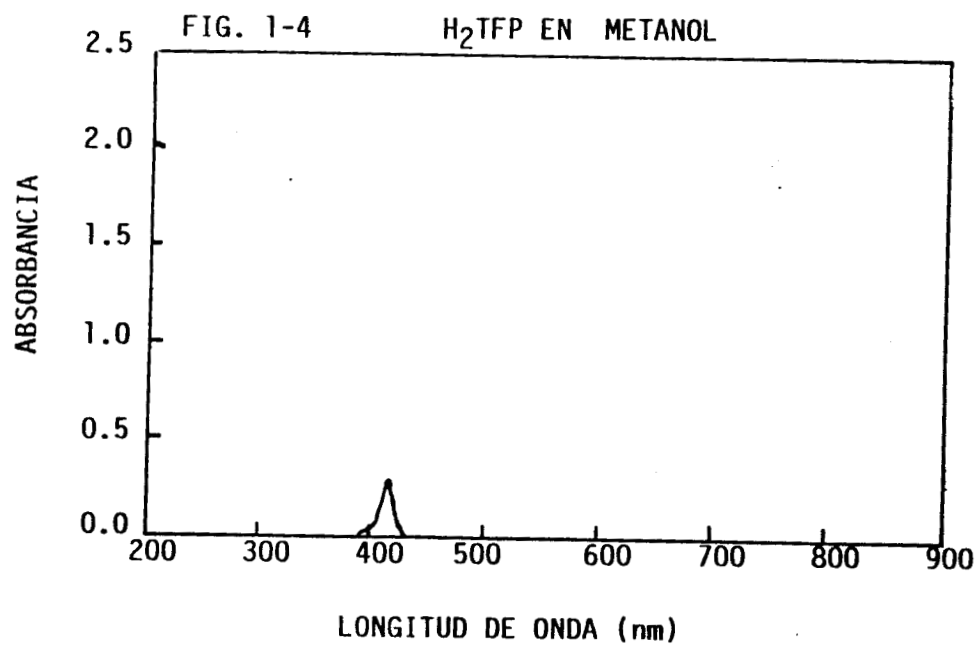
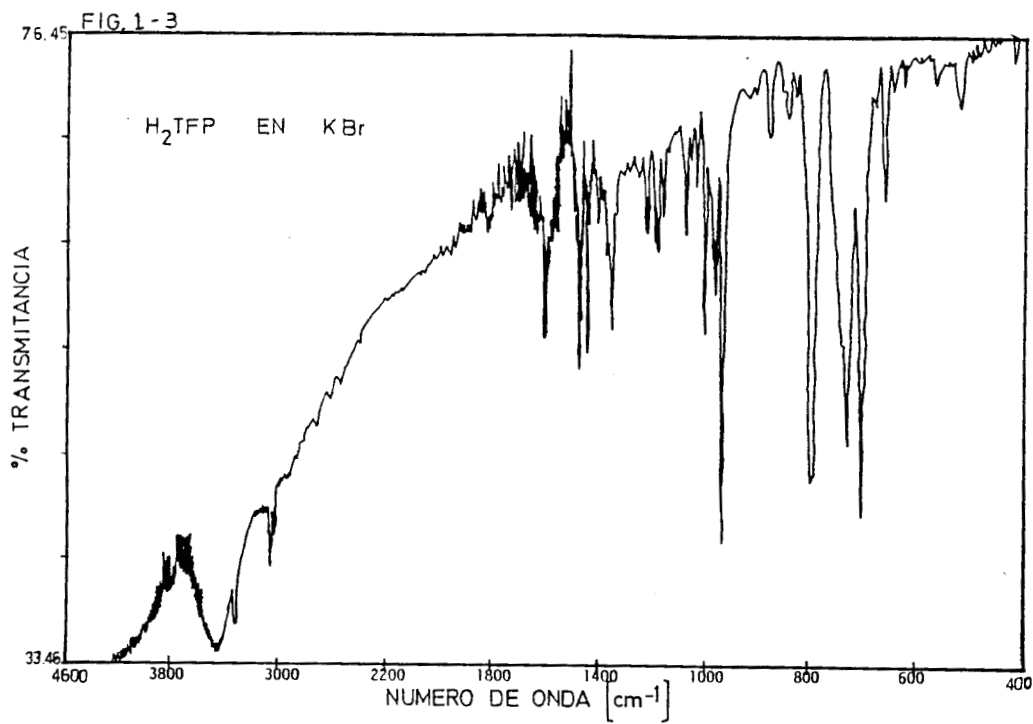
La meso-tetrafenilporfirina es la $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrafenilporfirina libre, que también es llamada 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina, abreviándose como H_2TFP y su estructura aparece en la figura 1-1.

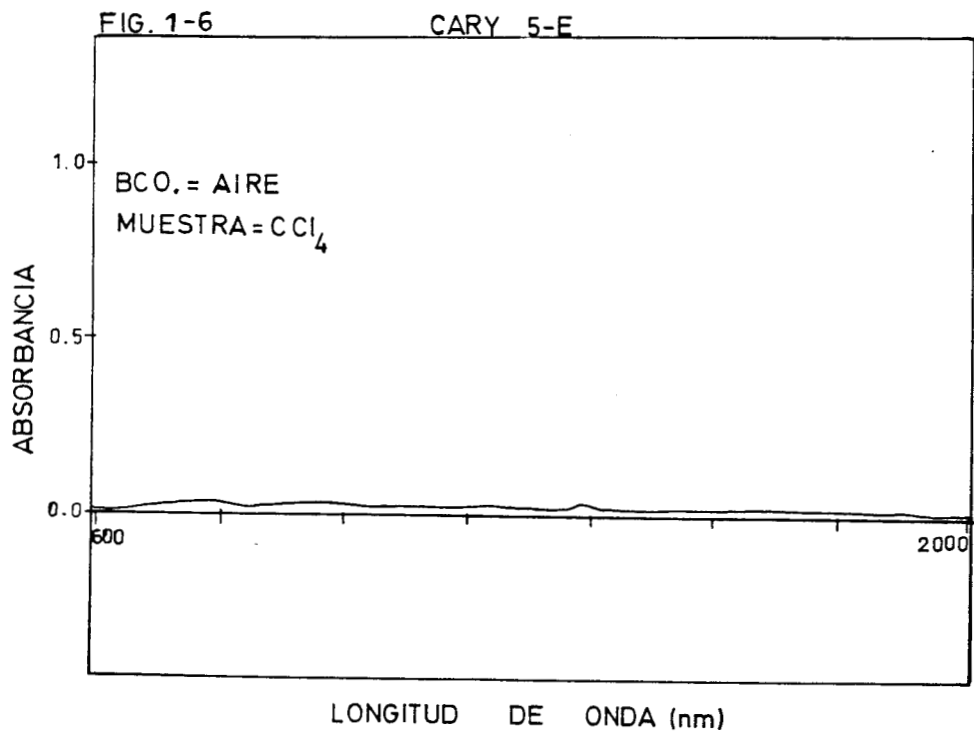
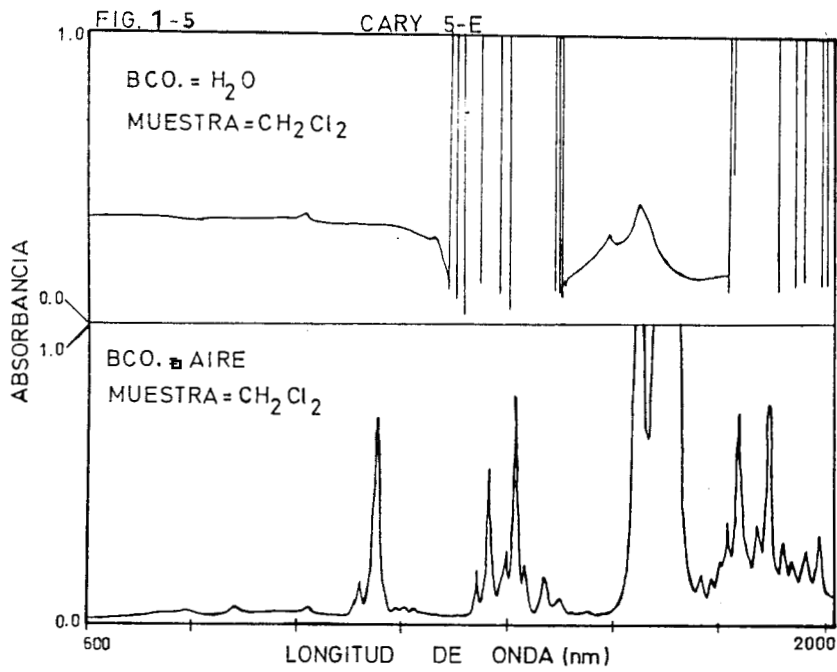
FIG. 1-1



Debido a que los espectros UV-Vis de la H_2TFP en tolueno, acetona, mezcla tolueno/metanol 100:1, triclorobenceno, diclorometano y dimetilsulfóxido son iguales; sólo se presenta el correspondiente al tolueno en la figura 1-2, donde se observa la banda de Soret y las cuatro bandas Q generadas por las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$; entonces cuando se quiera hacer una comparación con los mencionados espectros, siempre se hará refiriéndose a dicha figura. La figura 1-3 presenta el espectro IR de la H_2TFP en KBr. Asimismo se presenta el espectro UV-Vis de la H_2TFP en metanol, figura 1-4 y el espectro infrarrojo cercano del diclorometano usando como blanco al agua y al aire en la figura 1-5. En la figura 1-6 se encuentra el espectro infrarrojo cercano del tetracloruro de carbono donde se utilizó como blanco al agua.

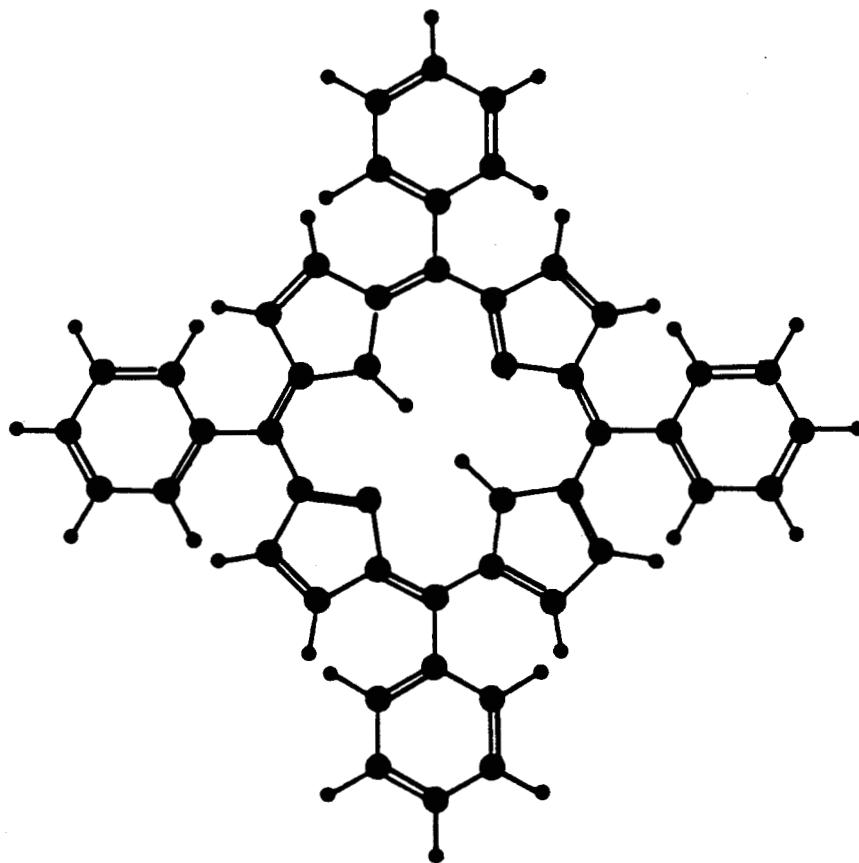






CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL



$H_2(TFP) =$



CAPITULO 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

De acuerdo con el objetivo mencionado en la introducción, la fase experimental de esta tesis abarca tres partes, a saber:

PARTE A.- Obtención de metaloporfirinas tipo emparedado de doble y triple pared.

PARTE B.- Caracterización de las metaloporfirinas obtenidas.

PARTE C.- Determinación de las propiedades magnéticas de las porfirinas obtenidas.

Enseguida se describen las actividades secuenciales efectuadas en cada parte, no sin antes señalar que se utilizó el método del acetilacetato, porque es un contraión que libera con facilidad al ion metálico, forma un ácido débil y además no es tóxico, cumpliendo así las condiciones de un buen contraión. De igual manera se subraya que se trabajó exclusivamente con el elemento cerio y se utilizó como macrociclo la tetrafenilporfirina.

2.1.- PARTE A.- OBTENCION DE METALOPORFIRINAS TIPO EMPAREDADO DE DOBLE Y TRIPLE PARED

En esta parte del desarrollo experimental se aplicaron tres síntesis, cada una de las cuales requirió de actividades específicas, las cuales se pormenorizan en apartados especiales los cuales se denominan paneles.

Se obtuvieron tetrafenilporfirinas de cerio (III) a partir de las síntesis siguientes:

- I.- a partir de CeO_2 (dióxido de cerio)
 II.- a partir de $Ce(acac)_3 \times H_2O$ (acetilacetato de cerio
 (III) hidratado)
 III.- aplicando la técnica propuesta en este trabajo.

Cada una de estas se describe a continuación:

2.1.1 SINTESIS I.- OBTENCION DE TETRAFENILPORFIRINAS DE CERIO (III) A PARTIR DEL CeO_2

REACTIVOS

CeO_2	óxido de cerio (IV)
H_2SO_4	ácido sulfúrico conc.
Mg	magnesio metálico
NH_4OH	hidróxido de amonio conc.
Hacac	acetilacetona = 2,4-pentanodiona
H_2TFP	tetrafenilporfirina libre

DISOLVENTE

CCl_4	triclorobenceno
---------	-----------------

ATMOSFERA

N_2	nitrógeno
-------	-----------

DESARROLLO

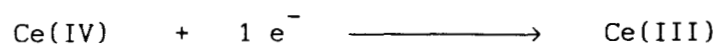
- Preparación de acetilacetato de Ce (III)
 (ver panel A-1).
- Adaptación de la técnica de Buchler
 (ver panel A-1-1).
- Separación de compuestos utilizando la cromatografía en columna y alúmina neutra como empaque.
- Elución de productos con los siguientes disolventes: tolueno, acetona, dimetilsulfóxido, tolueno/metanol 100:1 y metanol.

PANEL A-1.- PREPARACION DEL ACETILACETONATO DE Ce (III)

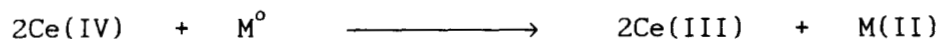
Esto fue necesario porque no se disponía del reactivo.

•Se siguió la técnica de Stites⁽¹⁰⁾, que emplea el óxido de lantano (III) como materia prima.

Debido a que en el óxido de cerio el estado de oxidación del catión es de 4+, se optó por llevar a cabo la siguiente semi-reacción para obtener el cerio (III):



esta reducción obliga a que se efectuó una oxidación. La reacción de oxido-reducción utilizada fue:



donde M = Sn, Zn, Mg

•Para realizar esta reacción se cambió a un medio ácido de diferente pH⁽⁹⁾ al usado en la técnica de Stites.

•Para efectuar la reacción redox se empleó un sistema de reflujo, con 12 horas de agitación, al cabo de las cuales se observó que el sólido presentaba una apariencia diferente a la del CeO₂. Fue cuando se consideró que se podía aplicar la técnica de Stites. En el desarrollo de dicha técnica se presentaron problemas para controlar el pH, pues éste no debe rebasar el valor de 6.9, en el cual precipita el hidróxido de cerio.

•Después de aplicar la técnica de Stites a ese pH, el sólido obtenido no fundió a 350°C, considerándose que no hubo reacción.

•Dadas las condiciones de reducción adecuadas y la no obtención de producto, se consideró que el Ce(III) se oxida con facilidad en presencia de aire.

•De acuerdo con esta conclusión se decidió realizar la reacción otra vez, pero ahora bajo una atmósfera de N₂, donde el proceso de oxido-reducción fue exotérmico; en tanto que al aplicar

la técnica de Stites se observó la precipitación de un sólido blanco a un pH < 6.9 , que se consideró correspondiente a un compuesto de Ce(III).

•Conservando la atmósfera inerte, se permitió que el sólido sedimentara y se succionó la fase líquida tanto como se pudo procurando no arrastrar nada de sólido.

•Cuando quedó la mínima cantidad de líquido se adaptó la técnica de Buchler⁽⁶⁾, como se explica en el panel A-1-1.

PANEL A-1-1.- TECNICA DE BUCHLER MODIFICADA

•Se usó como porfirina libre la tetrafenilporfirina (H_2TFP), la cual se adicionó suspendida en triclorobenceno (TCB).

•La mezcla de reactivos se dejó en reflujo por 22 horas, tiempo en el cual se apreció la disminución del sólido blanco mencionado en el panel A-1.

•Se destiló el solvente (TCB), y el sólido residual se sometió a cromatografía en columna empacada con alúmina neutra y saturada con tolueno^(3,4).

•Se utilizaron como eluyentes tolueno, acetona, dimetil-sulfóxido, tolueno/metanol 100:1 y metanol.

2.1.2 SINTESIS II.- OBTENCION DE TETRAFENILPORFIRINAS DE CERIO (III) A PARTIR DEL $Ce(acac)_3 \cdot xH_2O$

REACTIVOS

$Ce(acac)_3 \cdot xH_2O$	acetilacetonato de cerio (III) hidratado
H_2TFP	tetrafenilporfirina libre

DISOLVENTE

TCB	triclorobenceno
-----	-----------------

ATMOSFERA

Ar

argón

DESARROLLO

•Se usó un sistema de reflujo bajo atmósfera inerte.

•La separación de compuestos se hizo mediante cromatografía en columna siguiendo por una parte la técnica de Bocian⁽⁸⁾ (Síntesis II Bo) y por otra la de Buchler⁽⁶⁾ (Síntesis II Bu), con 24 y 72 horas de reflujo respectivamente.

•Por su importancia y con el propósito de dar claridad a la exposición se incluye el cuadro 3-1 en el cual se hacen notorias las diferencias entre las técnicas empleadas.

CUADRO 3-1

condiciones	Bocian	Buchler
empaquete de la columna	sephadex LH-20	Al ₂ O ₃ básica I
eluyente	diclorometano	tolueno
sólido después de la destilación de TCB con 24 h de reflujo	lavado con tolueno antes de colocarlo en la columna (24 Bo)	disuelto en tolueno y colocado en la columna
fracciones importantes	1a.frac. obtenida con diclorometano frac. obtenida con dimetilsulfóxido	1a.frac.obtenida con tolueno frac. obtenida con tolueno:MeOH 100:1

Es necesario citar que la técnica de Bocian⁽⁸⁾ no menciona que la segunda fracción importante se obtenga al eluir la columna con dimetilsulfóxido, sino que se hizo; porque lo recomiendan Horrocks y Wong⁽³⁾ para obtener la monoporforina, además de que es un disolvente muy polar.

El espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) del sólido 24 Bo muestra una señal indicativa de un radical libre, lo cual sugiere la presencia del bis(tetrafenilporfirinato) de cerio (III).

Con el propósito de indagar si al aplicar la técnica de Buchler se obtiene el mismo resultado, se procedió en la forma siguiente:

- se tomó una pequeña porción del sólido residual al destilar el TCB
- se lavó con tolueno caliente, al sólido lavado se le llamó 72 Bu
- al sólido 72 Bu se le corrió su espectro RPE, el cual mostró la señal de radical libre.

Es importante precisar que los espectros de referencia fueron corridos a temperatura ambiente. El primero (24 Bo) fue obtenido en un intervalo de 0 a 5000 gauss y el segundo (72 Bu) entre 3400 y 3520 gauss.

•Después de eluir con diclorometano la columna empacada con Sephadex LH-20 y antes de hacerlo con DMSO, se eluyó con acetona y metanol, obteniéndose las fracciones correspondientes.

•Antes de eluir con la mezcla tolueno/metanol 100:1 la columna empacada con alúmina básica, se continuó eluyendo con tolueno para separar la tetrafenilporfirina libre que no reaccionó; se obtuvieron 16 fracciones que van desde un color guinda hasta un rosado muy claro, estas no se caracterizaron, después de utilizar la mezcla de disolventes, se empleó acetona y metanol para eluir la columna.

PANEL A-2.- ADAPTACION DE LAS TECNICAS DE BUCHLER Y BOCIAN

•La técnica desarrollada por Buchler es para obtener las octaetilporfirinas metálicas.

•Bocian en cambio, con su técnica sintetiza las tetrafenilporfirinas de cerio (IV).

•Al inicio de esta tesis nos propusimos obtener compuestos formados por macrociclos e iones metálicos, intención que se trató de cumplir con el uso de la tetrafenilporfirina como macrociclo y el cerio como ion metálico; ésto constituye la adaptación a las técnicas originales de Buchler y de Bocian. Se realizó una contribución a dicha adaptación al utilizar acetona, metanol y dimetilsulfóxido para eluir la columna.

2.1.3 SINTESIS III.- OBTENCION DE TETRAFENILPORFIRINAS DE CERIO (III) A PARTIR DE LA TECNICA PROPUESTA EN ESTE TRABAJO

REACTIVOS

$Ce(acac)_3 \cdot XH_2O$	acetilacetato de cerio (III) hidratado
H_2 (TFP)	tetrafenilporfirina libre

DISOLVENTE

TCB	triclorobenceno
-----	-----------------

ATMOSFERA

Ar	argón
----	-------

DESARROLLO

•Los reactivos se sometieron a reflujo durante 24 horas, bajo atmósfera inerte y sin agitación.

•Se destiló el disolvente (TCB) a presión reducida.

•El sólido residual se lavó con tolueno caliente.

•La separación de los compuestos formados se realizó mediante cromatografía en columna empacada con Sephadex LH-20.

•La elución se hizo con los siguientes disolventes: diclorometano, acetona, metanol y dimetilsulfóxido (DMSO).

•Como podrá notarse, se intercalaron dos solventes de diferente polaridad entre sí, pero intermedia entre el primero y el último.

•Esta modificación rindió notables beneficios toda vez que ayudó a extraer la monoporfirina facilitando la obtención del tris(tetrafenilporfirinato) de dicerio (III).

•Con el propósito de verificar que la técnica es reproducible se realizó dos veces más.

De la fracción obtenida con DMSO se destiló el disolvente y al sólido residual se le agregó CH_2Cl_2 para que en él se disolviera el tris(tetrafenilporfirinato) de dicerio (III), se separó el diclorometano por decantación, al evaporar éste quedó un sólido café oscuro al que se le denominó fracción $\text{DMSO} \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

PANEL A-3.- OBTENCION DE TETRAFENILPORFIRINAS EN ESTADO SOLIDO

•En el desarrollo de la síntesis I, al evaporar el disolvente, se obtuvieron tetrafenilporfirinas de cerio (III) en fase líquida.

•Estas últimas también se obtuvieron en la síntesis II.

•La síntesis III permite obtener tetrafenilporfirinas de cerio (III) sólidas.

•El estado sólido de estos complejos macrocíclicos, permitió su fácil manipulación y por ende su caracterización así como la determinación de sus propiedades magnéticas. La única limitante es la cantidad obtenida.

Cabe mencionar que se realizó una reacción con las mismas condiciones de la síntesis III, sólo que ahora la columna de cromatografía se empacó con alúmina básica y se eluyó con los mismos disolventes. En virtud de que no se obtuvieron fracciones coloridas se tomó la decisión de separar los productos empleando como empaque el Sephadex LH-20.

Otra variación consistió en aumentar a 72 horas el tiempo de reflujo.

2.2.- PARTE B.- CARACTERIZACION E IDENTIFICACION DE COMPONENTES OBTENIDOS

En la literatura no se encontró información sobre las tetrafenilporfirinas de cerio (III), por lo que al realizar la síntesis I, II y la experiencia 1 de la síntesis III, no se tenía la certeza de en qué fracciones (obtenidas de las columnas) se encontraban dichos productos.

En el desarrollo de las síntesis I, II y III, a las fracciones obtenidas con los diferentes disolventes, se les fue caracterizando mediante el uso de la espectroscopía UV-Vis e IR básicamente y en algunos casos con espectrometría RPE.

Estas caracterizaciones están agrupadas en las tablas 2.2-1, 2.2-2, y 2.2-3, en donde se desglosa la siguiente información: síntesis, fracción y eluyente, color de la fracción, fase en la que se encuentra después de destilar el disolvente, tipo de caracterización a que se le sometió y el número de la figura en donde se localiza el espectro correspondiente.

En la tabla 2.2-4 se muestra la fracción, eluyente, experiencia, síntesis y el número de la figura al que corresponde el espectro de RPE en fase líquida; esta caracterización se realizó para verificar la existencia del radical libre en los compuestos.

De acuerdo con Buchler y colaboradores⁽¹¹⁾, se pueden diferenciar los compuestos tipo emparedado de doble y triple pared mediante la espectrofotometría de infrarrojo cercano. Se obtuvo el espectro correspondiente de algunas fracciones consideradas como las tetrafenilporfirinas de cerio (III) de doble y triple pared disueltas en diclorometano y de una disuelta en tetracloruro de carbono; estas fracciones pertenecen a la síntesis III.

Para esta caracterización se emplearon los espectrofotómetros mencionados en la sección 2.4.

La tabla 2.2-5 enlista los datos de la caracterización por IR cercano que son: fracción y experiencia, aparato empleado, blanco, disolvente y numeral de la figura que le corresponde.

2.3.- PARTE C.- DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES MAGNETICAS⁽¹²⁾

Frecuentemente ha sido posible correlacionar las propiedades magnéticas de varias sustancias con el número y distribución de los electrones .

Son dos los principales métodos que se utilizan para el estudio de las sustancias magnéticas:

- a) la medición de la susceptibilidad magnética
- b) la Espectroscopía Paramagnética Electrónica (RPE)

a) En base a la susceptibilidad magnética, las sustancias se pueden clasificar como:

- i) diamagnéticas
- ii) paramagnéticas
- iii) ferromagnéticas
- iv) antiferromagnéticas
- v) ferrimagnéticas

La primera clase presenta una susceptibilidad negativa, mientras que las demás una positiva.

Aparte de la expresión de la susceptibilidad magnética en unidades electromagnéticas cgs, es frecuente expresar los resultados en número efectivo de magnetones de Bohr o momento magnético efectivo; este número se define como:

$$\mu_{\text{efec}} = \sqrt{\frac{3k}{N}} \sqrt{\chi_M^{\text{corr}} T}$$

donde: k = constante de Boltzman
N = número de Avogadro
 χ_M^{corr} = susceptibilidad molar corregida (Pascal)
T = temperatura absoluta a la que se realiza
la medición

La base para determinar si un compuesto es diamagnético o paramagnético, es la determinación de la susceptibilidad magnética y el cálculo del momento magnético efectivo.

Para obtener el valor de la susceptibilidad, se utilizó el método de la balanza de Faraday.

b) El estudio de RPE se incluyó dentro del punto 2.2, ya que fue de utilidad para la caracterización e identificación de los compuestos.

TABLA 2.2 - 1

DESARROLLO, CARACTERIZACION E IDENTIFICACION DE COMPONENTES
OBTENIDOS EN LA SINTESIS I

FRACCION Y ELUYENTE	COLOR	FASE	CARACTERIZACION	
			ESPECTROFOTOMETRIA Y/O ESPECTROMETRIA	FIGURA
PRIMERA FRACCION TOLUENO	AMARILLO CLARO	LIQUIDA	UV-Vis. IR RPE. T. AMBIENTE (a) RPE. 77 K (a)	3 - 1 3 - 2 3 - 3 3 - 4
SEGUNDA FRACCION TOLUENO	GUINDA	SOLIDA	UV-Vis IR	3 - 1 3 - 5
TERCERA FRACCION TOLUENO/ACETONA	AMARILLO CLARO	LIQUIDA	UV-Vis IR	3 - 1 3 - 6
	VERDE BANDERA	SOLIDA	UV-Vis IR	3 - 7 3 - 8
CUARTA FRACCION ACETONA	AMARILLO MAS OSCURO	LIQUIDA	UV-Vis. IR	3 - 1 3 - 9
QUINTA FRACCION	CAFE OSCURO	LIQUIDA	NO SE REALIZO	-----
SEXTA FRACCION TOLUENO/METANOL 100:1	AMARILLO OSCURO	LIQUIDA	UV-Vis IR	3 - 10 3 - 11
SEPTIMA FRACCION METANOL	AMARILLO OSCURO	LIQUIDA	UV-Vis IR	3 - 10 3 - 12

(a): Espectro corrido disolviendo la muestra en la mezcla
tolueno/diclorometano 1:1

TABLA 2.2 - 4

CARACTERIZACION POR RPE EN FASE LIQUIDA DE ALGUNOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LAS SINTESIS I, II Y III DILUIDOS EN LA MEZCLA TOLUENO/DICLOROMETANO 1:1

FRACCION Y ELUYENTE	EXPERIENCIA	SINTESIS	CARACTERIZACION	
			RPE	FIGURA
PRIMERA FRACCION TOLUENO	-----	I	T. AMBIENTE T. 77 K	3 - 3 3 - 4
PRIMERA FRACCION TOLUENO	Bu	II	T. AMBIENTE T. 77 K	3 - 58 3 - 59
PRIMERA FRACCION DICLOROMETANO	1, 2 Y 3	III	T. AMBIENTE T. 77 K	3 - 60 3 - 61
DMSO \longrightarrow CH ₂ Cl ₂	1 Y 3	III	T. AMBIENTE T. 77 K	3 - 62 3 - 63
PRIMERA FRACCION	5	III	T. AMBIENTE T. 77 K	3 - 64 3 - 65
DMSO \longrightarrow CH ₂ Cl ₂	5	III	T. AMBIENTE T. 77 K	3 - 66 3 - 67

Bu: Buchler

DMSO \longrightarrow CH₂Cl₂ :

Indica que de la fracción obtenida con dimetilsulfoxido se extrajo un componente con diclorometano.

TABLA 2.2 - 5

CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRAROJO CERCANO
DE ALGUNOS PRODUCTOS DE LA SINTESIS III

FRACCION Y EXPERIENCIA	ESPECTROFOTO METRO	BLANCO	DISOLVENTE	NUMERO DE FIGURA
PRIMERA FRACCION EXPERIENCIA 2	CARY 17 - D	AIRE	DICLOROMETANO	3 - 68 (a) 3 - 69 (b)
PRIMERA FRACCION EXPERIENCIA 3	CARY 17 - D	AIRE	DICLOROMETANO	3 - 68 (a) 3 - 69 (b)
FRACCION DMSO \longrightarrow CH ₂ Cl ₂ EXPERIENCIA 3	CARY 17 - D	AIRE	DICLOROMETANO	3 - 68 (a) 3 - 69 (b)
PRIMERA FRACCION EXPERIENCIA 5	CARY 17 - D	AIRE	DICLOROMETANO	3 - 68 (a) 3 - 69 (b)
FRACCION DMSO \longrightarrow CH ₂ Cl ₂ EXPERIENCIA 1	CARY 5 - E	AGUA	DICLOROMETANO	3 - 70
PRIMERA FRACCION EXPERIENCIA 2	CARY 5 - E	AGUA	DICLOROMETANO	3 - 70
PRIMERA FRACCION EXPERIENCIA 2	CARY 5 - E	AIRE	DICLOROMETANO	3 - 71
PRIMERA FRACCION EXPERIENCIA 3	CARY 5 - E	AIRE	DICLOROMETANO	3 - 71
PRIMERA FRACCION EXPERIENCIA 2	CARY 5 - E	AIRE	TETRACLORURO DE CARBONO	3 - 72

(a): Espectro en el intervalo 1130 - 1400 nm

(b): Espectro en el intervalo 800 - 1080 nm

2.4.- APARATOS EMPLEADOS EN LA CARACTERIZACION ESPECTROFOTOMETRICA Y LA DETERMINACION DE PROPIEDADES MAGNETICAS

Para obtener los espectros de UV-Vis, se usaron los espectrofotómetros siguientes:

UV-Vis Lambda 7 Perkin Elmer	UV-Visible ($\lambda 7$)
UV-Vis Shimadzu UV 160 U	UV-Visible (Shi)

Todos los espectros de infrarrojo, se corrieron en un espectrofotómetro Nicolet MX-1 en el intervalo de 4600 a 400 cm^{-1} ; algunos fueron en pastilla de KBr y otros en película utilizando celdas de NaCl.

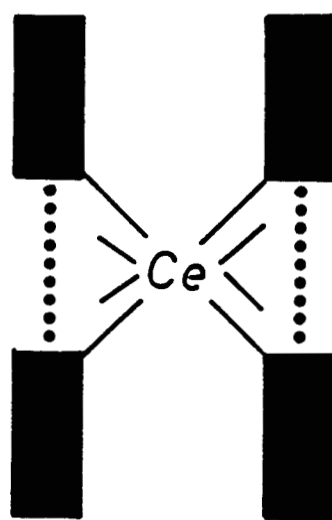
Los espectros de infrarrojo cercano se obtuvieron en dos espectrofotómetros Varian que son:

UV-Vis-NIR	Cary 17-D
UV-Vis-NIR	Cary 5-E

Los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) se determinaron empleando un espectrómetro Bruker ER-200D-SRC.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se hicieron en una electrobalanza de Faraday Cahn/Ventron modelo 2490.

CAPITULO 3
RESULTADOS
Y DISCUSION



CAPITULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSION

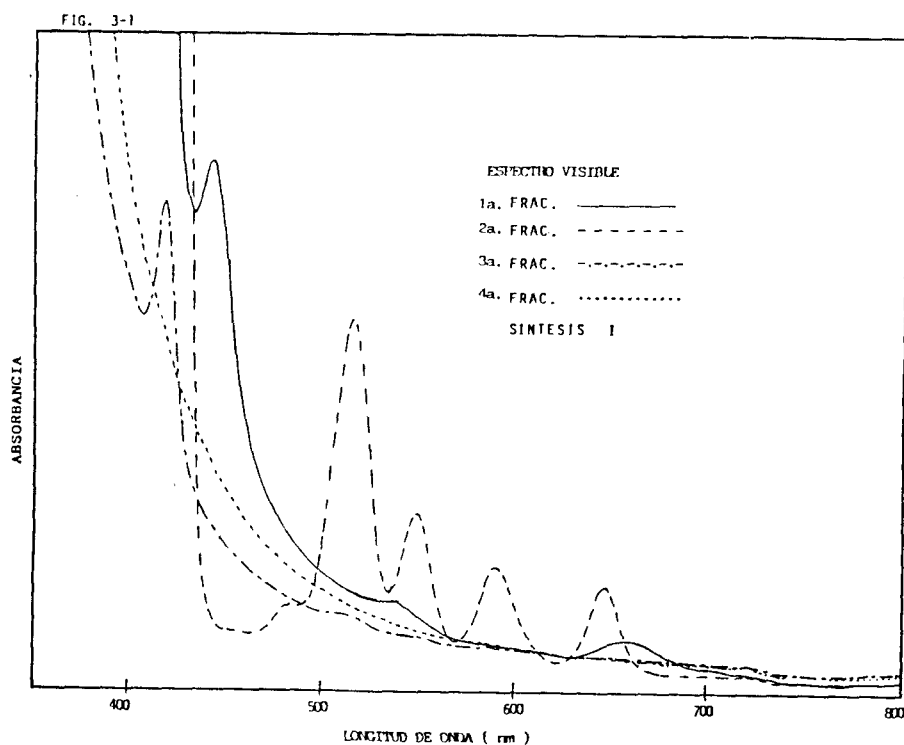
En el capítulo anterior se hizo la descripción de cada una de las partes de la fase experimental, mencionando las figuras correspondientes a los espectros obtenidos en la caracterización de las fracciones eluidas de las columnas cromatográficas. A continuación se informan los resultados de las síntesis I, II y III, para lo cual se mostrarán las figuras de referencia y una serie de tablas en las cuales se recopilan los datos correspondientes a las señales generadas en cada espectro.

3.1.1.- SINTESIS I.- OBTENCION DE TETRAFENILPORFIRINAS DE CERIO (III) A PARTIR DEL CeO_2

Después de haber obtenido el acetilacetato de cerio (III) como se describió en el PANEL A-1 y realizar la técnica de Buchler modificada mencionada en el PANEL A-1-1, se obtuvieron 7 fracciones de la columna empacada con alúmina neutra utilizando los siguientes disolventes:

1a. frac	tolueno
2a frac.	tolueno
3a. frac.	tolueno/acetona
4a. frac.	acetona
5a. frac.	dimetilsulfóxido
6a. frac.	tolueno/metanol 100:1
7a. frac.	metanol

En la Figura 3-1 se muestran los espectros en la región del visible de las cuatro primeras fracciones.



En todos los espectros (excepto el de la segunda fracción), se observa que las bandas Q (transición $a_{2u}(\pi) \longrightarrow e_g(\pi^*)$) que se encuentran localizadas entre 450 y 700 nm han disminuído en intensidad, y que la banda de Soret (transición $a_{1u}(\pi) \longrightarrow e_g(\pi^*)$) se ha desplazado batocrómicamente, esto es tomando como referencia a la solución de la tetrafenilporfirina libre en el disolvente respectivo (ver figura 1-2). Estas observaciones se aprecian con mayor precisión en las tablas 3-1, 3-2.

Tabla 3-1

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ) DE LA
ESPECIE DISUELTA EN TOLUENO
SINTESIS I

LONGITUD DE ONDA (nm)			
H ₂ TFP	1a. Frac.	2a. Frac.	Especie protonada
646	651	644	654
588	---	589	---
545	---	548	---
510	440	513	440
404	414	408	416

Tabla 3-2

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
DE LA ESPECIE DISUELTA EN ACETONA
SINTESIS I

LONGITUD DE ONDA (nm)		
H ₂ TFP	3a. Frac.	4a. Frac.
646	---	---
585	---	---
544	---	---
511	---	---
404	416	---

A todas las fracciones obtenidas se les evaporó el disolvente y de las que se obtenía suficiente cantidad se obtuvo su espectro infrarrojo (IR). Es importante hacer notar que en la literatura no se encontraron reportes de los espectros IR de las tetrafenilpor-

firinas de cerio (III), que sirvieran como base de comparación para analizar los obtenidos en el desarrollo de esta tesis; por lo tanto, el examen de éstos se hará mediante la presencia de las señales de grupos funcionales.

La Figura 3-2 corresponde al espectro IR de la primera fracción, no es igual al de la H_2TFP en KBr (ver Fig.1-3), pero presenta algunas bandas en común, como se aprecia en la tabla 3.3, entonces se puede decir que se trata de una metaloporfirina.

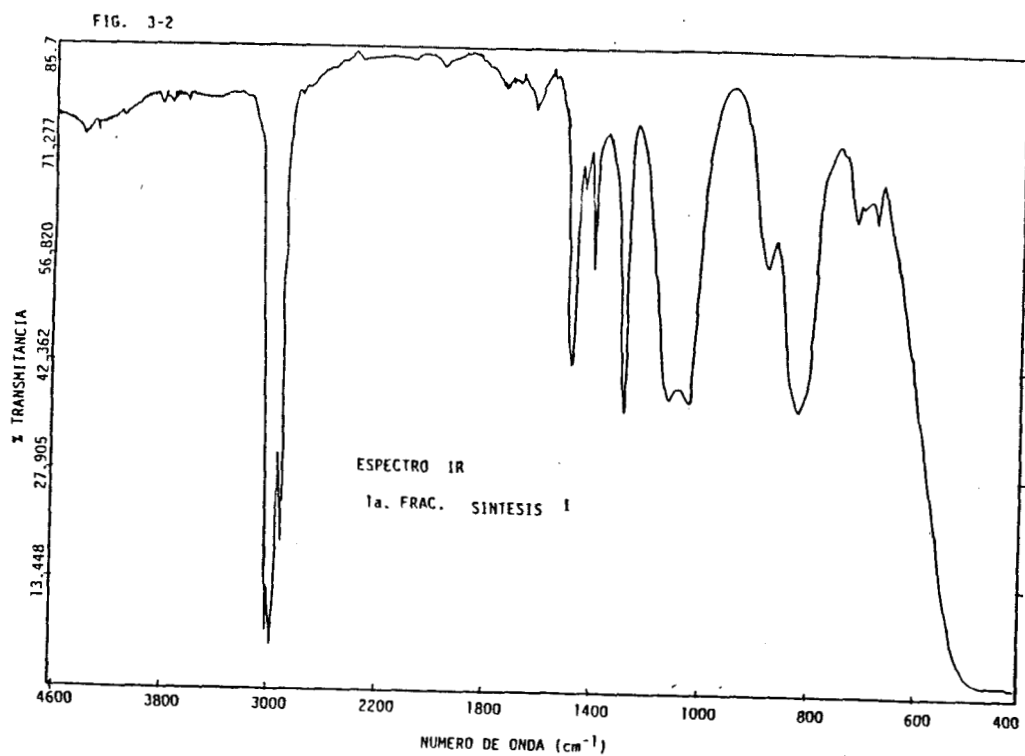


Tabla 3-3

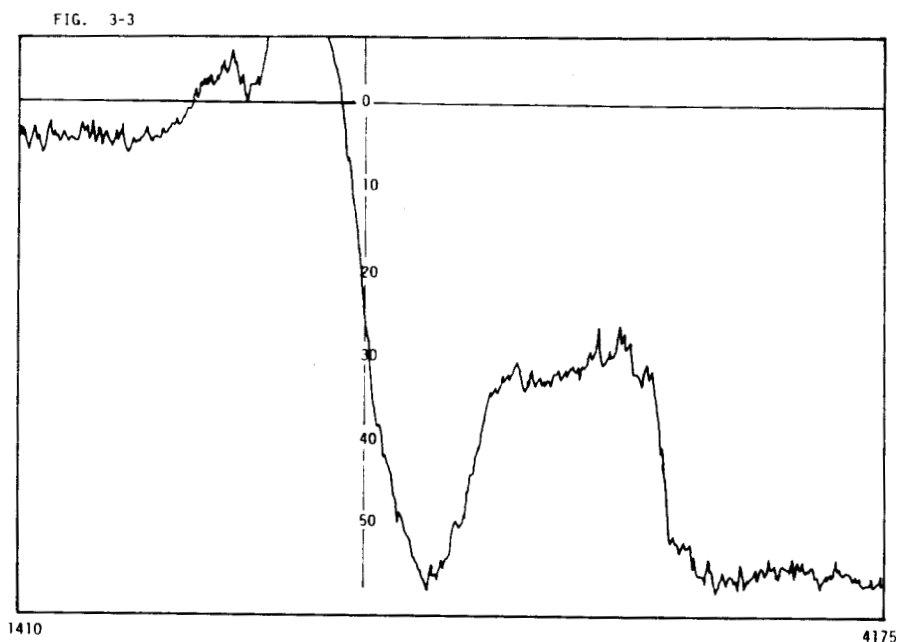
BANDAS EN EL ESPECTRO IR
 H_2 TFP Y 1a. frac.
 SINTESIS I

NUMERO DE ONDA (cm^{-1})			
H_2 (TFP)		1a. Frac.	
3435	m	----	-
3312	p	----	-
3049	p	----	-
3025	p	----	-
----	-	2959	f
2926	mp	2926	f
2852	mp	2852	f
2705	mp	----	-
2606	mp	----	-
2532	mp	----	-
1819	p	----	-
1720	mp	1720	p
1630	mp	----	-
1597	m	1605	p
1466	m	1458	m
1441	m	----	-
1400	p	----	-
1351	m	1376	-
----	-	1285	m
1220	p	----	-
1179	p	----	-
----	-	1097	m
998	m	1023	m
982	m	----	-
966	f	----	-
875	p	875	p
---	-	801	m
793	f	---	-
728	f	---	-
703	f	703	p
654	m	---	-
514	p	---	-

Intensidad de las señales

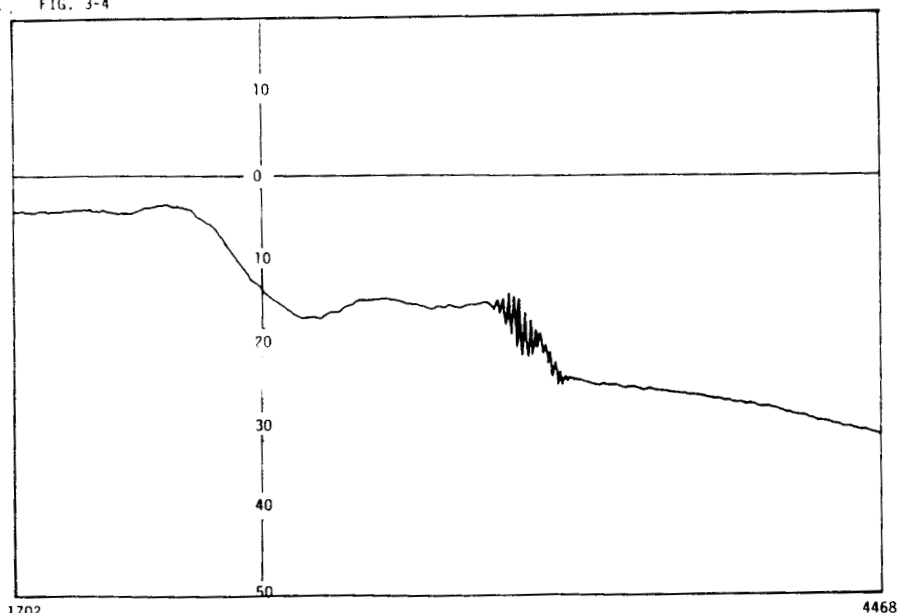
- f fuerte
- m mediana
- p pequeña
- mp muy pequeña

En esta fracción diluida en la mezcla tolueno/ CH_2Cl_2 1:1, se obtuvo el espectro de RPE a temperatura ambiente y 77 K, mismos que se dan en la figura 3-3 y 3-4 respectivamente.



CAMPO MAGNETICO (G)
ESPECTRO RPE DE LA 1a. FRAC. DILUIDA EN TOL/ CH_2Cl_2 1:1
SINTESIS I TEMPERATURA AMBIENTE

FIG. 3-4



CAMPO MAGNETICO (G)
 ESPECTRO RPE DE LA 1a. FRAC. DILUIDA EN TOL/CH₂Cl₂ 1:1
 SINTESIS I TEMPERATURA 77 K

En el primer espectro se observa una señal ancha y una múltiple, en el segundo se aprecian tres señales: una ancha, una múltiple y una muy ancha (1702 - 4468 gauss).

En las figuras 3-3 y 3-4, la señal ancha es la impureza del tubo y la señal múltiple es generada por una interacción superhiperfina presente en la metaloporfirina. En la figura 3-4, en la señal múltiple se distinguen 15 señales, las que indican que el momento magnético de espín del electrón del cerio interacciona con el momento magnético de espín nuclear de ocho nitrógenos presentes en dos iones tetrafenilporfirinato, lo que sugiere que el cerio tiene un número de oxidación de 3+; la muy ancha es

característica de los iones lantanoides con electrones desapareados, ya que su tiempo de relajación espín-red es muy corto.

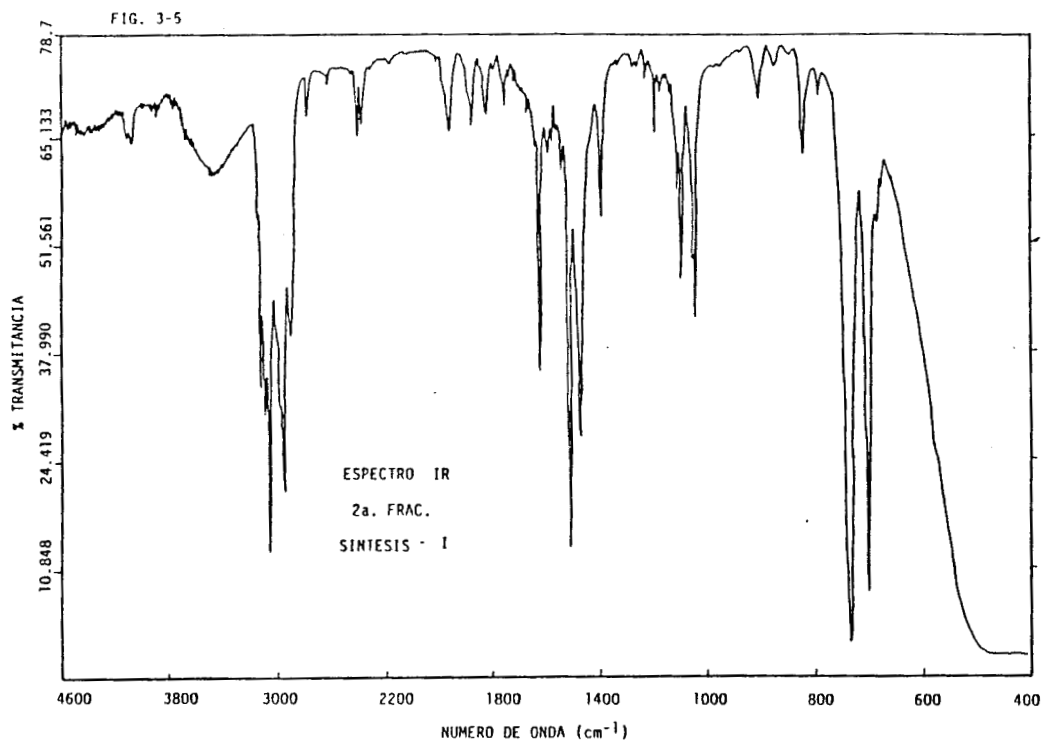
En la tabla 3.4 se dan los valores del campo magnético (gauss), ancho de banda (gauss) y factor g de cada señal, esto es para las dos temperaturas. Cabe mencionar que para las señales múltiples se da el valor promedio.

Tabla 3-4

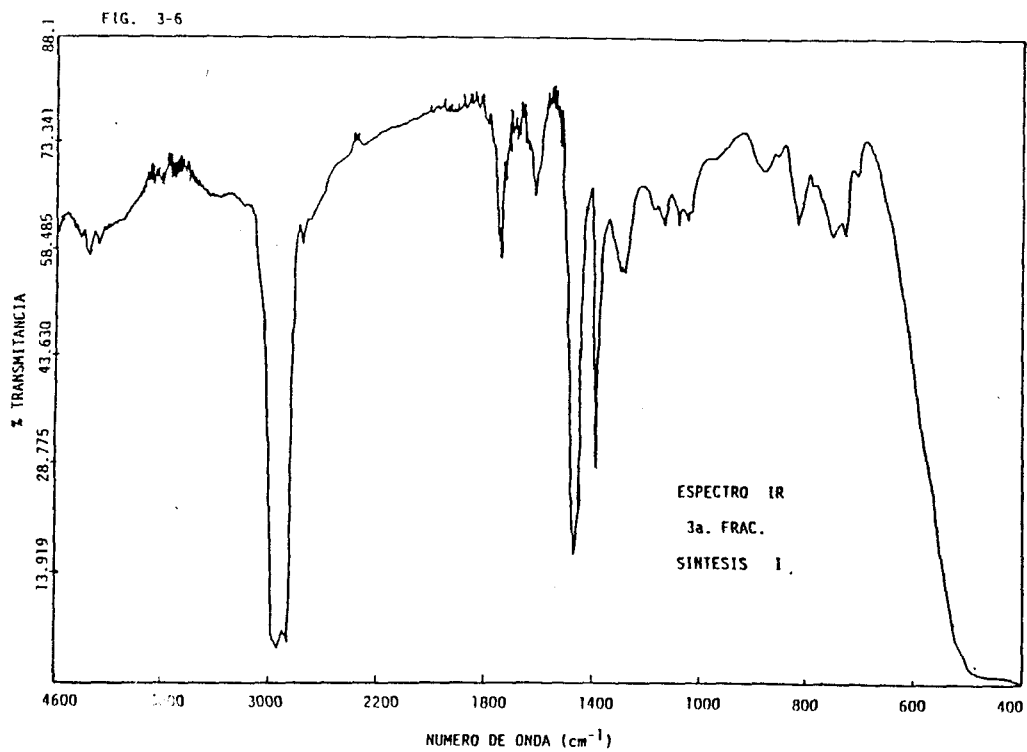
RESULTADOS DE LOS ESPECTROS RPE DE LA 1a. FRAC. DILUIDA EN
 TOLUENO/CH₂Cl₂ 1:1 A TEMPERATURA AMBIENTE Y 77 K
 SINTESIS I

Señal	TEMPERATURA AMBIENTE			77 K		
	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Ancha	2526.59	425.44	2.762	2433.52	452.03	2.789
Múltiple	----	<>=15.95	<>=2.003	----	<>=8.07	<>=2.021

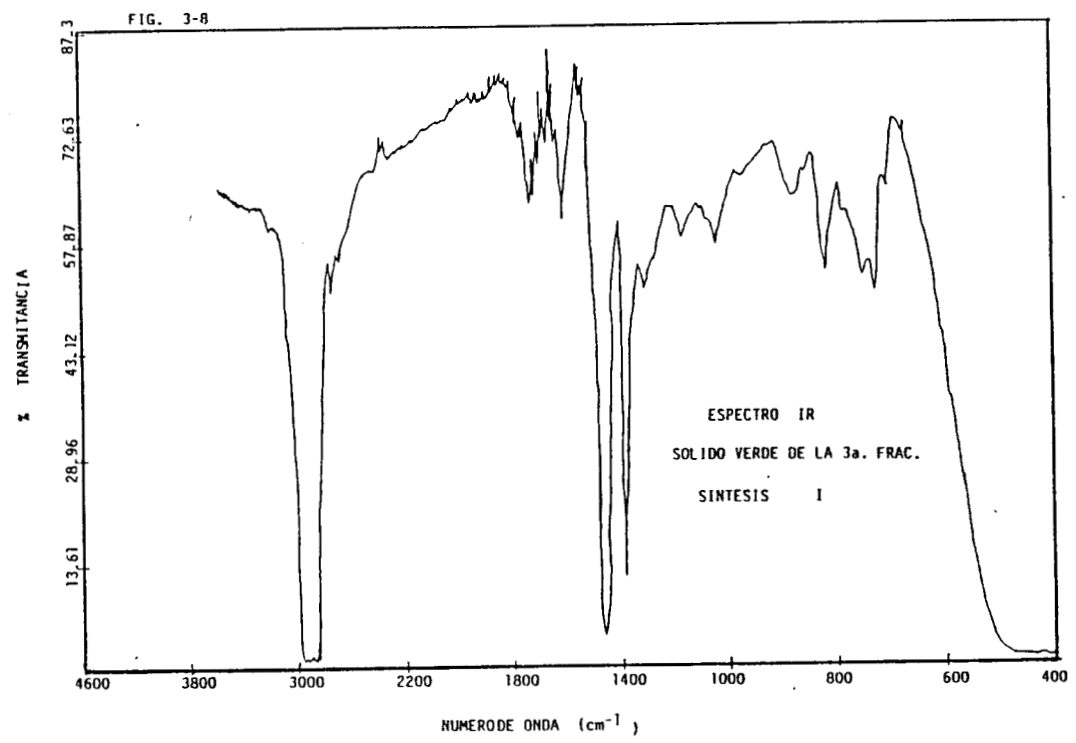
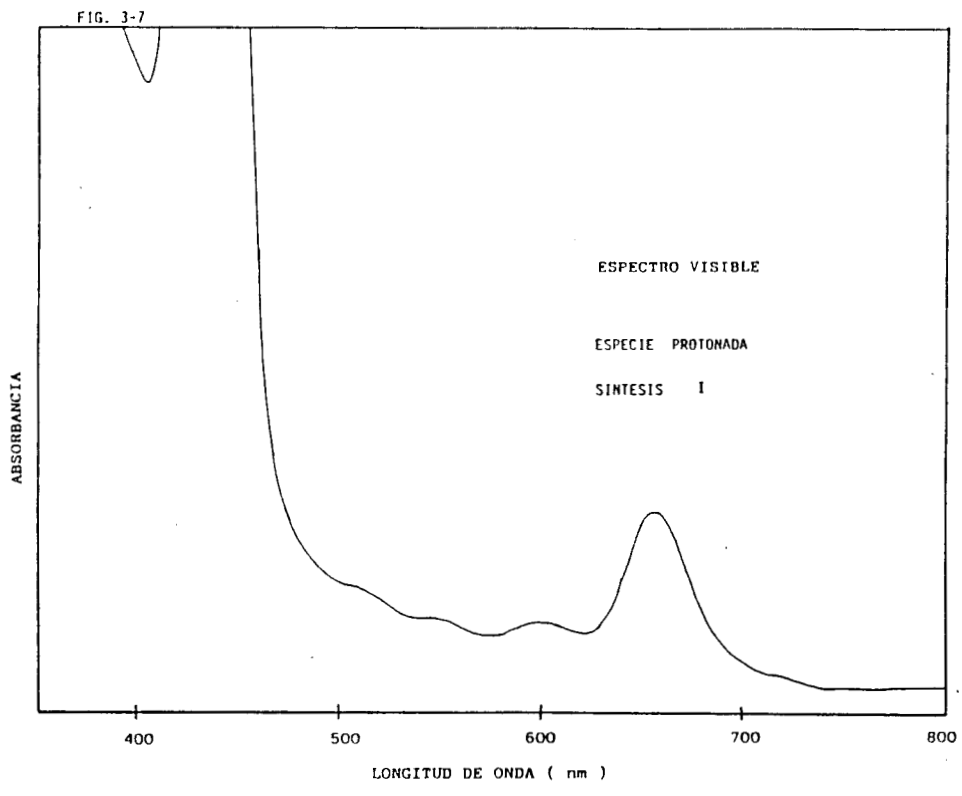
El espectro IR de la segunda fracción Fig.3-5, presenta una mezcla de bandas correspondientes al tolueno y al producto, por lo que se pensó que existía un enmascaramiento del primero sobre el segundo, con el auxilio de su espectro UV-Vis (Fig.3-1) se llega a la conclusión de que es la H₂TFP que no reaccionó.



La figura 3-6 reproduce el espectro IR de la tercera fracción y tiene algunas bandas en común con la primera fracción. La diferencia más visible entre los dos espectros es la banda que aparece en 1728 ó 1720 cm⁻¹, en la literatura^(13,14,15) se menciona que esta banda es debida a un grupo carbonilo; en base a este resultado se consideró que se trata de una monoporfirina de cerio (III) aunque su espectro UV-Vis no sea el típico reportado en la literatura⁽¹⁷⁾.



Después de la evaporación del disolvente de la tercera fracción, en el fondo del recipiente se observó un sólido color verde olivo, del cual se obtuvo su espectro visible e IR, que se muestran en las figuras 3-7 y 3-8, respectivamente.



En el espectro visible se puede advertir que de las cuatro bandas Q, la que se localiza en 654 nm presenta una absorción mucho mayor que las otras tres, que tienden a desaparecer, también la banda de Soret aparece a una longitud de onda mayor. Estos datos están de acuerdo con lo que proponen Stone y colaboradores⁽¹⁶⁾, quienes proponen que estas bandas son debidas a la perturbación que sufren las transiciones propias de la porfirina por la presencia de protones en el centro de la misma, este espectro indica la existencia de una metaloporfirina; tal deducción se ve reforzada con el espectro IR, el cual expone casi las mismas bandas que la primera y tercera fracción. Al sólido verde se le llamó especie protonada.

Los datos en el espectro visible de la especie protonada aparecen en la tabla 3-1; los del espectro infrarrojo se dan en la tabla 3-5.

Tabla 3-5

BANDA EN EL ESPECTRO IR
 ESPECIE PROTONADA SINTESIS I

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	
2959	f
2926	f
2852	f
2729	p
1728	m
1605	m
1458	f
1376	f
1285	p
1154	p
1031	p
875	p
818	m
752	p
744	m
703	mp

Las abreviaturas aparecen en la tabla 3-3

El espectro visible de la cuarta fracción se dio en la Fig.3-1; en él no se distingue absorción alguna ni tampoco aparece ningún valor en la tabla 3-2; como resultado de este análisis se pensó que el producto no era una metaloporfirina. Se procedió a obtener su espectro IR que se muestra en la figura 3-9; este es muy parecido al de la tercera fracción, sólo que la banda en 1728 ó 1720 cm^{-1} es de mayor intensidad, como se ve en la tabla 3-6, la presencia de la banda del grupo carbonilo de la β -dicetona, indica que se trata de una metaloporfirina de cerio (III).

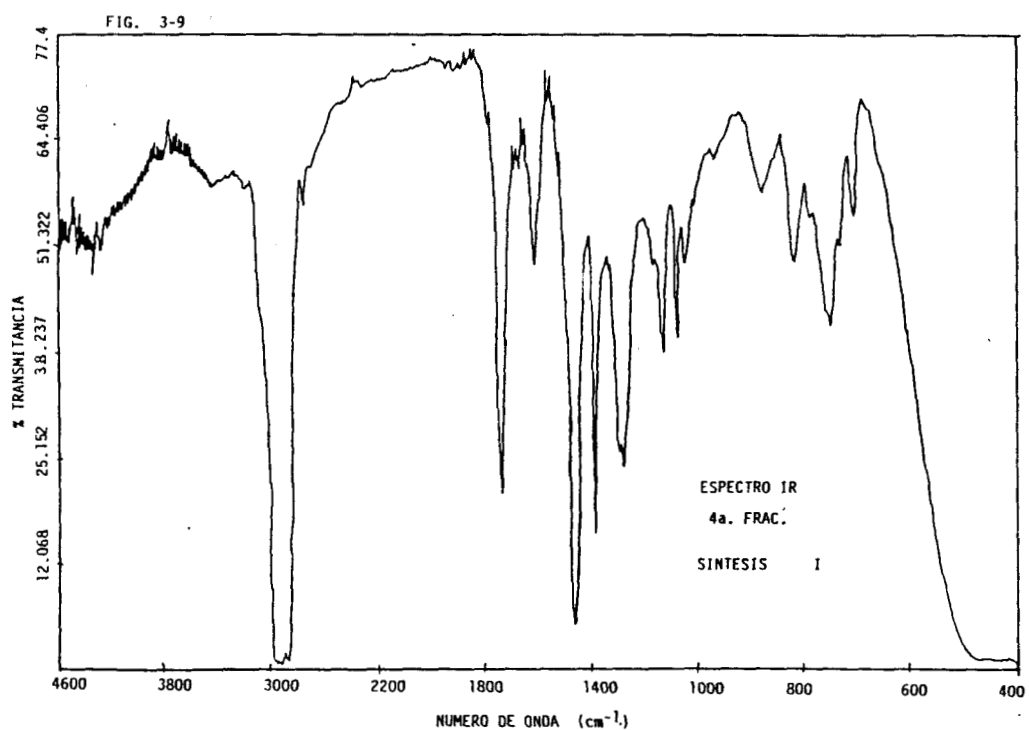


Tabla 3-6

BANDAS EN EL ESPECTRO IR
3a. y 4a. FRAC.
SINTESIS I

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)			
3a. Frac.		4a. Frac.	
2959	f	2959	f
2926	f	2926	f
2852	f	2852	f
2729	p	2729	p
1728	m	1728	f
1605	p	1605	m
1458	f	1458	f
1376	f	1376	f
1269	p	1269	m
1121	p	1121	m
1072	p	1072	m
1064	mp	1064	p
875	p	875	p
818	p	818	p
744	m	744	p
703	p	703	p

La figura 3-10 señala el espectro visible de la sexta y séptima fracción , en ambos casos las bandas Q han desaparecido y sólo aparece la banda de Soret de la cual el espectrofotómetro no detectó el valor de la absorbancia; como se puede ver en las tablas 3-7 y 3-8 respectivamente.

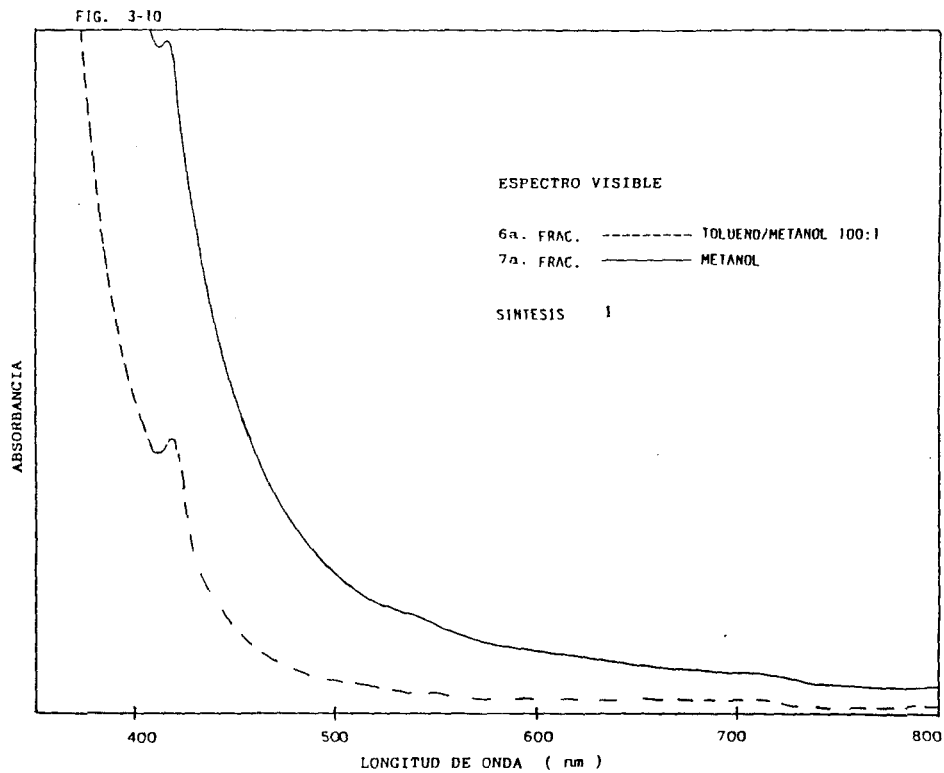


Tabla 3-7

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
 ESPECIE DISUELTA EN TOL/METANOL
 100:1 SINTESIS I

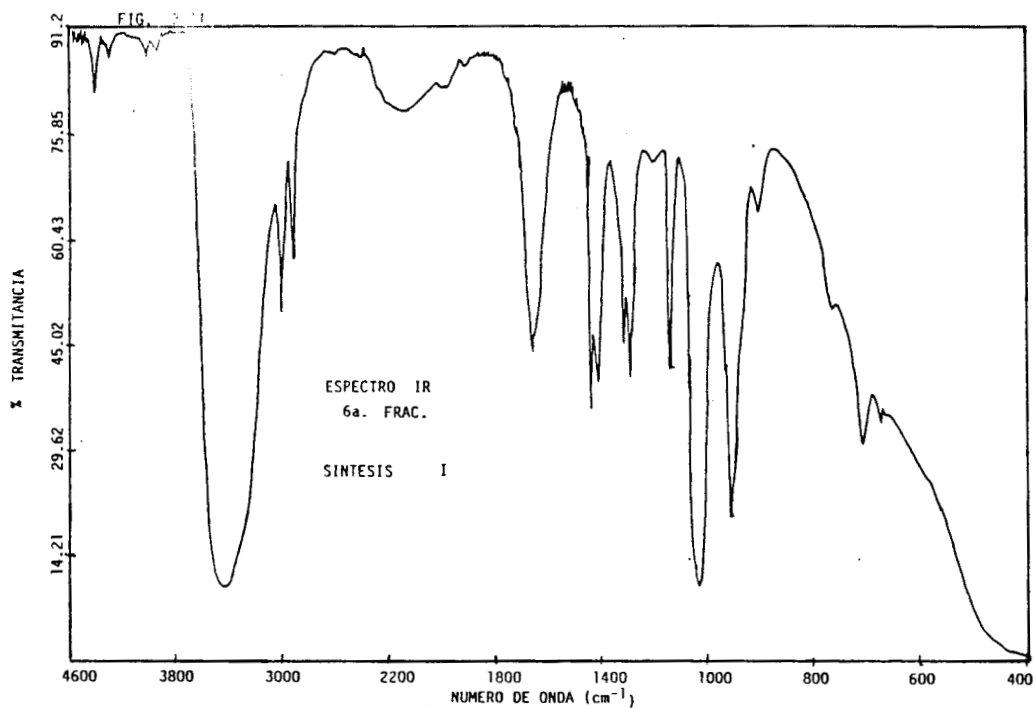
LONGITUD DE ONDA (nm)	
H ₂ TFP	6a. Frac.
645	---
588	---
544	---
510	---
405	---

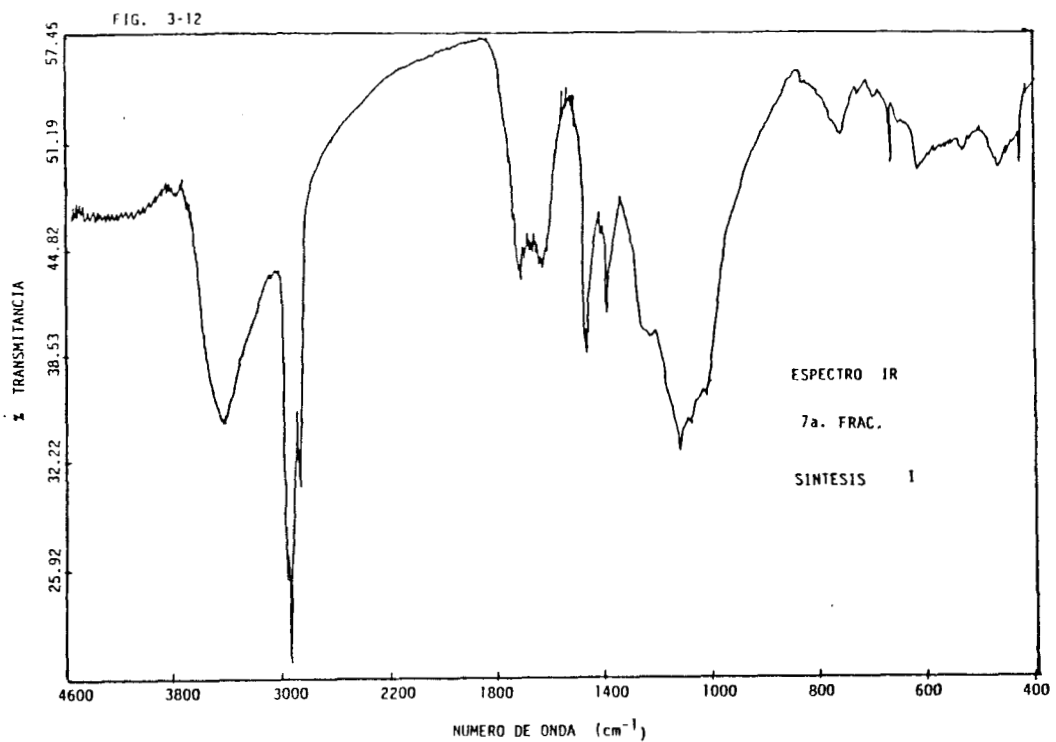
Tabla 3-8

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
 ESPECIE DISUELTA EN METANOL
 SINTESIS I

LONGITUD DE ONDA (nm)	
H ₂ TFP	7a. Frac.
409	---

Las figuras 3-11 y 3-12 pertenecen a los espectros IR de tales fracciones; en ellas se puede observar que los trazos son diferentes a los obtenidos con los otros disolventes ya que no presentan la banda en 1728 ó 1720 cm^{-1} , esto se debe a que se eluyó antes con dimetilsulfóxido; separando así la monoporfirina de cerio (III) residual.





En estas mismas figuras se observa que los espectros son diferentes entre sí. Los valores numéricos expresados en la tabla 3-9 enfatizan tal diferencia.

Tabla 3-9

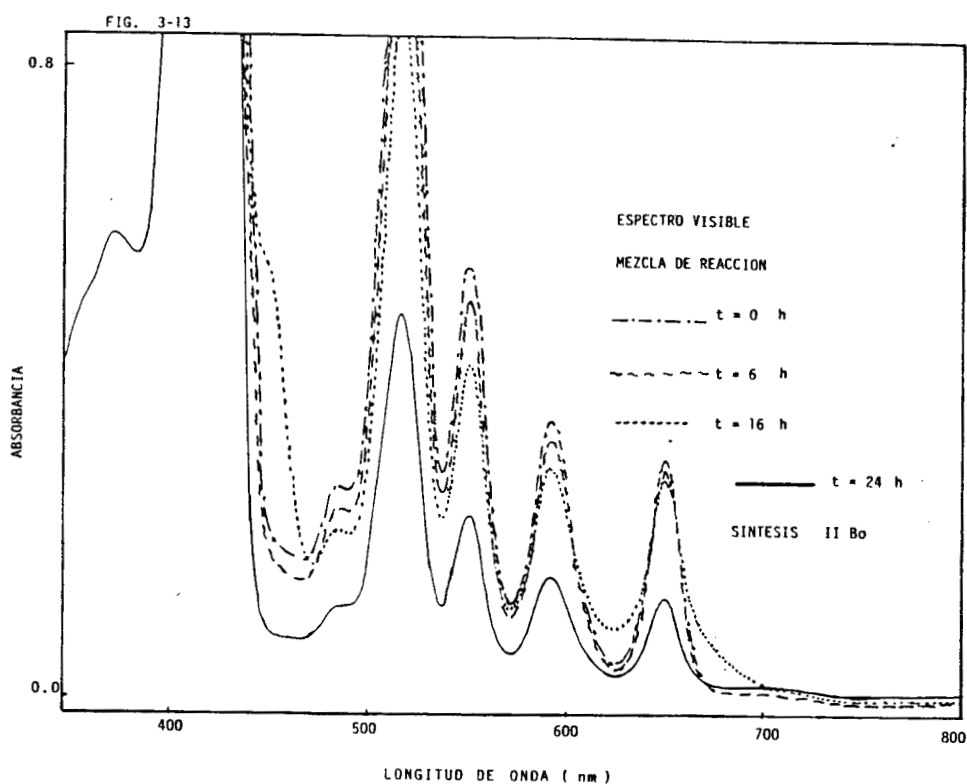
BANDAS EN EL ESPECTRO IR
6a. FRAC y 7a. FRAC.
SINTESIS I

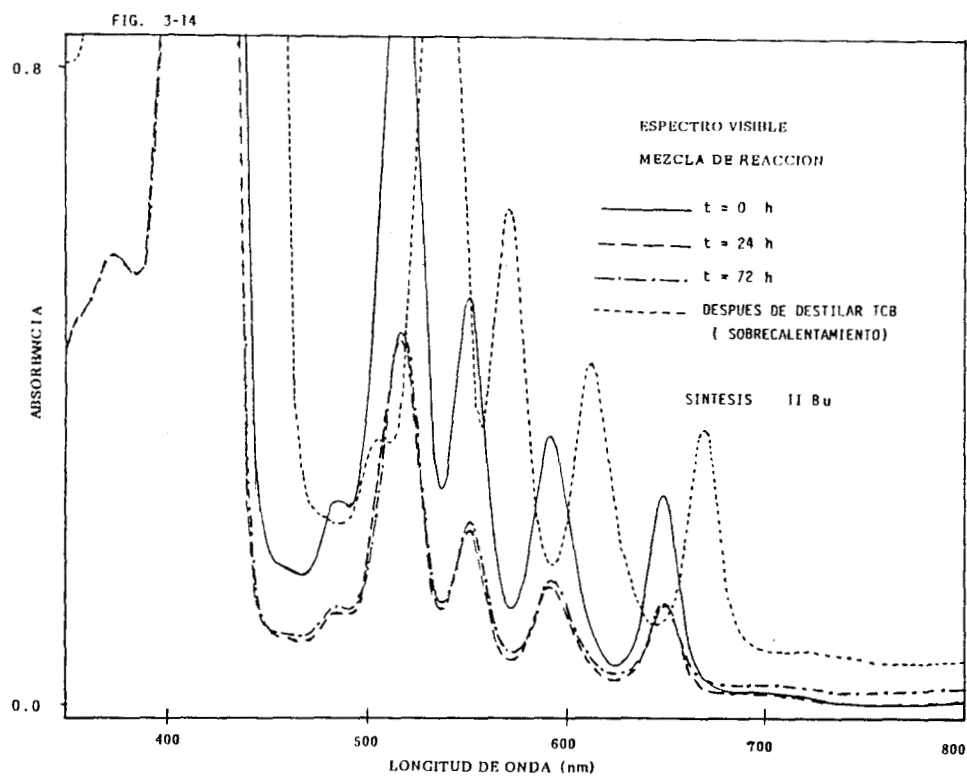
NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	
6a. Frac.	7a. Frac.
3418 f	3410 f
3000 p	2959 f
2918 p	2852 f
2147 p	1712 p
1663 m	1630 p
1433 m	1458 m
1409 m	1368 m
1318 m	1220 p
1294 m	1113 m
1138 m	1064 p
1023 f	760 p
949 f	670 p
900 p	613 p
703 p	465 p

3.1.2.- SINTESIS II.- OBTENCION DE TETRAFENILPORFIRINAS DE CERIO (III) A PARTIR DEL $Ce(acac)_3 \cdot x H_2O$.

En esta síntesis se utilizaron los reactivos comerciales tanto en la reacción con 24 h de reflujo como en la de 72 h de reflujo.

El desarrollo de las reacciones fue controlada utilizando la espectroscopía UV-Vis. Las figuras 3-13 y 3-14 muestran los espectros correspondientes a diferentes tiempos; en ellos se aprecia que conforme aumenta el tiempo de reflujo las bandas Q sufren un efecto hipocrómico y la banda de Soret un desplazamiento batocrómico, con respecto al espectro de la tetrafenilporfirina en triclorobenceno.





En las tablas 3-10 y 3-11 se encuentran los valores correspondientes a las bandas del espectro visible del control de las síntesis II Bo y síntesis II Bu respectivamente, con los valores numéricos se aprecia mejor el desplazamiento de la banda de Soret mencionado en el párrafo anterior.

Ambos controles señalan que son suficientes 24 h de reflujo para que se lleve a cabo la reacción de metalación.

En el juego de espectros de la síntesis II Bu existe uno que está desfasado sobre la longitud de onda y corresponde al sólido sobrecalentado disuelto en TCB; en él se observa que las bandas Q han aumentado de intensidad, indicando que la metaloporfirina sufre desmetalación.

Tabla 3-10

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
 CONTROL DE LA REACCION
 SINTESIS II Bo

TIEMPO REFLUJO	LONGITUD DE ONDA (nm)
0 H	650 592 551 516 409
6 H	650 592 551 516 410
16 H	649 591 551 516 410
24 H	648 592 551 516 413

Tabla 3-11

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
 CONTROL DE LA REACCION
 SINTESIS II Bu

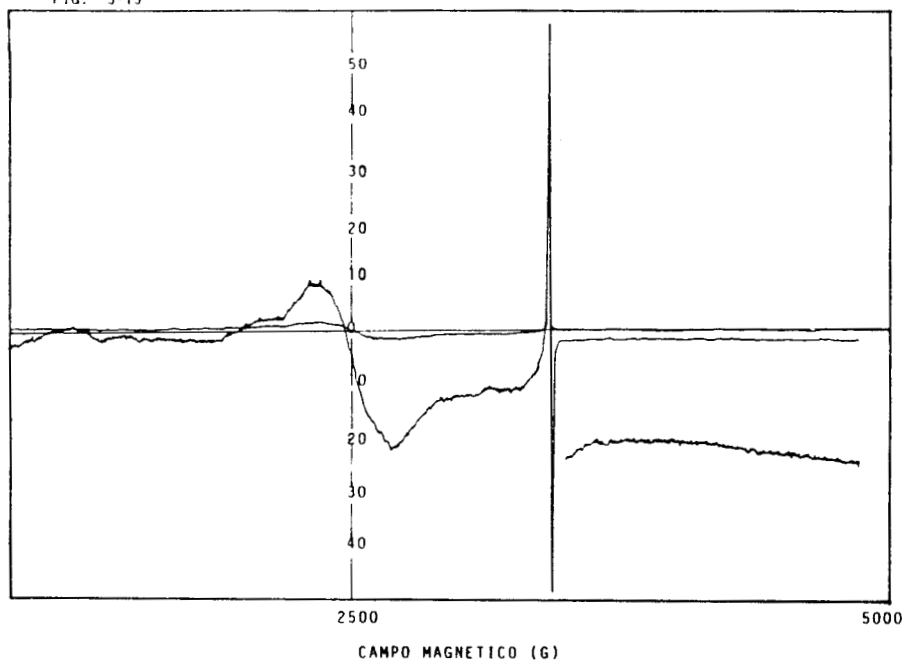
TIEMPO REFLUJO	LONGITUD DE ONDA (nm)
0 H	649 591 550 516 410
24 H	649 592 550 516 414
72 H	649 592 551 516 413

El espectro de RPE del sólido 24 Bo y del sólido 72 Bu a temperatura ambiente, se da en las figuras 3-15 y 3-16 respectivamente. En la primera se distingue una señal ancha y una aguda, en la segunda sólo una señal, por tal motivo se pensaría que son diferentes, pero no lo son, sino que los espectros no fueron corridos en el mismo intervalo de campo magnético, lo que indica que el trazo del sólido 72 Bu es una señal aguda ampliada.

En la tabla 3-12 se dan los valores del campo magnético (gauss), ancho de banda (gauss) y del factor g para ambos sólidos.

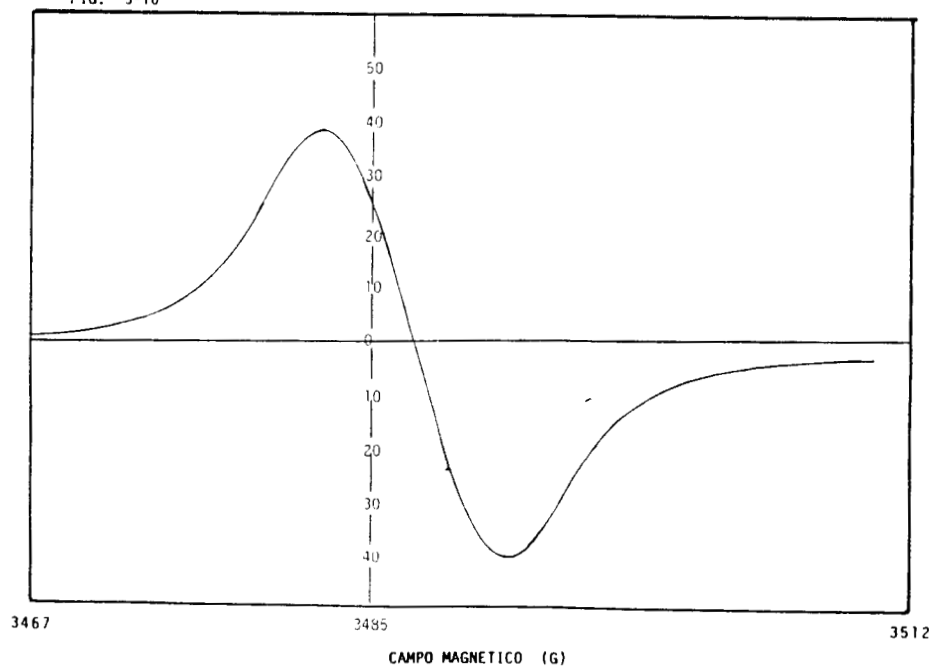
La señal ancha de la figura 3-15 es debida a la impureza paramagnética del tubo y la señal aguda presente en los dos espectros indica que se formó el bis(tetrafenilporfirinato) de cerio (III); compuesto en el cual uno de los ligandos tiene una deficiencia de electrones siendo identificado éste como el radical (TFP)[•].

FIG. 3-15



ESPECTRO RPE DEL SOLIDO 24 Bu. TEMPERATURA AMBIENTE

FIG. 3-16



ESPECTRO RPE DEL SOLIDO 72 Bu TEMPERATURA AMBIENTE

Tabla 3-12

RESULTADOS DE LOS ESPECTROS RPE A TEMPERATURA AMBIENTE
DE LOS SOLIDOS 24 Bo y 72 Bu
SINTESIS II

	SOLIDO 24 Bo			SOLIDO 72 Bu		
Señal	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Ancha	2500	345.67	2.7921	----	----	----
Aguda	3425	12.5	2.09	3487.19	9.181	2.0017

Estos datos prueban que en el sólido café (24 Bo y 72 Bu) existía por lo menos uno de los productos esperados, ya que el valor del factor giromagnético de la señal aguda es muy parecido al de un electrón aislado.

A continuación se dan primero los resultados obtenidos de las fracciones recolectadas en la elución de la columna empleada en la síntesis II Bo, y después los de la síntesis II Bu. En ambas eluciones se utilizó acetona y metanol tal como se mencionó en el desarrollo de la síntesis II.

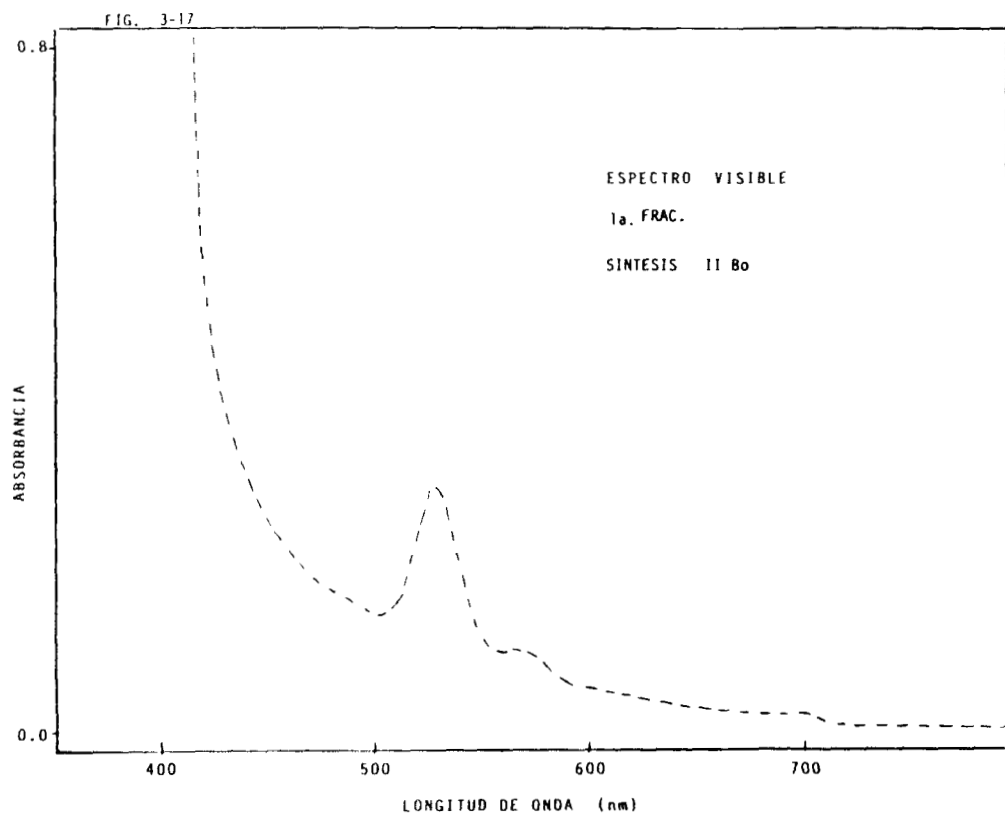
Es importante hacer notar que en todas las fracciones obtenidas en ambas síntesis, quedó un líquido viscoso, toda vez que no hubo formación de cristales.

SINTESIS II Bo

La figura 3-17 muestra el espectro visible de la primera fracción eluida con diclorometano; como podrá observarse están presentes dos bandas principales: una de ellas, la de Soret y la otra en 548 nm pertenece a las bandas Q.

En la tabla 3-13 se dan las longitudes de onda de las bandas

de la H_2TFP en diclorometano y de la primera fracción en el mismo disolvente, con cuyos datos se aprecia mejor el desplazamiento de la banda de Soret.



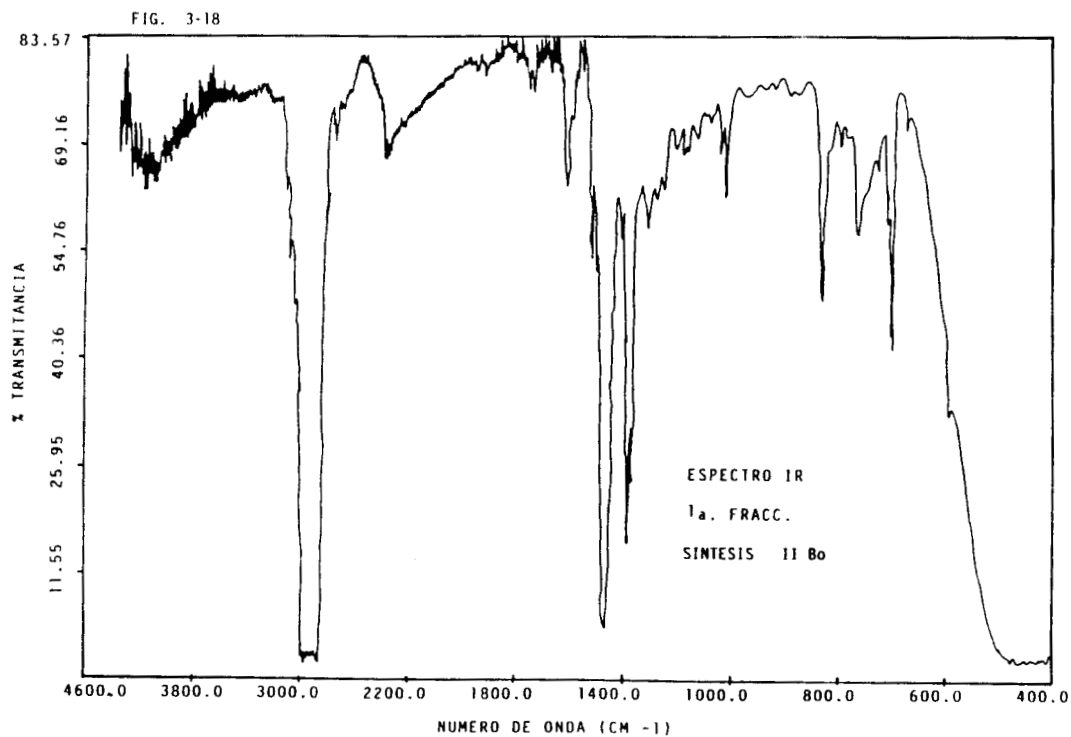
Wong⁽⁴⁾ y Wang⁽¹⁷⁾ reportaron que el espectro UV-Vis de las monoporfirinas de los lantánidos ofrecen dos bandas principales, la de Soret en 420 nm y una de las bandas Q cerca de 550 nm. El espectro de la figura 3-17 presenta el mismo comportamiento; por tal similitud se considera que se trata de una monoporfirina.

Tabla 3-13

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
 ESPECIES DISUELTAS EN DICLOROMETANO
 SINTESIS II Bo

LONGITUD DE ONDA (nm)	
H ₂ TFP	1a. Frac.
643	---
587	---
545	548
511	---
403	414

El espectro IR de la primera fracción que se observa en la figura 3-18 muestra bandas diferentes a las de la H₂TFP.



Se puede observar que el espectro es diferente al de la H₂TFP (ver Fig.1-3) pero similar al de la primera fracción de la síntesis I; además de que no muestra la banda del grupo carbonilo de las β-dicetonas. Por tales razones se puede decir que este compuesto es diferente a la monoporfirina. Los valores de estas bandas se encuentran en la tabla 3-14.

Tabla 3-14

BANDAS EN EL ESPECTRO IR
1a. FRAC. SINTESIS II Bo

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	
2959	f
2926	f
2860	f
1720	p
1605	m
1458	f
1376	f
1076	p
875	mp
810	m
752	p
703	m

Los espectros en la región visible de las fracciones que corresponden a los disolventes polares se dan en la figura 3-19, objetivamente se puede considerar que existe una banda importante, la de Soret, que se presenta casi en la misma longitud de onda en los tres casos, ver la tabla 3-15.

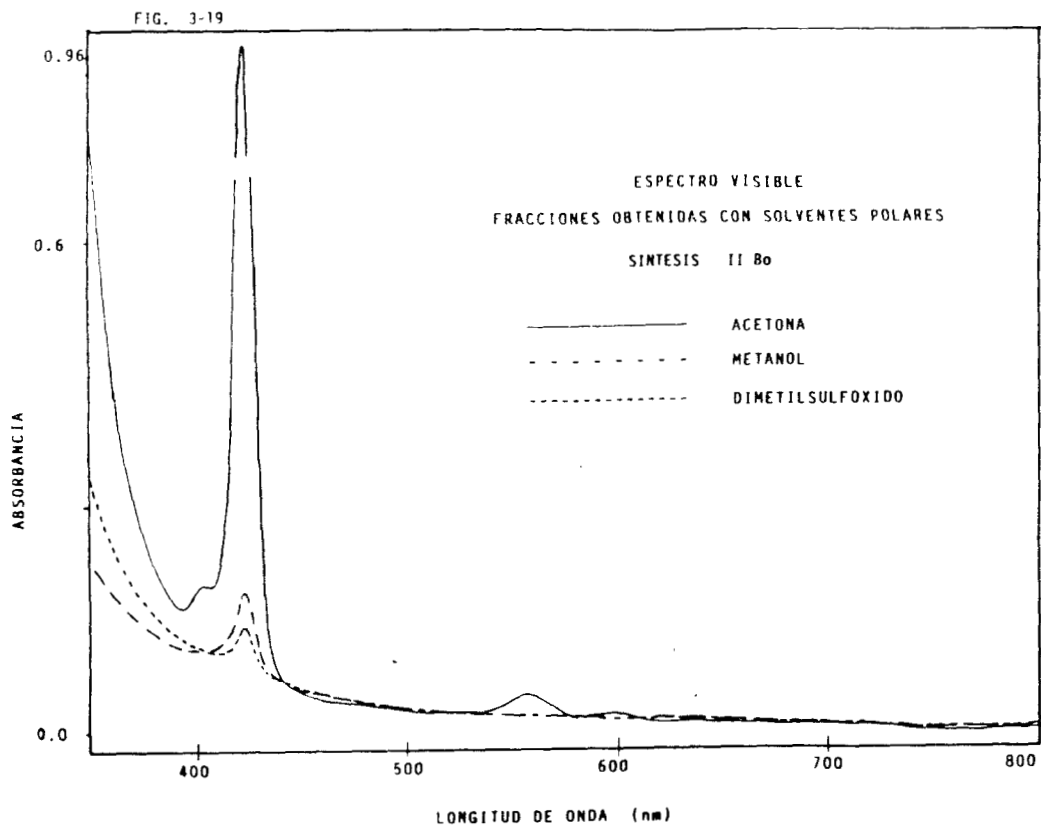


Tabla 3-15

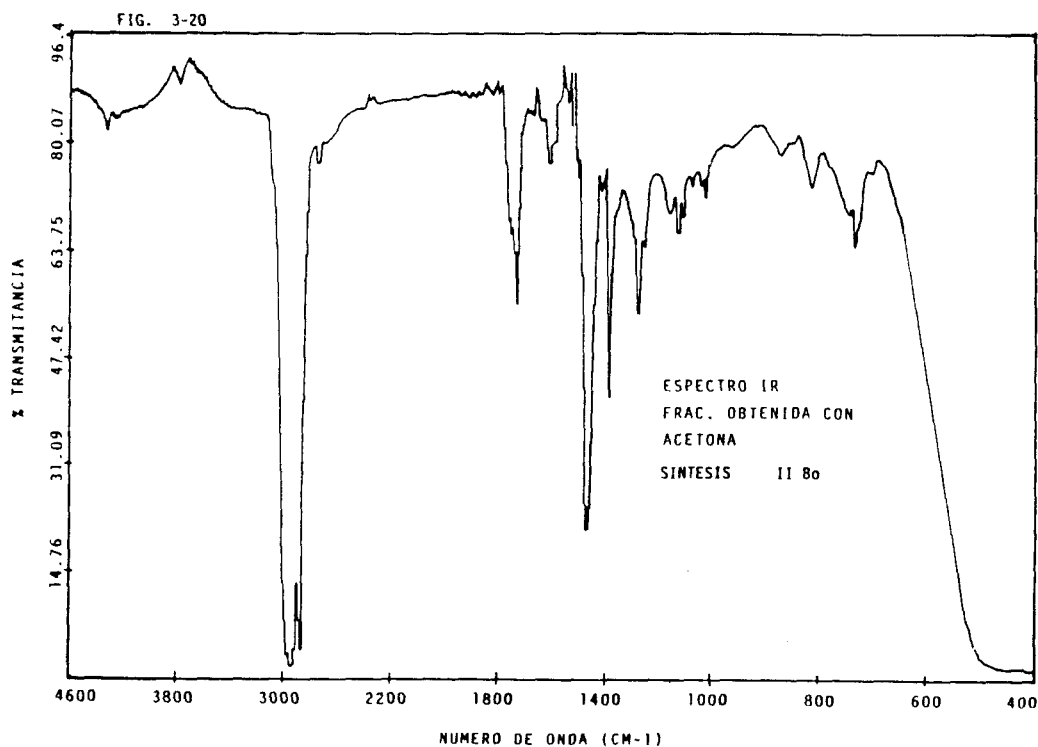
BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
CON ACETONA, METANOL Y DMSO
SINTESIS II Bo

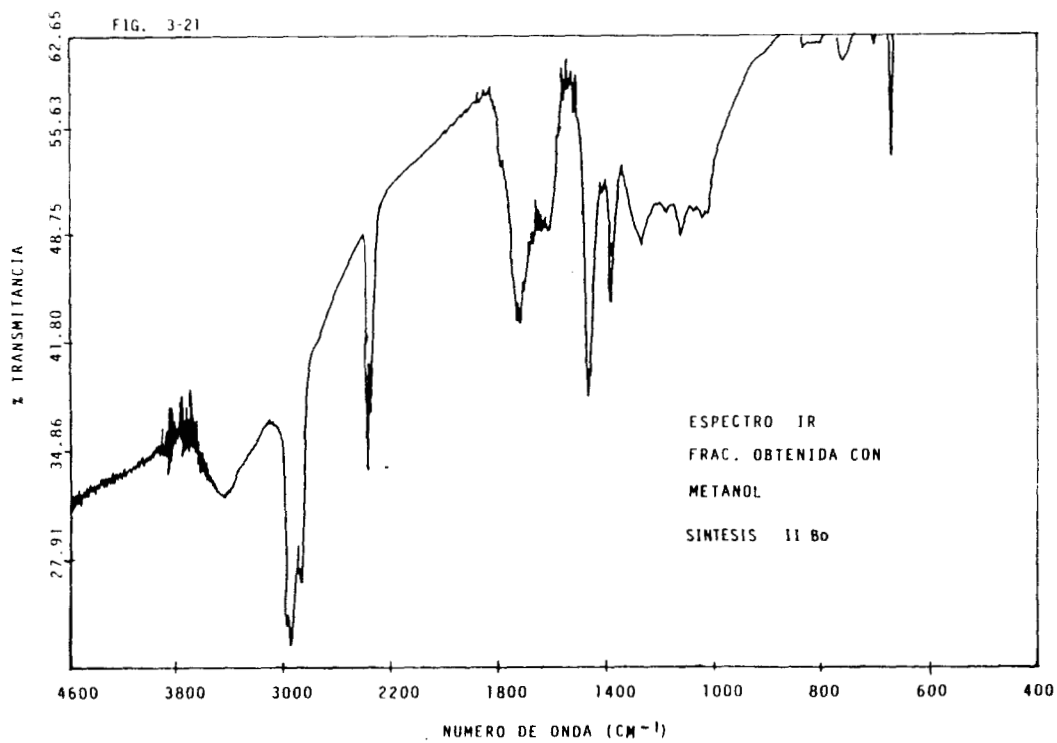
DISOLVENTE	LONGITUD DE ONDA (nm)
Acetona	525 412
Metanol	420
DMSO	420

Al comparar estos datos con los presentados en las tablas 3-2 y 3-8, donde la banda de Soret de la tetrafenilporfirina libre aparece en longitudes de onda menores de 410 nm, puede decirse que la banda en 420-421 nm corresponde a una metaloporfirina.

Se obtuvo el espectro IR de la fracción separada con acetona y de la obtenida con metanol, mismos que se presentan en las figuras 3-20 y 3-21. El primero corresponde a la acetona, siendo muy parecido al de la primera fracción (ver figura 3-18); en él se aprecia la banda en 1720 cm^{-1} que es de mayor intensidad, lo que indica la presencia de la monoporfirina de cerio (III).

En la tabla 3-16 se enlistan las bandas de los espectros mencionados en el párrafo anterior.





Para fines prácticos consideramos que los espectros de las figuras 3-20 y 3-21, son similares.

Tabla 3-16

BANDAS EN EL ESPECTRO IR
FRAC. EN ACETONA Y METANOL
SINTESIS II Bo

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)			
Acetona		Metanol	
----	-	3418	p
2959	f	2959	m
2926	f	2926	m
2860	f	2860	m
2729	p	----	-
----	-	2360	m
1728	m	1720-1712	m
1605	p	1605	p
1458	f	1466	m
1376	m	1376	p
1269	m	1261	p
1113	p	1121	p
875	p	826	p
810	p	---	-
752	p	752	p
---	-	670	m

Los valores de las bandas de la tabla anterior, ratifican la propuesta de que se trata de una monoporfirina de cerio (III).

SINTESIS II Bu

El espectro visible de la primera fracción obtenida con tolueno se da en la figura 3-22 y los valores de sus bandas en la tabla 3-17; en la figura se aprecian dos bandas: la de Soret y una de las bandas Q, el desplazamiento de la primera indica la presencia de un ion metálico en el producto.

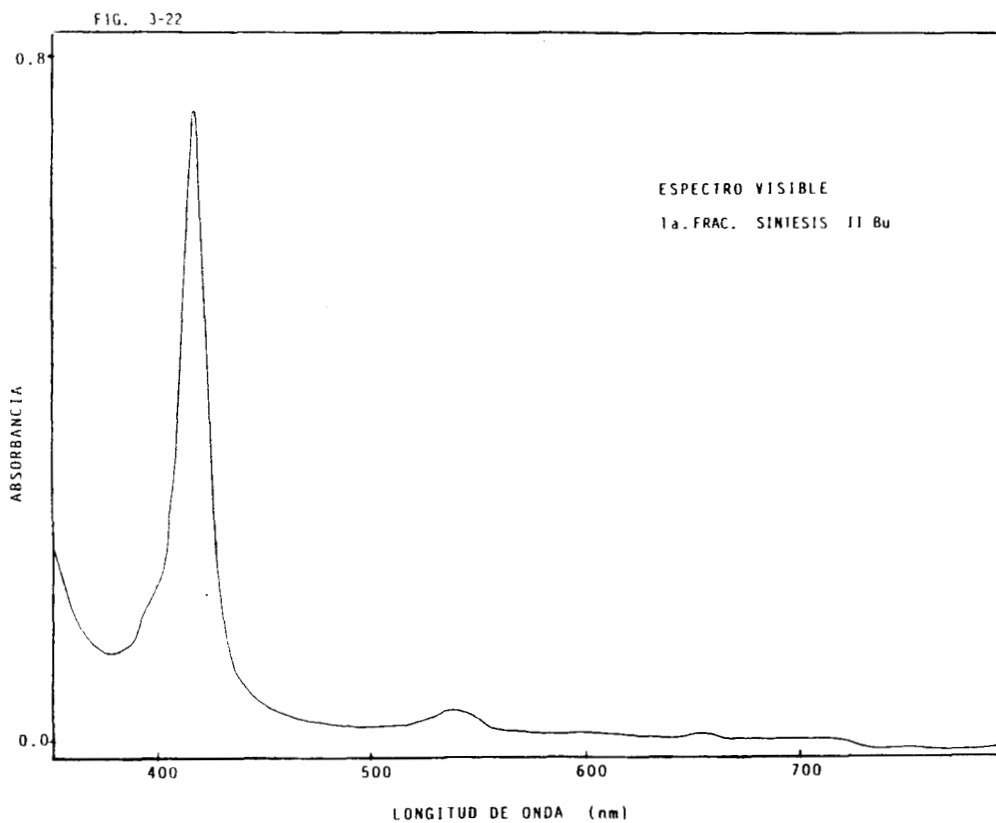


Tabla 3-17

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
1a. FRAC. TOLUENO
SINTESIS II Bu

LONGITUD DE ONDA (nm)
539
416

El espectro IR de dicha fracción es el que aparece en la figura 3-23, que resultó ser diferente al de la tetrafenilporfirina libre (Fig.1-3), sus bandas están recopiladas en la tabla 3-18.

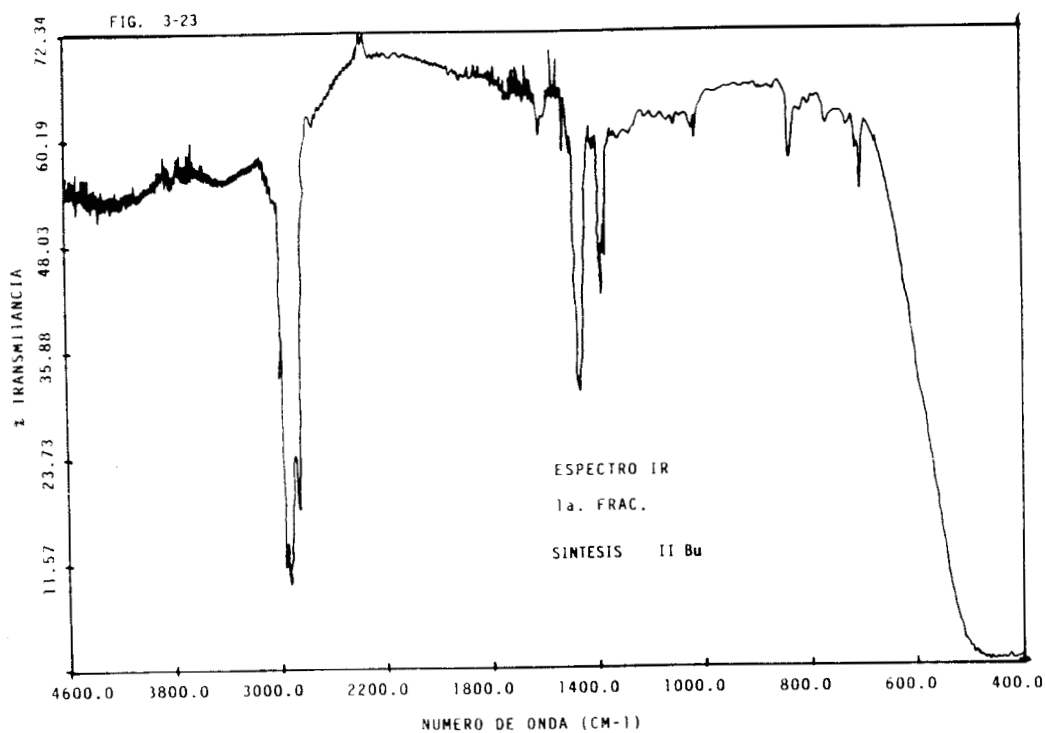


Tabla 3-18

BANDAS ESPECTRO IR
1A. FRAC. SINTESIS II Bu

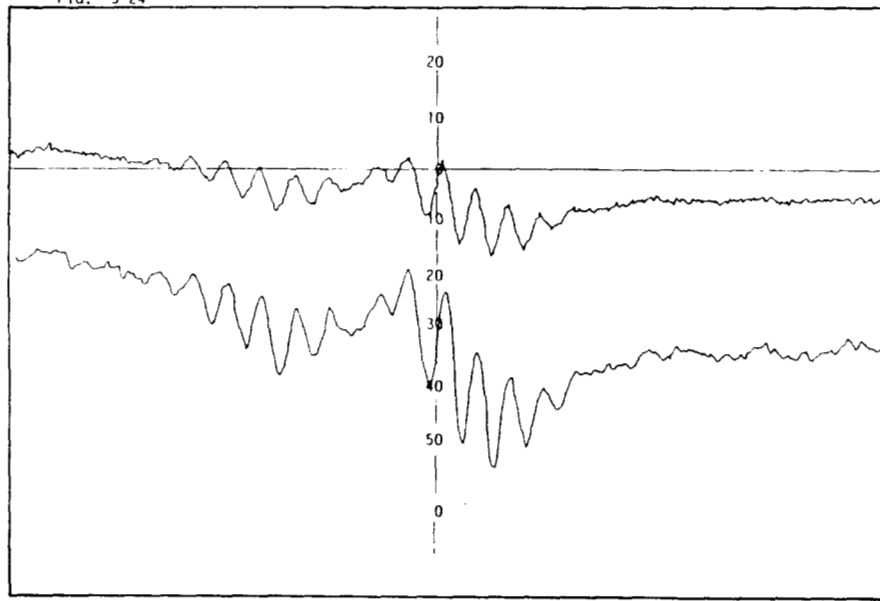
NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	
2959	f
2926	f
2860	f
1720	mp
1605	p
1458	m
1376	m
1031	mp
867	p
810	mp
752	mp
703	p

Se advierte que el espectro visible es igual al de la primera fracción de la síntesis II Bo; los valores de la longitud de onda en las tablas 3-13 y 3-17 son semejantes; lo mismo sucede en las tablas 3-14 y 3-18.

La comparación anterior indica que se trata de la misma especie, que podría ser el emparedado de doble pared o de triple pared.

Una parte de esta fracción fue diluida en tetracloruro de carbono y se obtuvo su espectro de RPE a temperatura ambiente y 77 K; tales espectros se encuentran localizados en las figuras 3-24 y 3-25.

FIG. 3-24



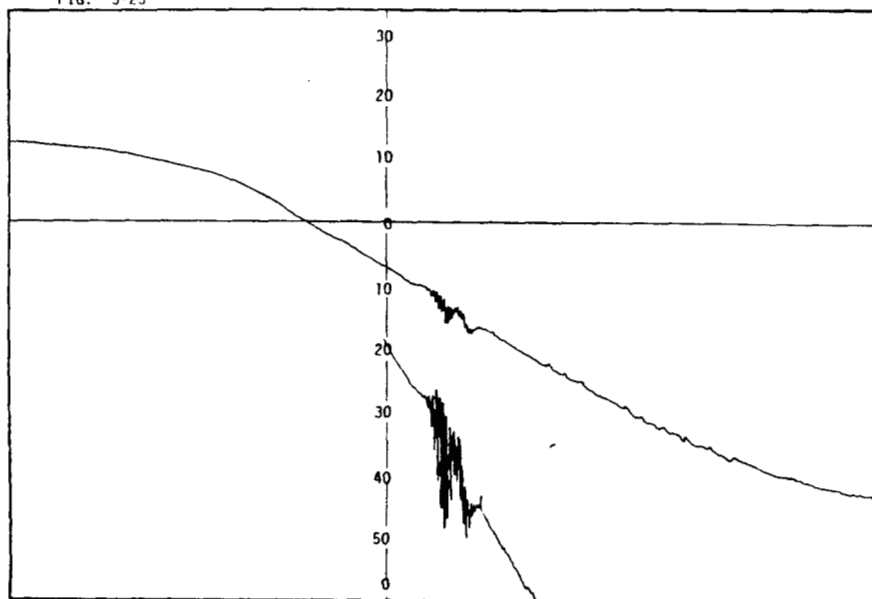
3296

CAMPO MAGNETICO (G)

3723

ESPECTRO RPE DE LA 1a. FRAC. DILUIDA EN CCl_4
TEMPERATURA AMBIENTE SINTESIS II Bu

FIG. 3-25



2043

CAMPO MAGNETICO (G)

4260

ESPECTRO RPE DE LA 1a. FRAC. DILUIDA EN CCl_4
TEMPERATURA DE 77 K SINTESIS II Bu

El espectro obtenido a temperatura ambiente ostenta una señal múltiple que está formada por doce señales, mientras que en el otro se aprecian dos señales: una múltiple en la que se distinguen diecisiete señales pequeñas y una muy ancha.

Las señales múltiples son generadas por una interacción tipo superhiperfina, la muy ancha es clásica de los iones lantanoides con electrones desapareados y tiempos de relajación espín-red muy cortos.

Es importante hacer notar que no aparece la señal de radical libre, con esto queda descartada la posibilidad de que el producto sea la metaloporfirina de doble pared.

En la tabla 3-19 se agrupan los resultados de los espectros de RPE mostrados en las figuras 3-24 y 3-25, dando el valor promedio de las señales múltiples.

Tabla 3-19

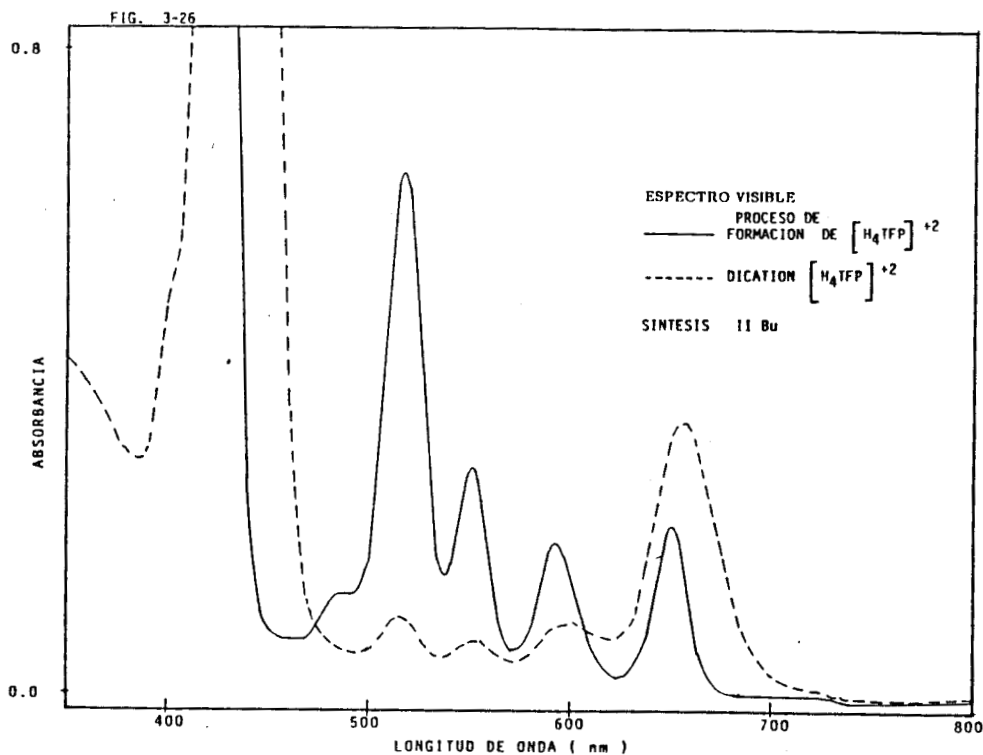
RESULTADOS DE LOS ESPECTROS RPE A TEMPERATURA AMBIENTE
Y 77 K DE LA 1a. FRAC. DILUIDA EN CCl_4
SINTESIS II Bu

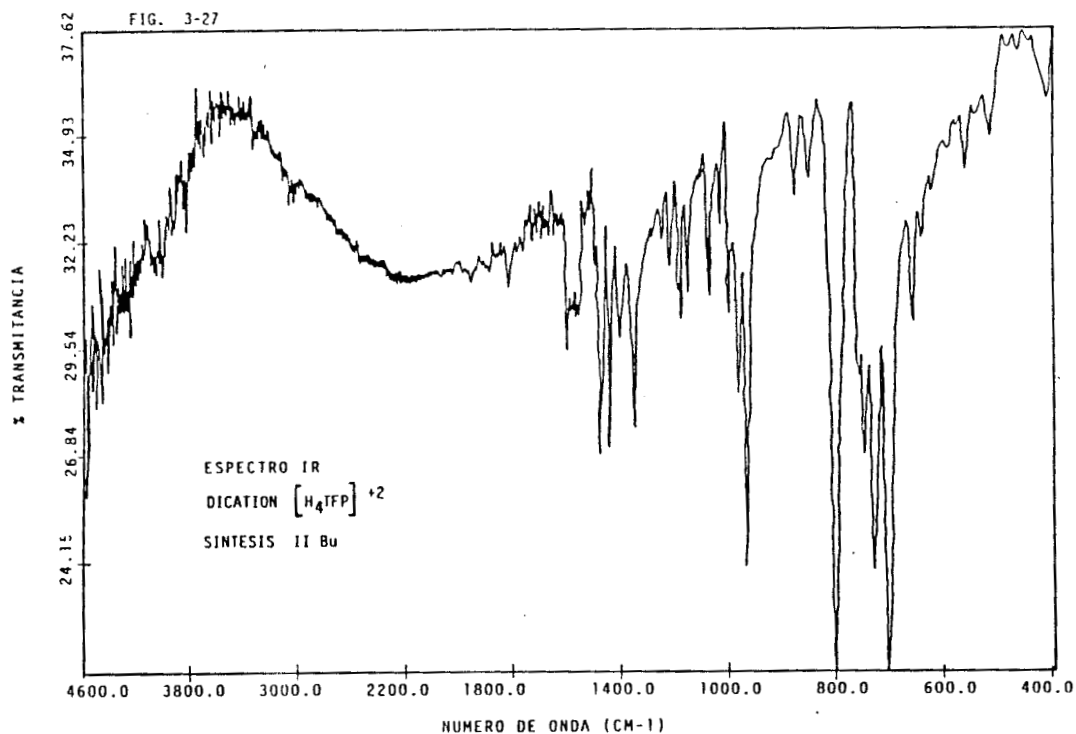
Señal	TEMPERATURA AMBIENTE			77 K		
	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Múltiple	----	$\langle \rangle = 8.35$	$\langle \rangle = 2.011$	----	$\langle \rangle = 16.42$	$\langle \rangle = 2.023$
Muy Ancha	----	----	----	∃	∃	∃

∃ significa que la señal está presente

Como se mencionó en la parte experimental, después de obtener la primera fracción con tolueno de la columna empacada con alúmina básica, se continuó eluyendo con el mismo disolvente para separar la H_2TFP que no reaccionó, las fracciones recolectadas tenían diferentes concentraciones y por lo tanto distintas tonalidades, que van desde un guinda hasta un rosado claro.

Durante la evaporación del tolueno de una fracción guinda, se formó un sólido verde, a éste se le determinó su espectro visible, el cual se presenta en la figura 3-26, en él se aprecia que la banda Q localizada en 659 nm es de mayor intensidad que las otras tres. De acuerdo con Stone y Fleischer⁽¹⁶⁾, este espectro corresponde al dicatión $[H_4TFP]^{+2}$. El espectro IR de este sólido es parecido al de la tetrafenilporfirina libre, como se aprecia en la figura 3-27. Para realizar la comparación véase la Fig.1-3.





De una fracción rosada clara, al evaporar el tolueno, también se generó un sólido color verde, determinándose su espectro visible y que aparece en la figura 3-28, sucede lo mismo que en el caso anterior, por lo tanto a este sólido se le denominó especie protonada. En la tabla 3-20 se encuentran enlistadas las longitudes de onda de las bandas del dicatión antes mencionado y de la especie protonada.

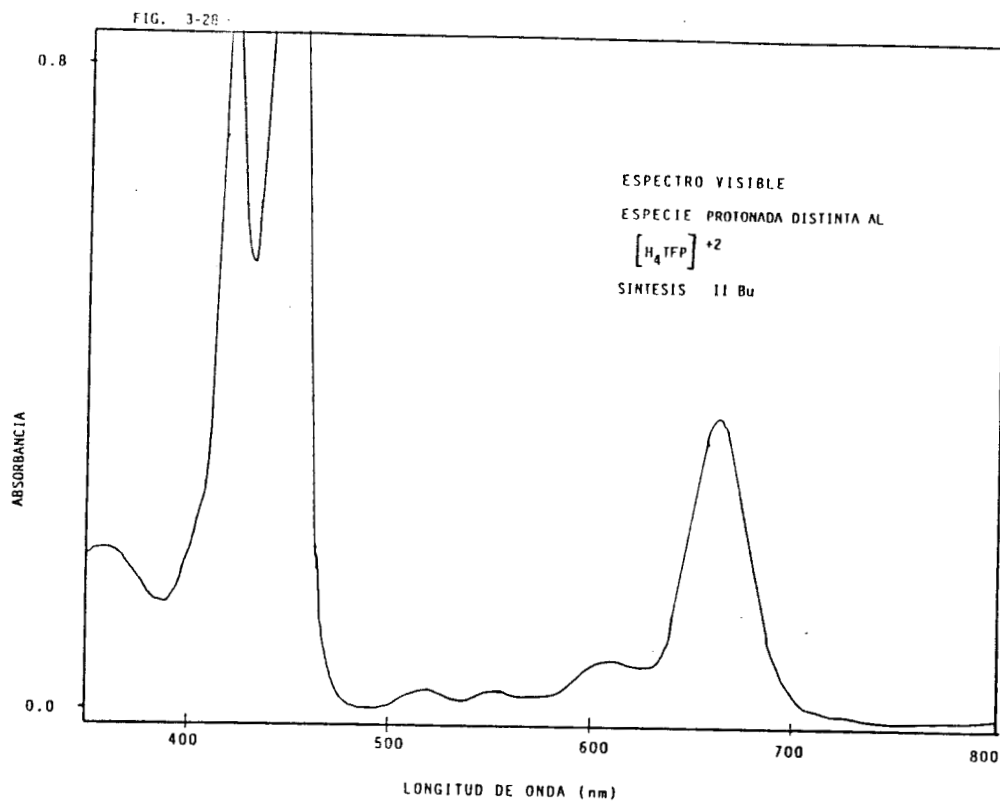


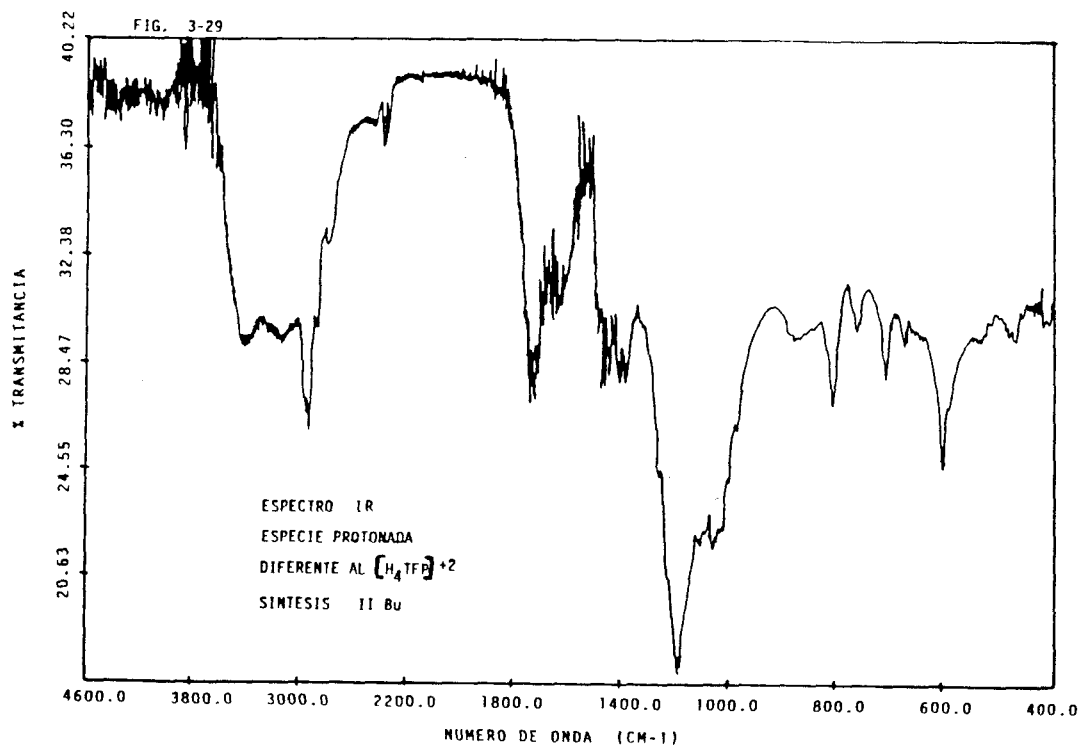
Tabla 3-20

BANDA ESPECTRO VISIBLE (λ)
 DICATION $[H_4TFP]^{+2}$ Y ESPECIE
 PROTONADA SINTESIS II Bu

ESPECIE	LONGITUD DE ONDA (nm)
$[H_4TFP]^{+2}$	659
	443
	419
ESPECIE PROTONA- DA	654
	599
	553
	514
	439
	418

El examen de los datos contenidos en la tabla anterior, permite notar que existen longitudes de onda correspondientes a la banda de Soret (418,419 nm) y otra de similar intensidad en 439 nm de la especie protonada y 443 nm en el dicatión $[H_4TFP]^{+2}$; este hecho se puede atribuir a la presencia de los protones en la porfirina, los cuales causan una perturbación a la transición $a_{1u}(\pi) \longrightarrow e_g(\pi^*)$. También en la misma tabla los valores 654 y 659 nm tienen su origen en una perturbación en la transición $a_{2u}(\pi) \longrightarrow e_g(\pi^*)$ de las bandas Q.

De igual manera, se obtuvo su espectro IR, el que se muestra en la figura 3-29, y que resultó ser diferente al de la tetrafenilporfirina protonada, lo que indica que el sólido es una especie diferente a ella; dicho espectro es muy parecido al de la fracción obtenida con metanol en la síntesis I; por consiguiente es una especie protonada de una metaloporfirina.



Los datos del espectro IR de la especie protonada son dados en la tabla 3-21.

Tabla 3-21

BANDAS EN EL ESPECTRO IR
ESPECIE PROTONADA
SINTESIS II Bu

NUMERO DE ONDA (cm^{-1})	
3410	m
2959	m
2926	p
2852	m
1728-1720	m
1458	p
1368	p
1200	f
1113	mp
1064	mp
810	p
703	p
613	m

La otra fracción importante según la técnica de Buchler, es la obtenida con la mezcla tolueno/metanol 100:1.

En la síntesis II Bu, se realizó la operación antes mencionada recolectando un líquido amarillo oscuro, que se le llamó 18a. fracción, se le corrió su espectro visible, las longitudes de onda en las que sucede la transición están agrupadas en la tabla 3-22 y su espectro es la figura 3-30.

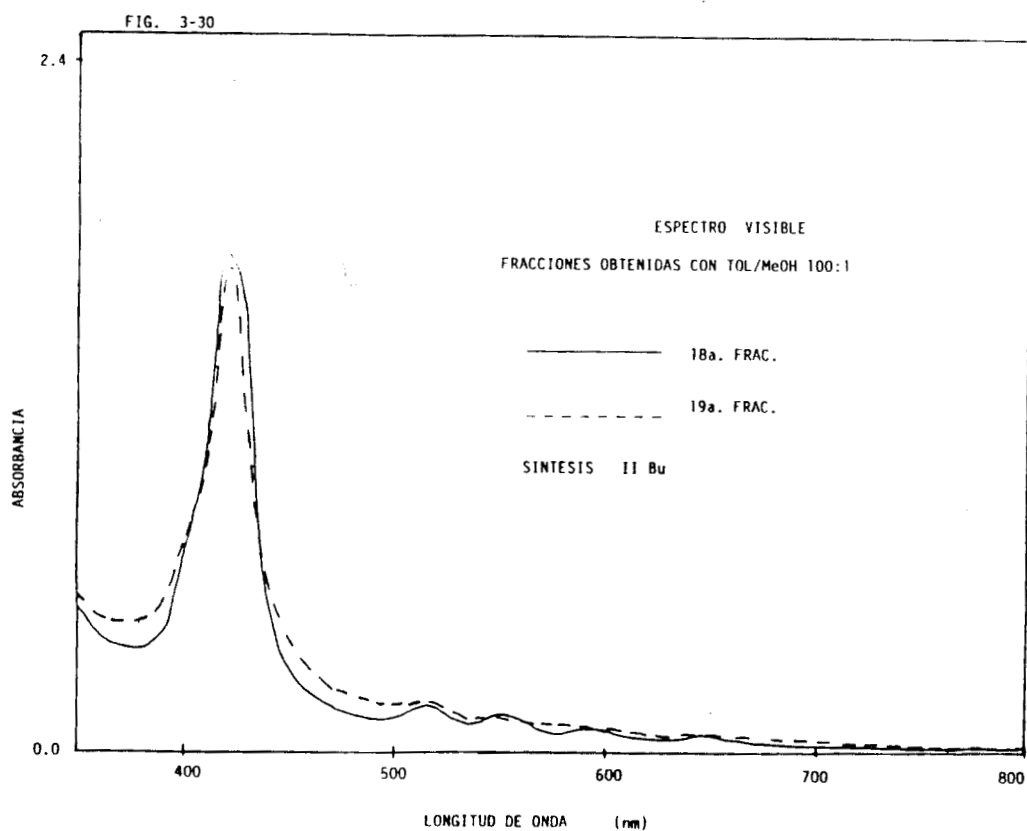


Tabla 3-22

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
18a. Y 19a. FRAC. OBTENIDAS CON
TOLUENO/METANOL 100:1
SINTESIS II Bu

FRACCION	LONGITUD DE ONDA (nm)
18a.	644
	591
	550
	514
	417
19a.	420

En el espectro mostrado en la figura 3-30 se aprecia un efecto hipocrómico sobre las bandas Q y un desplazamiento batocrómico en la banda de Soret.

Después de evaporar la mezcla de disolventes, quedó una fase líquida color café oscuro; la figura 3-31 muestra el espectro IR de esta fase y sus números de onda aparecen en la tabla 3-23.

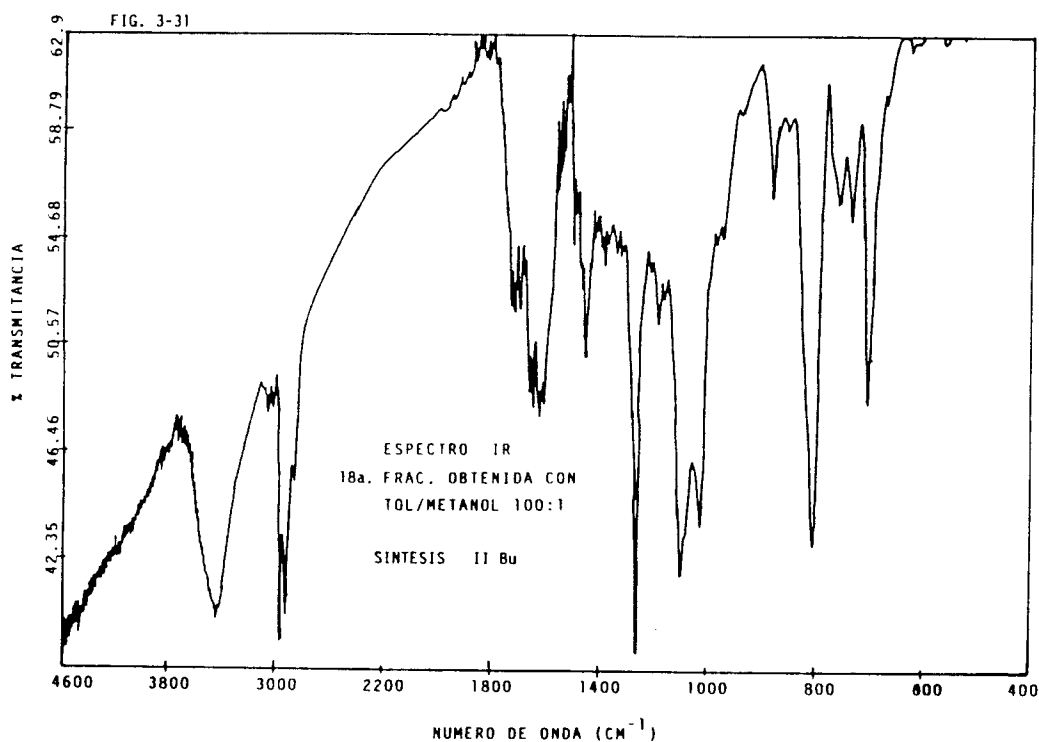


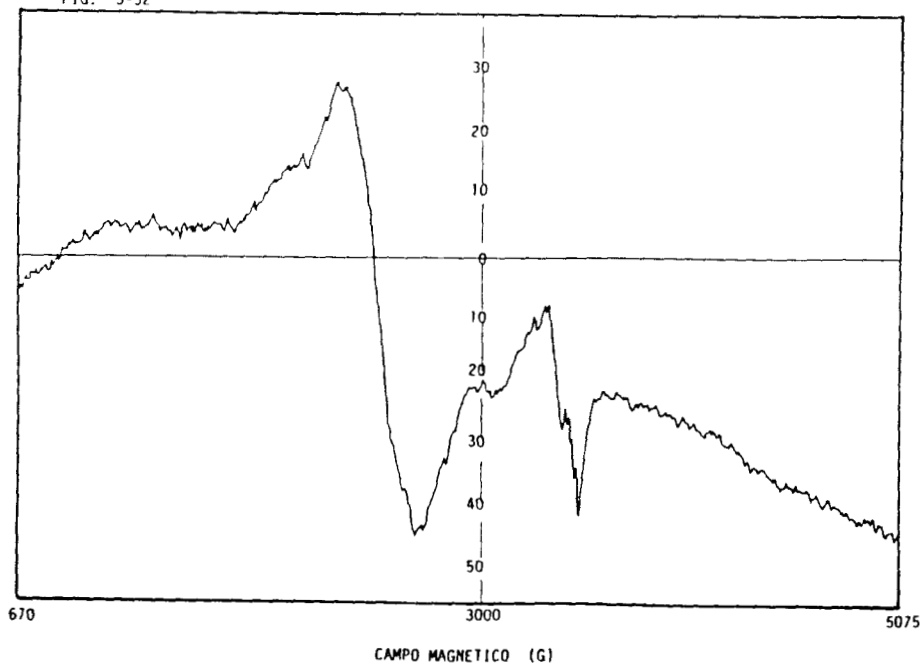
Tabla 3-23

BANDAS EN EL ESPECTRO IR
 18a. Frac. tol/MeOH 100:1
 SINTESIS II Bu

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	
3435	m
2967	m
2926	m
2860	p
1720	m
1655-1597	m
1450	m
1261	f
1097	f
1023	f
875	p
801	f
752	p
728	p
695	f

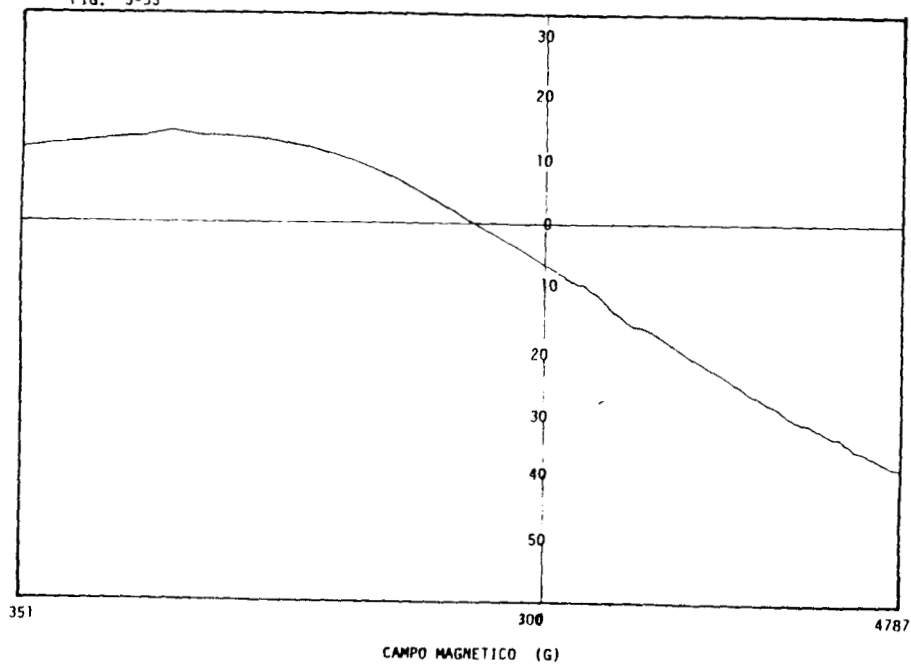
Debido a que el objetivo primordial de este trabajo es obtener compuestos con propiedades magnéticas, se decidió indagar la existencia de éstas en el compuesto contenido en la 18a. fracción; para ello se tomó una pequeña parte de la fase densa la cual fue diluida en tetracloruro de carbono y se le corrió su espectro RPE a temperatura ambiente y 77 K, el primero aparece en la figura 3-32 y el segundo en la figura 3-33.

FIG. 3-32



CAMPO MAGNETICO (G)
ESPECTRO RPE DE LA 18a. FRAC. TOL/MeOH 100:1 DILUIDA EN CCl₄
TEMPERATURA AMBIENTE SINTESIS 11 Bu

FIG. 3-33



CAMPO MAGNETICO (G)
ESPECTRO RPE DE LA 18a. FRAC. TOL/MeOH 100:1 DILUIDA EN CCl₄
TEMPERATURA 77 K SINTESIS 11 Bu

En el espectro a temperatura ambiente se aprecian dos señales: una ancha y una múltiple. La primera es debida a una impureza del tubo, como se ha mencionado antes; la segunda está formada por seis señales generadas por una interacción superhiperfina presente en la metaloporfirina.

El espectro a 77 K, muestra una banda muy ancha característica del electrón desapareado del cerio (III).

Los valores del campo magnético (gauss), ancho de banda (gauss) y factor g extraídos de los espectros correspondientes a las figuras 3-32 y 3-33, están enlistados en la tabla 3-24.

Tabla 3-24

RESULTADOS DE LOS ESPECTROS RPE A TEMPERATURA AMBIENTE
Y 77 K DE LA 18a. FRAC. DILUIDA EN CCl₄
SINTESIS II Bu

Señal	TEMPERATURA AMBIENTE			77 K		
	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Ancha	2501.40	390.89	2.787	----	----	----
Múltiple	----	<>=27.92	<>=2.044	----	----	----
Muy ancha	----	----	----	∃	∃	∃

∃ significa que la señal está presente

La presencia de un electrón desapareado en el compuesto, indica que éste último es paramagnético

Con la mezcla tolueno/metanol 100:1 se obtuvo la 19a. fracción amarillo claro, de la cual se corrió el espectro visible y éste se encuentra en la figura 3-30, los datos correspondientes de la longitud de onda están presentes en la tabla 3-22.

Tanto en el espectro como en la tabla, sólo aparece la banda de Soret.

El espectro IR de la misma fracción se muestra en la figura 3-34 y sus valores están en la tabla 3-25.

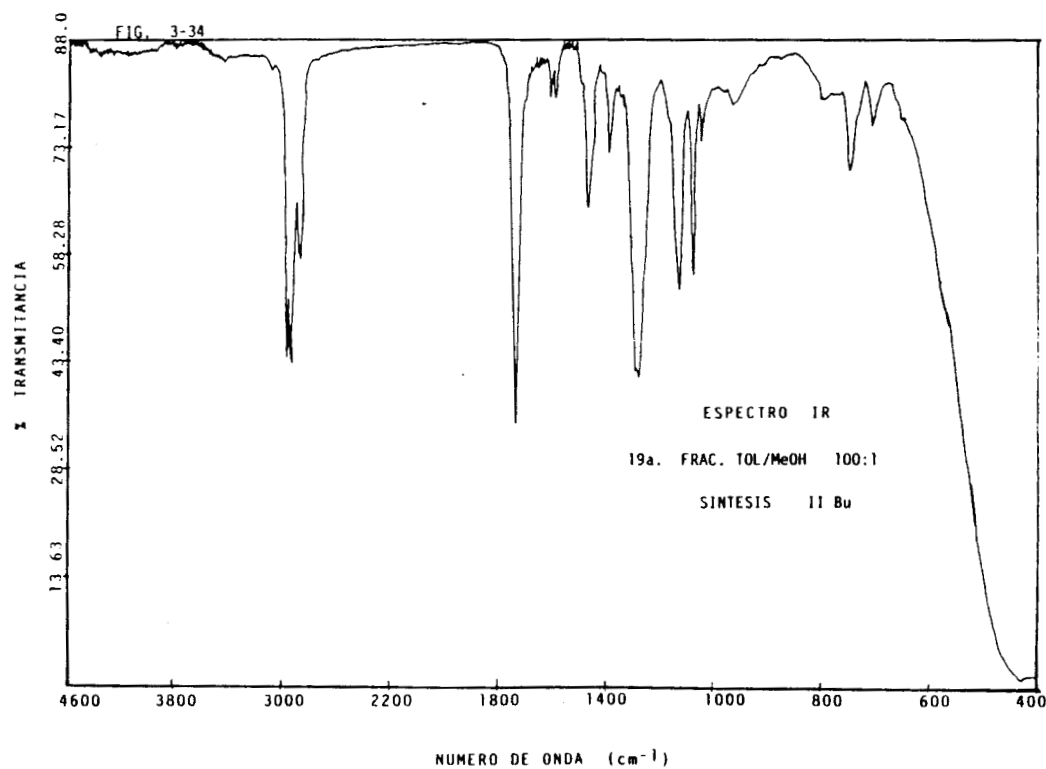


Tabla 3-25

BANDAS EN EL ESPECTRO IR
19a. Frac. tol/MeOH 100:1
SINTESIS II Bu

NUMERO DE ONDA (cm^{-1})	
2959	f
2926	f
2860	f
1728	f
1597-1581	p
1466	m
1384	m
1269	f
1121	m
1072	m
744	p
703	p

En esta síntesis también se eluyó la columna con acetona y metanol; ambas fracciones fueron de color amarillo claro. Se obtuvo el espectro UV-Vis, en los que se distingue una sola banda, que se asignó a la banda de Soret. Las figuras 3-35 y 3-36 pertenecen a estos espectros, mientras que en la tabla 3-26 se da el valor numérico de la banda de Soret que es igual para las dos fracciones.

FIG. 3-35

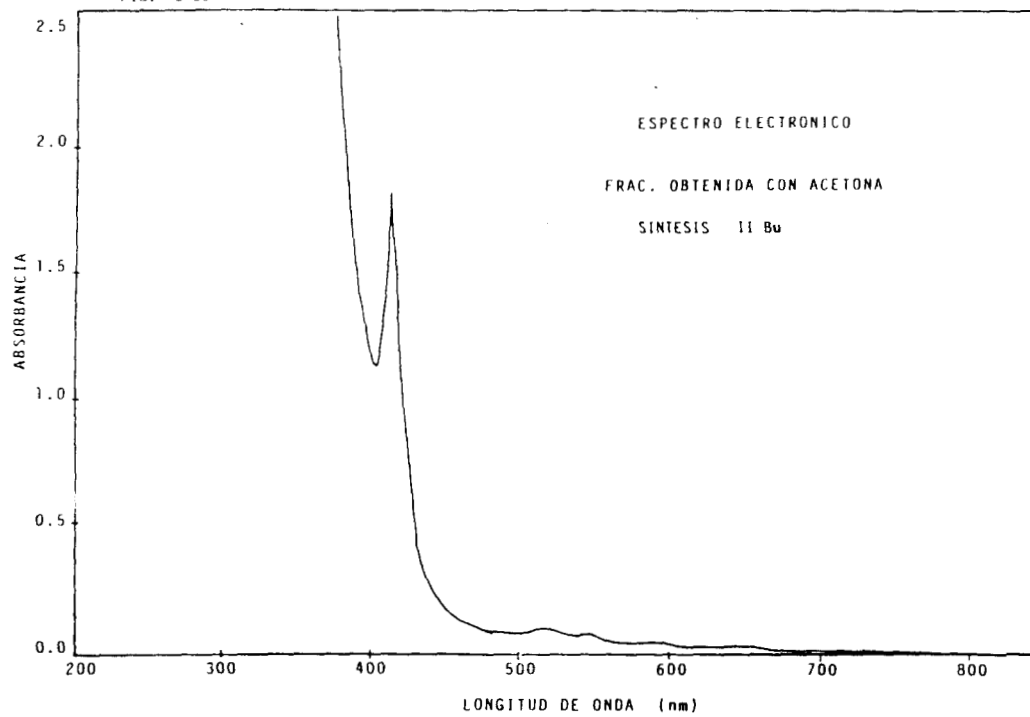


FIG. 3-36

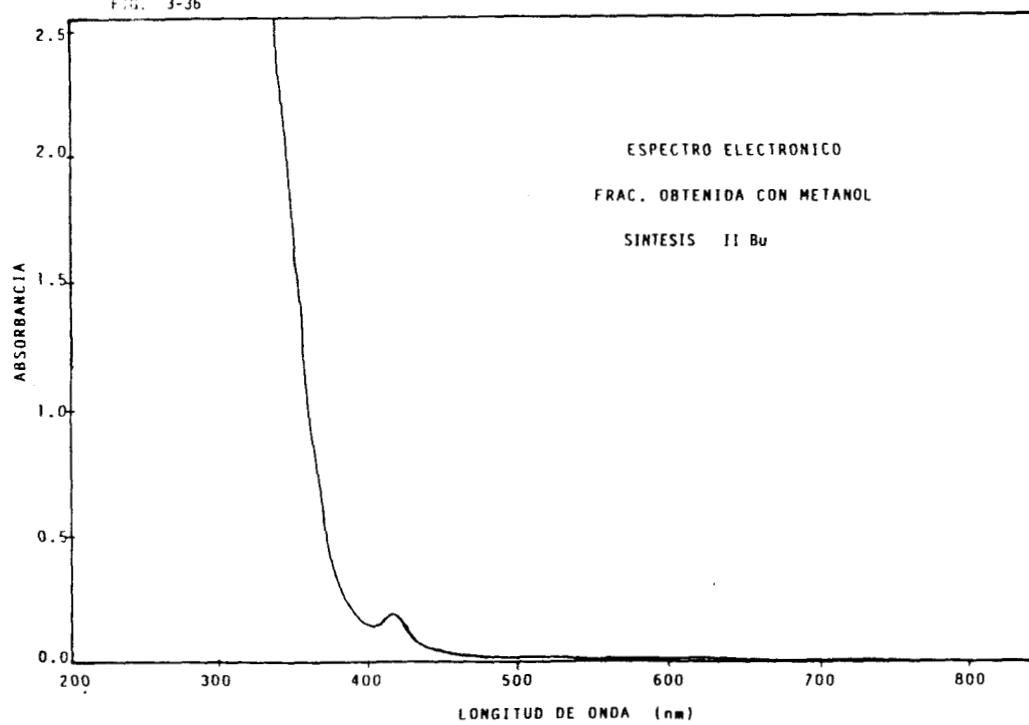


TABLA 3-26

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (Shi)
 FRACCION OBTENIDA CON ACETONA Y
 METANOL SINTESIS II Bu

FRACCION	LONGITUD DE ONDA (nm)
ACETONA	413
METANOL	413

La mayoría de los espectros IR de las fracciones correspondientes a la síntesis I y II muestran las siguientes bandas: en 2959, 2926, 2852, 1548 y 1376 cm^{-1} ; al recurrir a la literatura se encontró que las tres primeras son debidas a las vibraciones de alargamiento del grupo metilo alifático, mientras que las segundas lo son de las vibraciones por deformación asimétrica y simétrica del grupo metilo alifático.

Las cinco bandas antes mencionadas se pueden explicar por la presencia del anión acetilacetato en el compuesto, en cuyo caso debería de aparecer la señal del grupo carbonilo; sin embargo, esto no sucede.

La explicación que se propone es que el ion acetilacetato se polimeriza, sin intervenir el grupo metilo en dicha reacción de condensación. Esto está sujeto a comprobación o desaprobación en trabajos posteriores, ya que Odian⁽¹⁹⁾ menciona que las β -dicetonas no se polimerizan.

3.1.3.- SINTESIS III .- OBTENCION DE TETRAFENILPORFIRINAS DE CERIO (III) A PARTIR DE LA TECNICA PROPUESTA EN ESTE TRABAJO

El desarrollo de dicha síntesis fue descrito en la sección 2.1.3 del capítulo anterior, donde se mencionó que se realizaron en total tres experiencias bajo las mismas condiciones de trabajo a las que se clasificó como experiencias 1,2 y 3.

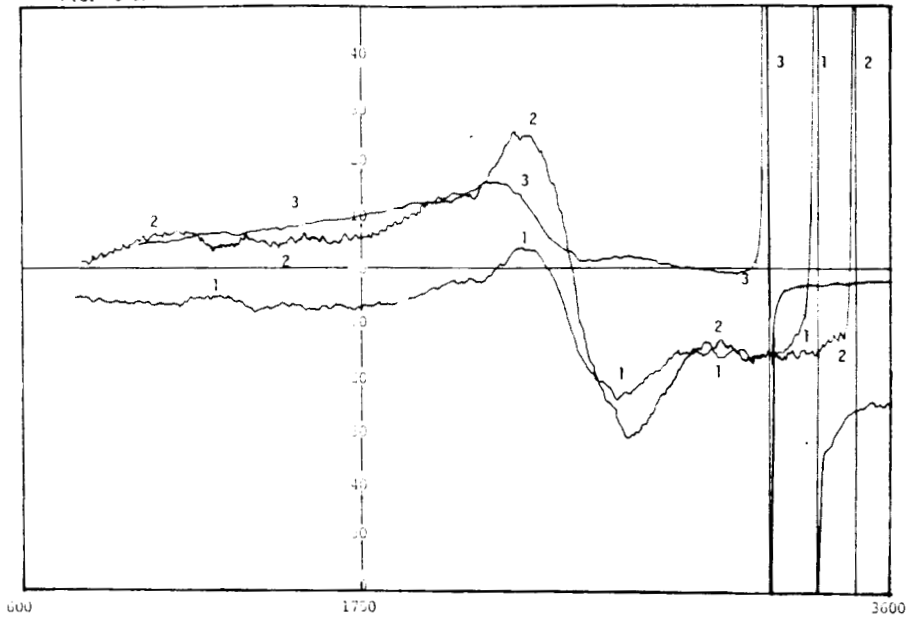
En base a los resultados de la síntesis II, se obtuvieron los espectros RPE a temperatura ambiente y 77 K, de los sólidos lavados con tolueno caliente; los cuales aparecen en las figuras 3-37 y 3-38 respectivamente. Es necesario mencionar que dos de los tres espectros están desplazados sobre el campo magnético; esto se realizó para que se aprecien mejor las señales.

En los espectros a temperatura ambiente existen dos señales: una ancha y una aguda. La ancha corresponde a la impureza magnética del tubo y la otra es debida a la presencia de un radical libre. Los valores del factor g aparecen en la tabla 3-27.

Los espectros obtenidos a 77 K, están formados por: una señal muy ancha y una aguda; aquí también han sido desplazados para su mejor apreciación. La señal muy ancha es indicativa de la presencia de cerio con estado de oxidación de +3, la aguda lo es de un radical libre. En la tabla 3-27 se da el valor del factor g para las tres experiencias.

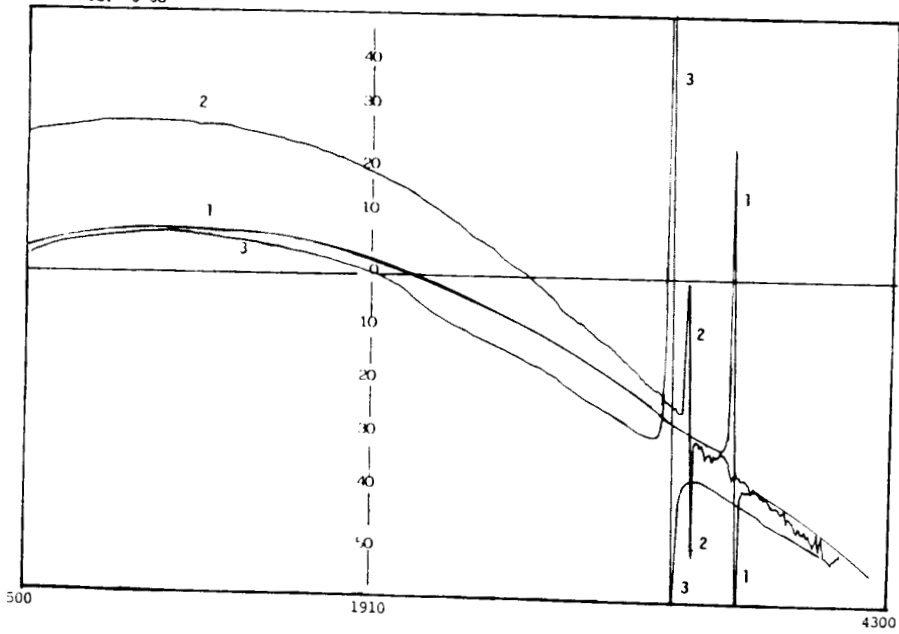
Estos resultados nos confirman que por lo menos se formó el compuesto tipo emparedado de doble pared con cerio (III).

FIG. 3-37



CAMPO MAGNETICO (G)
 ESPECTRO RPE DEL SOLIDO LAVADO CON TOLUENO ANTES
 DE LA CROMATOGRAFIA SINTESIS III
 EXPERIENCIAS 1, 2, 3 TEMPERATURA AMBIENTE

FIG. 3-38



CAMPO MAGNETICO (G)
 ESPECTRO RPE DEL SOLIDO LAVADO CON TOLUENO ANTES
 DE LA CROMATOGRAFIA SINTESIS III
 EXPERIENCIAS 1, 2, 3 TEMPERATURA 77 K

TABLA 3-27

FACTOR g EN LOS ESPECTROS RPE
 A TEMPERATURA AMBIENTE Y 77 K
 SOLIDO CAFE ANTES DE LA CROMATOGRAFIA
 PARA LAS EXPERIENCIAS 1,2 Y 3 SINTESIS III

Experiencia	TEMPERATURA AMBIENTE		77 K
	Señal Ancha	Señal Aguda	Señal Aguda
1	2.909	2.002	1.597
2	2.79	2.002	2.055
3	2.75	1.98	1.99

Los valores del factor g de la señal aguda en los tres espectros a las dos temperaturas, es muy cercano al correspondiente a un electrón aislado.

Al eluir con diclorometano las tres columnas por separado. en cada sistema cromatográfico se obtuvo la primera fracción como un líquido café oscuro, por ende se tenían tres soluciones; a éstas se les determinó su espectro UV-Vis, presentándose en la figura 3-39 sólo la región visible. Así se pudo apreciar que los tres espectros son iguales, variando únicamente en la intensidad de la absorción.

Estos espectros corresponden al característico de una metaloporfirina, en los cuales las bandas Q sufren un efecto hipocrómico, mientras que la banda de Soret es desplazada a una mayor longitud de onda; en comparación al espectro de la H_2TFP en diclorometano (Fig.1-2). Los efectos antes mencionados son debidos a la unión del ion metálico con el anión tetrafenilporfirinato.

Es muy importante señalar la presencia de la banda en 397 ó 398 nm, ya que ha asignado a la banda de Soret del bis(tetrafenilporfirinato) de cerio (IV).

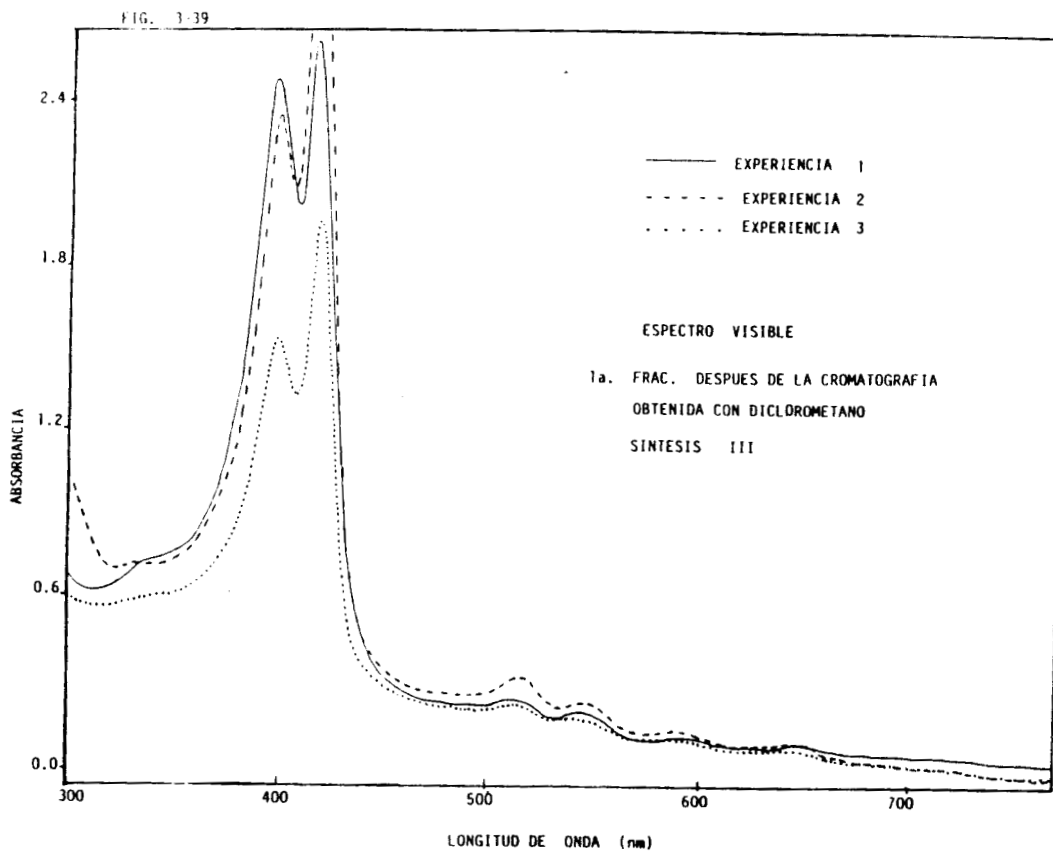


Tabla 3-28

BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (λ)
1A. FRAC. OBTENIDA CON CH_2Cl_2
EXPERIENCIAS 1, 2 Y 3
SINTESIS III

EXPERIENCIA	LONGITUD DE ONDA (nm)
1	417
	398
2	512
	415
	397
3	511
	416
	397

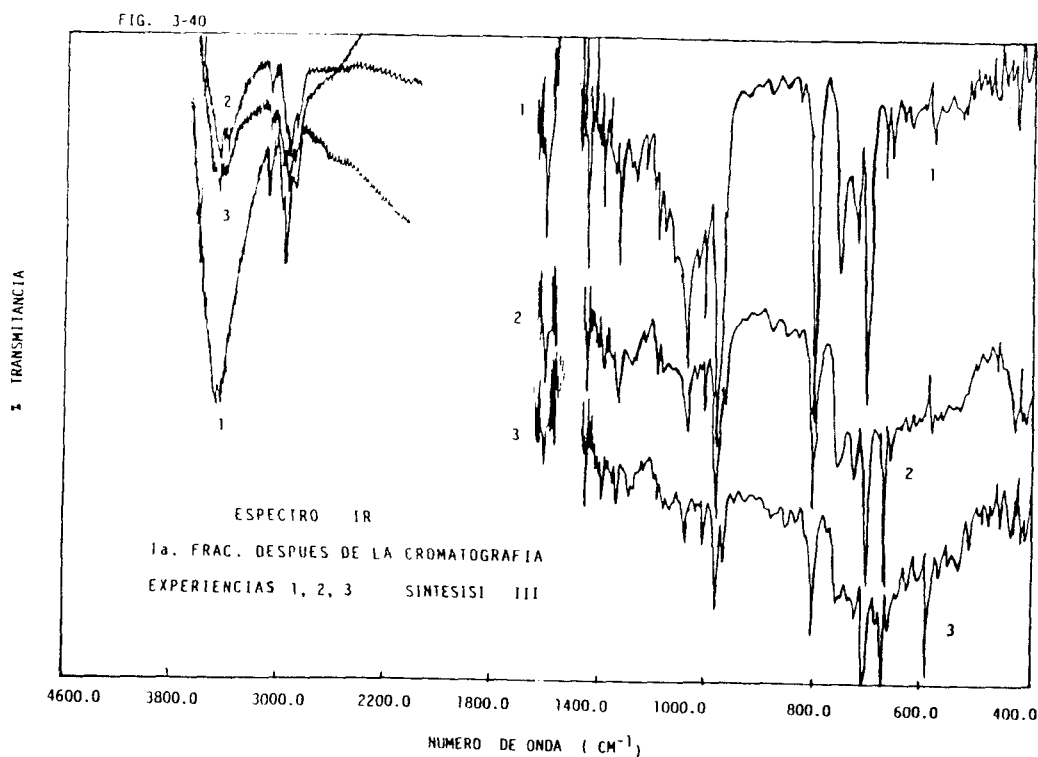
Buchler y colaboradores^(5,6) reportan que para el compuesto Ce(TFP)_2 neutro la banda de Soret aparece en 378 nm, comparando este valor con el encontrado en los espectros de la figura 3-39 se encuentra que son diferentes; la explicación a esta diferencia radica en que Buchler trabajó con octaetilporfirina y en esta tesis con tetrafenilporfirina, en esta última existe mayor resonancia por la presencia de los fenilos; por lo tanto para llevarse a cabo la transición $\pi \longrightarrow \pi^*$ requiere de menor energía⁽¹⁾.

Donohoe, Duchowski y Bocian⁽⁸⁾ obtuvieron el Ce(TFP)_2 neutro, ellos reportan que la banda de Soret aparece en 394 nm, siendo este un valor muy cercano al encontrado en este trabajo que es de 397-398 nm.

A continuación se describe el procedimiento que se aplicó a cada una de las tres soluciones antes dichas.

- a) •Se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente
- b) •Quedó un sólido café oscuro
- c) •Se corrió su espectro IR

Los espectros correspondientes a las tres experiencias se muestran en la figura 3-40; aquí se desplazaron dos los espectros en la escala vertical de transmitancia para que se pudieran distinguir las bandas.



Como podrá observarse, los tres espectros son prácticamente iguales entre sí en el intervalo de $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, además de que en ellos aparece una banda en 3435 cm^{-1} de diferente intensidad; por ello inicialmente se pensó que era debida a la vibración de alargamiento del enlace N-H de una amina secundaria.

La tabla 3-29 enlista las bandas en común más importantes de los tres casos, algunos de estos valores son iguales a los de la H_2TFP .

El simple hecho de obtener un producto sólido, fue una gran motivación para seguir con la investigación, aunque todavía no se identificaba completamente.

Como se puede apreciar en la figura 3-39, en la primera fracción de la experiencia uno existe una cantidad similar de cerio (IV) que de cerio (III), por lo que se esperaría que su espectro IR fuera diferente al de las otras experiencias, pero esto no sucede; por lo tanto la presencia del cerio (IV) no modifica en lo absoluto las vibraciones en el compuesto.

Tabla 3-29

BANDAS EN COMUN ESPECTRO IR
 1a. FRAC. EXPERIENCIAS 1,2 Y 3
 CH_2Cl_2 SINTESIS III

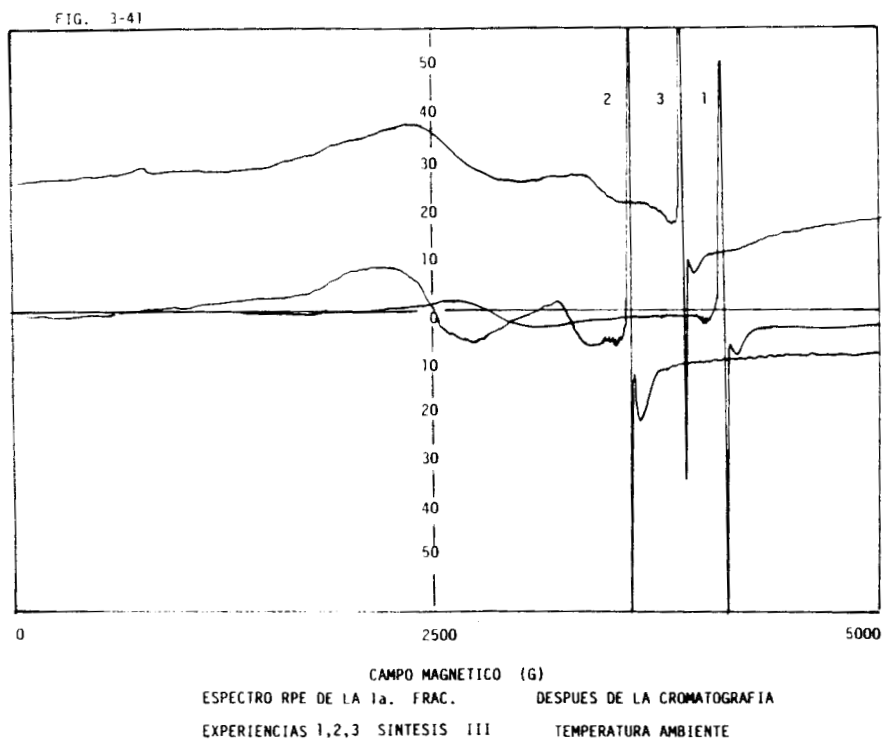
NUMERO DE ONDA (cm^{-1})	
3435	m
2959	p
2852	p
2360	p
1720	p
1597	m
1441	m
1376	p
1326	m
1269	p
1072	m
1031	m
982	f
801	f
744	p
719	p
703	p
416	p

Estos espectros son totalmente diferentes a los obtenidos como primera fracción en la dos síntesis anteriores. Las bandas en 2959, 2926 y 2852 cm^{-1} son mucho más pequeñas en la síntesis III que en las I y II; hora las bandas en 1597, 1441 y 1376 cm^{-1} son atribuidas a la vibración del esqueleto del anillo porfirínico. También el número y tipo de bandas son diferentes aunque existen algunas en común.

Se obtuvieron los espectros de RPE de los tres sólidos a

temperatura ambiente y sólo dos a 77 K, los cuales se dan en las figuras 3-41 y 3-42; en ambas algunos de los espectros están desplazados sobre el campo magnético con el objeto de que se puedan apreciar mejor las señales.

Del espectro a temperatura ambiente se consideran 4 señales importantes que son: una ancha, una múltiple, una aguda y una pequeña. Los tres espectros presentan las mismas bandas.

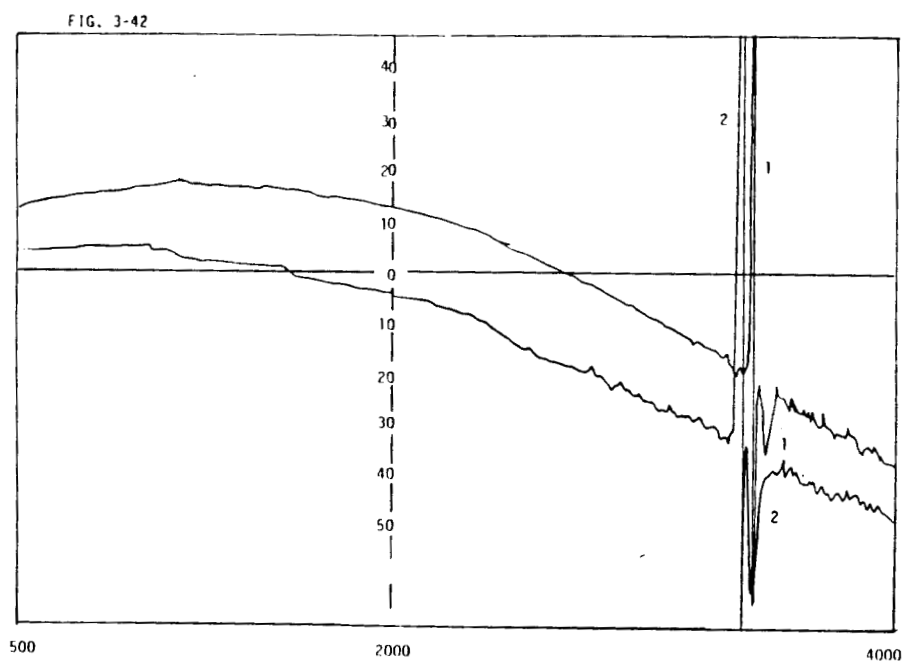


La señal ancha es la impureza del tubo; la múltiple está formada por seis señales que manifiestan una interacción superhiperfina; la señal aguda corresponde a un radical libre. Con estos datos, esta fracción se atribuye al bis tetrafenilporfirinato) de cerio (III). La información que se obtiene de este espectro, es que el sólido café oscuro presenta simetría axial,

por consiguiente a la señal múltiple le corresponde el valor del factor g_{\parallel} y a la pequeña el valor del factor g_{\perp} .

La tabla 3-30 se presenta en la siguiente hoja agrupando los valores del campo magnético (gauss), ancho de banda (gauss) y del factor g para las experiencias 1,2 y 3. De la señal múltiple se da el valor promedio.

En la figura 3-42 aparece el espectro RPE a 77 K de las experiencias 1 y 2, en ellos se distinguen tres señales que son: una muy ancha, una aguda y una pequeña. Donde la ancha es característica de los iones lantánidos con electrones desapareados; la señal aguda al radical libre (TFP $^{\cdot}$), la señal pequeña es parte de la simetría axial aunque no se distingue la señal múltiple.



CAMPO MAGNETICO (G)

ESPECTRO RPE DE LA 1a. FRAC DESPUES DE LA CROMATOGRAFIA
EXPERIENCIAS 1,2,3 SINTESIS III TEMPERATURA 77 K

TABLA 3 - 30

RESULTADOS EN LOS ESPECTROS DE RPE A TEMPERATURA AMBIENTE DE LA PRIMERA FRACCION
DE LAS EXPERIENCIAS 1, 2 Y 3 DE LA SINTESIS III

SEÑAL	EXPERIENCIA 1				EXPERIENCIA 2				EXPERIENCIA 3			
	CAMPO MAGNETICO (GAUSS)	ANCHO DE BANDA (GAUSS)	FACTOR g		CAMPO MAGNETICO (GAUSS)	ANCHO DE BANDA (GAUSS)	FACTOR g		CAMPO MAGNETICO (GAUSS)	ANCHO DE BANDA (GAUSS)	FACTOR g	
ANCHA	2523.44	403.20	2.776		2462.5	425.00	2.753		2533.23	412.15	2.755	
MULTIPLE	- - - -	<> = 11.19	<> = 2.048		- - - -	<> = 10.08	<> = 2.045		- - - -	<> = 13.07	<> = 2.095	
AGUDA	3497.92	10.08	1.995		3487.5	12.5	2.001		3497.13	13.29	1.996	
PEQUEÑA	3545.63	32.25	1.968		3528.13	43.75	1.921		3534.35	21.272	1.975	

En la tabla 3-31 están recopilados los valores de campo magnético (gauss), ancho de banda (gauss) y factor g para la 1a. fracción de las experiencias 1 y 2 .

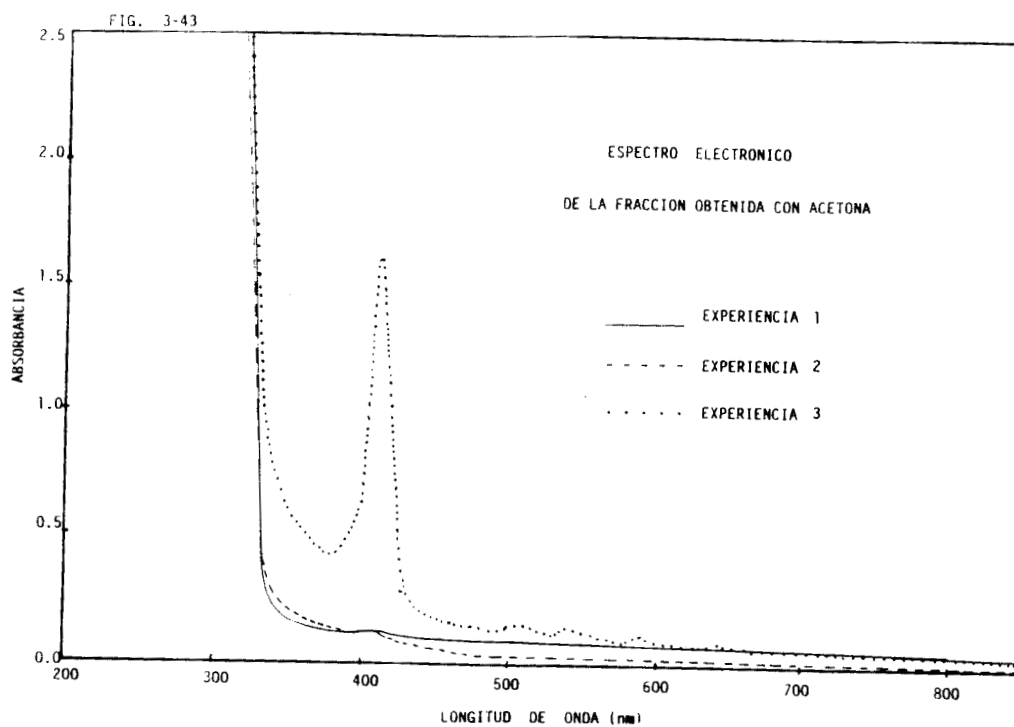
Tabla 3-31

RESULTADOS EN LOS ESPECTROS DE RPE A TEMPERATURA DE 77 K
1a.FRACCION EXPERIENCIA 1 Y 2 SINTESIS III

Señal	EXPERIENCIA 1			EXPERIENCIA 2		
	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Aguda	3393.63	10.64	1.998	3395	10.0	1.997
Pequeña	3433.53	26.59	2.033	3422.5	25	1.981

Los valores del ancho de banda y el valor del factor g de la señal aguda presente en los espectros son semejantes a los correspondientes a un electrón libre. Esto se observa tanto en la tabla 3-30 como en la 3-31.

Después se utilizó acetona para eluir las tres columnas, obteniéndose en cada una la fracción de color amarillo claro y se le sacó su espectro UV-Vis, sus espectros aparecen en la figura 3-43, se observa en ellos que el correspondiente a la experiencia 3 es igual al de la H_2 TFP en el mismo disolvente, mientras que los de las otras dos no (Fig. 1-2).



En la tabla 3-32 aparecen los valores de las bandas en los espectros de la figura 3-43, y con fines comparativos también los de la H_2TFP , ya que se está empleando un espectrofotómetro diferente (ver sección 2.4).

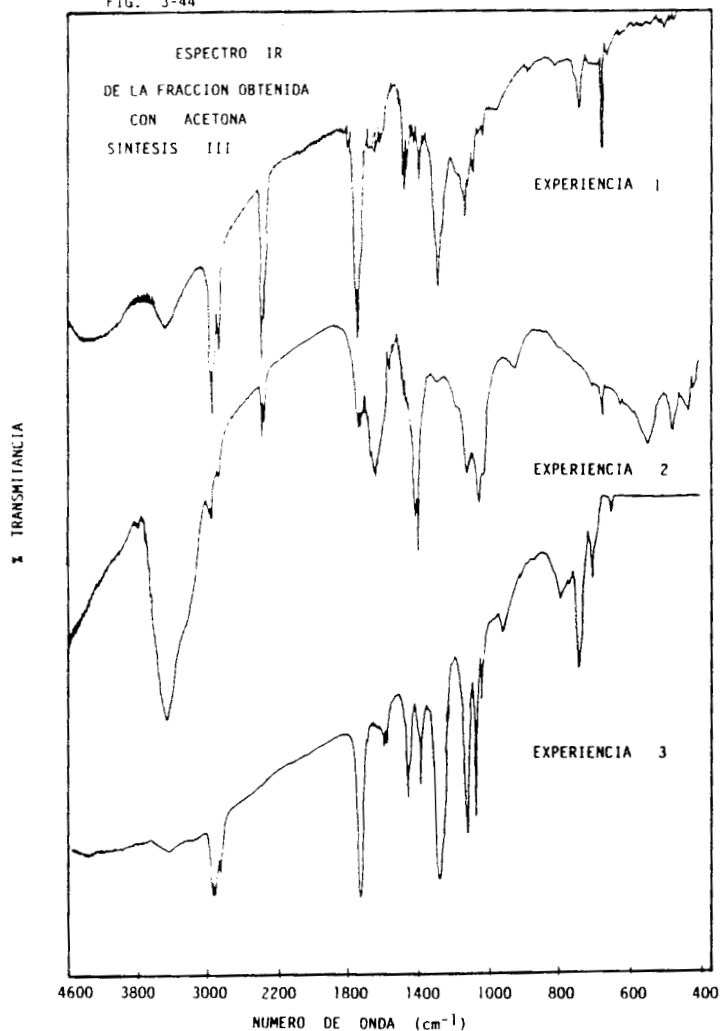
Tabla 3-32

BANDAS EN EL ESPECTRO UV-Vis (Shi)
 FRACCION OBTENIDA CON ACETONA EN LAS
 EXPERIENCIAS 1,2 Y 3 SINTESIS III

LONGITUD DE ONDA (nm)			
H ₂ TFP	Experiencia 1	Experiencia 2	Experiencia 3
647	---	---	646
588	---	---	593
544	---	---	543
512	---	---	511
414	413	---	414

Al obtener estos resultados se pensó que se trataba de la tetrafenilporfirina libre. Después de evaporar el disolvente se obtuvo el espectro IR de los tres sólidos, mostrados en la figura 3-44, notándose que no son iguales al de la tetrafenilporfirina libre (ver Fig.1-3).

FIG. 3-44



Son iguales los espectros de las experiencias 1 y 3, en los cuales aparece la banda del grupo carbonilo (1728 cm^{-1}) indicando la presencia de la monoporfirina de cerio(III).

El espectro de la experiencia 2 es diferente, pero a la vez presenta algunas bandas en común con las otras experiencias.

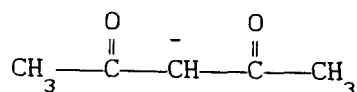
En la tabla 3-33 se enlistan las bandas en común en los espectros IR de las experiencias 1 y 3, también las bandas de la experiencia 2.

Tabla 3-33

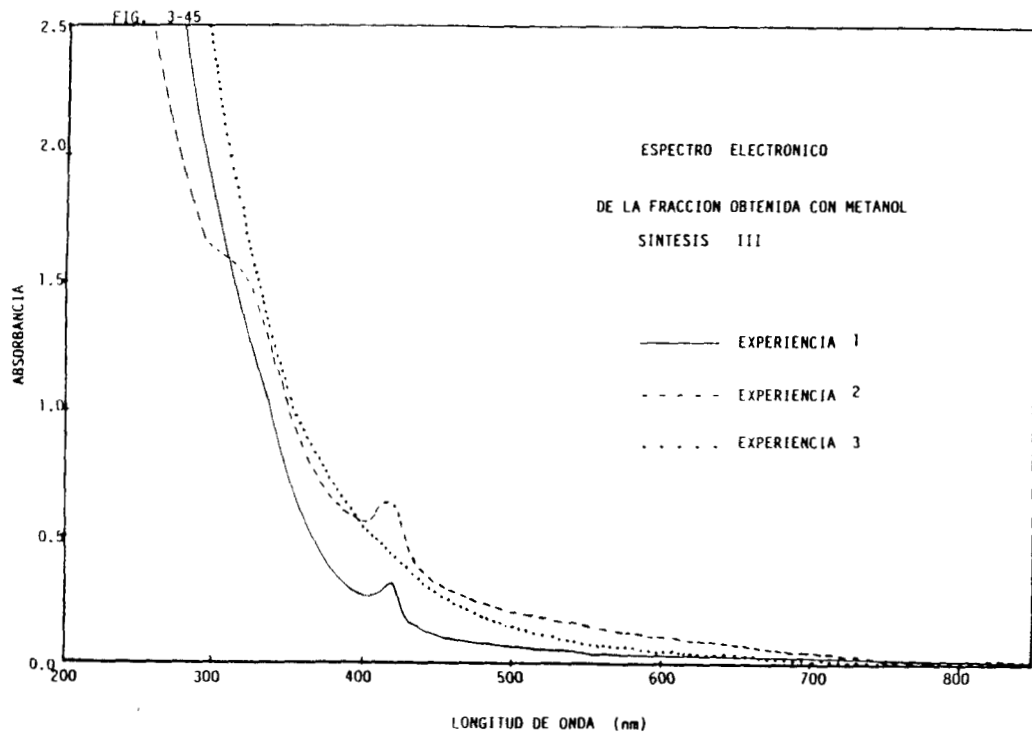
BANDAS EN COMUN EN LOS ESPECTROS IR
FRACCION OBTENIDA CON ACETONA DE LAS
EXPERIENCIAS 1 Y 3 Y DE LA EXPERIENCIA 2
SINTESIS III

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)			
Experiencia 1 Y 3		Experiencia 2	
3451	mp	3427	f
2959	m	2959	mp
2926	m	2926	mp
2860	m	2860	mp
1728	f	1720	p
1630	mp	1630	m
1466	m	1400	m
1384	p	1384	f
1269	f	-----	-
1121	p	1113	p
1072	p	1031	m
-----		916	mp
744	p	-----	-
---		539	p

Los espectros IR de las experiencias 1 y 3 muestran la banda del grupo carbonilo en 1728 cm⁻¹ de las β-dicetonas; por lo tanto se considera que este compuesto es una monoporfirina de cerio, donde el o los acetilacetonato(s) esta(n) unido(s) al ion metálico mediante el siguiente anión:



Se hizo una nueva elución en cada una de las tres columnas, pero ahora con metanol, y se obtuvo un líquido amarillo oscuro del que se obtuvo el espectro UV-Vis. Estos espectros se encuentran en la figura 3-45; en dos de ellos se aprecia una sola banda que se considera como la de Soret.



En la tabla 3-34 aparecen los valores de las bandas en los espectros correspondientes a la figura 3-45, además de las bandas de la H_2TFP .

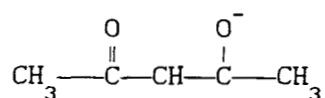
Tabla 3-34

BANDAS EN EL ESPECTRO UV-Vis (Shi)
 FRACCION OBTENIDA CON METANOL EN LAS
 EXPERIENCIAS 1, 2 y 3 SINTESIS III

LONGITUD DE ONDA (nm)			
H ₂ TFP	Experiencia 1	Experiencia 2	Experiencia 3
511	---	---	---
413	420	414	---

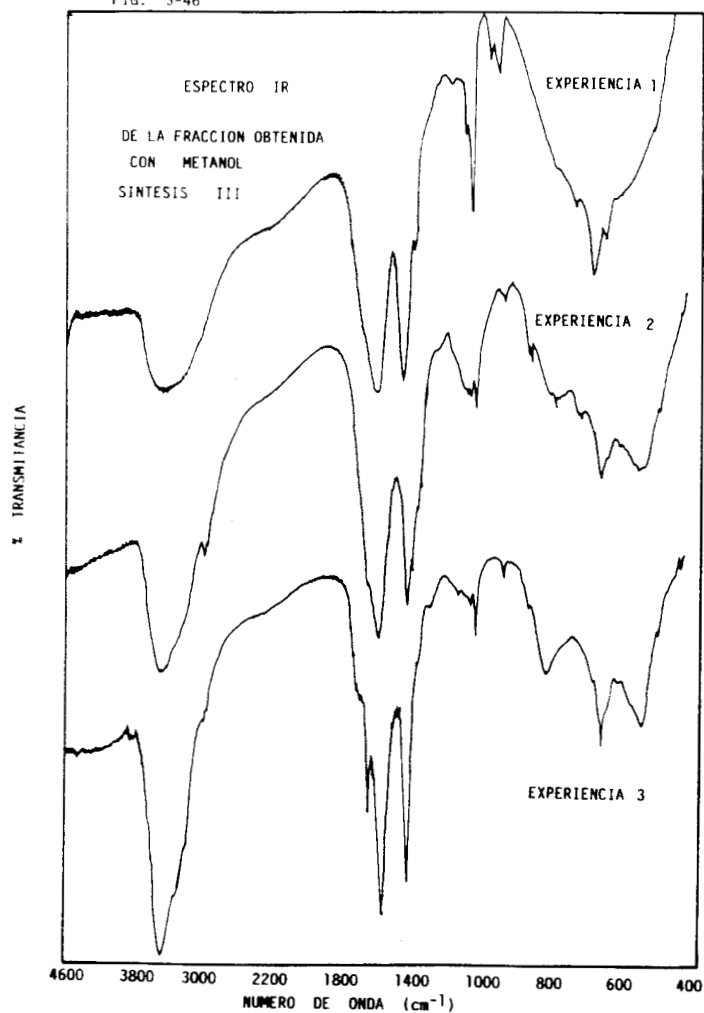
En la figura 3-46 aparecen los espectros IR de las tres experiencias, se puede considerar que son iguales, pero son diferentes a los obtenidos en las síntesis I y II Bo.

Los espectros manifiestan la vibración de alargamiento del O-H en 3445 cm⁻¹; también dos bandas de intensidad fuerte, una en 1573 cm⁻¹ y la otra en 1417 cm⁻¹, las que se atribuyen al acetilacetato en su forma enólica; en el cual la vibración en 1573 cm⁻¹ es del grupo enol y la de 1417 cm⁻¹ es del grupo ceto⁽¹⁵⁾. Un anión de estos presenta la siguiente estructura:



Como resultado de este análisis, se puede decir que al eluir la columna con metanol se obtiene una monoporfirina; en la cual el ion acetilacetato presenta su forma enólica, ya que el acetilacetato de cerio (III) que no reaccionó queda en la parte superior de la columna⁽⁴⁾.

FIG. 3-46



En la tabla 3-35 se reúnen las bandas en común de los espectros IR de las fracciones eluidas con metanol en las experiencias 1, 2 y 3.

Tabla 3-35

BANDAS EN COMUN ESPECTROS IR
DE LAS EXPERIENCIAS 1,2 Y 3 OBTENIDAS
CON METANOL SINTESIS III

NUMERO DE ONDA (cm^{-1})		
3450 ó 3410	f	
1663 ó 1638	mp	
1573 ó 1564	f	
1417 ó 1409	f	
1025 ó 1023	p	
933 ó 925	mp	
654 ó 646	p	

El paso siguiente consistió en emplear un disolvente de mayor polaridad, en este caso el dimetilsulfóxido, que de igual manera se utilizó en la elución de las tres columnas.

La fracción eluída con DMSO fue café oscuro, esto sucedió en las tres experiencias. Sólo se corrió el espectro electrónico de la experiencia 3 y es el que está en la figura 3-47; en ella aparece únicamente la banda de Soret; el valor numérico está en la tabla 3-36, y se compara con la H_2TFP (ver Fig.1-6)

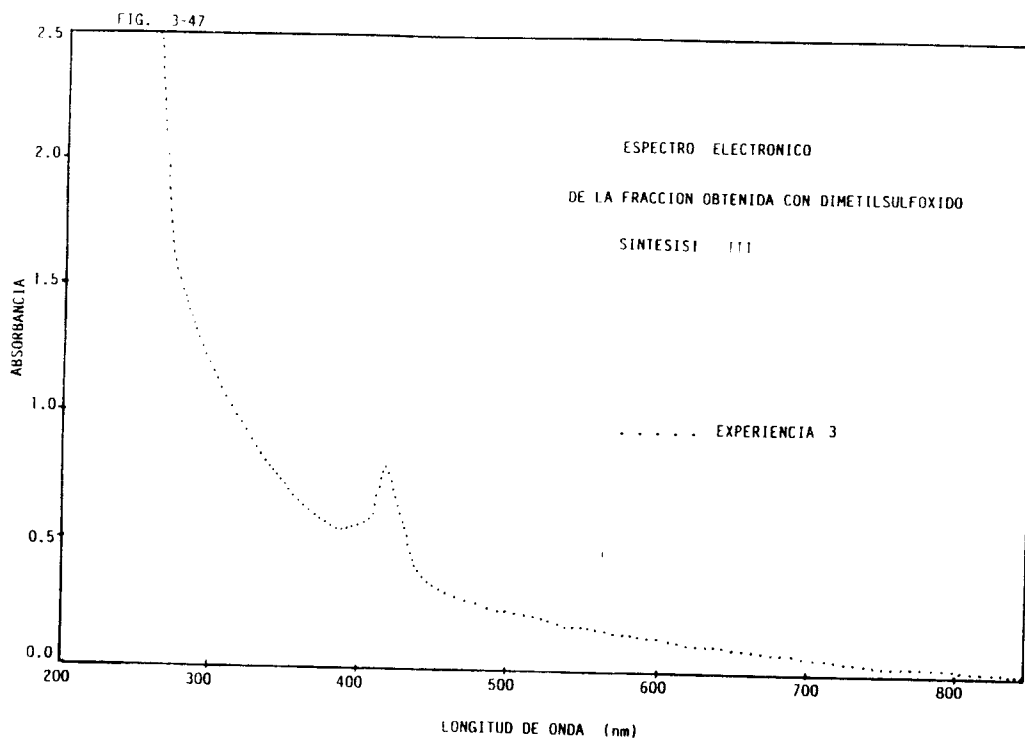


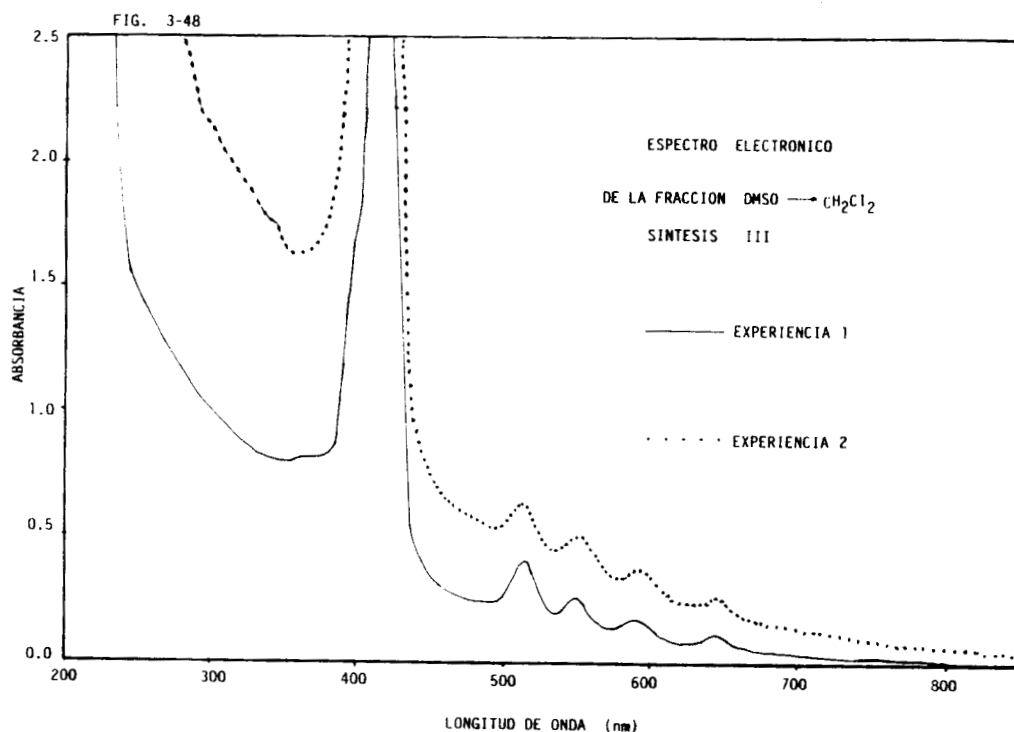
Tabla 3-36
BANDAS EN EL ESPECTRO VISIBLE (Shi)
FRACCION OBTENIDA CON DMSO EN LA
EXPERIENCIA 3 SINTESIS III

LONGITUD DE ONDA (nm)	
H ₂ TFP	FRAC. DMSO
648	----
592	----
548	----
514	----
418	418

Se obtuvo su espectro IR y se encontró que las bandas del DMSO enmascaran totalmente a las del producto, motivo por el cual no se presenta.

Como se mencionó en el desarrollo de la Síntesis III, se destiló el dimetilsulfóxido de la experiencia 1 y 3, quedando un sólido café oscuro; a este último se le adicionó diclorometano para extraer la metaloporfirina. El líquido obtenido por decantación fue café oscuro, y al evaporar el disolvente quedó un sólido del mismo color, al que se llamó DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2 , en la tabla 2.2-3 se da la indicación de la nomenclatura.

Antes de evaporar el diclorometano se obtuvo el espectro UV-Visible de la fracción DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2 de las experiencias 1 y 3, tales espectros están dados en la figura 3-48.



Se observa que aparecen nuevamente las bandas Q, además que la banda de Soret es de mayor intensidad.

En la tabla 3-37 se comparan los valores de los espectros de la figura 3-48 con los de la H_2TFP en CH_2Cl_2 (Fig.1-2).

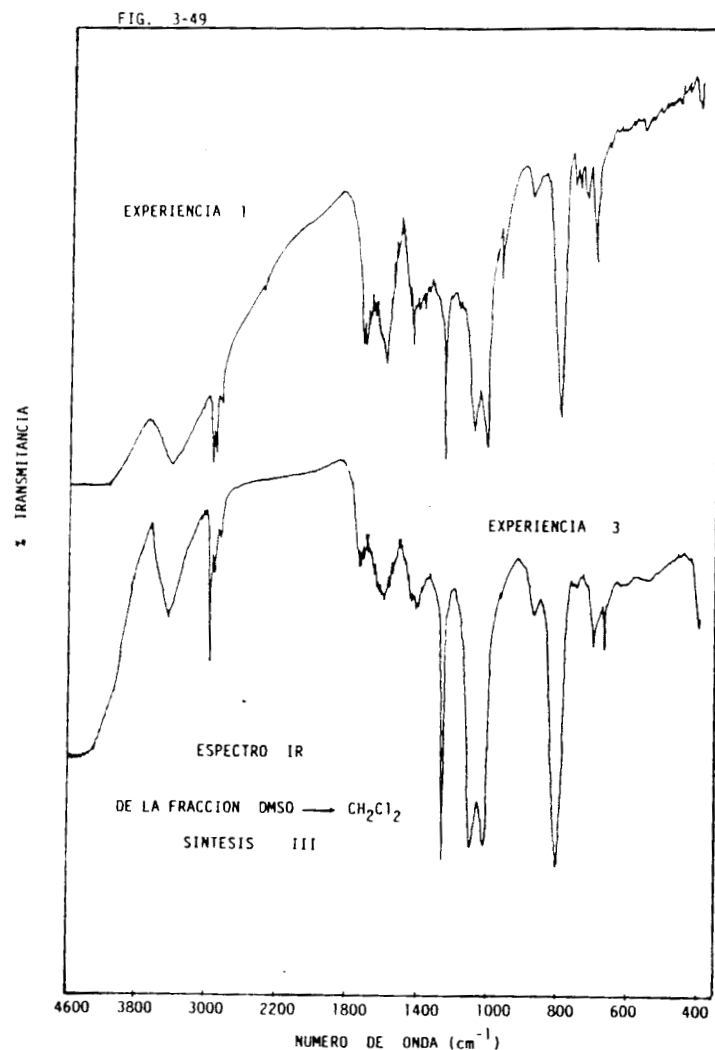
Tabla 3-37

BANDAS EN EL ESPECTRO UV-Vis (Shi)
 FRACCION DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2 EN LAS
 EXPERIENCIAS 1 Y 3 SINTESIS III

LONGITUD DE ONDA (nm)		
H_2TFP	Experiencia 1	Experiencia 3
647	645	644
589	590	593
550	549	551
514	514	514
417	417	418

Con estos resultados se propone que en esta fracción se encuentre una tetrafenilporfirina de cerio de doble o triple pared.

Al sólido residual después de evaporar el disolvente de la fracción DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2 en las experiencias 1 y 3 se le corrió su espectro IR. La figura 3-49 contiene los dos espectros, que son iguales entre sí, se observa que no parece la banda del acetilacetato en ninguno de sus dos tipos de enlace; por lo tanto, éste es un producto diferente a la monoporfirina.



En esta figura se puede observar que los espectros son muy parecidos a los obtenidos en la primera fracción de la síntesis I (Fig. 3-2) y en la 18a. fracción de la síntesis II Bu (Fig. 3-31). De acuerdo con Buchler y colaboradores⁽⁸⁾; la primer fracción al eluir la columna con tolueno corresponde al compuesto $Ce_2(OEP)_3$; en similitud, las fracciones mencionadas arriba son consideradas como $Ce_2(TFP)_3$.

En la tablas 3-38 se encuentran las bandas en común de los espectros presentados en la figura 3-49.

Tabla 3-38

BANDAS EN COMUN EN LOS ESPECTROS IR
 FRACCION DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2
 EXPERIENCIAS 1 Y 3 SINTESIS III

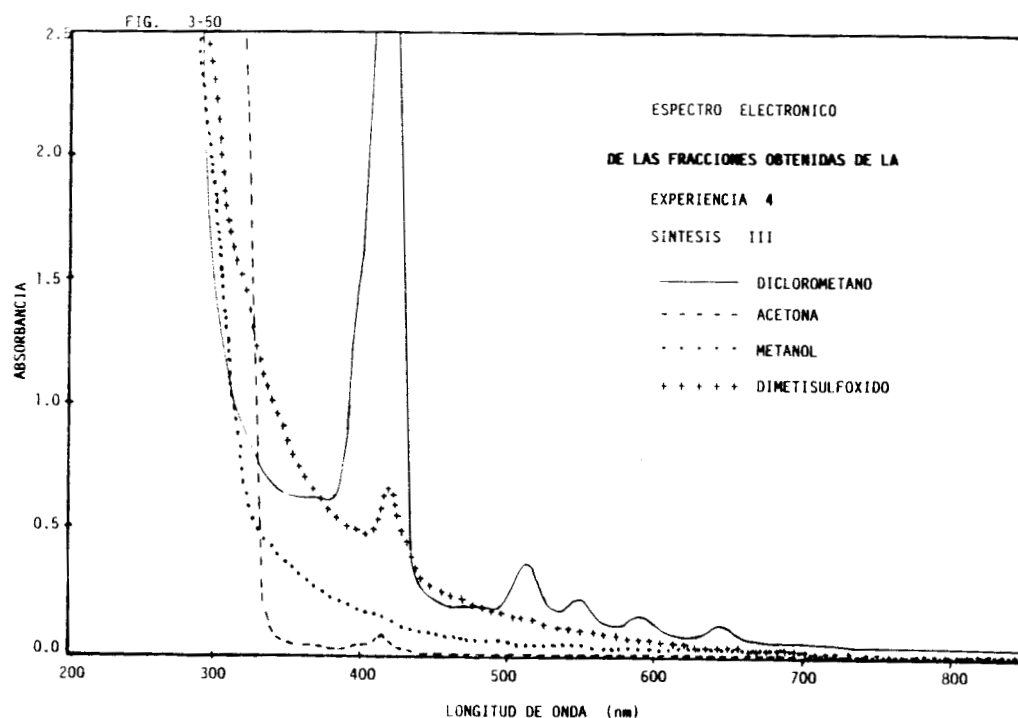
NUMERO DE ONDA cm^{-1}	
3450 - 3418	m
2959	p
2926	p
2860	p
1720	p
1597	p
1441	p
1261	f
1097	f
1023	f
875	p
867	p
801	f
695	p
408	p

Entre los avlores enlistados aparece la banda en 3418-3450 cm^{-1} , también se observa que las bandas en 1720 y 1630-1597 cm^{-1} son pequeñas, pero aparecen tres bandas de intensidad fuerte: una en 1261 cm^{-1} que es adjudicado a la vibración de alargamiento C=C, mientras que las bandas, una doble en 1097 y 1023 cm^{-1} que se atribuye al alargamiento de C-N y la tercera en 801 cm^{-1} a la vibración C=C-H.

En el panel A-3 del capítulo dos, se mencionó que se realizó una reacción con las mismas condiciones de trabajo que las experiencias 1, 2 y 3; pero la separación de los componentes utilizando una columna empacada con alúmina básica, de la cual al eluir con los disolventes, no se obtuvo ninguna fracción colorida. El sólido café se depositó en la columna con sephadex LH-20 saturada con diclorometano, y se eluyó con el mismo disolvente y después con acetona, metanol y dimetilsulfóxido; a la última fracción se le realizó el mismo proceso de extracción que se describió en el desarrollo de la síntesis III, para obtener la

fracción DMSO \rightarrow CH_2Cl_2 . A esta reacción se le designa como experiencia 4 de la síntesis III.

La figura 3-50 da los espectros UV-Vis de las fracciones eluidas con CH_2Cl_2 , acetona, metanol y DMSO.



Dichos espectros presentan el mismo trazo que los homólogos de las experiencias 1,2 y 3.

Los valores de las bandas en el espectro UV-Vis de las fracciones presentes en la figura 3-50, se enlistan en la tabla 3-39.

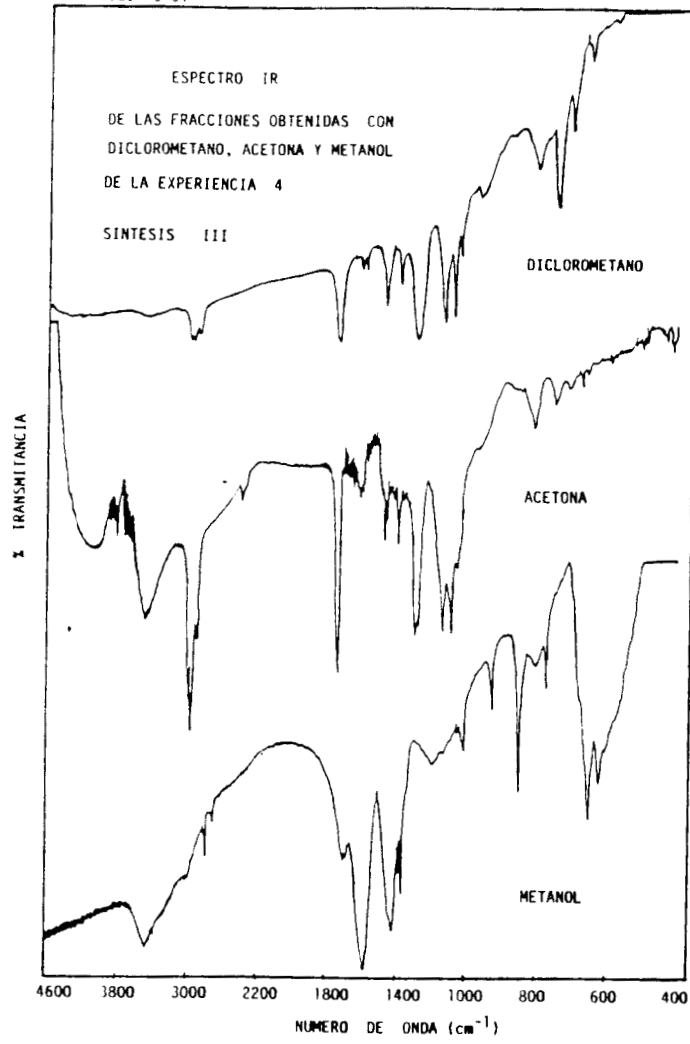
Tabla 3-39

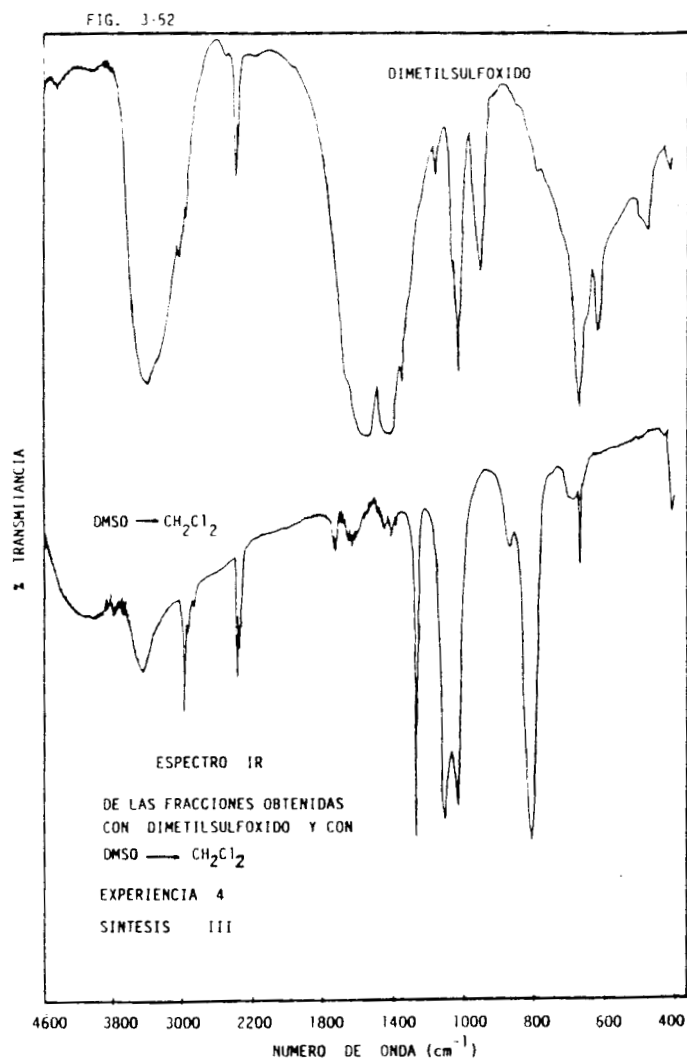
BANDAS EN EL ESPECTRO UV-Vis (Shi)
 FRACCION OBTENIDA CON CH_2Cl_2 , ACETONA,
 METANOL Y DMSO EN LA EXPERIENCIA 4
 SINTESIS III

DISOL- VENTE	LONGITUD DE ONDA (nm)
Dicloro- metano	645
	591
	549
	514
	478
	418
Acetona	414
Metanol	---
Dimetil- sulfóxido	418

Los espectros IR de las fracciones anteriores se encuentran en las figuras 3-51 y 3-52, observándose que son muy parecidos a los obtenidos en las experiencias 1 2 y 3. Las cantidades obtenidas fueron muy pequeñas.

FIG. 3-51





En el ya mencionado panel A-3, se citó la variación consistente en aumentar el tiempo de reflujo manteniendo las demás condiciones inalteradas. Se obtuvieron las fracciones con diclorometano, acetona, metanol y dimetilsulfóxido; para obtener la fracción $\text{DMSO} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$ correspondiente. A este ensayo se le denominó experiencia 5 de la síntesis III.

La figura 3-53 muestra los espectros UV-Vis de las fracciones conseguidas en la experiencia 5 y la tabla 3-40 los valores de las bandas respectivas.

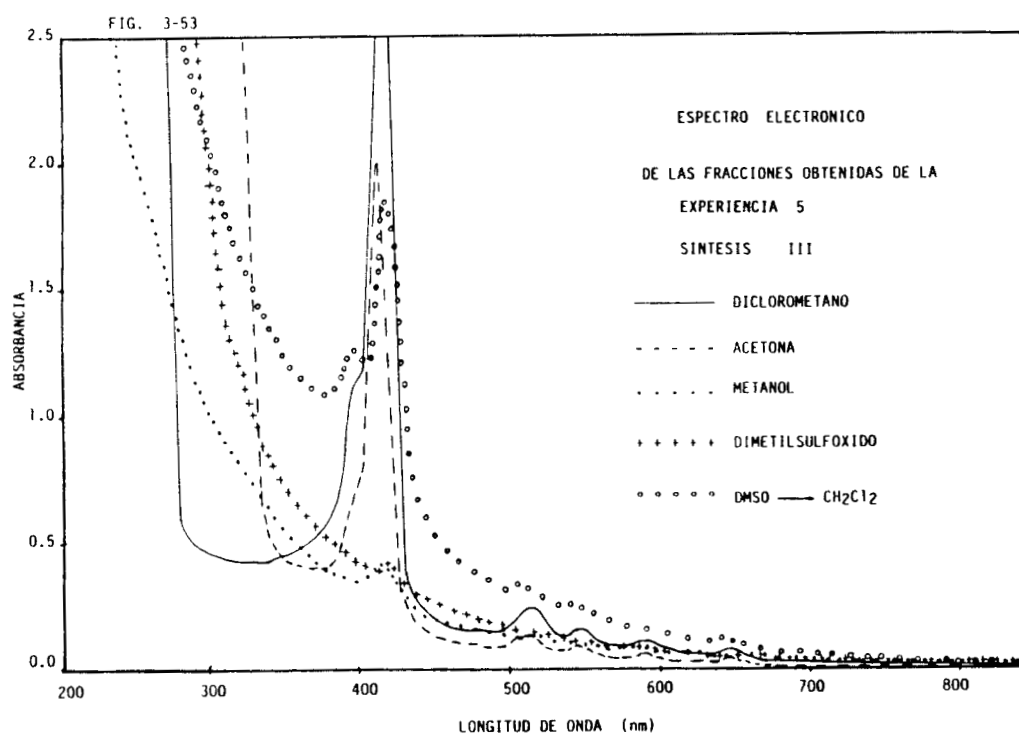


Tabla 3-40

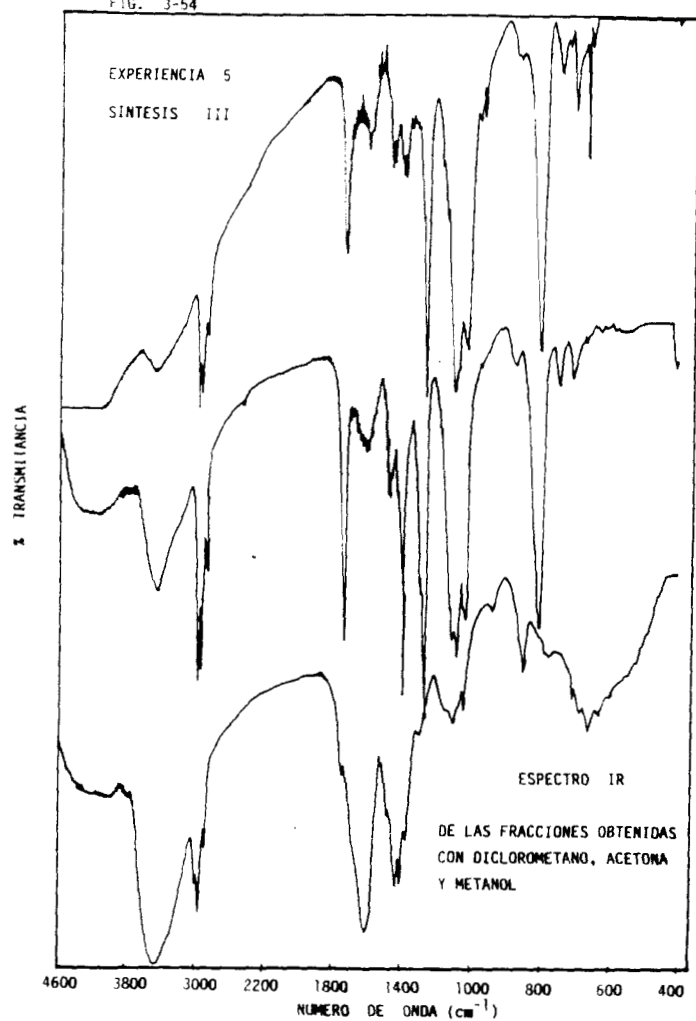
BANDAS EN EL ESPECTRO UV-Vis (Shi)
 FRACCION OBTENIDA CON CH_2Cl_2 , ACETONA, METANOL
 DMSO Y DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2 EN LA
 EXPERIENCIA 5 SINTESIS III

DISOL- VENTE	LONGITUD DE ONDA (nm)
Dicloro- metano	646
	589
	547
	512
	417
Acetona	646
	589
	547
	512
	414
Metanol	414
Dimetil- sulfóxido	417
DMSO — \longrightarrow CH_2Cl_2	416
	397

Comparando los valores de la tabla 3-39 con los de la tabla 3-40, se ve que son prácticamente iguales.

Se determinó el espectro IR de las fracciones eluidas con diclorometano, acetona y metanol, presentándose en la figura 3-54.

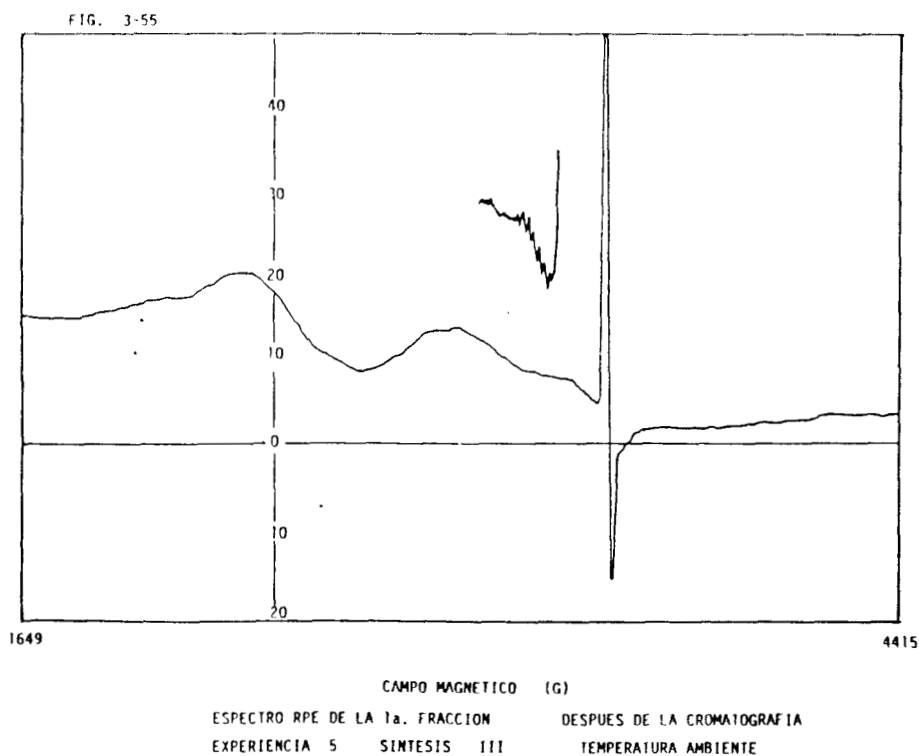
FIG. 3-54



Se observa que la fracción con acetona corresponde a la monoporfirina, la fracción con metanol, el acetylacetonato de cerio (III), además son semejantes a los de la experiencia cuatro.

A la primera fracción eluida con diclorometano, se le sacó su espectro RPE en estado sólido a la temperatura ambiente y a 77 K.

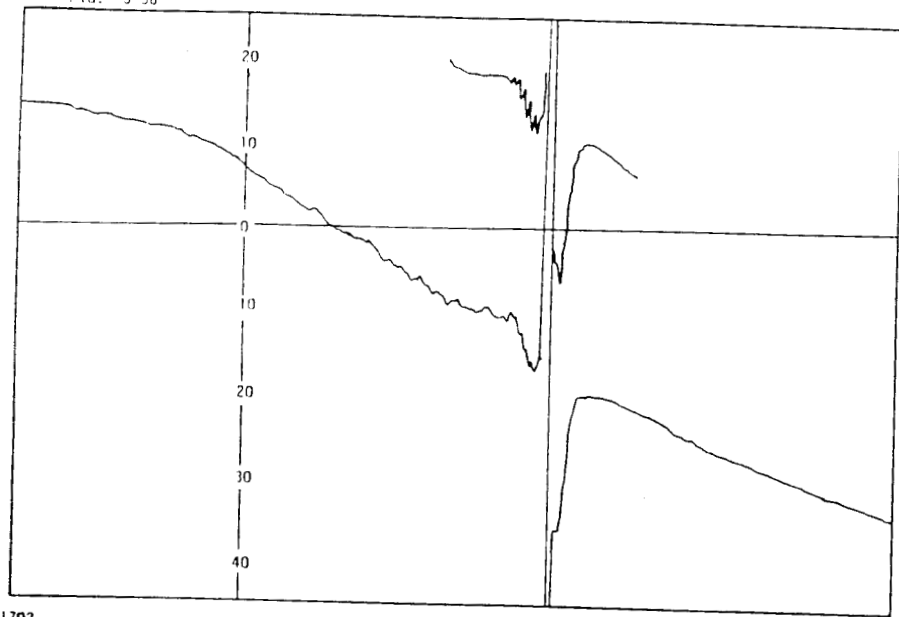
El primero se muestra en la figura 3-55 y se ven tres señales: una ancha, una múltiple y una aguda.



La señal ancha es debida a la impureza del tubo, la múltiple es una interacción superhiperfina entre el momento magnético de espin del electrón desapareado del cerio (III) y el momento magnético nuclear de los nitrógenos presentes en el ligando; la señal aguda es representativa del radical libre $(TFP)^{\cdot-}$.

El espectro a 77 K indica la presencia de una señal muy ancha, una múltiple, una aguda y una pequeña. La muy ancha es dada por el electrón $4f^1$ del cerio (III), la aguda por el anión deficiente en electrones $(TFP)^{\cdot-}$, la múltiple y la pequeña es consecuencia de una simetría axial en el compuesto. La figura 3-56 identifica el espectro a baja temperatura, además de que existe interacción superhiperfina.

FIG. 3-56



CAMPO MAGNETICO (G)
 ESPECTRO RPE DE LA 1a. FRACCION DESPUES DE LA CROMATOGRAFIA
 EXPERIENCIA 5 SINTESIS III TEMPERATURA 77 K

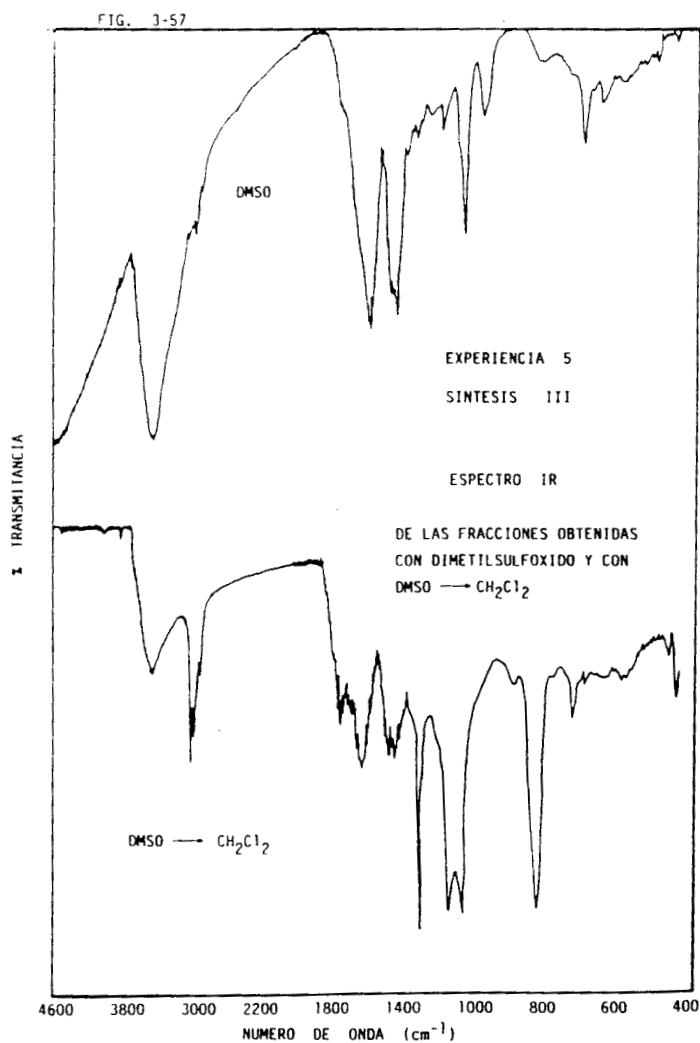
La tabla 3-41 recopila los resultados de los espectros a temperatura ambiente y 77 K de la primera fracción de la experiencia cinco.

Tabla 3-41

RESULTADOS EN LOS ESPECTROS DE RPE DE LA 1a. FRACCION
A TEMPERATURA AMBIENTE Y 77 K DE LA EXPERIENCIA 5
SINTESIS III

Señal	TEMPERATURA AMBIENTE			77 K		
	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Ancha	2526.59	372.76	2.762	---	---	---
Múltiple	---	<>=15.19	2.050	---	<>=15.19	2.060
Aguda	3502.43	21.27	1.937	3381.46	18.61	2.005
Pequeña	---	---	---	3407.38	19.94	1.989

Se sacaron dos espectros IR, el de la fracción obtenida con DMSO y el correspondiente a DMSO \longrightarrow CH₂ Cl₂, que se muestran en la figura 3-57, resultando ser muy parecidos con los de la experiencia cuatro.



Debido a la analogía de los espectros IR de las experiencias 4 y 5 de las fracciones obtenidas con el mismo disolvente, los valores del número de onda se dan en las siguientes tablas:

- Tabla 3-42 fracción obtenida con CH₂Cl₂
- Tabla 3-43 fracción obtenida con acetona
- Tabla 3-44 fracción obtenida con metanol
- Tabla 3-45 fracción obtenida con DMSO
- Tabla 4-46 fracción DMSO → CH₂Cl₂

Los espectros IR de la primera fracción de las experiencias 4 y 5 no son iguales a los equivalentes de las experiencias 1, 2 y 3, ya que en ellos aparece la banda de absorción del grupo carbonilo del acetilacetato presente en la monoporfirina, tal como puede verse en la tabla 3-42.

Tabla 3-42

BANDAS EN LOS ESPECTROS IR
FRACCION EN CH_2Cl_2 EN LAS
EXPERIENCIAS 4 Y 5 SINTESIS III

NUMERO DE ONDA (cm^{-1})			
Experiencia 4		Experiencia 5	
3435	p	3451	p
2959	p	2959	m
2926	p	2926	m
2860	p	2860	mp
1728	m	1728	f
1597	mp	1597	p
1466	m	1466	p
1384	p	1384	p
1285	m	1261	f
1121	m	1072	f
1072	m	1023	f
957	p	966	p
867	p	867	mp
801	m	801	f
744	p	744	p
703	p	703	p
408	mp	408	mp

Las fracciones eluidas con acetona de las experiencias 4 y 5 son iguales, sólo varían en la intensidad de algunas bandas, como se ve en la tabla 3-43.

Tabla 3-43

BANDAS EN LOS ESPECTROS IR
FRACCION EN ACETONA EN LAS
EXPERIENCIAS 4 Y 5 SINTESIS III

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)			
Experiencia 4		Experiencia 5	
3435	m	3435	m
2959	f	2959	f
2926	f	2926	f
2860	m	2860	m
1728	f	1720	f
1605	mp	1597	mp
1458	p	1458	p
1384	p	1384	f
1261	f	1261	f
1089	f	1097	f
1072	f	1072	f
801	p	801	f
408	p	408	p

Para consideraciones prácticas, los espectros de la fracción en acetona de las experiencias 1, 3, 4 y 5 son iguales; el de la experiencia 2 muestra algunas bandas desplazadas con respecto a los otros, y también difieren en intensidad.

Las fracciones separadas con metanol de las dos últimas experiencias realizadas muestran prácticamente las mismas bandas, los valores numéricos aparecen en la tabla 3-44.

Tabla 3-44

BANDAS EN LOS ESPECTROS IR
 FRACCION CON METANOL EN LAS
 EXPERIENCIAS 4 Y 5 SINTESIS III

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)			
Experiencia 4		Experiencia 5	
3435	m	3435	f
----		2959	p
----		2926	p
----		2860	p
2787	p	----	
2705	p	----	
1704	p	1728	p
1581	f	1581	f
1417	f	1409	f
----		1384	f
1368	m	1351	m
1015	p	1023	p
925	p	933	p
801	f	842	m
769	p	769	mp
654	f	654	m

En este caso también son iguales los espectros de las fracciones obtenidas con metanol de las cinco experiencias.

En la tabla 3-45 se encuentran las bandas IR del sólido residual después de destilar DMSO de las experiencias 4 y 5, las que se pueden considerar como iguales entre de 1800 y 400 cm⁻¹.

Tabla 3-45

BANDAS EN LOS ESPECTROS IR
 FRACCION CON DMSO
 EXPERIENCIAS 4 Y 5 SINTESIS III

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)			
Experiencia 4		Experiencia 5	
3394	f	3435	f
3008	mp	----	
----		2967	mp
2926	mp	2926	mp
1540	f	1564	f
1417	f	1409	f
1138	p	1138	p
1015	f	1023	f
941	m	949	m
670	f	670	m
613	m	613	p

Los valores de las bandas correspondientes a las vibraciones de los componentes de la fracción DMSO \longrightarrow CH₂Cl₂ de las experiencias 4 y 5, se recopilan en la tabla 3-46, como puede verse son iguales. Además, estos datos también son similares a los de la fracción DMSO \longrightarrow CH₂Cl₂ de las experiencias 1 y 3.

Tabla 3-46

BANDAS EN LOS ESPECTROS IR
 FRACCION CON DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2
 EXPERIENCIAS 4 Y 5 SINTESIS III

NUMERO DE ONDA (cm^{-1})			
Experiencia 4		Experiencia 5	
3435	m	3427	m
2959	m	2959	m
2926	p	2926	m
2852	p	2852	p
1720	p	1720	m
1630	p	1597	m
1409	p	1409	m
1261	f	1261	f
1097	f	1097	f
1023	f	1023	f
867	mp	867	mp
801	f	801	f
687	mp	695	p
408	m	408	m

En el apartado 2.2 parte B, se da la razón por la cual se obtuvo el espectro RPE en fase líquida a temperatura ambiente y 77 K de algunas fracciones obtenidas en las Síntesis I, II y III.

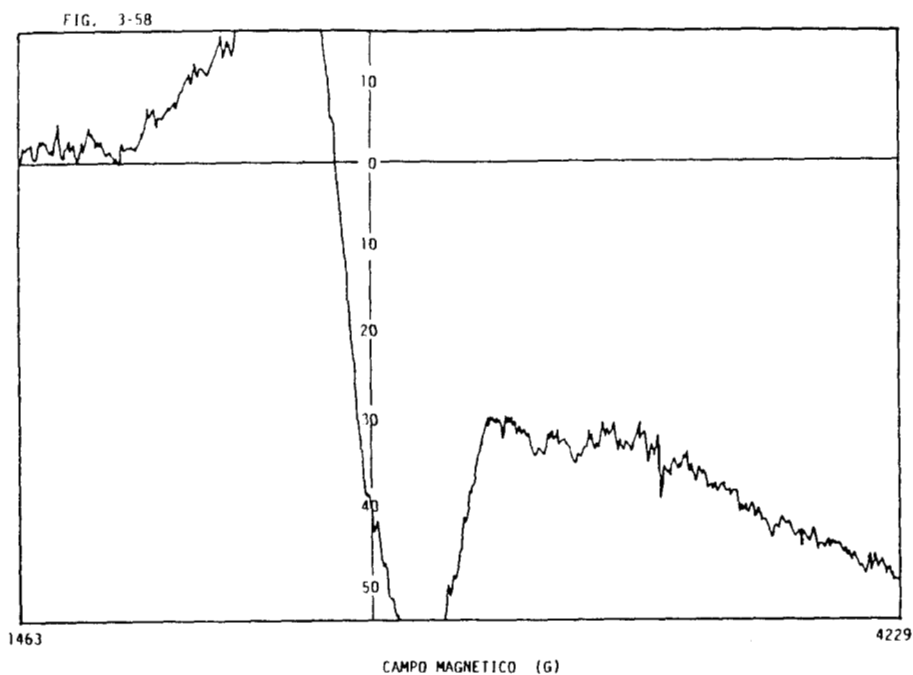
El disolvente usado para formar la fase líquida es la mezcla tolueno/diclorometano 1:1 ($\text{TOL}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1).

Los espectros correspondientes a la primera fracción de la Síntesis I fueron dados en las figuras 3-3 y 3-4, los valores de las absorciones en la tabla 3-6.

A continuación se presentan las figuras donde se muestran los espectros RPE en fase líquida a temperatura ambiente y 77 K, de las fracciones que fueron caracterizadas por RPE en estado sólido. También se obtuvo el espectro de la primera fracción de la síntesis II Bu que estaba en fase líquida densa.

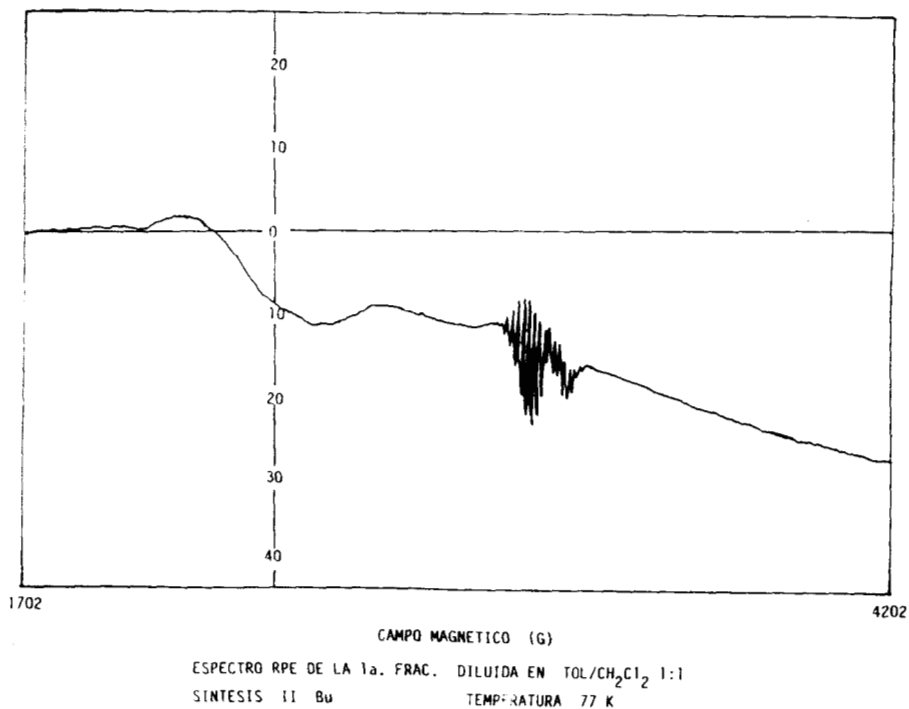
De igual manera, se dan los valores del campo magnético (gauss), ancho de banda (gauss) y factor g de los espectros en las tablas correspondientes.

La figura 3-58 muestra el espectro de la primera fracción de la Síntesis II Bu a temperatura ambiente; la figura 3-59 el espectro a 77 K.



ESPECTRO RPE DE LA 1a. FRAC. DILUIDA EN TOL/CH₂Cl₂ 1:1
SINTESIS II Bu TEMPERATURA AMBIENTE

FIG. 3-59



De los espectros anteriores, el que fue corrido a temperatura ambiente está compuesto por una señal ancha únicamente; el espectro a 77 K manifiesta la presencia de la señal ancha, de una señal múltiple que está compuesta por diecisiete señales pequeñas y de la trayectoria de una señal muy ancha.

Es importante señalar que el espectro a baja temperatura (Fig.3-59) es muy similar al obtenido en fase líquida en la primera fracción de la síntesis I diluida con la mezcla tolueno/CH₂Cl₂ 1:1 (Fig.3-4), por lo tanto la explicación de sus bandas es la misma, todo lo cual ratifica una vez más que en esas fracciones se obtuvo el tris(tetrafenilporfirinato) de dicerio (III).

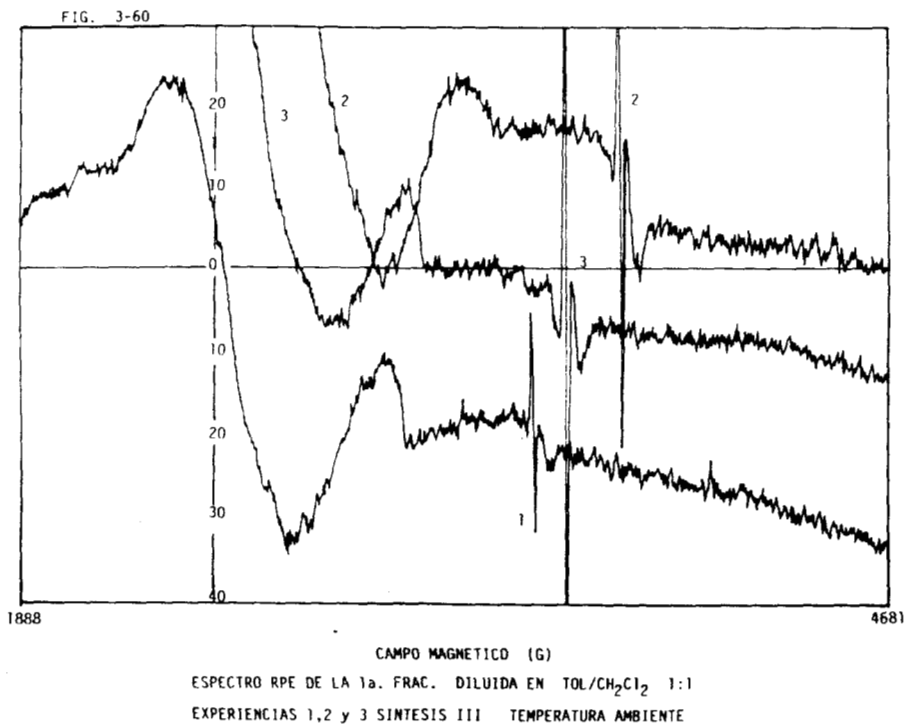
La tabla 3-47 da los valores de las señales en los espectros de las figuras 3-58 y 3-59; de la señal múltiple se da el valor promedio.

Tabla 3-47

RESULTADOS DE LOS ESPECTROS RPE DE LA 1a. FRAC.
DILUIDA EN TOL/CH₂Cl₂ 1:1 A TEMPERATURA AMBIENTE Y 77 K
SINTESIS II Bu

Señal	TEMPERATURA AMBIENTE			77 K		
	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Ancha	2526.59	398.85	2.762	2433.52	452.03	2.789
Múltiple	----	----	----	----	<>=18.99	<>=2.021

El espectro RPE de la primera fracción de las experiencias 1, 2 y 3 de la síntesis III a temperatura ambiente aparece en la figura 3-60.



En los tres espectros presentados en la figura anterior, dos de ellos están desplazados sobre el campo magnético para que se distingan mejor las señales, todos ellos presentan cuatro señales: la ancha, una mediana, una aguda y una pequeña.

La información más importante extraída de estos espectros es la presencia de la señal aguda, confirmando la existencia de un radical libre y por ende la de la metaloporfirina de cerio en la relación $(TFP)^{-2}Ce(TFP)^2$. Es preciso hacer notar que la señal múltiple no se distingue.

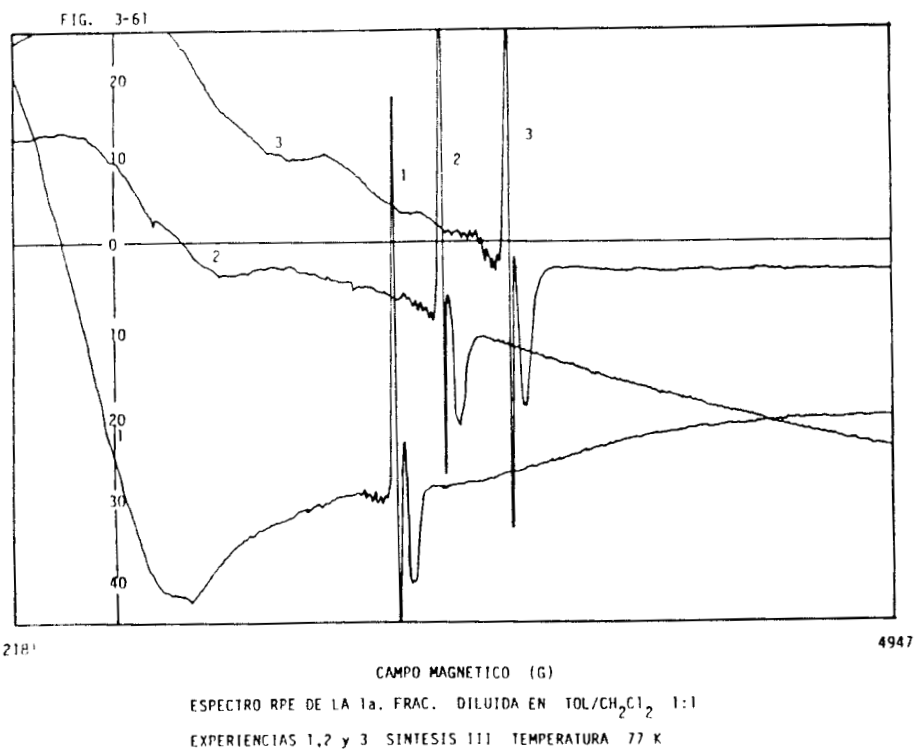
Los valores de las señales de los tres espectros están agrupados en la tabla 3-48.

TABLA 3 - 48

RESULTADOS EN LOS ESPECTROS DE RPE DE LA PRIMERA FRACCION DILUIDA EN
 TOLUENO/CH₂Cl₂ 1:1 A TEMPERATURA AMBIENTE CORRESPONDIENTES
 A LAS EXPERIENCIAS 1, 2 Y 3 DE LA SINTESIS III

SEÑAL	E X P E R I E N C I A 1			E X P E R I E N C I A 2			E X P E R I E N C I A 3		
	CAMPO MAGNETICO (GAUSS)	ANCHO DE BANDA (GAUSS)	FACTOR g	CAMPO MAGNETICA (GAUSS)	ANCHO DE BANDA (GAUSS)	FACTOR g	CAMPO MAGNETICO (GAUSS)	ANCHO DE BANDA (GAUSS)	FACTOR g
ANCHA	2526.59	398.93	2.616	2529.59	414.39	2.756	2519.84	436.5	2.761
MEDIANA	3051.74	93.065	2.28	3029.49	98.66	2.30	3009.25	66.13	2.31
AGUDA	3483.38	11.97	1.999	3506.35	13.15	1.998	3468.91	19.84	2.006
PEQUEÑA	3523.71	39.88	1.976	3519.51	39.46	1.981	3508.59	33.068	1.983

El espectro RPE a 77 K de la primera fracción de las experiencias 1,2 y 3 se manifiesta en la figura 3-61.



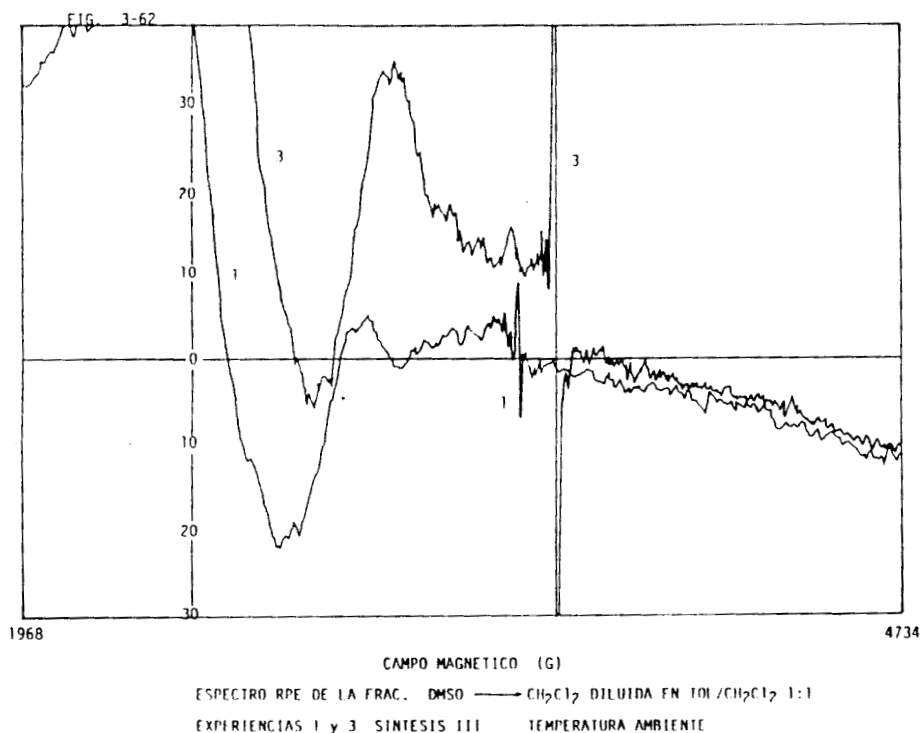
Los tres espectros presentan cinco señales: una ancha, una múltiple, una aguda, una pequeña y el trazo de una muy ancha. La ancha es debida a la impureza del tubo, las demás tienen el mismo origen que las de la figura 3-42; la diferencia es la presencia de la señal múltiple que ahora sí se aprecia.

Los valores calculados para el campo magnético, ancho de banda y factor g están recopilados en la tabla 3-49, donde se da el valor promedio para la señal múltiple.

TABLA 3-49
 RESULTADOS EN LOS ESPECTROS DE RPE DE LA PRIMERA FRACCION DILUIDA
 EN TOLUENO/CH₂Cl₂ 1:1 A 77K CORRESPONDIENTES
 A LAS EXPERIENCIAS 1, 2 Y 3 DE LA SINTESIS III

SEÑAL	EXPERIENCIA 1				EXPERIENCIA 2				EXPERIENCIA 3			
	CAMPO MAGNETICO (GAUSS)	ANCHO DE BANDA (GAUSS)	FACTOR g		CAMPO MAGNETICO (GAUSS)	ANCHO DE BANDA (GAUSS)	FACTOR g		CAMPO MAGNETICO (GAUSS)	ANCHO DE BANDA (GAUSS)	FACTOR g	
ANCHA	2353.75	717.93	2.88		2446.82	478.62	2.774		2446.82	531.8	2.774	
MULTIPLE	-- -- --	$\langle \Delta \rangle = 16.18$	2.043		-- -- --	$\langle \Delta \rangle = 15.51$	$\langle \Delta \rangle = 2.049$		-- -- --	$\langle \Delta \rangle = 16.61$	2.062	
AGUDA	3390.76	13.295	2.001		3388.11	10.63	2.003		3386.78	7.977	2.004	
PEQUEÑA	3431.98	23.93	1.977		3420.67	33.23	1.984		3417.35	37.226	1.986	

La figura 3-62 muestra los espectros RPE de la fracción DMSO \rightarrow CH_2Cl_2 a temperatura ambiente de las experiencias 1 y 3; de esta fracción en estado sólido, no se corrieron los espectros a las dos temperaturas.



En los espectros se consideraron tres señales: una ancha, una múltiple y una aguda; la ancha es generada por la impureza paramagnética del tubo, la múltiple es debida a una interacción superhiperfina y la aguda es producida por un radical libre, implicando la presencia del compuesto de cerio (III) en la relación 1:2, este último compuesto en esta fracción es considerado como una impureza del compuesto $\text{Ce}_2(\text{TFP})_3$, porque la columna contenía restos del $\text{Ce}(\text{TFP})_2$ paramagnético que no se eluyó con diclorometano.

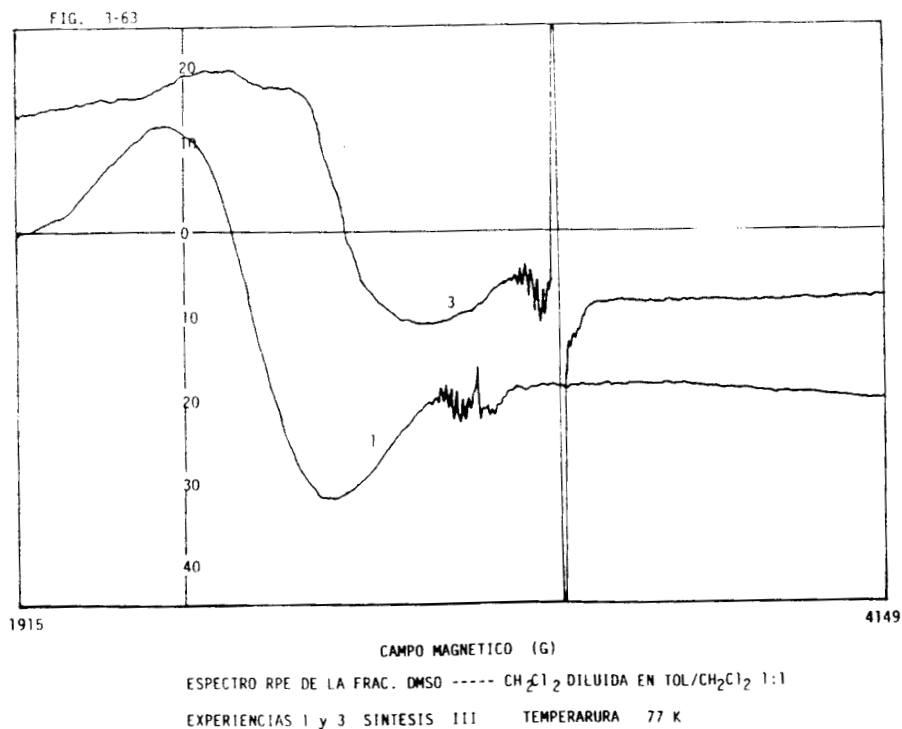
La tabla 3-50 muestra los datos obtenidos de las señales presentes en la figura anterior.

Tabla 3-50

RESULTADOS DE LOS ESPECTROS RPE DE LA FRACCION
 DMSO \longrightarrow CH₂Cl₂ DILUIDA EN TOL/CH₂Cl₂ 1:1
 TEMPERATURA AMBIENTE DE LA EXPERIENCIAS 1 Y 3
 SINTESIS III

Señal	EXPERIENCIA 1			EXPERIENCIA 3		
	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Ancha	2533.23	385.55	2.755	2533.23	412.145	2.755
Múltiple	----	----	----	----	<>=13.29	2.026
Aguda	3483.83	10.63	2.003	3497.12	13.29	1.996

En la figura 3-63 se ofrece el espectro RPE a 77K de la fracción DMSO \longrightarrow CH₂Cl₂, esto es para las experiencias 1 y 3 de la síntesis III.



Los espectros de la figura 3-63, presentan tres señales que son: una ancha una múltiple y una aguda. La señal ancha es la generada por la impureza del tubo, la señal múltiple es la manifestación de la interacción del momento magnético de espín electrónico del electrón desapareado del cerio (III) con el momento magnético de espín nuclear de los nitrógenos presentes en el ion porfirinato. Nuevamente la señal aguda indica la presencia del compuesto 1:2, que es considerado como una impureza del $Ce_2(TFP)_3$, no existe la señal pequeña por lo tanto, esta fracción no es igual a la que se obtuvo como primera en las mismas experiencias.

Los valores extraídos de las señales están presentes en la tabla 3-31, donde se da el valor promedio de las señales múltiples.

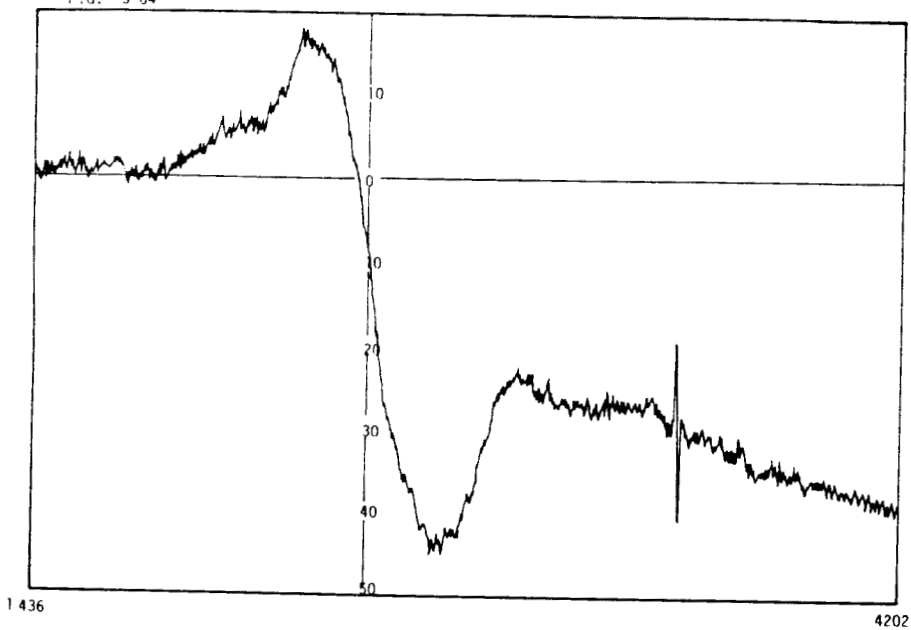
Tabla 3-51

RESULTADOS DE LOS ESPECTROS RPE DE LA FRACCION
 DMSO \longrightarrow CH₂Cl₂ DILUIDA EN TOL/CH₂Cl₂ 1:1
 77 K DE LAS EXPERIENCIAS 1 Y 3
 SINTESIS III

Señal	EXPERIENCIA 1			EXPERIENCIA 3		
	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Ancha	2666.18	518.50	2.54	2686.13	558.39	2.52
Múltiple	----	<>=16.28	<>=2.026	----	<>=17.72	2.396
Aguda	3384.11	13.29	2.005	3390.76	13.29	2.003

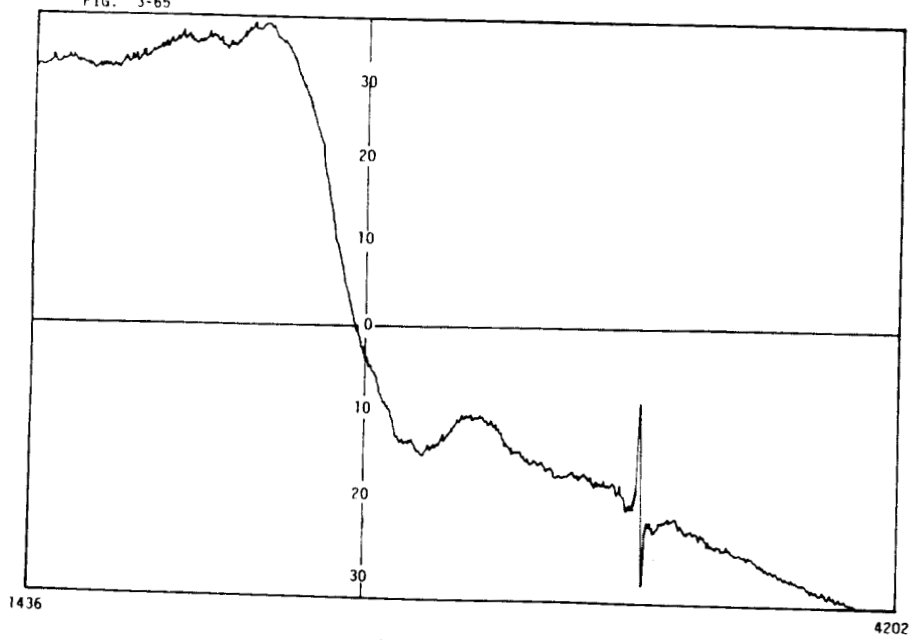
Las figuras 3-64 y 3-65 corresponden a los espectros RPE de la primera fracción de la experiencia 5 a temperatura ambiente y 77 K , respectivamente.

FIG. 3-64



CAMPO MAGNETICO (G)
ESPECTRO RPE DE LA 1a. FRAC. DILUIDA EN TOL/CH₂Cl₂ 1:1
EXPERIENCIA 5 SINTESIS III TEMPERATURA AMBIENTE

FIG. 3-65



CAMPO MAGNETICO (G)
ESPECTRO RPE DE LA 1a. FRAC. DILUIDA EN TOL/CH₂Cl₂ 1:1
EXPERIENCIA 5 SINTESIS III TEMPERATURA 77 K

En ambos espectros se distinguen dos señales una ancha y una aguda, la primera es debida a la impureza del tubo y la aguda al bis(tetrafenilporfrinato) de cerio (III), siendo esta última de muy baja intensidad por lo mismo se dificulta la apreciación de la señal múltiple y de la pequeña. Los resultados de las señales están en la tabla 3-52.

Tabla 3-52

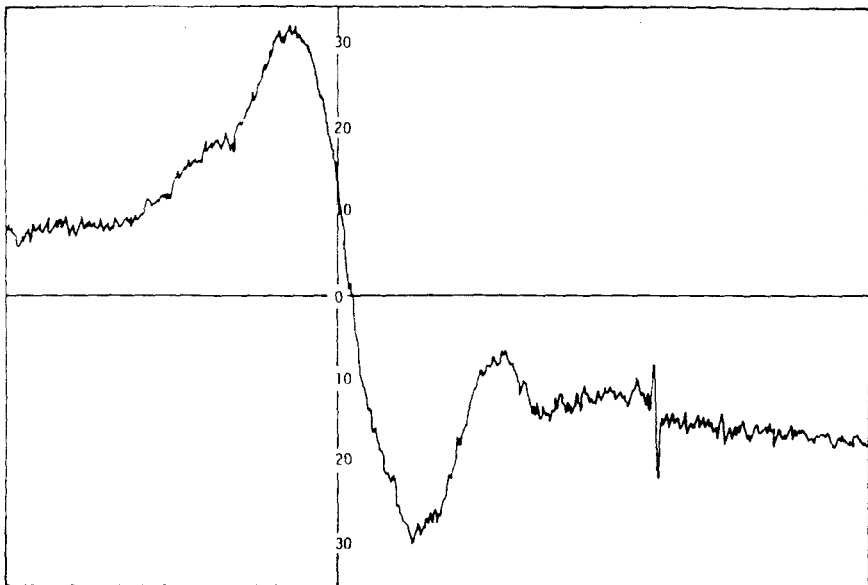
RESULTADOS DE LOS ESPECTROS RPE DE LA 1A. FRACCION
DILUIDA EN TOL/CH₂Cl₂ 1:1 A TEMPERATURA AMBIENTE Y 77 K
DE LA EXPERIENCIA 5 SINTESIS III

Señal	TEMPERATURA AMBIENTE			77 K		
	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g	Campo magnético (gauss)	Ancho de banda (gauss)	Factor g
Ancha	2539.88	425.45	2.742	2433.52	505.21	2.789
Aguda	3490.47	13.29	1.995	3385.44	10.63	2.004

NOTA: En ambos espectros no se distinguen la señal múltiple ni la señal pequeña.

El espectro RPE de la fracción DMSO \longrightarrow CH₂Cl₂ de la experiencia 5 a temperatura ambiente y 77 K está presente en la figura 3-66 y 3-67, respectivamente.

FIG. 3-66



1409

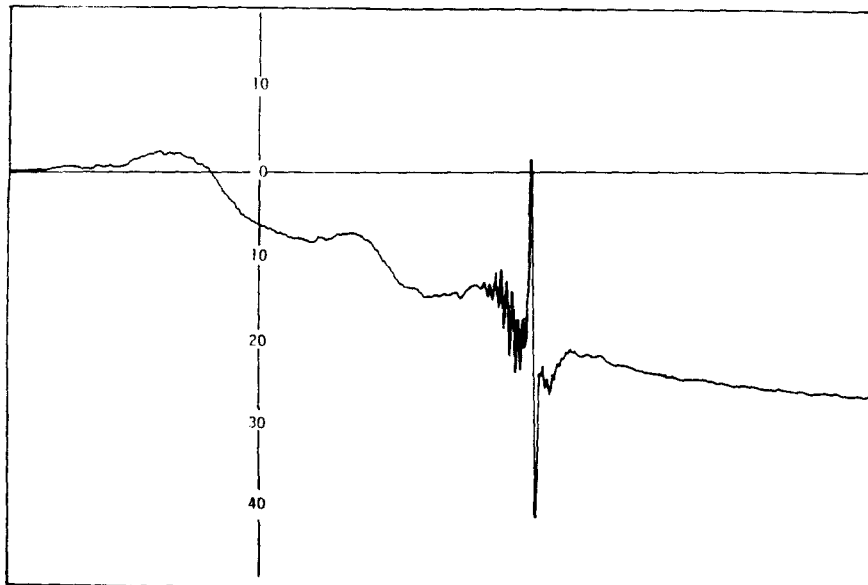
4175

CAMPO MAGNETICO (G)

ESPECTRO RPE DE LA FRAC. DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2 DILUIDA EN TOL/ CH_2Cl_2 1:1

EXPERIENCIA 5 SINTESIS III TEMPERATURA AMBIENTE

F. 3-67



1702

4202

CAMPO MAGNETICO (G)

ESPECTRO RPE DE LA FRAC. DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2 DILUIDA EN TOL/ CH_2Cl_2 1:1

EXPERIENCIA 5 SINTESIS III TEMPERATURA 77 K

Los espectros son iguales a los descritos en las figuras 3-62 y 3-63; también sólo se consideran tres señales dando la misma explicación que entonces.

La tabla 3-53 ordena los valores de las bandas y de la señal múltiple, el valor promedio.

Tabla 3-53

RESULTADOS DE LOS ESPECTROS RPE DE LA FRACCION
 DMSO \longrightarrow CH_2Cl_2 DILUIDA EN $\text{TOL}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1
 A TEMPERATURA AMBIENTE Y 77 K CORRESPONDIENTES A LA
 EXPERIENCIA 5 SINTESIS III

	TEMPERATURA AMBIENTE			77 K		
señal	campo magnético (gauss)	ancho de banda (gauss)	factor g	campo magnético (gauss)	ancho de banda (gauss)	factor g
ancha	2539.67	396.15	2.74	2352.92	432.56	2.88
múltiple	----	----	----	----	$\langle \rangle = 21.62$	$\langle \rangle = 1.88$
aguda	3490.55	13.22	1.993	3377.47	13.29	2.009

Nótese que el valor del ancho de banda y el factor magnetogirico de todas las señales agudas son muy semejantes a las del electrón libre.

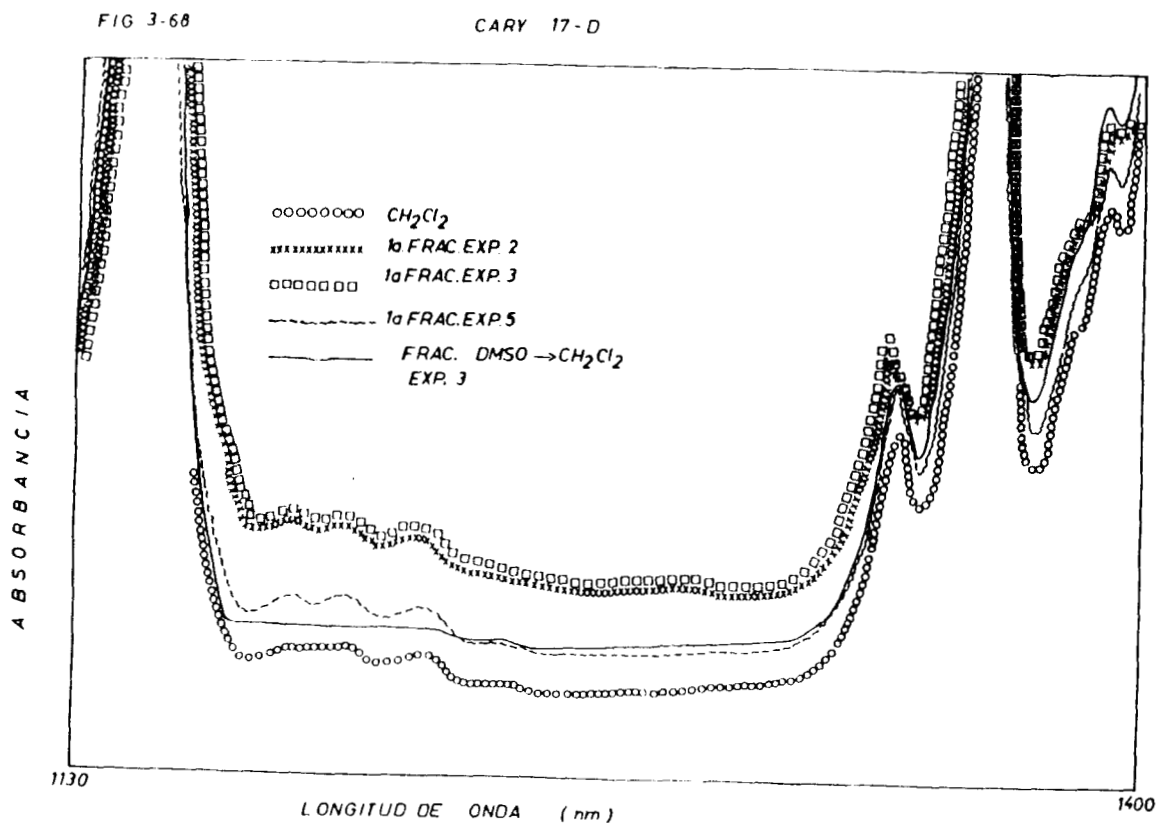
Se empleó la espectroscopía infrarrojo cercano para caracterizar las tetrafenilporfirinas de cerio (III) de doble y triple pared.

De los espectros UV-Vis, IR y RPE se consideró que el bis(tetrafenilporfirinato) de cerio (III) se encuentra en la primera fracción eluida con diclorometano de las experiencia 1, 2,

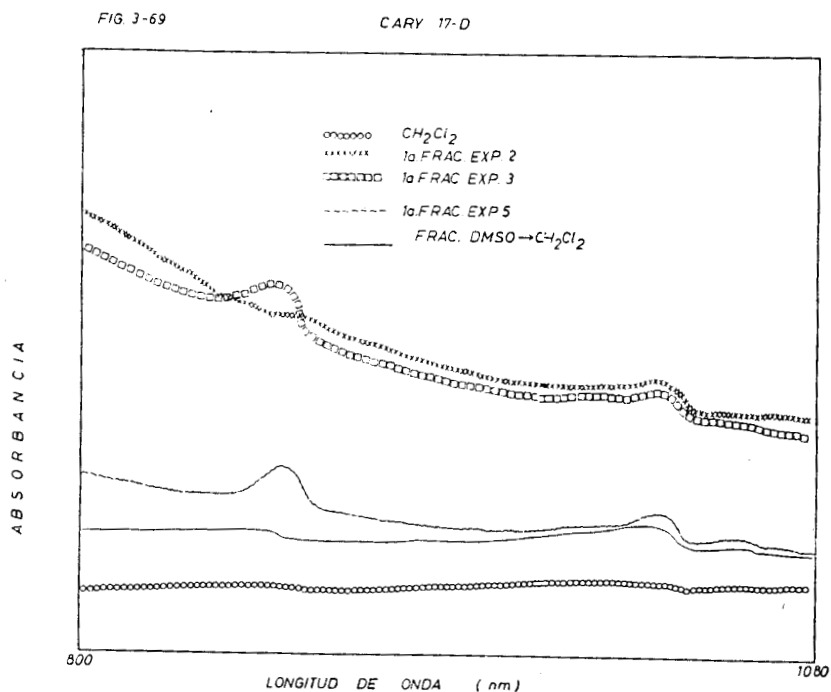
3 y 5 de la síntesis III, mientras que el tris(tetrafenilporfirinato) de dicerio (III) se obtiene en la primera fracción de la síntesis I y II Bu así como en la fracción DMSO \rightarrow CH₂Cl₂ de las experiencias 1, 3 y 5 de la Síntesis III.

En la tabla 2.2-5 se encuentran ordenadas las fracciones que se caracterizaron por Infrarrojo Cercano (ver Capítulo 2).

En la figura 3-68 aparecen los espectros en el intervalo de 1130 a 1400 nm de la primera fracción de las experiencias 2, 3,5 y el de la fracción DMSO \rightarrow CH₂Cl₂ de la experiencia 3; todos fueron obtenidos en el espectrofotómetro VARIAN UV-Vis NIR CARY 17-D utilizando como blanco al aire. En la misma figura está presente el espectro del diclorometano, comparando los demás espectros con él, se observa que son iguales, por lo tanto en ellos no se manifiesta la banda debida a la transferencia de carga interna ^(11,17) en el compuesto tipo emparedado de doble pared.



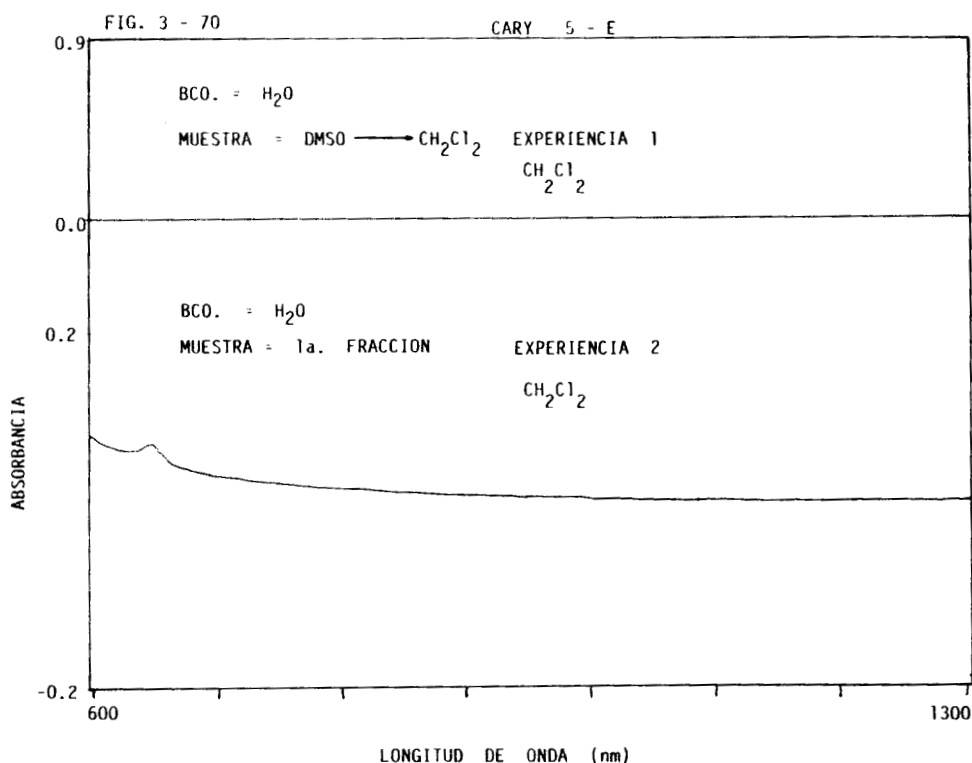
En la figura 3-69 aparecen en el intervalo de 800 a 1080 nm, la parte complementaria de los espectros de las mismas fracciones a las que se hizo referencia en el párrafo anterior, mostrando dos bandas de absorción, una en 878 nm y la otra en 1015 nm que son propias del diclorometano; nótese que la trayectoria del espectro va hacia arriba en el intervalo de 800 a 1100 nm.



Se utilizó el espectrofotómetro UV-Vis CARY 5-E marca VARIAN para comprobar los resultados obtenidos con el CARY 17-D, obteniéndose los espectros de las fracciones mencionadas en la tabla 2.2-5 y se utilizaron dos sustancias como blanco. Se obtuvieron

los espectros del diclorometano tomando como blanco al agua y al aire, éstos están en la figura 1-5.

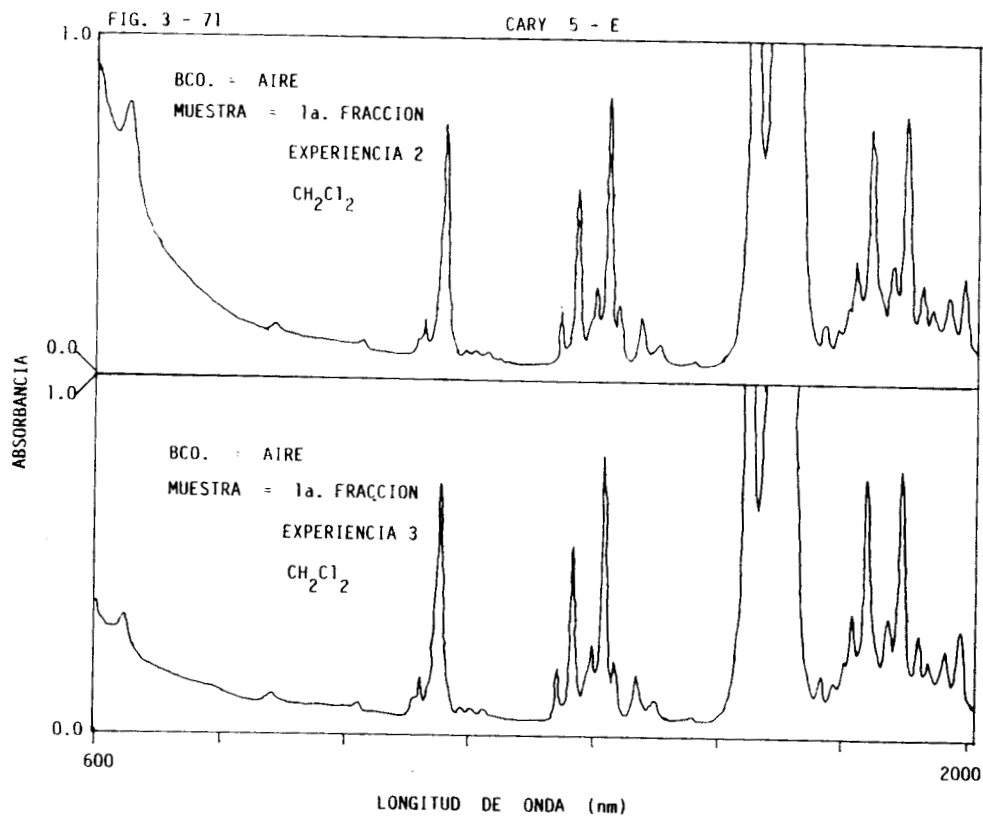
En la figura 3-70 están presentes los espectros de la fracción DMSO \rightarrow CH_2Cl_2 de la experiencia 3 y la primera fracción de la experiencia 2, ambas pertenecen a la síntesis III, se utilizó el agua como blanco; el intervalo de la longitud de onda utilizado es de 600 a 1300 nm.



Se puede observar que las bandas del disolvente no están presentes en el intervalo de 600 a 1300 nm.

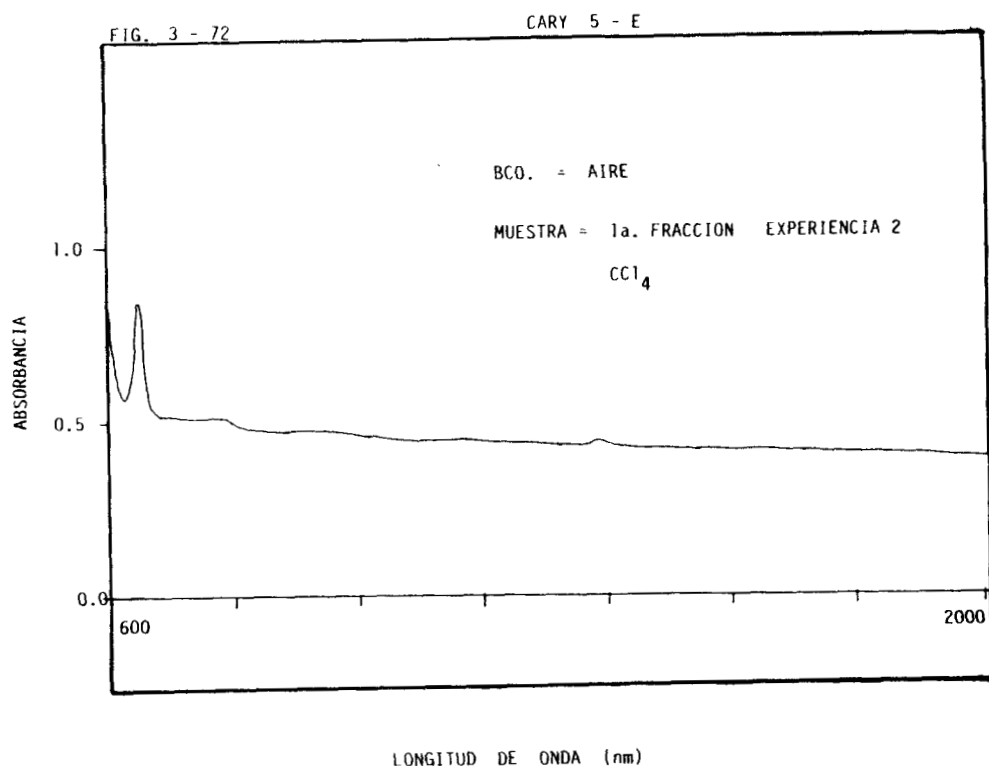
Después se usó como blanco al aire, obteniéndose los espectros de la primera fracción de las experiencias 2 y 3 de la síntesis III; dichos espectros se encuentran en la figura 3-71 y el intervalo de la longitud de onda es de 600 a 2000 nm, se

observa lo mismo que en las figuras 3-68 y 3-69.



Se cambió el disolvente por tetracloruro de carbono para disolver la primera fracción de la experiencia 2. También se obtuvo antes el espectro de este disolvente utilizando como blanco al aire y es el que se muestra en la figura 1-6.

Bajo estas condiciones se corrió el espectro en el intervalo de 600 a 2000 nm y es el que se da en la figura 3-72.



En él aparece la banda Q de la metaloporfirina y la banda propia del disolvente Fig.1-6, aquí tampoco se presenta la absorción de la transferencia de carga interna.

Con base en lo expresado por Buchler y colaboradores⁽²⁰⁾, quienes reportan haber utilizado el 2,6-Lutidin (1000:1) para detectar la transferencia de carga interna en la región del infrarrojo cercano; la ausencia de dicha banda al trabajar con el bis(tetrafenilporfirinato) de cerio (III), puede atribuirse a la carencia del compuesto usado por ellos, que al parecer es un reac-

tivo de desplazamiento.

El otro resultado que se aborda en este momento, es el relativo al aumento en la absorción de la trayectoria a partir de 1100 nm hasta 800 ó 600 nm según el aparato empleado. Tal aumento es atribuido a la presencia del cerio (IV) en el compuesto Ce(EOP)_2 neutro propuesto por Buchler^(5,7).

A continuación se dan los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades magnéticas, según se mencionó en el apartado 2.3 PARTE C.

En este momento es pertinente recordar que el método de RPE se aplicó para caracterizar estos tipos de metaloporfirinas, todo lo cual se menciona en la sección 2-2 y los resultados en el contexto de este capítulo.

Se midió la susceptibilidad magnética y se calculó el momento magnético efectivo de las fracciones que se consideraron como las tetrafenilporfirinas de cerio (III) de doble y triple pared, esto para la síntesis III.

En la tabla 3-54 aparece la fracción, experiencia, susceptibilidad magnética molar corregida (χ_M^{corr}) y el momento magnético efectivo (μ_{ef}) de las fracciones a las que se hizo referencia en el párrafo anterior.

Tabla 3-54

VALORES DE LA χ_M^{corr} y μ_{ef} DE LAS FRACCIONES CONSIDERADAS COMO LAS TETRAFENILPORFIRINAS DE CERIO (III) DE DOBLE Y TRIPLE PARED

SINTESIS III

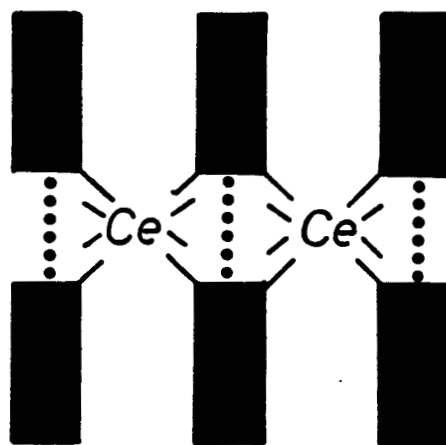
FRACCION Y EXPERIENCIA	MASA DE LA MUESTRA (mg)	χ_M^{corr}	μ_{ef} (MB)
1a. FRAC. EXPERIENCIA 1	4.03	3.223×10^{-3}	2.77
1a. FRAC. EXPERIENCIA 2	16.75	1.853×10^{-3}	2.10
1a. FRAC. EXPERIENCIA 3	8.17	2.478×10^{-3}	2.43
1A. FRAC. EXPERIENCIA 5	15.18	9.951×10^{-4}	1.54
FRAC. DMSO \rightarrow CH ₂ Cl ₂ EXPERIENCIA 1	2.26	2.01×10^{-2}	6.92
FRAC. DMSO \rightarrow CH ₂ Cl ₂ EXPERIENCIA 3	4.10	3.083×10^{-3}	2.71
FRAC. DMSO \rightarrow CH ₂ Cl ₂ EXPERIENCIA 5	3.51	6.530×10^{-3}	3.94

En esta tabla aparecen los valores de la susceptibilidad magnética molar corregida, todos los datos numéricos son positivos; esto implica que los compuestos presentes en las fracciones son paramagnéticos.

Asimismo, se registran los valores del momento magnético efectivo de las fracciones a las que se hizo la medición de la susceptibilidad magnética, los cuales son diferentes; al compararlos con el valor del momento magnético efectivo del ion cerio (III) aislado que es de 2.54 MB y con el correspondiente al $\text{Ce}_2(\text{OEP})_3$ que es del orden de 2.2 MB⁽⁶⁾, se observa que algunos rebasan estas medidas, en tanto que otros están por debajo de ellas. La explicación de esta inconsistencia en los resultados se dificulta por no tener la certidumbre necesaria, respecto a la pureza de las tetrafenilporfirinas de cerio de doble y triple pared.

CAPITULO 4

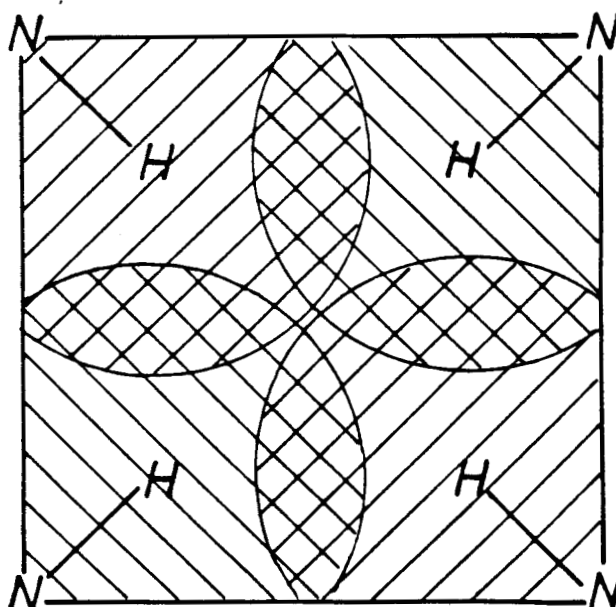
CONCLUSIONES



CAPITULO 4.- CONCLUSIONES.

- 1.- Al aplicar las técnicas de Buchler, Bocian y la síntesis a partir del óxido de cerio (IV), se identificó al $Ce_2(TFP)_3$ en fase líquida densa.
- 2.- Se encontró que la agitación durante el reflujo tiene un valor fundamental para la obtención de las tetrafenilporfirinas de cerio (III) tipo emparedado de doble y triple pared en estado sólido.
- 3.- El proceso de agitación marca la diferencia entre las técnicas de Buchler, Bocian y la propuesta en este trabajo.
- 4.- La técnica que se propone en este trabajo ofrece las siguientes ventajas:
 - . Es reproducible
 - . Permite separar las tetrafenilporfirinas de Ce (III)
 - . Da lugar a la caracterización de $Ce(TFP)_2$ y $Ce_2(TFP)_3$ en estado sólido facilitando su manipulación
 - . Se efectúa con mayor rapidez.
- 5.- Se comprobó que el bis(tetrafenilporfirinato) de cerio (III) y el tris(tetrafenilporfirinato) de dicerio (III) son paramagnéticos.
- 6.- Hasta donde se sabe es la primera vez que se obtienen las tetrafenilporfirinas de cerio (III), ya que no se encuentra dicha información en la literatura.

BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Dolphin, D.; **The Porphyrins**; Vol. I, II, III, IV, V; Academic Press: London, 1978.
- 2.- Smith, K. M.; **Porphyrins and Metalloporphyrins**; Elsevier Sc. Pub. Co.:Amsterdan, 1975.
- 3.- Horrocks, Jr.W.D.and Wong, C.-P.; **J. Am. Chem. Soc.**; 98 (23) 7157 (1976).
- 4.- Wong, C.P. In **Inorganic Syntheses**; Holt, L., Ed.; Wiley: New York, 1983; Vol 22; pp 156-162.
- 5.- Buchler J.W. and Knoff, M.; **Opt. Prop. Struct. Tetrapyrroles, Proc. Symp.**; 91 (1984) Published 1985.
- 6.- Buchler, J. W., De Cian, A., Fischer, J., Kihn-Botulinski, M., Paulus, H. and Weiss, R.; **J. Am. Chem. Soc.**; 108 (13) 3652 (1986).
- 7.- Buchler, J. W., Elsässer, K.,Kihn-Botulinski, M., Scharbert, B. and Tansil, S., **Am. Chem. Soc. Symposium Series**; 32 94 (1986).
- 8.- Donohoe, R. J., Duchowski,J. K. and Bocian, D. F.; **J. Am. Chem. Soc.**; 110 (18) 6119-6124 (1988).
- 9.- Zabre, H., Andrade de Zabre, R. V.; **Química del Cerio Monografía II**; Editorial Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial: México, 1981.
- 10.- Stites, J.G., McCarty, C.N. and Quill, L.L., **J. Am. Chem. Soc.**, 70, 3142 (1948).
- 11.- Buchler, J. W., De Cian, A., Fischer, J., Kihn-Botulinski, M. and Weiss, R.; **Inorg. Chem.**; 27, (2) 339-345 (1988).
- 12.- McMillan J.A.; **Paramagnetismo Electrónico Monografía No. 14**, Organización de los Estados Americanos, D.C., 1975; Editora Eva V. Chesneau. Washington
- 13.- Williams D. H., Fleming I.; **Spectroscopic Methods In Organic Chemistry**, Second Edition; Edit. McGraw-Hill: Great Britain, 1973.
- 14.- Pretsch, E., Cler, T., Seibl, J., Simon, W.; **Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos**; Editorial Alhambra: España, 1980.
- 15.- Silvertin, R. M., Clayton Bassler, G., Morrill, T. C.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, Third Editon; John Wiley & Sons: United States of America, 1974.
- 16.- Stone, A. and Fleischer E.B.; **J. Am. Chem. Soc.**; 90 (11) 2735 (1968).
- 17.- Wang, W., Yang, Y. and Zhang, J.; **New Front.Rare Earth Sci. Appl. Proc. Int. Conf. Rare Earth Dev. Appl.**; 1, 229 (1985).
- 18.- Buchler, J. W., Hüttermann, J. and Löffler, J.; **Bull. Chem. Soc. Jpn.**; 61, 71-77 (1988).
- 19.- Odian, G.; **Principles of Polymerization**, Second Edition; John Wiley & Sons: New York, 1981.
- 20.- Buchler, J.W., Hammerschmitt, P., Kaufeld, I. and Löffler J.; **Chem. Ber.**; 124 2151-2159 (1991).
- 21.- Przystal, J.K. Bos, W.G. and Liss, I.B; **J. Inorg. Nucl. Chem.**; 33, 679 (1971).

- 22.- Buchler, J.W.; Eikelmann, G., Puppe, L. Rohbock, K., Schneehage, H.H. and Weck, D.; *Liebigs Ann. Chem.*; 745, 145 (1971).
- 23.- Wong, C.-P., Venteicher, R.F., Horrocks, Jr.W.D.; *J. Am. Chem. Soc.*; 96 (22) 7149 (1974).
- 24.- Dolphin, D., Sams, J.R., Tsing, T.B. and Wong, K.L.; *J. Am. Chem. Soc.*; 98 (22) 6970 (1976).
- 25.- Chang, A.T. and Marchon, J.C.; *Inorg. Chim. Acta Letters*; 53, L241 (1981).
- 26.- Sugimoto, H., Higashi, T., Maeda, A. Mori, M., Masuda, H. and Taga, T.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; 1234 (1983).
- 27.- Wang, W., Yang, Y. and Zhang, J.; *New Front. Rare Earth Sci. Appl. Proc. Int. Conf. Rare Earth Dev. Appl.*; 1, 229 (1985).
- 28.- Kasuga, K. Ando, M. and Morimoto, H.; *Inorg. Chim. Acta*; 112, 99 (1986).
- 29.- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R.; *Inorg. Chem.*; 25 (13) 2107 (1986).
- 30.- Hoshino, M.; *Inorg. Chem.*; 25 (14) 2476 (1986).
- 31.- Tsvirko, M.P., Stelmakh, G.F., Pyatosin, V.E., Solovyov, K.N., Kachura, T.F., Piskarskas, A.S. and Gadonas, R.A.; *Chem. Phys.*, 106, 467 (1986).
- 32.- Bleeke, W.F.; *Machine Designs*; 67, September 25, 1986
- 33.- Babushkina, T.A., Koreneva, L.G. and Zolin, V.F.; *Mag. Res. in Chem.*; 24 (12) 1026 (1986).
- 34.- Buchler, J. W., Elsässer, K., Kihn-Botulinski, M., and Scharbert, B., *Angew. Chem.*; 98, (3) 257 (1986).
- 35.- Buchler, J. W., Elsässer, K., Kihn-Botulinski, M., and Scharbert, B., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*; 106 321 (1987).
- 36.- Donohoe, R. J., Atamian, M. and Bocian, F., *J. Am. Chem. Soc.*; 109 (19) 5593-5599 (1987).
- 37.- Buchler, J. W. and Scharbert, B.; *J. Am. Chem. Soc.*; 110 (13) 4272-4276 (1988).
- 38.- Lachkar, M., De Cian, A., Fischer, J. and Weiss, R.; *New J. Chem.*; 12, 729-731 (1988).
- 39.- Kadish, K.M., Liu Y.H., Anderson, J.E., Charpin, P., Chevrier, G., Lance, M., Nierlich, M., Vigner, D., Dormond, A., Belkalem, B. and Guilard, R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 110, (19) 6455-6462 (1988).
- 40.- Coronado, E., Drillon, M., Nugteren, P. R., De Jongh, L. J., Beltran, D., and Georges, R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 111, (11) 3874-3880 (1989).
- 41.- Newcomb, T. P., Godfrey, M. R., Hoffman, B. M. and Ibers, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 111, (18) 7078-7084 (1989).
- 42.- Buchler, J. W., Hammerschmitt, P., Kaufeld, I. and Löffler, J.; *Chem. Ber.*; 124, 2151-2159 (1991).
- 43.- Buchler, J. W.; *Comments Inorg. Chem.*; 6 (4) 175-191 (1987).
- 44.- Kirin, I. S., Moskalev, P. N. and Maskashev Y. A.; *Russian J. Inorg. Chem.*; 10 (8) 1065-1066 (1965).
- 45.- Kirin, I. S. and Moskalev, P. N.; *Russian J. Inorg. Chem.*; 41 (2) 251 (1967).
- 46.- Kirin, I. S., Moskalev, P. N. and Maskashev Y. A.; *Russian J. Inorg. Chem.*; 12 (3) 369-372 (1967).
- 47.- Moskalev, P. N. and Kirin, I. S. ; *Russian J. Inorg. Chem.*; 15 (1) 7-8 (1970).

- 48.- Kirin, I. S., Moskalev, P. N. and Ivannikova N. V.; **Russian J. Inorg. Chem.**; 12 (4) 497-498 (1967).
- 49.- Moskalev, P. N. and Kirin, I. S.; **Russian J. Inorg. Chem.**; 1971).
- 50.- Moskalev, P. N., Shapkin, G. N. and Misko, Y. S.; Translated from: **Radiokhimiya**; 20 (3) 343-344 (1978).
- 51.- Corker, G. A., Grant, B. and Clecak, N. J.; **J. Electrochem. Soc.**; 126 (8) 1339-1343 (1979).
- 52.- Andre, J., Holczer, K., Petit, P. Riou, M., Clarise, C., Even, R., Fourmigue, M. and Simon, J.; **Chem. Phys. Letters**; 115 (4,5) 463-466 (1985).
- 53.- Botulinski, A., Buchler, J. W., Tonn, B. and Wicholas, M.; **Inorg. Chem.**; 24, (20) 3239-3245 (1985).
- 54.- Haye, S. and Hambright, P.; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**; 666-668 (1988).
- 55.- Miller, J. S., Epstein, A. J. and Reiff, W. M.; **Acc. Chem. Res.**; 21, 114-120 (1988).
- 56.- Harmer, H. R., Reimer, K. J., Smith, D. W. and James, B. R.; **Inorg. Chim. Acta**; 166 167-169 (1989).
- 57.- Mansour, N., Bayomy, T., Awad, Z. and Hossein, M.; **Appl. Rad. Isot.**; 41 (3) 307-314 (1990).
- 58.- Newcomb, T.P., Godfrey, M.R., Hoffman, B.M. and Ibers J.A.; **Inorg. Chem.**; 29, (2) 223-229 (1990).
- 59.- Suzuki, N., Saitoh, K. and Shibata, Y.; **J. Chromato.**; 504, 179-185 (1990).
- 60.- Perng, J-H., Duchowski, J. K. and Bocian, D. F.; **J. Phys. Chem.**; 94, (17) 6684-6691 (1990).
- 61.- Duchowski, J. K. and Bocian, D. F.; **J. Am. Chem. Soc.**; 112, (24) 8807-8811 (1990).
- 62.- Barkigia, K. M., Berber, M. D., Fajer, K. Medforth, D. J., Rener, M. W. and Smith, K. M.; **J. Am. Chem. Soc.**; 112, (24) 8851-8857 (1990).
- 63.- Kasuga, K., Nishikori, K., Mihara, T., Handa, M., Sogabe, K. and Isa, K.; **Inorg. Chim Acta**; 174, 153-154 (1990).
- 64.- Dichowski, J.K. and Bocian, D.F.; **Inorg. Chem.**; 29 (20) 4158-4160 (1990).
- 65.- Nian, J. L., Min, L. and Kong, H. A.; **Inorg. Chim. Acta**; 178, 59-65 (1990).
- 66.- Daolio, S., Facchin, B., Pagura, C., Guerreiro, P., Sitran, S. and Vigato, P. A.; **Inorganica Chimica Acta**; 178, 131-137 (1990).
- 67.- Renge, I.; **Chem, Phys. Letters**; 185 (3,4) 231-236 (1991).
- 68.- Juarez-Garcia, C., Hendrich, M. P., Holman, T. R., Que, L. and Munck, E.; **J. Am. Chem. Soc.**; 113, (2) 518-525 (1991).
- 69.- Perng, J-H., Duchowski, J. K. and Bocian, D. F.; **J. Phys. Chem.**; 95, (3) 1319-1323 (1991).
- 70.- Sutter, T.P.G., Hambright, P., Thorpe, A.N. and Quoc, N.; **Inorg. Chim. Acta.**; 195, 131-132 (1992).
- 71.- Jones, E. A., Bezuidenhout, H. S. and Van Staden, J. F.; **J. Chromato.**; 537, 277-286 (1991).
- 72.- Abbot, T. P. and Kleiman, R.; **J. Cromato** 538, 109-118 (1991).
- 73.- Kitazume, E., Bhatnagar, M. and Ito, Y.; **J.**

- Cromato.**; 538, 133-140 (1991).
- 74.- Buchler, J. W., Löffler J. and Wicholas, M.; **Inorg. Chem.**; 31 524-526 (1992).
- 75.- Trojan, K. L., Kendall, J. L., Kepler, K. D. and Hatfield, W. E.; **Inorg. Chim. Acta**; 198-200 795-803 (1992).
- 76.- Nakamoto, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Third Edition; John Wiley & Sons: New York, 1978.
- 77.- Kokoszka, G. F., Gordon, G.; **Technique of Inorganic Chemistry**, Cap. 7, pag. 151-271.; 1963.
- 78.- Atherton, N. M.; **Electron Spin Resonance**; Ellis Horwood Limited, Halsted Press: 1973.
- 79.- Orton, J. L.; **Electron Paramagnetic Resonance**; Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1969.