



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**PORFIRINAS COMO AGENTES DE AHORMADO EN
MATERIALES HÍBRIDOS POROSOS**

Tesis que presenta:

Q. Verónica de la Luz Tlapaya

Para obtener el grado de
DOCTORA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Dirigida por:
Dr. Antonio Campero Celis

Departamento de Química, Área de Química Inorgánica
División de ciencias Básicas e Ingeniería

México, 26 de noviembre de 2009

**PORFIRINAS COMO AGENTES DE AHORMADO
EN MATERIALES HÍBRIDOS POROSOS**

Tesis que presenta:

Q. Verónica de la Luz Tlapaya

Para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Este trabajo se realizó en el Área de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, bajo la dirección del Dr. Antonio Campero Celis.

Este trabajo fue posible gracias a una beca otorgada a Verónica de la Luz por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) México.

Jurado

Dra. Lena Ruíz Azuara
Presidenta

Dr. Rubén Arroyo Murillo
Secretario

Dr. Antonio Campero Celis
Vocal

Dr. Mario Alberto Romero Romo
Vocal

Dr. Cecilio Álvarez Toledano
Vocal

Abreviaturas

APTES: 3-aminopropiltriétoxissilano

Banda B: banda de Soret (estados excitados de mayor energía traslapados)

Bandas Q: los dos primeros estados electrónicamente excitados y típicamente degenerados.

CuT(*p*-OH)PP: 5,10,15,20-tetra(*p*-hidroxi)fenilporfirina de cobre

CuT(*p*-OH)PP-*fi*: intermediario de hidroxiporfirina funcionalizada con IPTES

DAB: 1,4 diamino benceno

DAH: 1,6 diamino hexano

DCM: diclorometano

DETA: N'[3-(trimetoxisilil)-propil]dietilentriamina

DMF: dimetilformamida

DRX: difracción de rayos X

FTIR: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

H₂T(*p*-COOH)PP: 5,10,15,20-tetra(*p*-carboxi)fenilporfirina

H₂T(*p*-COOH)PP-*fa*: intermediario de carboxiporfirina funcionalizada con APTES

H₂T(*p*-COOH)PP-*fdabi*: intermediario de carboxiporfirina funcionalizada con DAB e IPTES

H₂T(*p*-COOH)PP-*fdahi*: intermediario de carboxiporfirina funcionalizada con DAH e IPTES

H₂T(*p*-COOH)PP-*fdt*: intermediario de carboxiporfirina funcionalizada con DETA

H₂T(*p*-OH)PP: 5,10,15,20-tetra(*p*-hidroxi)fenilporfirina

H₂T(*p*-OH)PP-*fi*: intermediario de hidroxiporfirina funcionalizada con IPTES

IPTES: 3-isocianatopropiltriétoxissilano

λ_{exc} : longitud de onda de excitación

MCM-41: mesoporos de óxido de silicio con arreglo hexagonal (Composición MOBIL de la materia No. 41)

NiT(*p*-OH)PP: 5,10,15,20-tetra(*p*-hidroxi)fenilporfirina de níquel

NiT(*p*-OH)PP-*fi*: intermediario de hidroxiporfirina funcionalizada con IPTES

SBA-15: mesoporos de óxido de silicio con arreglo hexagonal (Santa Barbara No. 15)

SEM: microscopía electrónica de barrido

TEOS: tetraetoxisilano

TEM: microscopía electrónica de transmisión

THF: tetrahidrofurano

UV- Vis: ultravioleta y visible

ZnT(*p*-F)PP: 5,10,15,20-tetra(*p*-fluoro)fenilporfirina de zinc

ZnT(*p*-F)PP-*fa*: intermediario de 5,10,15,20-tetra(*p*-fluoro)fenilporfirina de zinc funcionalizada con APTES

ÍNDICE

RESUMEN	i
HIPÓTESIS	iii
OBJETIVOS	iv
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES	1
1. 1 Materiales híbridos orgánico-inorgánicos	3
1. 2 El proceso sol-gel	4
1. 2. 1. Hidrólisis y policondensación	6
1. 2. 2. Catálisis ácida y básica	8
1. 3 Porphirinas	9
1.4. Porphirinas atrapadas en sílica gel	12
1.4.1 Porphirinas atrapadas en sólidos mesoporosos	13
CAPÍTULO II	
PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 Técnicas de caracterización	16
2.2 Síntesis de porfirinas libres y metálicas	16
2.2.1. Síntesis de 5,10,15,20-[tetra(<i>p</i> -hidroxi)fenilporfirina de aluminio]; AlT(<i>p</i> -OH)PP.	17
2.2.2. Desmetalación de AlT(<i>p</i> -OH)PP y obtención de la base libre 5,10,15,20-[tetra(<i>p</i> -hidroxi)fenilporfirina]; H ₂ T(<i>p</i> -OH)PP	17
2.2.3. Síntesis de 5,10,15,20-tetra(<i>p</i> -hidroxi)fenilporfirina de níquel]; NiT(<i>p</i> -OH)PP	17
2.2.4. Síntesis de 5,10,15,20-[tetra(<i>p</i> -hidroxi)fenilporfirina de	18

cobre]; CuT(<i>p</i> -OH)PP	
2.2.5. Síntesis de 5,10,15,20-[tetra(<i>p</i> -fluoro)fenilporfirina de zinc]; ZnT(<i>p</i> -F)PP	18
2.2.6. Preparación de 5,10,15,20-tetra(<i>p</i> -carboxi)fenilporfirina; H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP	18
2.3 Síntesis de los intermediarios	19
2.4 Preparación de monolitos y polvos	20
CAPÍTULO III	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Parte I.	
3.1 Caracterización de la porfirina H ₂ T(<i>p</i> -OH)PP	23
3.1.1 Espectroscopia UV-Vis	23
3.1.2 Espectroscopia infrarroja	24
3.1.3 Fluorescencia en solución	24
3.2 Formación del intermediario H ₂ T(<i>p</i> -OH)PP-IPTES ó H ₂ T(<i>p</i> -OH)PP- <i>fi</i>	25
3.3 Obtención de los sólidos finales a partir del intermediario con H ₂ T(<i>p</i> -OH)PP- <i>fi</i> llamados sólidos 1, 2, 3 y 4.	27
3.3.1 Espectroscopia UV-Vis	27
3.3.2 Espectroscopia infrarroja	28
3.3.3 Espectroscopia de fluorescencia	29
3.3.4 Difracción de rayos-x	31
3.3.5 Sorción de nitrógeno	31
3.3.6 Microscopía electrónica	32
3.4 Caracterización de la 5,10,15,20-[tetra(<i>p</i> -fluoro)fenilporfirina de zinc]; F)PP	ZnT(<i>p</i> -
3.4.1 Espectroscopia UV-Vis	34
3.4.2 Espectroscopia infrarroja	35
3.4.3 Fluorescencia en solución	35
3.5 Formación del intermediario ZnT (<i>p</i> -F)PP-APTES ó ZnT (<i>p</i> -F)PP- <i>fa</i>	36
3.6 Obtención de sólidos finales a partir del intermediario	37

ZnT(<i>p</i> -F)PP- <i>fa</i> llamados sólidos 5, 6, 7 y 8.	
3.6.1 Espectroscopia UV-Vis	38
3.6.2 Espectroscopia infrarroja	38
3.6.3 Espectroscopia de fluorescencia	39
3.6.4 Difracción de rayos-x	40
3.6.5 Microscopía electrónica barrido	40
3.6.6 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si	41
3.7 Caracterización de la 5,10,15,20-[tetra(<i>p</i> -hidroxi)fenilporfirina] de níquel; NiT(<i>p</i> -OH)PP	42
3.7.1 Espectroscopia UV-Vis	42
3.7.2 Espectroscopia de fluorescencia	43
3.7.2 Espectroscopia infrarroja	43
3.8 Formación del intermediario NiT(<i>p</i> -OH)PP-IPTES ó NiT(<i>p</i> -OH)PP- <i>fi</i>	44
3.9 Obtención de los sólidos finales a partir del intermediario con NiT(<i>p</i> -OH)PP- <i>fi</i> llamados sólidos 9, 10, 11 y 12	45
3.9.1 Espectroscopia UV-Vis	45
3.9.2 Espectroscopia infrarroja	46
3.9.3 Difracción de rayos-X	47
3.9.4 Sorción de nitrógeno	47
3.9.4 Microscopía electrónica transmisión	48
3.9.5 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si	48
3.10 Caracterización de la 5,10,15,20-[tetra(<i>p</i> -hidroxi)fenilporfirina de cobre]; CuT(<i>p</i> -OH)PP	50
3.10.1 Espectroscopia UV-Vis	50
3.10.2 Espectroscopia infrarroja	51
3.10.3 Espectroscopia de fluorescencia	52
3.11 Formación del intermediario CuT (<i>p</i> -OH)PP-IPTES ó CuT(<i>p</i> -OH)PP- <i>fi</i>	52
3.12 Obtención de los sólidos finales a partir del intermediario con CuT(<i>p</i> -OH)PP- <i>fi</i> llamados sólidos 13, 14, 15 y 16.	53
3.12.1 Espectroscopia UV-Vis	53

3.12.2 Espectroscopia infrarroja	54
3.12.3 Difracción de rayos-X	55
3.12.4 Sorción de nitrógeno	55
3.12.5 Microscopía electrónica transmisión	55
3.12.6 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si	57

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Parte II.

4.1 Caracterización de la porfirina 5,10,15,20-[tetra(<i>p</i> -carboxi)fenilporfirina]; H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP	58
4.1.1 Espectroscopia UV-Vis	58
4.1.2 Espectroscopia infrarroja	59
4.1.3 Fluorescencia en solución	60
4.2 Formación del intermediario H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP-APTES ó H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP- <i>fa</i>	60
4.3 Obtención de los sólidos finales a partir del intermediario con H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP- <i>fa</i> llamados sólidos 17, 18, 19 y 20.	61
4.3.1 Espectroscopia UV-Vis	61
4.3.2 Espectroscopia infrarroja	63
4.3.3 Espectroscopia de fluorescencia	63
4.3.4 Difracción de rayos-X	64
4.3.5 Sorción de nitrógeno	64
4.3.6 Microscopía electrónica transmisión	65
4.3.7 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si	67
4.4 Caracterización del intermediario de la porfirina H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP- <i>fdt</i>	69
4.5 Obtención de los sólidos finales a partir del intermediario con H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP- <i>fdt</i> llamados sólidos 21, 22, 23 y 24.	70
4.5.1 Espectroscopia UV-Vis	70
4.5.2 Espectroscopia infrarroja	71
4.5.3 Espectroscopia de fluorescencia	71
4.5.4 Difracción de rayos-X	72

4.5.5 Sorción de nitrógeno	72
4.5.6 Microscopía electrónica transmisión	73
4.5.7 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si	74
4.6 Caracterización del intermediario de la porfirina $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP-}fdahi$	76
4.7 Obtención de los sólidos finales a partir del intermediario con $\text{H}_2\text{T}(p\text{-OH})\text{PP-}fdahi$ llamados sólidos 25, 26, 27 y 28.	77
4.7.1 Espectroscopia UV-Vis	77
4.7.2 Espectroscopia infrarroja	78
4.7.3 Espectroscopia de fluorescencia	79
4.7.4 Sorción de nitrógeno	80
4.7.5 Microscopía electrónica transmisión	81
4.7.6 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si	82
4.8 Caracterización del intermediario de la porfirina $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP-}fdabi$.	83
4.9 Obtención de los sólidos finales a partir del intermediario con $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP-}fdabi$ llamados sólidos 29, 30, 31 y 32.	85
4.9.1 Espectroscopia UV-Vis	85
4.9.2 Espectroscopia infrarroja	86
4.9.3 Espectroscopia de fluorescencia	87
4.9.4 Sorción de nitrógeno	88
4.9.5 Microscopía electrónica transmisión	88
4.9.6 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si	89
CAPÍTULO V	
5.1 Conclusiones	92
5.2 Perspectivas	93
BIBLIOGRAFÍA	94

RESUMEN.

Desde hace tiempo es bien sabida la importancia de los macrociclos orgánicos conocidos como porfirinas, que por sí solas tienen importancia en biología (por ejemplo, hemoglobina y clorofila), catálisis y, recientemente en medicina (terapia fotodinámica). Para hacer más fácil el manejo de estos macrociclos en catálisis y en óptica se les ha incorporado a matrices inorgánicas, mediante el uso de los procedimientos sol-gel que permiten introducir moléculas orgánicas dentro de matrices inorgánicas debido a que exigen sólo bajas temperaturas para su ejecución (condiciones suaves). Haciendo uso del procedimiento anterior se prepararon materiales híbridos orgánico-inorgánicos que poseen propiedades de una matriz inorgánica y la funcionalidad de un componente orgánico. Estos materiales híbridos contienen porfirinas libres o metalizadas químicamente ligadas a una matriz de sílice por medio de enlaces covalentes; lo anterior se logró por medio del enlace covalente de los grupos periféricos de las porfirinas con los grupos silanol situados en las paredes internas de los poros del gel inorgánico de sílice. Durante la síntesis se utilizaron alcóxidos funcionalizados (por ejemplo: IPTES, APTES, etc.) y posteriormente se usó tetraetilortosilicato (TEOS). Los alcóxidos funcionalizados permitieron unir las moléculas orgánicas a materiales inorgánicos, ya que aquellos sirven como un puente para unir covalentemente sustituyentes periféricos de la porfirina con la red de gel de sílice, por la reacción con TEOS.

Con el uso de la espectroscopia Infrarroja se logró demostrar la formación del intermediario (porfirina-alcóxido funcionalizado), detectando los cambios en las señales más relevantes del espectro (de acuerdo a cada intermediario). Diversos factores de carácter experimental permitían prever que la unión química covalente debería haberse establecido, pero esta situación, en los casos estudiados en este trabajo, no había sido demostrada experimentalmente. Además se ha utilizado un ácido o una base como catalizador, el cual permite reconocer el efecto del pH en el medio de reacción. Se ha podido confirmar que la catálisis básica puede causar la destrucción de los enlaces covalentes con la consecuente liberación de moléculas de porfirina y así obtener como productos: sílice y porfirina. Las condiciones de reacción de los sólidos que fueron preparados en medios ácidos y ligeramente ácidos (pH=6) permiten una mejor transparencia de los sólidos monolíticos los cuales retienen la fluorescencia roja de la porfirina, lo cual indica que el catalizador más adecuado es el medio ácido, con la presencia de DMF para evitar la protonación de la porfirina.

Los sólidos finales presentan grados de porosidad variable, los cuales fueron determinados por sorción de nitrógeno. Además, se observó que los sólidos obtenidos son amorfos y en microscopía electrónica de transmisión (TEM) o barrido (SEM) se ha observado que de acuerdo al pH de reacción, pueden tener diferente morfología como placas, esferas y aglomerados. Estos materiales son monolitos (transparentes) y polvos, por esta causa la caracterización se apoya fuertemente en técnicas como UV-Vis e Infrarrojo, además de fluorescencia y RMN de ²⁹Si.

La contribución de esta tesis consiste en la determinación y análisis de las condiciones para el enlazamiento de moléculas orgánicas dentro de matrices de sílice por medio de enlaces covalentes, donde las propiedades resultantes dependen de la naturaleza química de los componentes y de la sinergia entre ellos.

HIPÓTESIS

La importancia de las porfirinas en sistemas biológicos ha llevado en los últimos años a incorporarlas en diversos medios inorgánicos y orgánicos con el fin de multiplicar sus aplicaciones, pero debido a las limitaciones que implica manejarlas en solución su incorporación dentro de redes poliméricas e inorgánicas se ha investigado activamente para aplicaciones en catálisis y en óptica.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos presentan una muy buena opción para incorporar moléculas orgánicas dentro de una matriz usando el proceso sol-gel, pues éstos tienen propiedades de una matriz inorgánica y la funcionalidad de un componente orgánico. Existen pocos reportes de atrapamiento simple de estas macromoléculas como los de García-Sánchez y Campero [García-Sánchez y Campero (2001, 2004)] y Trytek *et al.* [Trytek *et al.* (2009)], pero en este trabajo se pretende obtener materiales híbridos que contienen porfirinas (libres o metálicas) químicamente ligadas a una matriz de sílice por medio de enlaces covalentes, conocidos como híbridos de clase II. Se intenta el enlazamiento covalente de los grupos periféricos de las citadas porfirinas dentro del gel con la ayuda de alcóxidos modificados o funcionalizados que pueden ser usados como conexiones de monómeros orgánicos a la matriz produciendo nuevos materiales con una amplia variedad de formas, incluyendo películas y monolitos.

Se plantea que las porfirinas también tendrán la posibilidad de actuar como moléculas orgánicas de ahormado para lograr el aumento de tamaño de radio de poro en la sílice, tomando como antecedente que si se preparan materiales en presencia de un tensoactivo de cadena de carbono más corta se obtienen sólidos microporosos, mientras que si el tamaño de la cadena es más larga se obtienen sólidos mesoporosos [Hamoudi *et al.* (2001)].

OBJETIVOS.

Preparación de porfirinas libres y metalizadas, de la primera serie de transición (Ni, Cu, Zn).

Preparación de materiales sólidos híbridos orgánico-inorgánicos en los cuales macrociclos orgánicos del tipo de porfirinas sustituidas en su periferia (con los grupos COOH, OH y F) se unen covalentemente en el interior de polímeros inorgánicos por ejemplo: sílice (SiO₂) en condiciones suaves (por medio del procedimiento sol-gel).

Caracterización y estudio de los sólidos obtenidos en cuanto a sus principales características físicas y químicas por medio de técnicas como: UV-Vis, IR, RMN, Rayos-X, Fluorescencia y Sorción de nitrógeno.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

La naturaleza ha inspirado a los químicos para diseñar materiales híbridos basados en estructuras biológicas [Asefa *et al.* (2000)] formadas por una parte orgánica (soft) y otra inorgánica (hard). La posibilidad de combinar propiedades orgánicas e inorgánicas en un solo material es un viejo desafío que comenzó con la era industrial.

En este contexto, el procedimiento sol-gel representa una opción promisoría para la elaboración de nuevos materiales, debido a que permite un mejor control de los precursores moleculares del producto final. Los resultados son alta pureza, alta homogeneidad, bajas temperaturas de preparación, control de tamaño y morfología de las partículas y la oportunidad para elaborar nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos, sin afectar las especies orgánicas que son más frágiles. También representa ventajas en costos en relación con los métodos tradicionales de fabricación del vidrio, en los que por lo general se emplea el método de fusión de los constituyentes del material [López y Martínez (2003)]. La ruta sol-gel, se basa en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, la cual permite obtener materiales a temperatura ambiente impregnados con iones de tierras raras ó colorantes orgánicos, nanopartículas, etc.

La reacción produce una matriz porosa y estos materiales sólidos se clasifican por su tamaño de poro predominante, según las reglas de la IUPAC [Sing *et al.* (1995)] en:

- * microporos: tamaño de poro <2nm
- * mesoporos: 2nm<tamaño de poro<50nm
- * macroporos: tamaño de poro>50nm

En los últimos años se ha progresado mucho en el control de la arquitectura de los sólidos porosos inorgánicos por medio de moléculas orgánicas o agregados moleculares como directores de estructura o plantillas, conocidos como: “templates”. Las nanoestructuras porosas funcionalizadas pueden ser diseñadas con un alto grado de complejidad por combinación de procesos como: química del proceso sol-gel, química de zeolitas, así como de tensoactivos, coloides y polímeros. La dirección de la estructura se puede llevar a múltiples escalas [Stein *et al.* (2000)].

Un ejemplo son las organosílices mesoporosas periódicas conocidas como PMOs (Periodic Mesoporous Organosilica) cuyos grupos orgánicos como una porción integral de la red de sílice son una nueva clase de materiales híbridos, en los cuales la interfase entre la sílice y los constituyentes orgánicos están bajo control a escala molecular. Estos compuestos han integrado partes orgánicas e inorgánicas para crear un nuevo material cuyas propiedades son distintas de la suma de estas partes.

En 1992 el uso de compuestos químicos orgánicos como compuestos de ahormado (figura 1), especialmente para lograr el aumento de tamaño de radio de poros hasta valores notablemente mayores a los encontrados en zeolitas, permitió a los investigadores de la Mobil Corporation, expandir el intervalo del tamaño de

poros en sílices y silicoalúminas (que son microporosos generalmente, diámetro de poro <1nm) a la zona de los mesoporos [Corriu^b y Leclercq (1996)]. De esta forma describieron y caracterizaron la familia de sólidos mesoporosos ordenados M41S gracias al uso de micelas de tensoactivo como agentes de ahormado, esto impulsó a numerosos grupos de investigación a estudiar y diseñar procedimientos nuevos para conseguir expandir el tamaño de los poros en el intervalo de los meso y macroporos [Kresge *et al.* (1992), Férey y Cheetham (1999), Cheetham *et al.* (1999)].

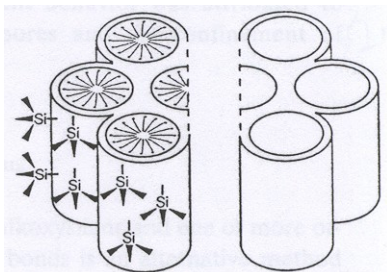


Figura 1. Los materiales tipo MCM-41 fueron obtenidos mediante el uso de moléculas orgánicas como agentes de ahormado.

La síntesis de PMOs está basada en la policondensación de un alcoxisilano con grupos orgánicos $[(R'O)_3 Si]_nR$. El arquetipo de PMOs es la sílice pura llamada MCM-41; este material se obtiene usando el precursor TEOS, $Si(OCH_2CH_3)_4$ [Dag y Ozin (2001)]. A estos materiales porosos se les siguen encontrando nuevas aplicaciones en catálisis y separación [Davis (2002)]. Además, se están desarrollando materiales amorfos y policristalinos con aplicaciones luminiscentes [Cordoncillo *et al.* (2001), Escribano *et al.* (2008)]. La meta que se persigue es la obtención de materiales que al ser excitados con una fuente de energía radiante, emitan luminiscencia con longitudes de onda que sean útiles para aplicaciones específicas, tales como emisión láser, almacenamiento óptico, marcadores biológicos, etc.

Por otro lado, los alcóxidos modificados o funcionalizados pueden ser usados como conexiones de monómeros orgánicos a la matriz produciendo materiales con una amplia variedad de formas, incluyendo películas y monolitos [Corriu^a y Leclercq (1996)]. Estos materiales han atraído el interés debido a la posibilidad de combinar propiedades de compuestos orgánicos con las propiedades térmicas de óxidos inorgánicos [Corriu^b y Leclercq (1996), Biazotto *et al.* (1999)].

Los materiales híbridos en los cuales las moléculas orgánicas son incorporadas en la matriz de sílice, utilizando el proceso sol-gel, son prometedores como nuevos materiales. Es por lo anterior que en este trabajo se propone la incorporación de porfirinas en medios inorgánicos con el fin optimizar las condiciones para obtener materiales de nueva generación cuyas propiedades y usos se están investigando activamente.

1.1 MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS

Los híbridos orgánico-inorgánicos son materiales en los cuales los componentes orgánicos e inorgánicos están interpenetrados a escala nanométrica y ambos forman redes tridimensionales percoladas comúnmente por procesamiento sol-gel [Cao (2004)]. Estos híbridos orgánico- inorgánicos han sido llamados Ormosils (silicatos modificados con moléculas orgánicas) o Ormocers (cerámicos modificados orgánicamente). La nanoestructura, el grado de organización y las propiedades que se pueden obtener de estos materiales dependen de la naturaleza química de sus componentes. Como consecuencia, la naturaleza de las conexiones e interacciones de los componentes orgánicos e inorgánicos han sido utilizados para organizar esos híbridos en dos clases:

I).- Los híbridos de clase I consisten de moléculas orgánicas, oligómeros o polímeros de bajo peso molecular embebidos en una matriz inorgánica en la cual los componentes solo están unidos por interacciones débiles como enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones π - π o fuerzas electrostáticas.

II).- Por el contrario en los híbridos de clase II, los componentes orgánico-inorgánicos están unidos a través de enlaces covalentes.

Los híbridos de clase I pueden ser considerados como nanocompositos a escala molecular donde los componentes orgánicos son físicamente atrapados dentro de una matriz inorgánica; mientras que los híbridos de la clase II consisten en albergar una macromolécula orgánica enlazada o unida a través de enlaces químicos formales a un componente inorgánico.

En el desarrollo de la síntesis de los híbridos de clase I, se incluyen la hidrólisis y condensación de alcóxidos en el interior de polímeros orgánicos. Se mezclan los alcóxidos y compuestos orgánicos en un disolvente en común quedando impregnados los poros del óxido de compuestos orgánicos [Avnir *et al.* (1984), Levy *et al.* (1989)].

Los híbridos de clase II constan de un componente orgánico y uno inorgánico químicamente unidos; tales híbridos son sintetizados por hidrólisis y polimerización simultánea de los precursores orgánico e inorgánico. Los precursores orgánicos tienen al menos un grupo no hidrolizable, por ejemplo tenemos: $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$ y $\text{Si}(\text{OR})_2\text{R}'_2$, los cuales son conocidos como organoalcóxidosilanos, siendo R' el grupo alquilo unido directamente al silicio a través de un enlace Si-C. Los grupos orgánicos no hidrolizables se refieren a los grupos orgánicos R' . Para organoalcóxidosilanos, se formaría una red (cuyos enlaces son más estables) no tridimensional si hay más de un grupo orgánico R' unido a cada átomo de silicio. Hay otras formas de precursores orgánicos en los cuales los grupos orgánicos sirven de puente a dos átomos de silicio. Tales grupos orgánicos son llamados grupos puente.

Ejemplos de organoalcóxidosilanos están dados en la figura 2 [Shea *et al.* (1992), Corriu *et al.* (1992)].

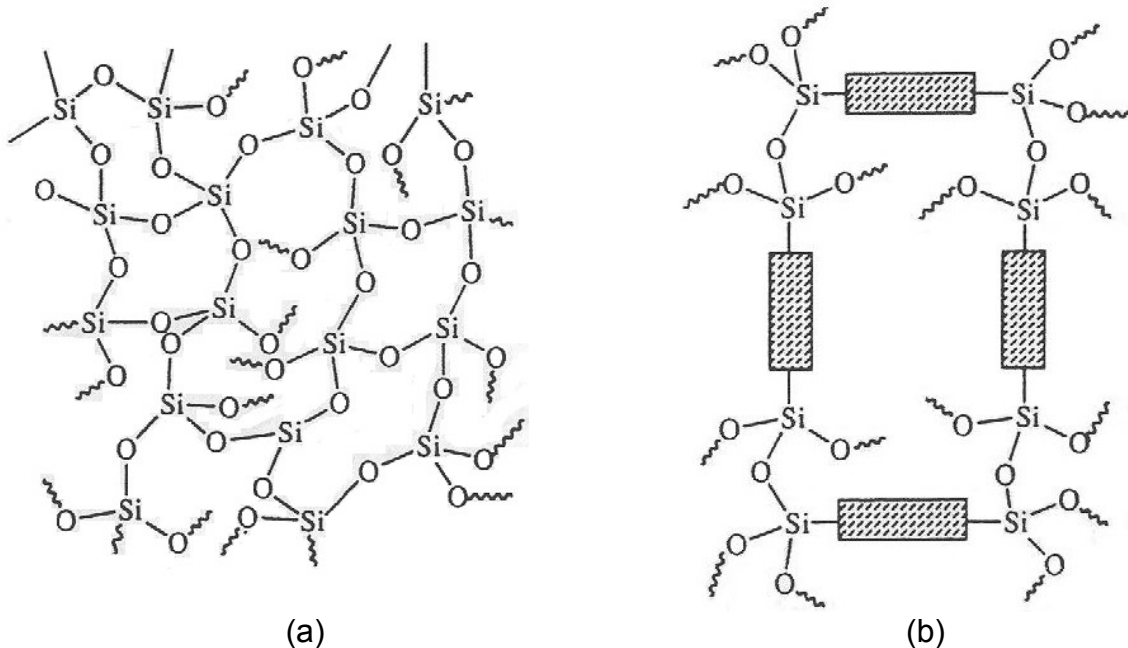


Figura 2. Comparación de estructuras inorgánica e híbrida: (a) red de sílice con algunos grupos orgánicos hidrolizables ($-\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{~~~~}$) y (b) un ejemplo de un organoalcoxisilano con grupos orgánicos (---) unidos a dos átomos de silicio, vía enlaces covalentes [Shea *et al.* (1992)].

Los enlaces metal-carbón son muy estables durante el procesamiento sol-gel, los grupos orgánicos R' asociados con los precursores se incorporarían en el interior de la red inorgánica sol-gel. Una reacción típica de hidrólisis y condensación en la formación de los híbridos sigue el orden descrito en la siguiente sección (1.2).

La incorporación de un componente orgánico en el interior de la matriz inorgánica a través de su atrapamiento físico o de su enlazamiento covalente no solo introduce varias propiedades físicas sino que también las modifica. Además, la presencia de grupos orgánicos podría tener efectos catalíticos y promover reacciones de hidrólisis y condensación. Dependiendo de la naturaleza y cantidad de los componentes orgánicos introducidos dentro de los sistemas, altamente porosos [Fahrenholtz *et al.* (1992)] o relativamente densos [Yoldas (1998), Chan *et al.* (2000)] pueden ser preparados sin tratamiento térmico a elevadas temperaturas.

1.2 PROCESAMIENTO SOL-GEL

Una manera atractiva de preparar nuevos materiales a partir de alcóxidos metálicos es mediante el proceso sol-gel (procedimiento suave). El proceso sol-gel permite obtener materiales híbridos, nanoestructurados, mesoporosos, etc., con miras a su uso como sensores, membranas, catalizadores, material de encapsulamiento para liberación controlada de drogas, etc.

Este proceso implica una polimerización inorgánica [Brinker y Scherer (1990), Livage *et al.* (1988)], donde las reacciones de hidrólisis y condensación favorecen

la formación de redes macromoleculares de óxidos metálicos. Las propiedades fisicoquímicas y reológicas de los materiales obtenidos dependen fuertemente de las condiciones iniciales de síntesis y parámetros tales como la temperatura, la naturaleza, la funcionalidad y concentración de reactivos y precursores, el uso de disolventes y aditivos.

El proceso sol-gel involucra la transición de dispersión líquida homogénea 'sol' a una fase sólida 'gel' (figura 3). Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Un gel es una red de material sólido que contiene un componente líquido, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso.

El tamaño de las partículas de *sol* y el entrecruzamiento de enlaces entre ellas dependen de factores que afectan la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación. Manejando las condiciones en las etapas de hidrólisis y condensación, se pueden obtener materiales con estructuras específicas. La razón de hidrólisis está estrechamente relacionada con la cantidad de agua utilizada en la preparación de soluciones iniciales. Para bajos contenidos de agua la hidrólisis es incompleta, mientras que para cantidades de agua mayores la razón de hidrólisis se incrementa. El disolvente se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado *envejecimiento*, en el cual el gel se encogerá expulsando el disolvente y agua residual [Brinker y Scherer (1990)]. Al término del tiempo de *envejecimiento*, por lo general aún se tienen disolventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, para reforzar la estructura y al final se pueden obtener materiales en forma de monolito o de película delgada (figura 3).

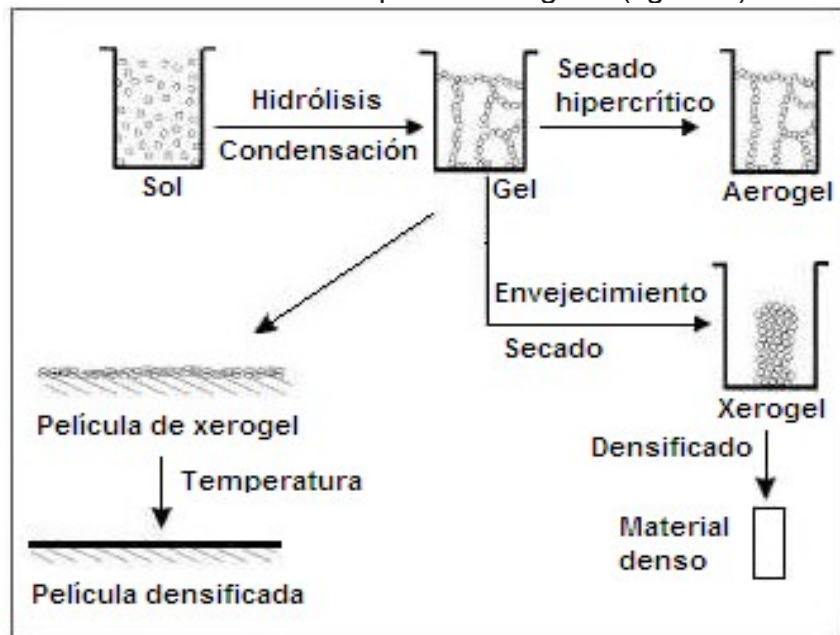
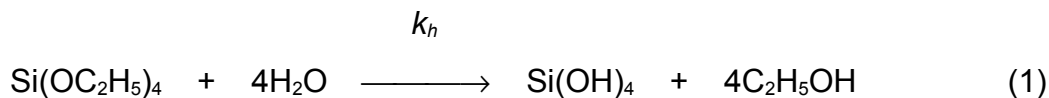


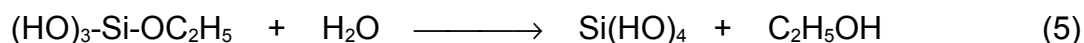
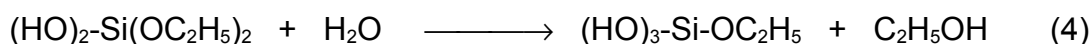
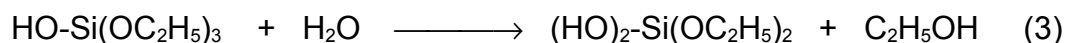
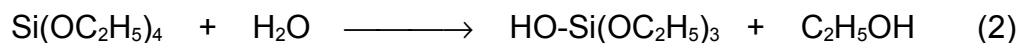
Figura 3. Esquema general del proceso sol-gel.

1. 2. 1. HIDRÓLISIS Y POLICONDENSACIÓN.

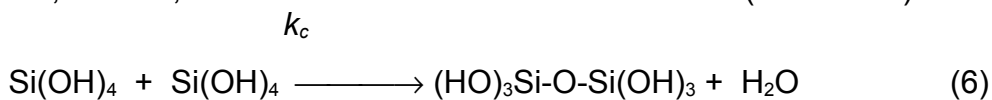
La mezcla de un alcóxido (TEOS) y agua, a temperatura ambiente produce la reacción que puede representarse a través de la siguiente reacción global (1).



La reacción por etapas se describe en las ecuaciones (2)-(5), con la participación de un disolvente común, en este caso etanol.



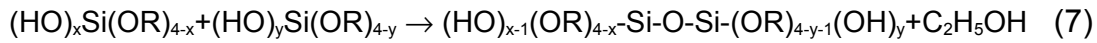
Suponiendo una hidrólisis extensa de las moléculas del ácido ortosilícico, Si(OH)_4 , generadas, son atacadas por los grupos hidroxilo de moléculas similares formando puentes *siloxano*, Si-O-Si, mediante reacciones de condensación (reacción 6).



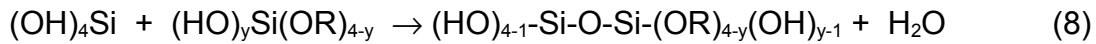
La reacción continua hasta que se produce una policondensación, es decir, una matriz porosa y amorfa de *polisiloxano*, con agua y el alcohol producido atrapados en su interior (gel). Desde el instante del mezclado, las reacciones de hidrólisis y policondensación ocurren en numerosos sitios de la solución y originan un *sol* al formarse suficientes enlaces *siloxano* cuando la molécula tiene el tamaño de una partícula coloidal. Yoldas [Yoldas (1984)] reportó que las reacciones de hidrólisis y policondensación ocurren simultáneamente, es decir, la reacción es tipo concertada. Entonces, en la misma mezcla de reacción pueden formarse especies mixtas hidroxi-alcóxidos de silicio del tipo $(\text{HO})_x\text{Si(OR)}_{4-x}$, donde x , la extensión de la hidrólisis, depende de los factores que afectan la reactividad del alcóxido, de las especies mixtas, de las velocidades de la hidrólisis (k_h) y condensación (k_c). Posteriormente, mediante la policondensación, los grupos hidróxido de algunas especies $(\text{HO})_x\text{Si(OR)}_{4-x}$ (donde $0 \leq x \leq 4$), pueden atacar a otro núcleo de silicio y desplazar a sus similares o a grupos alcóxido remanente y generar puentes oxo ó *siloxano* (Si-O-Si).

Si al ocurrir el ataque nucleofílico que lleva a la formación del enlace siloxano, se libera un grupo *alcóxilo*, el proceso se nombra *alcoxolación* (7) y si se libera agua se le nombra *oxolación* (8).

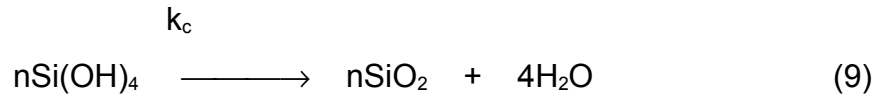
Alcoxolación:



Oxolación:



En determinadas condiciones y después del tiempo suficiente, suponemos que los grupos *alcóxi* son sustituidos por hidroxilos debido al ataque nucleofílico del agua, más aún con catálisis básica. En consecuencia las reacciones de condensación 7 y 8 generan una estructura como en la reacción (6). Cuando la policondensación es altamente eficiente o cuando se da tratamiento térmico hasta eliminar cualquier *hidroxilo* o *etoxi* se obtiene óxido de silicio, SiO_2 .



Debido a la geometría tetraédrica del SiO_4 se van construyendo estructuras cada vez más complejas hasta llegar a formar cadenas que luego se unen entre si para generar láminas y estructuras tridimensionales a manera de una compleja red tridimensional, en la que los puentes *siloxano* forman la estructura principal del sólido con grupos hidroxilo en la superficie del material (Figura 4).

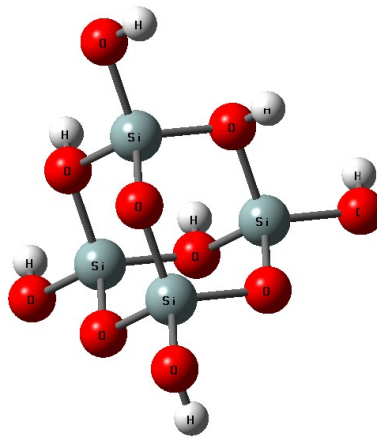
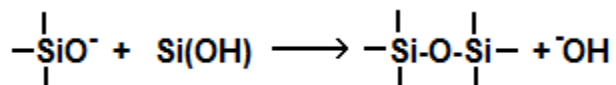


Figura 4. Se pueden observar los grupos siloxano, Si-O-Si y silanol, Si-OH, en esta pequeña fracción de una estructura probable del polímero formado a partir de la reacción de cuatro moléculas de TEOS y agua.

1. 2. 2. CATÁLISIS ÁCIDA Ó BÁSICA.

El mecanismo ampliamente aceptado para la reacción de condensación involucra el ataque nucleófilo de un silanol desprotonado sobre una especie de silicato neutral, como propone Iler [Iler (1979)], para explicar la condensación en sistemas de silicatos acuosos:



Dependiendo de la cantidad de agua y pH se puede alcanzar la formación del ácido ortosilícico, Si(OH)₄. Este ácido polimeriza rápidamente en solución acuosa a 25°C, cuando su concentración excede 100 ppm. Para lograr que los reactivos (el alcóxido y el agua) sean miscibles se añade alcohol a la reacción. Además se pueden adicionar ácidos o bases inorgánicos por ejemplo: HNO₃, HCl, KOH, NaOH, etc. como catalizadores, para que la reacción de hidrólisis proceda más rápidamente y sea completa.

Durante la catálisis ácida se favorece la reacción de hidrólisis, los sólidos obtenidos son poco ramificados y sus áreas superficiales son relativamente altas. En cambio cuando se utiliza catálisis básica se favorece la reacción de condensación y los sólidos formados son muy ramificados, su área superficial es relativamente baja.

De esta forma se ha progresado enormemente en el estudio de sílices mesoporosas en aspectos tales como: elucidación de los mecanismos de reacción, incremento del tamaño de poro, síntesis de nuevas sílices con estructuras o morfología distintas, incorporación de heteroátomos o la funcionalización de la superficie de sílice para conseguir propiedades de interés, y, en general, la química de inclusión, de sistemas compuestos entre los que se pueden citar: polímeros, complejos metálicos, partículas metálicas, etc. [Cielsa y Schüth (1999), Zhao *et al.* (1998), Liu *et al.* (1998), Moller y Bein (1998), Ojeda^a *et al.* (2008), Ojeda^b *et al.* (2008)].

El proceso sol-gel permite el atrapamiento físico o la unión covalente de muchas especies orgánicas e inorgánicas dentro de redes inorgánicas [Kaufman *et al.* (1986), (1988); Makishima y Tani (1986), Pouxviel *et al.* (1989)]. Esto ha dado como resultado una nueva generación de materiales avanzados con importantes propiedades [Avnir *et al.* (1984)].

Recientemente moléculas macrocíclicas como por ejemplo las tetrapirrólicas: porfirinas metalizadas ó libres y sus símiles las ftalocianinas [Mangematin y Sorokin (2001), Anderson *et al.* (2000)] han recibido una atención considerable por sus propiedades en óptica no lineal [Brasseur *et al.* (1987), Fuqua *et al.* (1998)] y la viabilidad de utilizarlos como limitadores ópticos [Shirk *et al.* (1989), Norwood y Sounik (1992)].

1. 3 PORFIRINAS.

Las porfirinas son menos estables que las ftalocianinas pero las primeras juegan un rol trascendental en la naturaleza. La palabra *porfirina* es derivada del griego *porphura* que significa morado y todas las porfirinas son intensamente coloreadas [Milgrom (1997)].

Las porfirinas son moléculas presentes en la naturaleza y participan en procesos vitales para los organismos vivos, por ejemplo: la porfirina de hierro (II) esta presente en el grupo hemo de la sangre, la porfirina de magnesio la encontramos en la clorofila, la porfirina de cobalto (II) en la vitamina B₁₂, etc. [Smith (1978), Dolphin (1979)].

La porfina (figura 5) consiste en cuatro anillos de pirrol unidos a través de cuatro puentes metino para formar un macrociclo altamente conjugado, en el que 18 de los 22 electrones π intervienen en la deslocalización, lo cual esta de acuerdo con la regla de Hückel para compuestos aromáticos. Las porfirinas son un grupo de compuestos derivados de la porfina y que a diferencia de esta presentan una serie de sustituyentes químicos en la periferia de su estructura. La estructura de las porfirinas tiene cuatro átomos de nitrógeno, dos nitrógenos aza que mantienen un doble enlace con un carbono del anillo y dos nitrógenos pirrólicos que sostienen un átomo de hidrógeno.

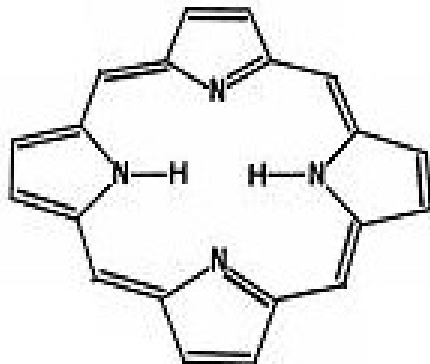


Figura 5: El macrociclo de porfina.

En general las porfirinas son compuestos altamente coloreados y estables, pero en solución suelen ser inestables a la luz.

Las porfirinas metalizadas se generan cuando en una porfirina un catión desplaza a uno o los dos hidrógenos pirrólicos e incluso pueden coordinarse a los nitrógenos aza por medio de los pares de electrones que estos últimos poseen [Hambright (1971)].

El diámetro de la ventana de porfina está restringido por lo que solo pueden acomodarse metales con un radio iónico menor a 2.01 Å [Hoard (1971)], esto determina que el ión central se encuentre o no en el plano de la molécula, incluso los ligandos axiales pueden provocar el efecto estérico y deformar la estructura del macrociclo (figura 6).

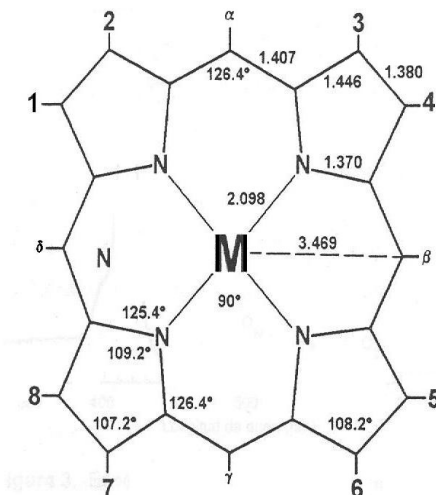


Figura 6: Localización de los sustituyentes en el macrociclo (porfirina metalizada), así como ángulos y longitudes de enlace (Å).

Una propiedad característica de las porfirinas libres y metalizadas es una banda intensa de absorción en la región UV-Vis, llamada banda B o de Soret, por lo general aparece en el intervalo de 410-430 nm (figura 7). La banda de Soret fue descubierta por Soret en 1883, quien trabajó con extractos de hemoglobina de la sangre [Smith (1978), Dolphin (1979)]. También en el espectro de UV-Vis de las porfirinas existe una serie de pequeñas bandas llamadas bandas Q, cuya forma e intensidad dependen ligeramente de los sustituyentes periféricos del complejo metalado de porfirinas. Las bandas anteriores son atribuidas a transiciones a_{1u} , $a_{2u} \rightarrow e_g$, con intervención de los nitrógenos pirrólicos. La inserción de un metal dentro de las porfirinas ocasiona la reducción del número de bandas Q de cuatro a dos en el espectro debido su alta simetría molecular (D_{4h}) y degeneración de los estados excitados. Ambas bandas B y Q de complejos metálicos cambian a longitud de onda más larga comparada con la porfirina libre. En la figura 6 se observa un espectro típico de una tetrafenilporfirina libre.



Figura 7: Espectro de UV-Vis de una tetrafenilporfirina libre.

El macrociclo puede ser modificado con diversos sustituyentes como se muestra en la figura 8. Estos sustituyentes ofrecen la posibilidad de sintetizar moléculas diversas con propiedades que pueden optimizarse y con aplicaciones específicas en diversas áreas de la tecnología como son: catálisis, óptica, opto-electrónica y medicina.

Dentro de la gran variedad de porfirinas se encuentran las tetrafenilporfirinas libres (figura 8) o metalizadas (figura 9); dichas porfirinas se caracterizan por tener cuatro grupos fenilo alrededor del macrociclo, en los cuales se pueden realizar reacciones de sustitución electrofílica o nucleofílica por grupos diversos en posiciones *orto*, *meta* y *para* del anillo aromático.



Donde X = OH, NH₂

Figura 8. Estructura de tetrafenilporfirinas libres sustituidas en posición *para* con respecto al anillo aromático.



Donde X= OH, NH₂ ; M= Fe, Mg, Co, Al, etc.

Figura 9. Estructura de tetrafenilporfirinas metalizadas.

La presencia de grupos funcionales en los fenilos de la tetrafenilporfirina confiere al macrociclo diferentes propiedades de semiconducción, ópticas y catalíticas, además mejoran la solubilidad de las mismas. Estas también presentan fluorescencia en el intervalo de 600 a 750 nm, lo cual resulta interesante explorar conociendo la reciente aplicación de las porfirinas en tratamientos contra el cáncer [Dougherty *et al.* (1998), photofrin.com] conocido como terapia fotodinámica (TFD) [Levy (1995), Niedre *et al.* (2002), Ohulchanskyy *et al.* (2007)].

En los últimos años las metaloporfirinas han sido ampliamente estudiadas como catalizadores para oxidación selectiva homogénea e hidroxilación de hidrocarburos. Una importante área de investigación en catálisis es asociada con la inmovilización de porfirinas sobre soportes sólidos para hacer al catalizador más fácil de manejar y para separarlo del medio de reacción, así como estabilizar los sitios activos y mejorar su función catalítica [Sheldon (1994), Poltowicz *et al.* (2006)].

1.4. PORFIRINAS ATRAPADAS EN SÍLICA GEL

Diversos grupos de investigación se han interesado en explorar el interesante campo de los materiales híbridos con el propósito de encontrar algunas aplicaciones. García-Sánchez y colaboradores ha utilizado tetrafenilporfirinas lantanoides [García-Sánchez y Campero (2001)] y tetrafenilporfirinas *orto* y *para* sustituidas [García-Sánchez *et al.* (2006), Trytek *et al.* (2009)] atrapadas en gel de sílice, para estudiar sus propiedades luminiscentes.

En la misma dirección, Neri y colaboradores [Neri *et al.* (2002)] sintetizaron un híbrido a partir de una porfirina sustituida en *orto* y *para*, tetrakis(2-hidroxi-5-nitrofenil) porfirina unida a la matriz de sílice por medio de enlaces covalentes.

También en el grupo de investigación de Biazzotto [Biazzotto *et al.* (2002), Biazzotto *et al.* (1999), Sacco *et al.* (2001)] sintetizaron silicatos híbridos con porfirinas de hierro incorporadas a la red de sílice, utilizando alcóxidos funcionalizados para unir covalentemente los macrociclos orgánicos a la red de sílice. Posteriormente los materiales obtenidos los probaron en reacciones de oxidación de Z-cicloocteno.

1.4.1. PORFIRINAS ATRAPADAS EN SÓLIDOS MESOPOROSOS

Burleigh y colaboradores [Burleigh *et al.* (2001)] sintetizaron un sistema supramolecular (figura 10) formado por micelas de tensoactivo en arreglo hexagonal, que se ve rodeado por moléculas del alcóxido funcionalizado bis(trietoxisilil)etano (BTSE), este es un material que combina las características estructurales de sílices mesoporosas ordenadas con la funcionalidad química de polímeros orgánicos donde la extracción del tensoactivo produce organosílices mesoporosas periódicas también llamadas PMOs.



Figura 10. Se presenta la formación de un sistema supramolecular formado por micelas del tensoactivo en arreglo hexagonal, el que se ve rodeado por moléculas del alcóxido funcionalizado bis(trietoxisilil)etano (BTSE), que al polimerizarse forma el envolvente observado, éstas a su vez forman estructuras ordenadas llamadas PMOs. Se sabe que Hamoudi y colaboradores [Hamoudi *et al.* (2001)] encontraron que las propiedades de los sólidos dependen fuertemente de la longitud de cadena y de las condiciones de preparación. Los materiales preparados en presencia de tensoactivos de cadena de carbono más corta son microporosas en tanto que en presencia de cadena larga se obtienen organosilicatos mesoporosos periódicos con distribución de tamaño de poro estrecha. El tamaño de poro de tales materiales se incrementa con la longitud de cadena del tensoactivo.

A partir de estos sólidos, Liu y colaboradores [Liu *et al.* (1997)] sintetizaron una porfirina encapsulada en mesoporos modificados, esto es MCM-41 modificado con 3-aminopropiltriétoxisilano (figura 11).



Figura 11. Superficie de mesoporos modificados con 3-aminopropiltriétoxisilano.

La porfirina meso-tetrakis(4-clorofenil)rutenio(II) está encapsulada en MCM-41 modificado (figura 12), lo cual ha generado un material que presenta actividad catalítica en la oxidación de alquenos [Gaigneaux *et al.* (1996)].

Donde:



Figura 12. Porfirina de rutenio encapsulada en MCM-41 modificado.

También se han inmovilizado porfirinas en la superficie de sólidos mesoporosos SBA-15 [Espinosa *et al.* (2007)], estos fueron probados en catálisis heterogénea. Tao y colaboradores [Tao *et al.* (2006)] probaron con éxito unas películas de sílice mesoestructuradas dopadas con porfirinas y metaloporfirinas, en la detección rápida de trazas de TNT. De esta manera la síntesis y caracterización de materiales híbridos orgánico-inorgánicos es un campo de investigación que está creciendo rápidamente, abriendo toda una gama de diseños de nuevos materiales para diferentes aplicaciones [Sánchez *et al.* (2003)].

Hasta el momento los autores mencionados no habían evidenciado la presencia del intermediario (porfirina-alcóxido funcionalizado), se sabía que estaba presente pero no se había probado y este es un aspecto que se decidió abordar en esta tesis.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL:

2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización y estudio de los sólidos obtenidos se utilizaron las siguientes técnicas:

- * La espectroscopia UV-Vis se realizó en un espectrómetro Cary- Varian 500E.
- * Los espectros de IR se obtuvieron de un Nicolet utilizando la técnica de polvos (KBr) y de película (celdas NaCl), y Perkin Elmer GX spectrum FTIR en modo ATR (attenuated total reflection). Las absorciones se dan en cm^{-1} .
- * Los estudios de rayos-X se realizaron en un difractómetro de polvos Siemens D-500 equipado con un monocromador de grafito, $\lambda(\text{CuK}\alpha)$.
- * Los espectros de fluorescencia se obtuvieron de un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS 50B.
- * Los espectros de RMN como para sólidos se obtuvieron en el equipo JEOL ECLIPSE +300 de 300 MHz, los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón (ppm).
- * Experimentos de sorción de nitrógeno (BET) se realizaron en un automatic volumetric Quantachrome 1L-C apparatus. Las muestras fueron desgasificadas a 150°C por 12 horas previo a la adsorción.
- * Para los aspectos topográficos se utilizó:
Microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en ingles) y Microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en ingles), se llevaron a cabo en un microscopio EM 910 marca CARL- ZEISS operado a 120 Kv y microscopio DSM 940-A marca CARL-ZEISS operado a 20-25 Kv respectivamente, ambos con filamento de tungsteno.

2.2 SÍNTESIS DE PORFIRINAS LIBRES Y METALIZADAS

Las tetrafenilporfirinas *para*-sustituidas fueron sintetizadas en el laboratorio a través de la reacción de Rothmund a partir de pirrol y el respectivo benzaldehído por el método de Adler [Adler *et al.*]. En la preparación de los sólidos híbridos se utiliza una variación del método de Biazotto *et al.* y García-Sánchez y Campero [Biazotto *et al.* (1999), García-Sánchez y Campero (2001)]. El 3- aminopropil)trietoxisilano (APTES), 3-isocianatopropiltrietoxisilano (IPTES) y tetraetilortosilicato (TEOS) fueron adquiridos de Fluka y Aldrich. Los disolventes empleados son de Aldrich.

La preparación de $\text{H}_2\text{T}(\text{p-OH})\text{PP}$ se desarrolló de acuerdo al método de. Murillo [Murillo (2004)] y en la síntesis de $\text{H}_2\text{T}(\text{p-COOH})\text{PP}$ se utilizó la metodología de Estrada-Rico [Estrada-Rico (2004)].

2.2.1. Síntesis de 5,10,15,20-[tetra(*p*-hidroxi)fenilporfirina de aluminio], AlT(*p*-OH)PP.

En un matraz de bola de 250 mL, se colocan 1.945 g (0.0159 moles) de *p*-hidroxibenzaldehído y 0.816 g (3.98×10^{-3} moles) acetato de aluminio ($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) disueltos en 50 mL de ácido propiónico y se pone a reflujo por cuarenta minutos. Pasado este tiempo se agrega 1.1 mL (0.0159 moles) de pirrol, resultando una mezcla oscura, la cual se pone a reflujo por 4 horas. A la mezcla fría se agregan 50 mL de cloroformo y se deja en agitación a temperatura ambiente. Posteriormente se filtra, quedando un sólido negro dentro del filtro y un líquido oscuro en el matraz Erlenmeyer; del primero se extrae la porfirina impura que posteriormente se desmetalata y se purifica.

2.2.2. Desmetalación de AlT(*p*-OH)PP y obtención de la base libre 5,10,15,20-[tetra (*p*-hidroxi)fenilporfirina], $\text{H}_2\text{T}(\textit{p}\text{-OH})\text{PP}$.

El macrociclo AlT(*p*-OH)PP puede sufrir una desmetalación si se expone a altas temperaturas y a disolventes como etanol y metanol. Lo anterior se pudo verificar por espectroscopia UV-Vis de aquellas muestras lavadas con etanol, porque en ellas se observan evidencias de desmetalación del macrociclo. A continuación se purifica el macrociclo libre dejándolo en agitación en un matraz con acetona por aproximadamente 5 horas. Al final se filtra esta solución con un embudo de poro mediano y se separa el contaminante en el embudo. La solución de porfirina libre es de color rojo la cual se deja evaporar dentro de una campana de extracción para obtener el sólido de color morado. Este compuesto presenta fluorescencia roja al irradiarse con luz ultravioleta de 370 nm.

2.2.3. Síntesis de 5,10,15,20-[tetra(*p*-hidroxi)fenilporfirina de níquel], NiT(*p*-OH)PP.

En un matraz de bola de 250 mL, se colocan 2.5 g de *p*-hidroxibenzaldehído (0.0205 moles) y acetato de níquel, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2.54 g (5.12×10^{-3} moles) disueltos en 70 mL de ácido acético y se pone a reflujo por cuarenta minutos. Pasado este tiempo se agrega 1.4 g (0.0205 moles) de pirrol a la solución, resultando una mezcla oscura que se mantiene a reflujo por 6 hrs. Después se agregan 50 mL de cloroformo y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se filtró y el sólido negro se purifica empleando una columna de sílice utilizando acetona como eluyente. El producto se obtuvo de la primera fracción de la columna. A la solución anterior se adicionó CH_2Cl_2 y se observó un precipitado color rojo ladrillo el cual es soluble en acetona y etanol.

2.2.4. Síntesis de 5,10,15,20-[tetra(*p*-hidroxi)fenilporfirina de cobre], CuT(*p*-OH)PP.

Se prepara una mezcla de 2.5 g (0.0205 mol) de *p*-hidroxibenzaldehído y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.926 g, 5.125×10^{-3} mol) en ácido acético y se calienta hasta lograr la disolución de estas sustancias (reflujo). Entonces, se adicionó el pirrol (1.4 g,

0.0205 mol), la mezcla resultante de color negro, se mantiene a reflujo por 14 hrs. Posteriormente se enfría a 35°C y se agregó cloroformo (20 mL), se mantiene en agitación por una hora. Después de 12 horas, se observa un sólido el cual fue filtrado y se realizó una extracción líquido- líquido (agua/cloroformo) a las aguas madres, donde se encuentra la mayor cantidad de porfirina. El sólido fue secado en la estufa a 80°C, obteniéndose un sólido de color morado oscuro.

2.2.5. Síntesis de 5,10,15,20-[tetra(*p*-fluoro)fenilporfirina de zinc], ZnT(*p*-F)PP.

Se prepara una mezcla de 3.86 mL (0.036 mol) de *p*-fluorobenzaldehído y Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (1.98 g, 9x10⁻³ mol) en ácido acético y se puso a reflujo. Después de 40 minutos, se adicionó el pirrol (2.33 mL, 0.036 mol), la mezcla que se torna negra, se mantiene a reflujo por 20 minutos. Posteriormente la mezcla se enfrió a 35°C, se agrega cloroformo (20mL) y se mantiene en agitación por una hora. Después de 24 horas se observa un sólido el cual se separa por filtración con etanol. El sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice, usando una mezcla acetona/etanol como eluyente. El producto es un polvo color lila, que fue secado a 100°C por 24 horas.

2.2.6. Preparación de 5,10,15,20-[tetra(*p*-carboxi)fenilporfirina, H₂T(*p*-COOH)PP.

Se coloca en un matraz una mezcla de 4.8 mL (0.0706 mol) de pirrol y 10.6 g (0.0706 mol) de *p*-carboxibenzaldehído en 100 mL de ácido propiónico y se mantiene a reflujo por 40 minutos. Se enfría a temperatura ambiente, se agregan 50 mL de cloroformo y se deja reposar hasta que precipite. El sólido obtenido se filtra y se lava con cloroformo y éter etílico. El sólido se redisuelve en etanol y se filtra y los cristales obtenidos de color violeta oscuro se secaron a 110°C en la estufa por una hora.

Para realizar la purificación de H₂T(*p*-COOH)PP se utilizaron dos rutas que se detallan a continuación:

- 1) Se disuelve la mitad del sólido obtenido en una solución 0.5 M de NaOH, se adiciona posteriormente una mezcla de diclorometano/acetona/ácido acético (8:2:0.1), con lo que se obtuvo una mezcla de dos fases. Esta se dejó agitando y se hizo la extracción de la fase oscura en un embudo de separación. A esta fase se añadió una solución de ácido clorhídrico 0.5 M y se dejó reposar hasta que se observó un precipitado. Después se filtró a vacío, quedaron en el filtro los cristales de H₄T(*p*-COOH)PP, que se lavó con agua y posteriormente con acetona, finalmente fueron secados en la estufa. Parte del producto que quedó disuelto se recupera evaporando el disolvente en un evaporador rotatorio. Los cristales se secan en una estufa a 110°C por una hora obteniéndose un compuesto morado oscuro. Que al recrystalizarse forma cristales morados en forma de aguja.

- 2) Se disolvió la mitad restante del sólido con impurezas (que provenía del sólido crudo) en agua destilada y se dejó precipitar. El agua se decanta después de que el sólido sedimenta totalmente, repitiéndose este procedimiento hasta que la solución fue casi transparente. Una vez filtrado el precipitado se disolvió en etanol y se filtró a

vacío, quedando en el filtro un polvo morado oscuro. Se evaporó el disolvente de la solución oscura en un evaporador rotatorio y se obtuvo un sólido morado más claro, el cual se seco en la estufa a 110°C por unas horas.

2.3 SÍNTESIS DE LOS INTERMEDIARIOS

En la preparación de cada uno de los intermediarios se utilizaron condiciones anhidras y flujo de nitrógeno gaseoso. Todas las reacciones fueron monitoreadas por IR durante el tiempo requerido para cada una de ellas.

Preparación del intermediario:

a) $H_2T(p-OH)PP-fi$ ($fi= IPTES$)

En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 3×10^{-3} g (4.42×10^{-6} mol) de 5,10,15,20-[tetra(*p*-hidroxi)fenilporfirina] entonces se adicionó 3-isocianato propiltriétoxissilano (5.43×10^{-3} g, 1.76×10^{-5} mol) con agitación continua y a 70°C por 25 horas.

b) $ZnT(p-F)PP-fa$ ($fa= APTES$)

En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 3×10^{-2} g (4×10^{-5} mol) de 5,10,15,20-[tetra(*p*-fluoro)fenilporfirina de zinc, entonces se adicionó 3-amino propiltriétoxissilano (4×10^{-2} g, 1.6×10^{-4} mol) en THF con agitación continua y a 70°C por 5 horas.

c) 1) $NiT(p-OH)PP-fi$, 2) $CuT(p-OH)PP-fi$

En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 3×10^{-3} g de $NiT(p-OH)PP$ ó $CuT(p-OH)PP$ (ver tabla 0), posteriormente se adicionó 3-isocianato propiltriétoxissilano en THF a reflujo con agitación continua por 40 horas.

	$NiT(p-OH)PP$	$CuT(p-OH)PP$
Porfirina (mol)	4.08×10^{-6}	4.05×10^{-6}
IPTES (gr.)	4.04×10^{-3}	4.01×10^{-3}
IPTES (mol)	1.63×10^{-5}	1.62×10^{-5}

Tabla 0. Reactivos en gr. y mol para la formación de los intermediarios $NiT(p-OH)PP-fi$ y $CuT(p-OH)PP-fi$.

d) $H_2T(p-COOH)PP-fa$ ($fa= APTES$)

En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 3×10^{-3} g (3.78×10^{-6} mol) de 5,10,15,20-[tetra(*p*-carboxi)fenilporfirina], entonces se adicionó 3-amino propiltriétoxissilano (3.3×10^{-3} g, 1.5×10^{-5} mol) utilizando como disolvente THF a reflujo y agitación por 7 horas.

e) $H_2T(p-COOH)PP-fdt$ ($fdt= DETA$)

En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 3×10^{-3} g (3.8×10^{-6} mol) de 5,10,15,20-[tetra(*p*-carboxi)fenilporfirina, entonces se adicionó N'[3-(trimetoxissilil)-

propil]dietilentriamina (3.9×10^{-3} g, 1.5×10^{-5} mol) utilizando como disolvente THF a reflujo y agitación por 4 horas.

f) $H_2T(p\text{-COOH})PP\text{-}fdahi$ ($fdahi = DAH/IPTES$)

Se colocaron en un matraz de bola de 50 mL, DAH 3.5×10^{-3} g (3.02×10^{-5} mol) y en seguida se agregaron 7.47×10^{-3} g (3.02×10^{-5} mol) de 3-isocianato propiltriétoxissilano se mantuvo durante 2 horas a reflujo en CH_2Cl_2 . Después se evaporó el disolvente y se vertió una solución de THF que contenía 6×10^{-3} g (7.55×10^{-6} mol) de 5, 10, 15, 20-[tetra(*p*-carboxi)fenilporfirina], manteniéndose dos horas más a reflujo.

g) $H_2T(p\text{-COOH})PP\text{-}fdabi$ ($fdabi = DAB/IPTES$)

En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 3×10^{-3} g (3.8×10^{-6} mol) de 5,10,15,20-[tetra(*p*-carboxi)fenilporfirina], entonces se adicionó 1.62×10^{-3} g (1.5×10^{-5} mol) de DAB, se mantuvo a reflujo de THF durante 2 horas y finalmente se agregaron 3.71×10^{-3} g (1.5×10^{-5} mol) de 3-isocianato propiltriétoxissilano manteniéndose 6 horas más a $70^\circ C$.

2.4 PREPARACIÓN DE SÓLIDOS FINALES (MONOLITOS Y POLVOS)

Para la obtención de los monolitos finales se hacen reaccionar los grupos alcoxi $-Si(OC_2H_5)_3$ ó $-Si(OCH_3)_3$ de los anteriores precursores, con TEOS y agua según la metodología que ha continuación se describe en el esquema de la figura 13.

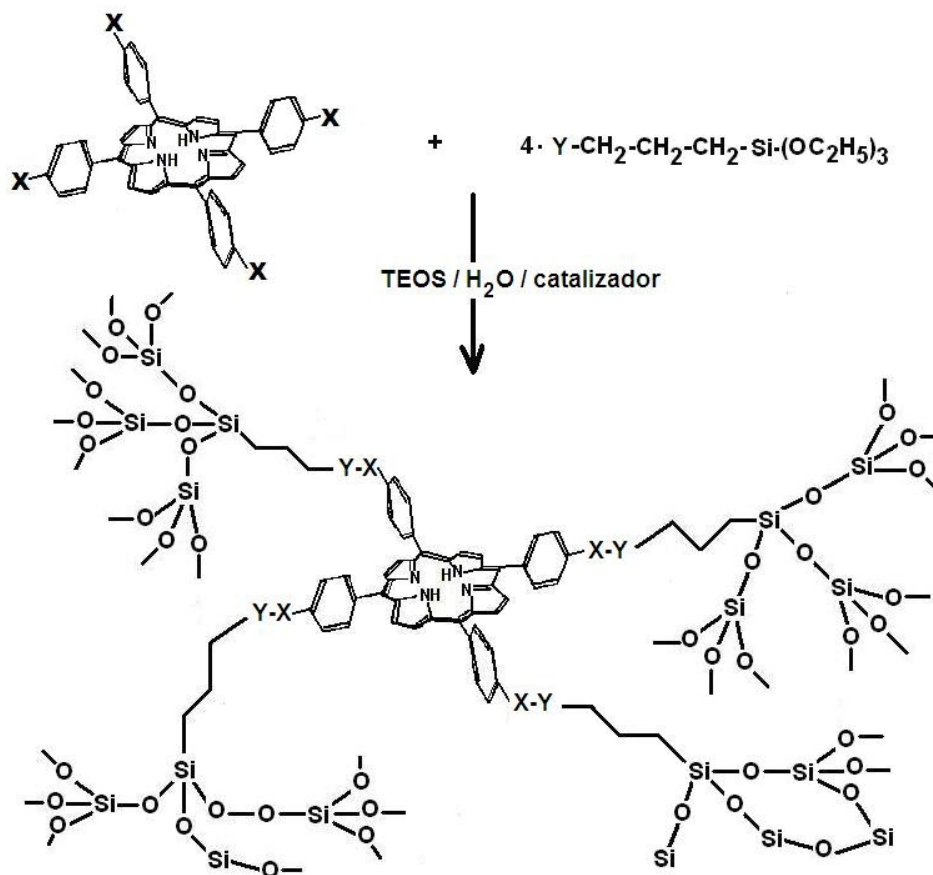


Figura 13. Esquema general de reacción en la formación de las especies precursoras, donde X: OH, F, COOH y Y: NH₂, OCN, NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₂NHCONH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, NH₂(CH₂)₆NHCONH(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃, NH₂(Ph)NHCONH(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃, respectivamente.

a) Preparación de sólidos H₂T(*p*-OH)PP-*fi* y Zn(*p*-F)PP-*fa*

A la dispersión precursora (intermediario) se le agregaron 4 mL (1.79x10⁻³ mol) de TEOS y se dejó agitando por un par de horas. Para obtener cada uno de los sólidos, se tomó 1 mL de la solución precursora y se agregaron los reactivos como se describe en la tabla 1. En la cual los sólidos 1 a 4 se preparan con H₂T(*p*-OH)PP-*fi* y los sólidos 5 a 8 se preparan con el intermediario Zn(*p*-F)PP-*fa*.

Sólido	Precursor/ mL	DMF /mL	Etanol /mL	TEOS /mL	H ₂ O /mL	HCl 0.246M/m L	NaOH 1M/mL
1, 5	1	1	2	1	2	-	-
2, 6	1	-	2	1	2	-	1
3, 7	1	-	2	1	2	1	-
4, 8	1	1	2	1	2	1	-

Tabla 1. Composición de las mezclas de reactivos empleados en la síntesis de las muestras 1- 8.

Cada una de las dispersiones finales se agitan por 3 horas, y se mantienen tapadas con *parafilm* hasta convertirse en xerogel. Después fueron secados por 3 días y lavados con diferentes disolventes para remover las trazas de porfirina que no se unió químicamente a la matriz de sílice.

b) Preparación de monolitos a partir de: NiT(*p*-OH)PP-*fi*, CuT(*p*-OH)PP-*fi*, H₂T(*p*-COOH)PP-*fa*, H₂T(*p*-COOH)PP-*fdt*, H₂T(*p*-COOH)PP-*fdahi*, H₂T(*p*-COOH)PP-*fdabi*.

Cuando se evaporó el THF de la reacción de formación del precursor, se agregaron 4 mL (1.79×10^{-3} mol) de TEOS, se deja agitar por ocho horas. Para obtener los sólidos 9 a 32, se tomó 1 mL de la solución precursora (tabla 2) y se agregaron los reactivos como se observa en la tabla 3.

Precursor	Sólido
Ni(<i>p</i> -OH)PP- <i>fi</i>	9- 12
Cu(<i>p</i> -OH)PP- <i>fi</i>	13- 16
H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP- <i>fa</i>	17- 20
H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP- <i>fdt</i>	21- 24
H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP- <i>fdahi</i>	25-28
H ₂ T(<i>p</i> -COOH)PP- <i>fdabi</i>	29-32

Tabla 2. El precursor contiene a la porfirina libre o metalizada unida al alcóxido correspondiente.

Con cada una de las anteriores especies se realizan cuatro preparaciones diferentes como se muestra en la tabla 3.

Precursor/ mL	DMF /mL	Etanol /mL	TEOS /mL	H ₂ O /mL	HCl 0.246M/m L	NaOH 1M/mL
1	1	2	1	2	-	-
1	-	2	1	2	-	0.2
1	-	2	1	2	1	-
1	1	2	1	2	1	-

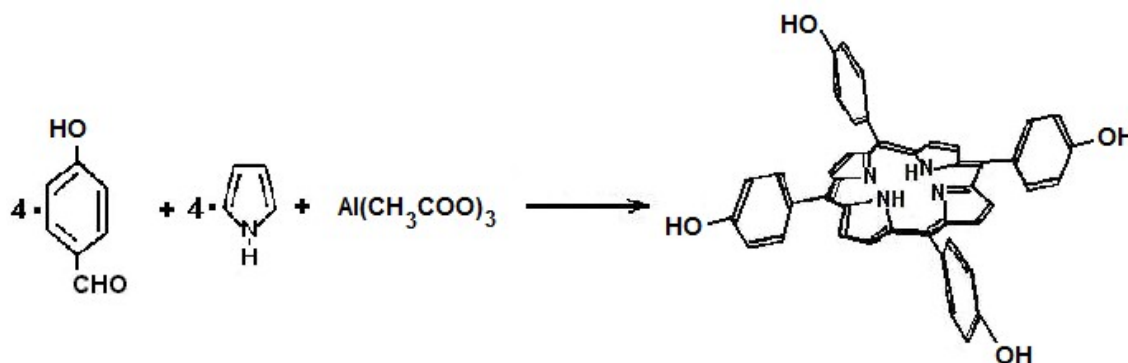
Tabla 3. Composición de las mezclas de reactivos empleados en la síntesis de las muestras 9-32.

Cada una de las dispersiones finales se agitaron por 12 horas, y posteriormente se taparon con *parafilm* hasta que solidificaron. Después todas fueron secadas y se analizaron por espectroscopia UV-Vis, de fluorescencia, Infrarrojo, adsorción de nitrógeno (BET), rayos X y microscopia electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM).

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Parte I.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA PORFIRINA H₂T(*p*-OH)PP



3.1.1 Espectroscopia UV-Vis

Las porfirinas y sus derivados metálicos poseen un espectro de absorción característico que presenta una serie de bandas bien definidas de absorción en la región visible del espectro. Se utilizó esta herramienta para observar que los espectros de las bases libres se caracterizan por una intensa banda entre 420 y 430 nm, llamada banda de "Soret" (o banda B) y por un grupo de cuatro pequeñas bandas en la región de los 500 a 700 nm, llamadas bandas "Q". Estas últimas se atribuyen a las transiciones $a_{2u} \rightarrow e_g$ y $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$ respectivamente, en las que entra en juego una transferencia de carga de los carbonos pirrólicos al resto de los átomos del macrociclo.

La base libre de tetrafenilporfirina en solución (concentrada) es de color morado, dependiendo de los sustituyentes localizados en la periferia de los correspondientes macrociclos. Pero las soluciones tienen un color amarillo cuando la concentración es muy baja. El color puede cambiar a verde cuando se adiciona un ácido a la solución, debido a la protonación de los nitrógenos centrales del macrociclo, lo cual conduce a la formación de una especie dicatiónica, H₄P²⁺ no plana.

Los espectros de UV-Vis de las soluciones protonadas muestran que la banda de Soret se recorre hacia el rojo entre 20- 40 nm con respecto a su posición en macrociclos no protonados. En la zona de las bandas Q, la banda Q₁ que aparece a 690 nm corresponde a la que tiene mayor intensidad entre las bandas Q.

En el caso de la base libre $H_2T(p-OH)PP$, el espectro de absorción UV-Vis muestra la banda de Soret localizada en 418 nm y cuatro bandas Q aparecen en el intervalo de 516 a 651 nm (figura 14).



Figura 14. Espectro UV-Vis de la porfirina libre $H_2T(p-OH)PP$ en solución.

3.1.2 Espectroscopia infrarroja

En el espectro IR de esta misma especie (figura 15) se observan en 1169 cm^{-1} una banda propia de C-O; se observan de 1450 a 1600 cm^{-1} señales que corresponden a enlaces C=C posiblemente aromáticos. La señal de 2926 cm^{-1} pertenece a vibraciones C-H, y la de 3414 cm^{-1} es característica de grupos O-H.



Figura 15. Espectro IR de la porfirina libre $H_2T(p-OH)PP$.

3.1.3 Fluorescencia en solución.

Entre las moléculas orgánicas π -conjugadas, las porfirinas son atractivas por sus propiedades ópticas, en términos de su amplia banda de absorción y eficiente fotoluminiscencia. Las soluciones de la base libre de porfirina así como algunos de sus complejos metálicos relacionados muestran una fluorescencia roja. La señal con el máximo de intensidad en su respectivo espectro de emisión es localizada entre 550-750 nm, en la región naranja-rojo del intervalo visible.

Cuando esta porfirina es excitada con luz de 365 nm, el espectro de fluorescencia presenta bandas de emisión en 661 y 724 nm, figura 16.

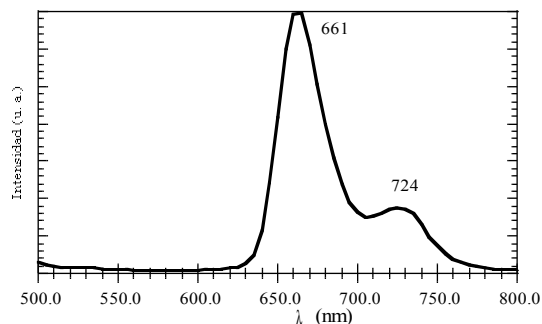
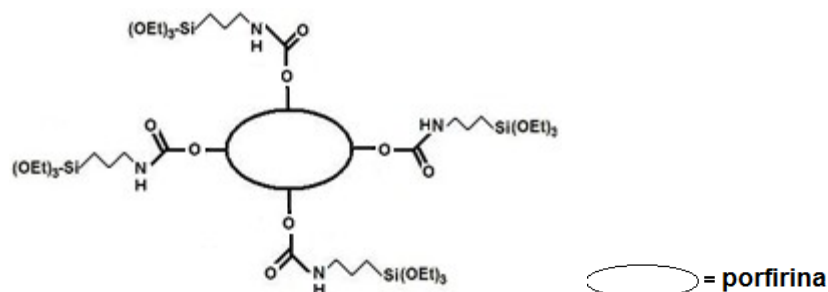


Figura 16. Espectro de fluorescencia de la base libre $H_2T(p-OH)PP$ en solución excitada con una longitud de excitación, $\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$.

3.2 FORMACIÓN DEL INTERMEDIARIO $H_2T(p-OH)PP$ -IPTES Ó $H_2T(p-OH)PP$ -fi



La reacción para establecer el enlace covalente entre la porfirina $H_2T(p-OH)PP$ y el alcóxido IPTES fue seguida por espectroscopia FTIR, como se puede ver en la figura 17. Solo se mencionan las bandas de IR mas relevantes en la formación del enlace covalente entre el IPTES y el macrociclo de porfirina. En la figura 17 (a) se observa el espectro de IPTES puro antes de adicionar la porfirina $H_2T(p-OH)PP$, en esta figura podemos observar una banda intensa localizada en 2770 cm^{-1} , asignada a vibraciones de estiramiento de los grupos isocianato $O=C=N-$. Una segunda banda importante aparece en 1724 cm^{-1} y es debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos $O=C$ de las especies del isocianato. Finalmente, la banda de 876 cm^{-1} puede asignarse a las vibraciones de deformación de $H_2C-N=C-$. En la figura 17 (b), cuando $t= 13\text{ hrs.}$ después de la adición de IPTES a la porfirina $H_2T(p-OH)PP$, la primera consecuencia de la formación de la especie $[H_2T(p-OH)PP-IPTES]$ es que una nueva banda empieza a aparecer en 3336 cm^{-1} , la señal en 2270 cm^{-1} decrece en intensidad claramente. La banda de 3336 cm^{-1} es debida a las vibraciones de estiramiento de los grupos N-H de la especies de carbamato que empiezan a formarse justo después del ataque de los grupos OH de la porfirina sobre los grupos $C=O$ de las moléculas del isocianato. Al mismo tiempo, la banda de 876 cm^{-1} muestra una pequeña disminución en intensidad. En la figura 17(c), después de 20 horas de reacción, las bandas características muestran la misma tendencia en la modificación de intensidad de las bandas antes mencionadas. Cuando la reacción termina, después de 25 horas de reacción, figura 17(d), la banda de 3336 cm^{-1} logra un máximo de intensidad, mientras que la banda de 2270 prácticamente ha desaparecido.

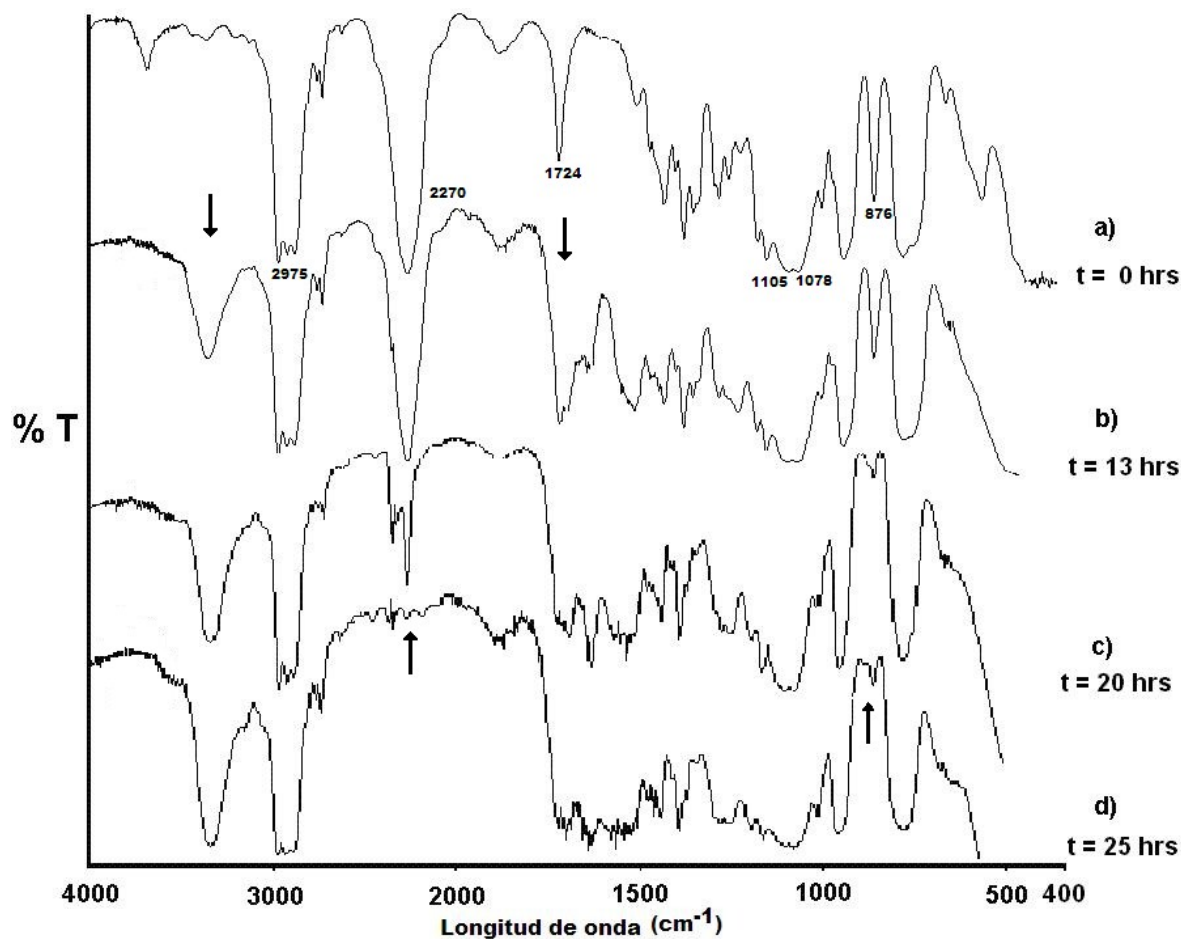


Figura 17. Monitoreo FTIR de la reacción entre la porfirina $H_2T(p-OH)PP$ e IPTES para obtener el precursor funcionalizado $H_2T(p-OH)PP-fi$.

Todas estas observaciones confirman clara e irrefutablemente, el ataque nucleófilo de los sustituyentes hidroxilo de la porfirina sobre los grupos isocianato para formar nuevos grupos carbamato, en los cuales los átomos de nitrógeno pertenecen a una amina primaria. Además, la banda que fue asignada a $H_2C-N=C-$ (876 cm^{-1}) debido a los modos de deformación del grupo isocianato decrece sustancialmente después de 25 horas de reacción. Los datos provenientes de los monitoreos de FTIR confirman la unión covalente entre la porfirina y la molécula de IPTES, esto es reflejado en la formación de los puentes carbamato.

3.3 OBTENCIÓN DE LOS SÓLIDOS FINALES A PARTIR DEL INTERMEDIARIO CON $H_2T(p-OH)PP-fi$ LLAMADOS SÓLIDOS 1, 2, 3 Y 4.

Los xerogeles monolíticos finales son comúnmente transparentes y son de diferentes colores: la muestra 1 es un vidrio rojo, la muestra 2 es un polvo blanco, la muestra 3 es un vidrio verde y la muestra 4 es amarillo. Cada color es debido a la identidad particular de las moléculas macrocíclicas unidas a los poros en los xerogeles. Las

muestras fueron lavadas con etanol para remover cualquier traza de porfirina que no se haya unido a la matriz de sílice. La muestra 2 fue una de las que perdió más moléculas de pigmento después de haber sido lavada con etanol. Solo las muestras 1 y 4 retienen la fluorescencia, se observa una señal máxima a 662 nm en vez de la usual señal de 655 nm.

3.3.1 Espectroscopia UV-Vis

La porfirina $H_2T(p-OH)PP$ en solución de etanol muestra una banda de Soret intensa en 418 nm (figura 14). Adicionalmente se observan cuatro bandas en orden decreciente de intensidad en 516, 550, 590 y 651 nm, y son asignadas a las cuatro señales Q_{IV} a Q_I las cuales resultan de las transiciones electrónicas $a_{2u} \rightarrow e_g$ y $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$. El espectro UV-Vis de la porfirina libre $H_2T(p-OH)PP$ en solución de etanol así como las correspondientes muestras sólidas 1, 3 y 4 se muestran en la figura 18.



Figura 18: Espectros de UV- Vis de $H_2T(p-OH)PP$ en solución (etanol), sólido 1 (monolito rojo), sólido 3 (monolito verde) y sólido 4 (monolito amarillo).

En el espectro de la muestra 1 se observa una banda ancha a 340 nm, que no se observa en el espectro de la porfirina libre en solución. La presencia de esta banda puede atribuirse a la formación de agregados de porfirina o a las interacciones producidas por la proximidad entre los grupos silanol y siloxanos unidos a las paredes de los poros de la matriz sólida. Debido a estas interacciones, la banda de Soret de la muestra 1 esta corrida hacia el rojo cerca de 7 nm y se observa a 425 nm. Sin embargo, la forma y la posición de las bandas Q son muy similares a las señales correspondientes observadas en el caso de la especie de porfirina libre que existe en solución. Esta última observación es importante puesto que la forma de los espectros de UV-Vis de las porfirinas atrapadas dentro de las matrices de sílica gel, [García-Sánchez y Campero (2004), García-Sánchez y Campero (2005), García-Sánchez y Campero (2001)], son fuertemente afectadas por la cercana proximidad entre las especies del macrociclo y la red de sílice. Por último, el espectro de UV-Vis correspondiente a la muestra 3 (figura 18), tiene una banda de Soret marcadamente ancha la cual empieza a evolucionar a 380 nm, alcanzando un máximo alrededor de 444 nm y muestra una prominente banda Q_I a 682 nm. Esta última señal es intensa y esta desplazada hacia el rojo, de esta manera sugiere fuertemente la protonación de especies libres de $H_2T(p-OH)PP$. La anchura de la banda observada en este caso es debido a la banda de Soret causada por una cierta cantidad de porfirina protonada, la cual alcanza un máximo de intensidad a 444 nm. Por esta razón, la estructura de las bandas Q de la muestra 3 no pueden ser vistas, puesto que están apantalladas por la ancha banda de Soret. Finalmente, se observa una amplia e intensa banda a 682 nm, la cual es sabido que es distintiva de la especie dicatiónica protonada H_4P^{2+} debido al catalizador ácido que fue elegido para esta síntesis (tabla 1).

Para la muestra 4, este espectro de UV-Vis tiene la característica de incluir una banda ancha que aparece a 340 nm, lo cual sugiere a la formación de agregados de porfirina. La banda de Soret aparece, también como en la muestra 1 en 425 nm, mientras que la localización de las cuatro bandas Q son detectadas en la misma

posición que para la muestra 1, aunque de menor intensidad. Sin embargo la descripción de este espectro no sería completo sin mencionar la presencia de un hombro en 444 nm así como una banda ancha de baja intensidad situada en 682 nm. Ambas señales se pueden asignar a la existencia de especies protonadas de la base libre, como ya se menciono antes.

El espectro UV-Vis de la muestra 4 sugiere fuertemente que este especie sería, de hecho, una mezcla de $H_2T(p-OH)PP$, porfirina protonada y no protonada.

El espectro UV-Vis de la muestra 1 es muy similar al espectro de la correspondiente porfirina libre en solución de etanol. Además la forma, así como las posiciones de las bandas son similares a aquellos que se han observado en especies macrocíclicas atrapadas dentro de los poros de redes de sílice, sin que haya enlaces covalentes [García-Sánchez y Campero (2004), García-Sánchez y Campero (2001)]. Como fue mencionado anteriormente, solo en el caso de la muestra 1, los macrociclos de porfirina existen en forma neutra y estructura plana, pero en el caso de las especies dicatiónicas protonadas (H_4P^{2+}), podrían ser eliminados lavando las muestras con solución básica o con disolventes tales como alcoholes o agua destilada, con lo cual se revierte el proceso de protonación.

3.3.2 Espectroscopia infrarroja

Las señales del grupo carbamato están alrededor de $1620-1750\text{ cm}^{-1}$ y fueron también observados en todas las muestras, excepto en la muestra 2. Esta ausencia de carbamato puede haber sido causada por el medio básico empleado para catalizar las reacciones de hidrólisis-condensación, puesto que los grupos carbamato podrían romperse una vez que estos han sido formados entre la porfirina y el IPTES liberándose CO_2 de la mezcla de reacción.

Las señales C-H empiezan en 2925 cm^{-1} (muestras 1 y 4) y la señal en 2913 cm^{-1} (muestra 3) confirman la presencia de grupos propil en esos materiales. Sin embargo, en el caso de la muestra 2 tales bandas están ausentes y las bandas de sílice aparecen en $471, 797$ y 1065 cm^{-1} pueden ser asignados a vibraciones Si-O-Si, esto sugiere que las moléculas de porfirina no están unidas químicamente a la matriz de sílice.

Las observaciones anteriores confirman que la catálisis básica puede causar la destrucción de los enlaces covalentes con la consecuente liberación de moléculas de porfirina y la formación de sólido en polvo (ver Tabla 4).

IPTES	$H_2T(p-OH)PP$	Sólido 2	Sólidos 1 y 4	Sólido 3	enlace
2270	-	-	-	-	N=C=O
-	1400	-	-	-	C-N
-	1169	-	-	-	C-O
1724	-	-	1739	1745	C=O
-	1450-1600	-	1647	1634	C=C
2975	2926	-	2925	2913	C-H
1105, 1078	-	1065, 797, 471	698-1095	723-1090	SiOSi
-	3414	3456	-	-	O-H

Tabla 4. Frecuencias IR (cm^{-1}) para $H_2T(p-OH)PP$, IPTES y de las muestras finamente obtenidas.

Podemos observar la señal característica del OH en 3414 cm^{-1} y la vibración de C-H en 2926 cm^{-1} para $\text{H}_2\text{T}(p\text{-OH})\text{PP}$. Para los sólidos 1 y 4 se observaron vibraciones en $1019\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ debidos a SiOSi y una banda atribuida al C=O en 1739 cm^{-1} (tabla 4). La señal de C-H en 2925 y 2913 cm^{-1} para los sólidos 1, 4 y 3 respectivamente, confirman la presencia de grupos propil en la cadena inorgánica de sílice. Pero el espectro de IR del sólido 2 muestra solo vibraciones de sílice lo cual sugiere que la porfirina no se unió a la matriz de sílice debido a la rápida condensación en medio básico. La señal de 3456 cm^{-1} , observada en todas las muestras es asignada a los grupos silanol de la sílice. El espectro de FTIR de la muestra 3 muestra bandas de modos de vibración de la matriz de sílice en 1064 cm^{-1} debido a los grupos SiOSi, la vibración C-H en 2913 cm^{-1} y una banda correspondiente a C=O en 1745 cm^{-1} .

3.3.3 Espectroscopia de fluorescencia

El espectro de fluorescencia de la porfirina $\text{H}_2\text{T}(p\text{-OH})\text{PP}$ en solución de etanol de la figura 16, excitada a una longitud de onda, $\lambda_{\text{exc}} = 418\text{ nm}$ muestra una intensidad máxima localizada en 662 nm y una señal mas pequeña en 724 nm . En el caso de las muestras monolíticas 1 y 4, el espectro de fluorescencia muestra una banda prominente en 655 nm , las cuales están localizadas no muy lejos de las señales observadas en el espectro de la porfirina en solución.

El desplazamiento al azul observado en la figura 19 puede ser atribuido al ambiente cerrado, desarrollado alrededor de las moléculas macrocíclicas dentro de los poros del gel. Por otra parte, las muestras 1 y 4 retienen la fluorescencia roja de la porfirina original en solución de etanol, pero esto no es así para el caso de la muestra 2 debido a la rápida polimerización del TEOS, en condiciones básicas. Aparentemente, como se ha dicho antes, el medio básico rompe los enlaces de carbamato liberando así las moléculas de porfirina. Adicionalmente, en la muestra 3 las especies protonadas no exhiben fluorescencia de emisión. Recientemente esto se ha demostrado [García-Sánchez y Campero (2001)] que la fluorescencia es preservada en sistemas de naturaleza similar solo cuando las interacciones macrociclo- matriz son débiles. En este caso, la unión covalente disminuye esas interacciones y consecuentemente, la posibilidad de decaimiento no radiativo del proceso de emisión fluorescente.

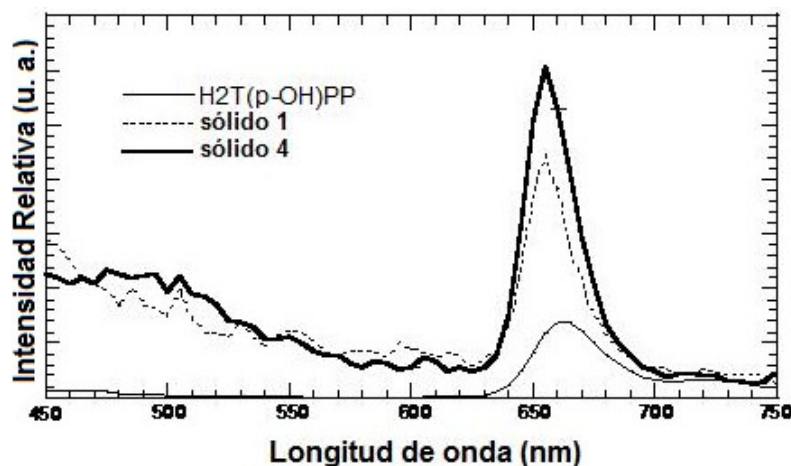


Figura 19. Espectro de fluorescencia de $H_2T(p-OH)PP$ en solución (A) y de los geles B) rojo (sólido 1), y D) amarillo (sólido 4) muestran una señal principal en 655 nm con luz de $\lambda_{exc}= 370$ nm.

El desplazamiento al rojo puede ser atribuido al ambiente cerrado alrededor de las moléculas macrocíclicas en el interior de los poros del gel. Sin embargo, los sólidos 1 y 4 retienen la fluorescencia roja de la porfirina original, pero no en la muestra 2 debido a la rápida polimerización de TEOS en condiciones básicas. Tal vez el medio básico rompe los enlaces del carbamato liberando a la porfirina. Mientras que el sólido 3 como tiene especies protonadas no presenta señales significativas en fluorescencia.

Los sólidos 1 y 4 retienen la fluorescencia roja de la porfirina original, en los cuales la señal se desplaza hacia el rojo, lo cual puede ser atribuido al ambiente cerrado alrededor de las moléculas macrocíclicas en el interior de los poros del gel. Mientras que el sólido 3 como tiene especies protonadas no presenta señales significativas en fluorescencia.

Sin embargo, en la muestra 2 no se observan señales en fluorescencia debido a la rápida polimerización de TEOS en condiciones básicas. Tal vez el medio básico rompe los enlaces del carbamato ($-OCONH-$) liberando a la porfirina.

3.3.4 Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X muestran a 2θ un valor de 24° indicando la naturaleza amorfa de los todos los sólidos obtenidos mediante la anterior metodología (figura 20).



Figura 20. Espectro de rayos-X que indica que el sólido tiene una morfología amorfa, el espectro es similar para los sólidos 1, 2, 3 y 4.

3.3.5 Sorción de nitrógeno

Con el fin de caracterizar la porosidad de las muestras se realizaron mediciones de adsorción de nitrógeno y los resultados de las isoterma de adsorción-desorción de los sólidos 1, 3 y 4 indican que son materiales microporosos que corresponde a una isoterma tipo I (figura 21). El sólido 1 da una área superficial (A_s) de 695 m^2/g y para el sólido 2 la isoterma adsorción- desorción (tipo H3), con área de 34.69 m^2/g .



Figura 21. Isotherma tipo I , microporos<2nm.

3.3.6 Microscopía electrónica

Las micrográficas SEM de la muestra 2, muestran que el material preparado a $pH=14$ está conformado por aglomerados de partículas esféricas de cerca de $1\mu m$, figura 22. Los monolitos finales preparados a diferentes valores de pH son materiales homogéneos y transparentes; esas muestras fueron preparadas en condiciones de catálisis ácida (muestras 3 y 4) y presentan superficies sólidas muy lisas,

aparentemente sin poros y estructuras amorfas (figura 23), esta micrografía indica la presencia de placas paralelas. Mientras que la micrografía de TEM (imagen de campo claro) mostrada en la figura 24 corresponde a un sólido con estructura plana en la que es posible observar zonas que consisten de partículas globulares de diferentes tamaños.

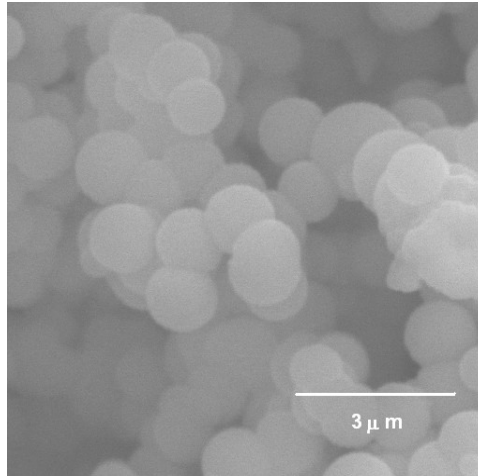


Figura 22. SEM (5000x) de sólido 2, sintetizado bajo condiciones básicas (pH= 14).

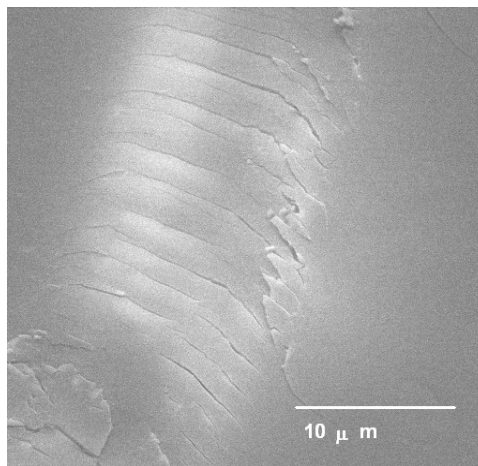


Figura 23. SEM (3000x) sólido 4. Este material crece en forma de capas con la característica de la fluorescencia roja en el intervalo visible.

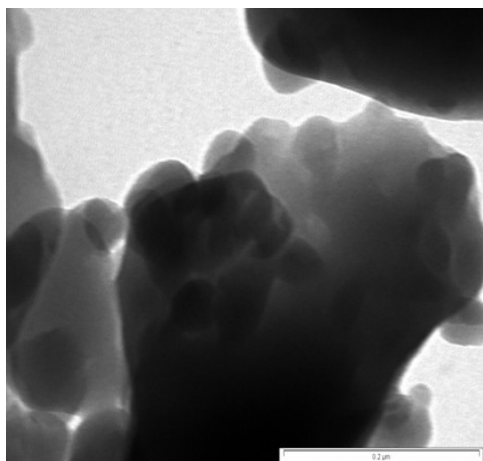
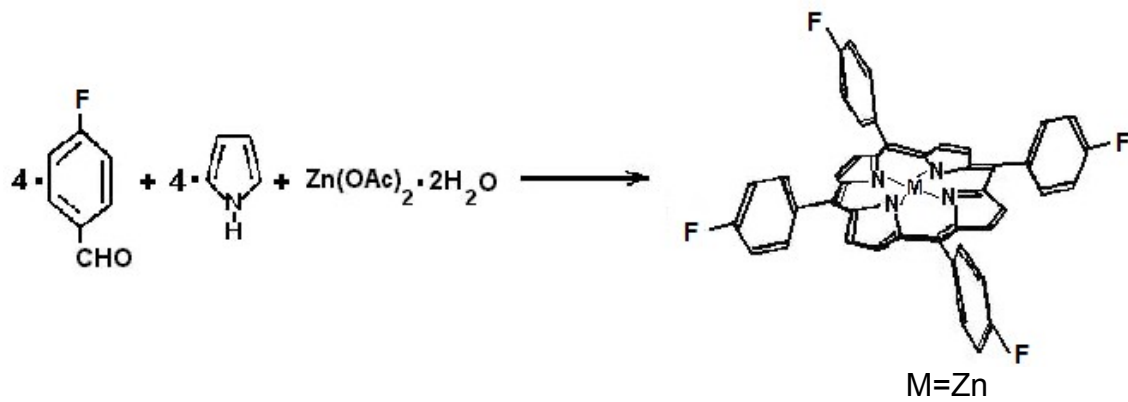


Figure 24. Micrografía de Transmisión (TEM) del sólido 3, (0.2 μm). Describe la formación de placas de morfología plana.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA 5,10,15,20-[TETRA(*p*-FLUORO)FENILPORFIRINA] DE ZINC; ZnT(*p*-F)PP

Ruta de síntesis:



3.4.1 Espectroscopia UV-Vis

En este caso los complejos metálicos con estos macrociclos, presentan un catión divalente o trivalente y el espectro se caracteriza por una banda de "Soret" desplazada de 415-435 nm y por dos bandas "Q" en la región de los 500 a 600 nm. La banda de 550 nm nos indica que el metal ha sustituido a los hidrógenos pirrólicos, esta es típica para porfirinas metálicas de cationes divalentes. En la figura 25 el espectro de la porfirina metálica ZnT(*p*-F)PP, presenta la banda de "Soret" en 420 nm y bandas Q en 550 y 593 nm. Estas modificaciones indican que se trata de un complejo porfirínico con un metal divalente. Adicionalmente se observa una pequeña banda en 404 nm en la zona de la banda B mientras que en la zona de bandas Q se observan en 622 y 651 nm que pertenecen a una cantidad mínima de porfirina libre, esto se puede apreciar gracias a la ampliación de 500 a 700 nm.



Figura 25. Espectro UV-Vis de la porfirina metálica ZnT(*p*-F)PP en solución.

3.4.2 Espectroscopia infrarroja

En el espectro IR de la porfirina ZnT(*p*-F)PP (figura 26) se observan bandas en 500-800 cm^{-1} que son debidas a la deformación del anillo del macrociclo. Además se observa una banda característica en 1000 cm^{-1} que pertenece a (C-F). De 1450 a 1600 cm^{-1} se aprecia la zona en que aparecen las señales que corresponden a compuestos aromáticos (C=C) y por ultimo las señales de 1157, 1230 cm^{-1} pertenecen a (C-N).

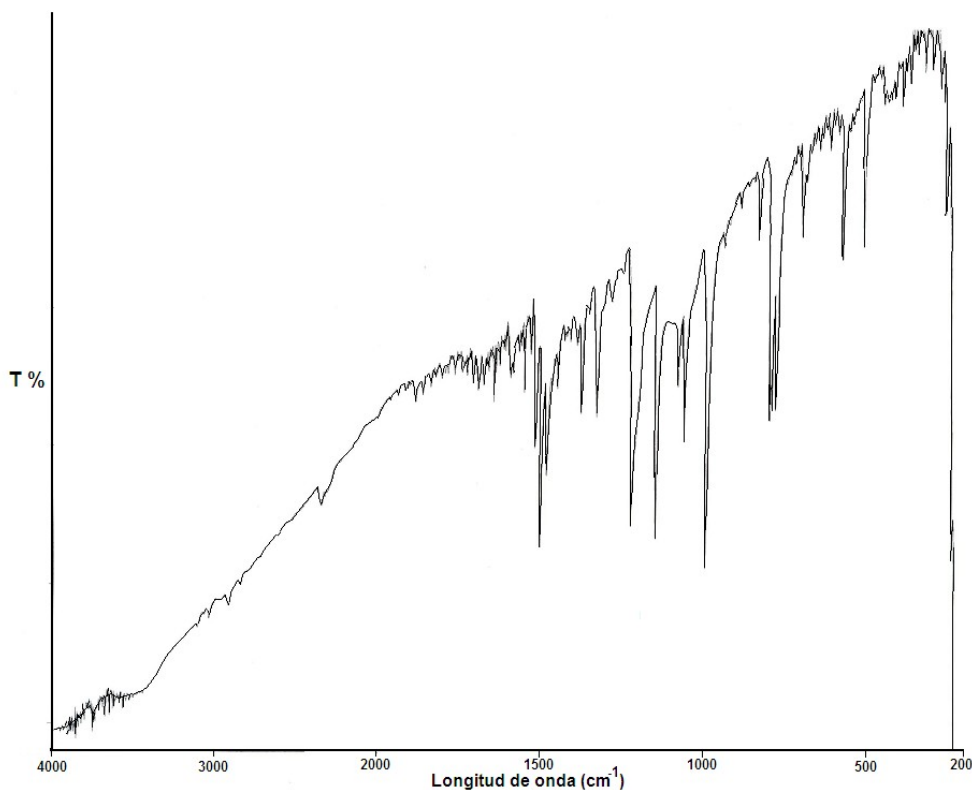


Figura 26. Espectro IR de la porfirina metálica ZnT(*p*-F)PP.

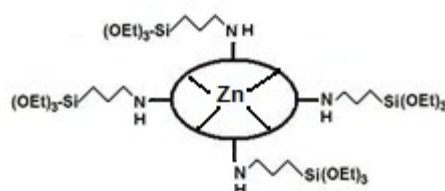
3.4.3 Fluorescencia en solución

El comportamiento óptico de esta porfirina (figura 27) se ha estudiado por fluorescencia en el intervalo visible. Esta porfirina al ser excitada con luz de $\lambda_{exc}=370$ nm muestra una fluorescencia roja. Las principales bandas de emisión se registraron en 604 y 655 nm.



Figura 27. Espectro de fluorescencia de la porfirina metálica ZnT(*p*-F)PP en solución.

3.5 FORMACIÓN DEL INTERMEDIARIO ZnT(*p*-F)PP-APTÉS Ó ZnT(*p*-F)PP-*fa*



Se realizó un seguimiento por espectroscopia IR para comprobar la unión de ZnT(*p*-F)PP y APTÉS, por la reacción de los grupos fluor de la porfirina y los grupos amino del APTÉS (figura 28). En el espectro de APTÉS solo a un $t=0$ hrs. se observa una señal doble de la amina primaria y después de 5 hrs. de reacción se observa una señal de amina secundaria. En el seguimiento podemos observar que conforme avanza la reacción la señal doble en 3322 y 3183 cm^{-1} asignada al grupo de amina primaria del APTÉS cambia a una señal sencilla de amina secundaria en 3383 cm^{-1} . Esto muestra que se ha formado la unión covalente entre la porfirina de zinc y el alcóxido, formando el intermediario ZnT(*p*-F)PP-*fa*. Mientras que las bandas que corresponden a los enlaces C-H, C=C, C-N se han desplazado en el espectro de IR, como se puede observar en la tabla 5.

APTÉS	ZnT(<i>p</i> -F)PP	ZnT(<i>p</i> -F)PP- <i>fa</i>	Enlace
	1000		C-F
1390	1157	1391	C-N
3376,3300		3383	NH
	1230		C=C-F
1442-1596	1450-1600	1445-1584	C=C
2972, 2925	2927	2978, 2928	C-H
1103, 1078		1102, 1078	SiOSi

Tabla 5. Frecuencias IR (cm^{-1}) de la porfirina metálica sustituida ZnT(*p*-F)PP, APTÉS y el precursor ZnT(*p*-F)PP-*fa*.

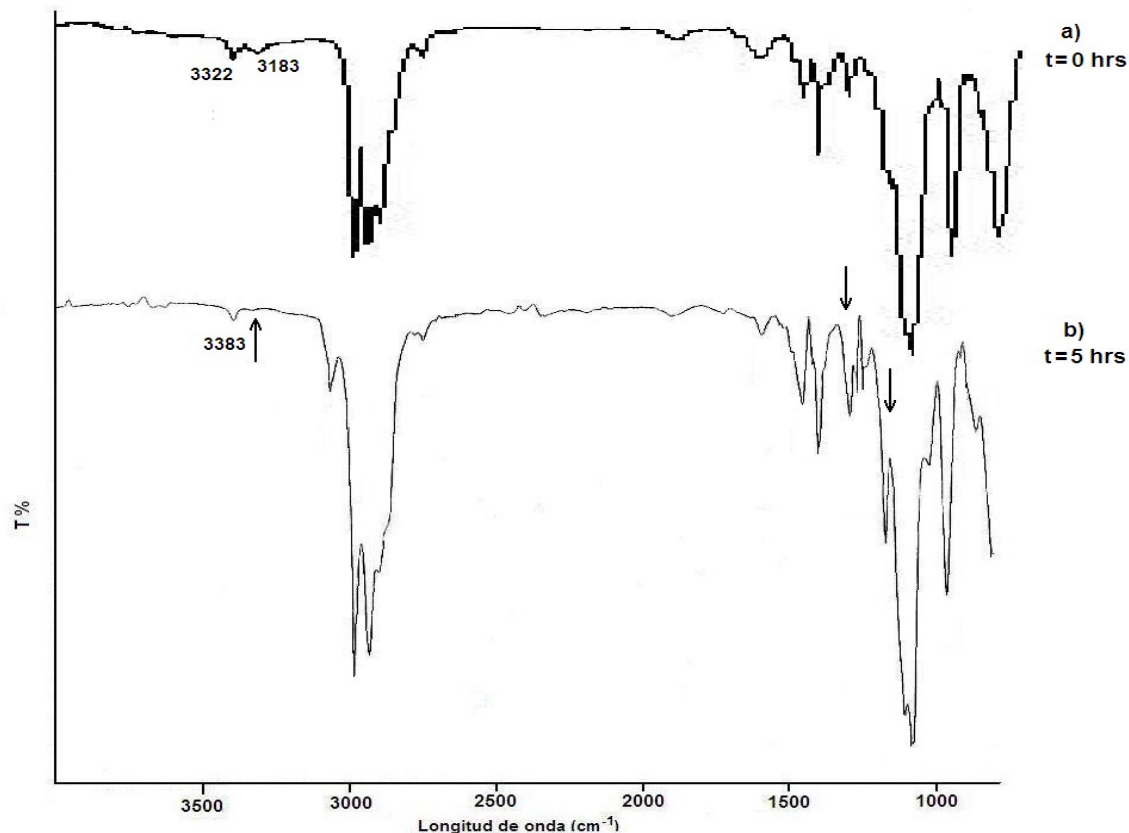


Figura 28. Monitoreo FTIR de la reacción entre la porfirina ZnT(*p*-F)PP y APTES para obtener el precursor funcionalizado ZnT(*p*-F)PP-*fa*.

3.6 OBTENCIÓN DE LOS SÓLIDOS FINALES A PARTIR DEL INTERMEDIARIO ZnT(*p*-F)PP-*fa* LLAMADOS SÓLIDOS 5, 6, 7 y 8.

Los sólidos finales son en su mayoría monolitos y uno es polvo, los monolitos tienen diferentes colores: el sólido 5 es transparente de color rosa, lo anterior debido a que la porfirina en solución es color lila. El sólido 6 es un polvo blanco que no tiene coloración alguna debido a las condiciones de síntesis. El sólido 7 es de color ligeramente rosado que se fue perdiendo durante el lavado con etanol. Finalmente el sólido 8 es color ligeramente menos rosa que el sólido 5.

3.6.1 Espectroscopia UV-Vis

Los espectros UV-Vis de los sólidos 5 y 8 (fig. 29) son muy similares a las bandas observadas para la porfirina en solución (figura 25). Pero tanto la banda B como las bandas Q están desplazadas hacia el rojo cerca de 4 nm y se observa a 425 nm,

mientras que las bandas Q se desplazaron 9 y 5 nm, observándose en 559 y 598 nm, respectivamente. Este espectro nos muestra que en los monolitos 5 y 8 esta presente la porfirina metalizada de zinc debido a que en el espectro UV se observan dos bandas Q y no se ven las otras dos que corresponderían a la porfirina libre. Lo que indica que solo quedó atrapada la porfirina metalizada.



Figura 29. Espectro UV-Vis de los monolitos sólido 5 y sólido 8. Las bandas de Soret o B y bandas Q han cambiado sus desplazamientos, con respecto a sus posiciones en el espectro en solución (figura 25).

3.6.2 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de IR solo nos dan información con respecto a la matriz de sílice debido a que la cantidad de porfirina es muy pequeña, porque gran parte del macrociclo se eliminó durante los lavados con etanol y acetona. El espectro de IR de los sólidos 5-8 muestra solo vibraciones de sílice (figura 30) lo cual sugiere que la porfirina no se unió a la matriz de sílice. Los desplazamientos en el IR de los sólidos se observa una banda en 448 cm^{-1} que corresponde a (O-Si-O), en 800 cm^{-1} tenemos una señal que pertenece a (Si-O), en 1058 cm^{-1} (Si-O-Si). Para los enlaces C=C aromáticos se encuentran alrededor de $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, la señal en 3338 cm^{-1} corresponde a (O-H).



Figura 30. Espectro FTIR del sólido 5 muestra señales que corresponden a la sílice por la pérdida de porfirina de zinc durante los lavados.

3.6.3 Espectroscopia de fluorescencia

El espectro de fluorescencia de la porfirina ZnT(*p*-F)PP en solución de acetona de la figura 27, excitada a una longitud de onda, $\lambda_{\text{exc}} = 370\text{ nm}$ muestra una señal pequeña en 604 nm y una intensidad máxima localizada en 655 nm . Las propiedades fluorescentes de los sólidos 5 y 8 se estudiaron en la región visible. Los materiales excitados con luz de 370 nm (figura 31), el sólido 5 y el sólido 8 muestran una banda de emisión en 604 nm en comparación con el espectro de la porfirina en solución que muestra dos. La muestra 7 no exhibe fluorescencia de emisión debido a que esta especie se encuentra protonada.

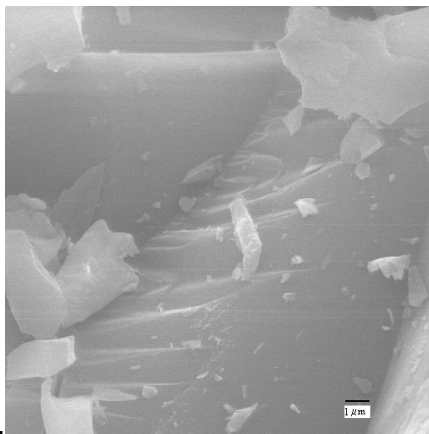


Figura 31. Espectro de fluorescencia de los geles a) rosa (sólido 5) y b) rosa pálido (sólido 8) donde la principal banda de emisión se registró en 604 nm con luz de $\lambda_{\text{exc}} = 370\text{ nm}$.

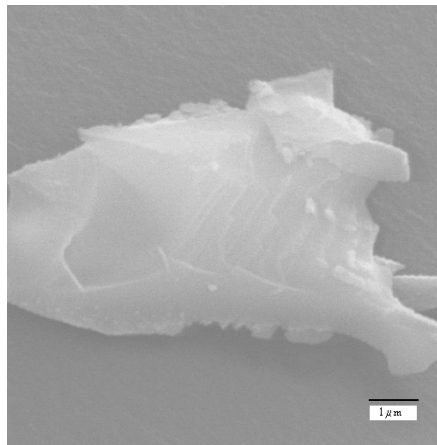
3.6.4 Los difractogramas de rayos-X de los sólidos 5-8 muestran a 2θ una señal ancha a un valor de 24° , como en la figura 20, indicando la naturaleza amorfa de las muestras.

3.6.5 Microscopía electrónica barrido

Las micrografías de SEM muestran la formación de placas, figura 32 (a) y 32 (b). Además, con catálisis ácida (sólidos 7 y 8) se obtiene una mejor transparencia en los materiales. El sólido 5 al igual que los anteriores presenta la formación de placas. En el caso del sólido 6 (catálisis básica) se observan esferas con algunas zonas amorfas (figura 32 c).



(a)



(b)

Figura 32. SEM a) sólido 5 (5000x) y b) sólido 8 (10000x) muestran el crecimiento en forma de placas.

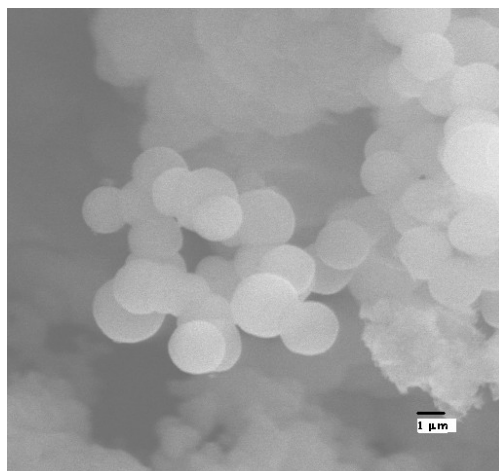


Figura 32. SEM c) sólido 2 (5000x). Esferas formadas a pH básico (14).

3.6.6 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si

En el espectro de RMN de ^{29}Si del sólido 5 (figura 33) se observa que la intensidad de las bandas con respecto al blanco (figura 40) es distinta, tomando en consideración que el catalizador [Nassar *et al.* (2002)] tiene gran influencia en la determinación de

los vecinos alrededor del átomo de silicio, formado a partir de la hidrólisis de TEOS. Así, al usar como catalizador una base (solución de NaOH) se favorece la formación de sitios Q⁴. Se observan dos picos, uno a un δ= -106 ppm que corresponde a Q³ (Si(O-Si)₃OH) y otra señal más intensa en -115 ppm que se asigna a Q⁴, (Si(OSi)₄), lo cual indica que se favorece la formación de Q⁴. Lo anterior nos indica que se tiene mayor cantidad de grupos Q⁴, (Si(OSi)₄) que significa menor cantidad de silanoles, Si-OH, en el sólido 5.

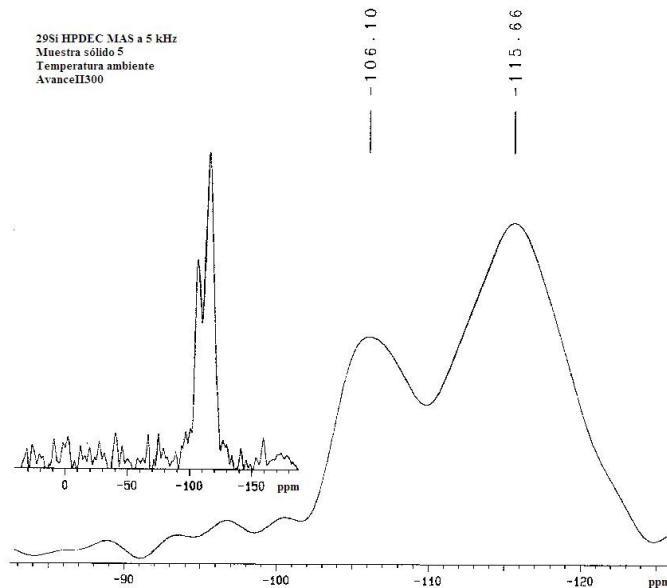
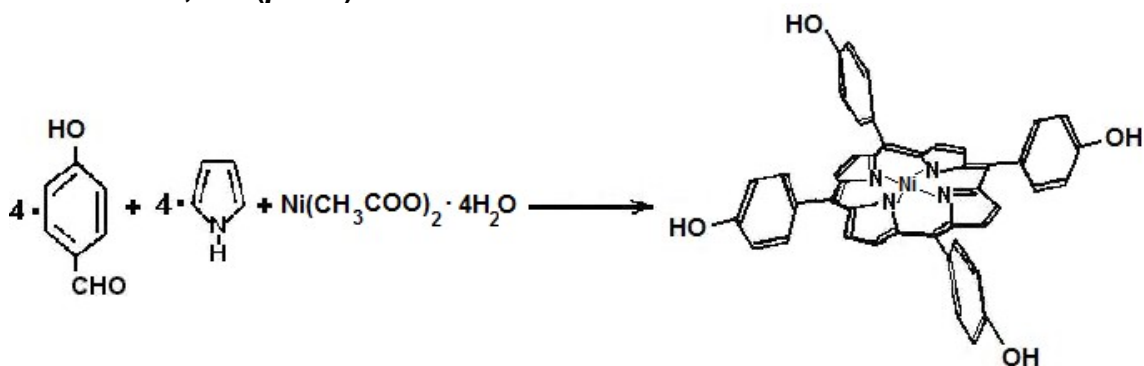


Figura 33. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ²⁹Si del sólido 5.

3.7 CARACTERIZACIÓN DE LA 5,10,15,20-[TETRA(*p*-HIDROXI)FENILPORFIRINA] DE NÍQUEL; NiT(*p*-OH)PP



3.7.1 Espectroscopia UV-Vis

El espectro de las porfirinas metalizadas con un catión divalente se caracteriza por una banda de "Soret" desplazada con respecto a una libre, de 415-435 nm y por dos bandas "Q" en la región de los 500 a 600 nm. En la figura 34 se observa el espectro de la porfirina metálica NiT(*p*-OH)PP, que muestra la banda de "Soret" en 416 nm y una banda Q en 528 nm, esta última nos indica que el metal ha sustituido a los hidrógenos pirrólicos, y es típica de porfirinas metálicas de cationes divalentes.



Figura 34. Espectro UV-Vis de la porfirina metalizada NiT(*p*-OH)PP.

3.7.2 Espectroscopia de fluorescencia

Esta porfirina no presenta emisión fluorescente en el intervalo del visible. Está reportado en la literatura [Smith (1978)] que cuando a una porfirina libre se le inserta un ión metálico como níquel, esta no presentan fluorescencia.

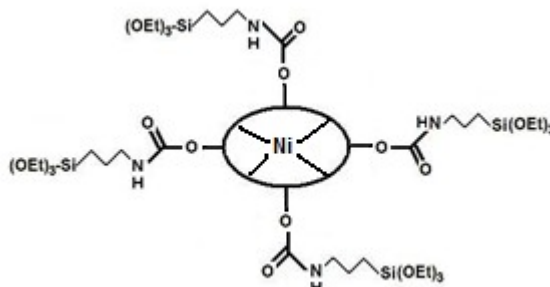
3.7.2 Espectroscopia infrarroja

Los desplazamientos del espectro IR de la porfirina NiT(*p*-OH)PP (figura 35) donde se observan bandas entre 603 y 793 cm^{-1} que son debidas a la deformación del anillo del macrociclo, en 1223 cm^{-1} una banda que es propia de C-O, se observa de 1400 a 1603 cm^{-1} señales que corresponden a los aromáticos (C=C), la banda de 2936 cm^{-1} que esta traslapada por la señal del OH pertenece a (C-H), además se tiene que la señal en 3287 cm^{-1} corresponde a (O-H).



Figura 35. Espectro IR de la porfirina metalizada NiT(*p*-OH)PP

3. 8 FORMACIÓN DEL INTERMEDIARIO NiT(*p*-OH)PP-IPTES Ó NiT(*p*-OH)PP-fi



Para establecer el enlace covalente entre la porfirina NiT(*p*-OH)PP y el alcócido IPTES, la reacción fue seguida por espectroscopia FTIR, como se puede ver en la figura 36. Se mencionan las bandas de IR más relevantes en la formación del enlace covalente entre el IPTES y el macrociclo de porfirina. En la figura 36 (a) se observa el espectro de IPTES puro antes de adicionar la porfirina NiT(*p*-OH)PP, en esta figura podemos observar una banda intensa localizada en 2770 cm^{-1} , asignada a vibraciones de estiramiento de los grupos isocianato O=C=N-. Una segunda banda importante pero pequeña aparece en 1727 cm^{-1} y es debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos O=C de las especies del isocianato. Finalmente, la banda de 872 cm^{-1} puede asignarse a las vibraciones de deformación de H₂C=N=C-. La primera consecuencia de la formación de la especie [NiT(*p*-OH)PP-IPTES], es decir, la formación de un enlace covalente entre estas moléculas es la disminución de la señal del isocianato. Como se observa en el espectro IR tomado 4 horas después de la adición de IPTES a la porfirina NiT(*p*-OH)PP (figura 36 (b)).

Además, una nueva banda empieza a aparecer en 3344 cm^{-1} , la señal en 2270 cm^{-1} decrece en intensidad claramente. La banda de 3344 cm^{-1} es debida a las vibraciones

de estiramiento de los grupos N-H de la especie de carbamato que empiezan a formarse justo después del ataque de los grupos OH de la porfirina sobre los grupos C=O de las moléculas del isocianato. Al mismo tiempo, la banda de 872 cm^{-1} muestra disminución en intensidad, debido a la disminución de las vibraciones de deformación haciendo que la estructura sea mas rígida. En la figura 36(c), después de 28 horas de reacción, las bandas características muestran la misma tendencia en la modificación de intensidad de las bandas antes mencionadas. Cuando la reacción termina, después de 40 horas de reacción, figura 36(d), la banda de la amina secundaria se ha desplazado ligeramente y se observa ahora en 3351 cm^{-1} , mientras que la banda de 2270 cm^{-1} , debida al isocianato, ha desaparecido.



Figura 36. Monitoreo FTIR de la reacción entre la porfirina NiT(*p*-OH)PP e IPTES para obtener el precursor funcionalizado NiT(*p*-OH)PP-*fi*.

Así mismo la banda en 1714 cm^{-1} , debida al grupo C=O, va creciendo en intensidad hasta que se observa un máximo de esta señal en la figura 36(d) cuando $t = 40$ horas lo cual deja claro la formación de HN-CO-O.

3. 9 OBTENCIÓN DE LOS SÓLIDOS FINALES A PARTIR DEL INTERMEDIARIO CON NiT(*p*-OH)PP-*fi* LLAMADOS SÓLIDOS 9, 10, 11 Y 12

3.9.1 Espectroscopia UV-Vis

El espectro UV- Vis de la muestra 9 y 12, es muy similar al espectro de la correspondiente porfirina libre en solución de etanol (figura 37), pero la señal de la banda Q tiene un pequeño desplazamiento al rojo y se observa en 530 nm , además muestra una señal poco intensa en 612 nm que se debe a que se ha protonado una pequeña cantidad de la porfirina. Neri y colaboradores [Neri *et al.* (2002)] también han observado que la forma, así como las posiciones de las bandas son similares a aquellas que se han observado en especies macrocíclicas atrapadas dentro de los poros de redes de sílice, sin que haya enlaces covalentes [García-Sánchez y Campero (2004), García-Sánchez y Campero (2001)]. En el caso de los sólidos 9 y 12, la mayoría de los macrociclos de porfirina existen en forma neutra y estructura plana.

El espectro UV- Vis de la muestra 11 sugiere fuertemente que esta especie se ha protonado, ya que la banda de Soret se ha desplazado a 426 nm y la banda de 528 nm no se observa más, mientras que aparece una señal poco intensa en 612 nm . Lo anterior es debido al catalizador ácido que se utilizó para esta síntesis (tabla 3).



Figura 37. Espectro UV-Vis de los monolitos 9, 11 y 12. Las bandas de Soret y bandas Q han cambiado sus desplazamientos, con respecto al espectro en solución de NiT(*p*-OH)PP.

3.9.2 Espectroscopia infrarroja

El espectro de FTIR del sólido 11 (similar para los sólidos 9 y 12) muestra una banda en 800 cm^{-1} que corresponde a (O-Si-O), en 967 cm^{-1} tenemos una señal que pertenece a (Si-O), en 1050 cm^{-1} es asignado a enlaces (Si-O-Si) y una banda correspondiente a C=O en 1783 cm^{-1} . La banda de 2966 cm^{-1} pertenece a (C-H) y la señal en 3404 cm^{-1} corresponde a (O-H), esta señal es poco intensa debido al secado en la estufa. Una señal importante como es la del C-O no se observa debido a que esta traslapada por la señal muy ancha del SiOSi.

En el caso del sólido 10 el espectro de IR muestra solo vibraciones de sílice debido a una posible reacción de hidrólisis del nuevo enlace en el intermediario, por lo que la porfirina no se unió a la matriz de sílice. La señal de 3404 cm^{-1} , observada en todas las muestras es asignada a los grupos silanol de la sílice.



Figura 38. Espectro de FTIR del sólido 11.

3.9.3 Difracción de rayos-X

Los difractogramas (idénticos al difractograma de la figura 20) de rayos-x muestran a 2θ un valor de 24° indicando la naturaleza amorfa de los sólidos 9-12, obtenidos mediante la anterior metodología.

3.9.4 Sorción de nitrógeno.

Para caracterizar la porosidad de las muestras se realizaron las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno. Por medio de las isoterma se puede obtener información relacionada con las propiedades estructurales de los sólidos porosos. La forma del ciclo de histéresis entre las ramas de adsorción y desorción de la isoterma es debida a las características de los poros y proporciona información sobre la naturaleza de los mismos. El estudio de las isoterma consiste en la determinación de las cantidades de nitrógeno adsorbidas por el sólido en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante. De esta manera, la caracterización de la superficie porosa y superficial se basa en el análisis de la adsorción-desorción sobre la superficie de un sólido a temperatura normal de saturación (-196°C) [Gregg y Sing (1991)]. Los resultados de las isoterma de adsorción-desorción de los sólidos 9, 11 y 12 indican que son materiales microporosos cuyas isoterma se nombran de tipo I (figura 21). Para el sólido 10 la isoterma adsorción-desorción es tipo H3 que corresponde a una estructura de poros entre placas (figura 75).

3.9.5 Microscopía electrónica transmisión

Las micrografías TEM de la muestra 10, muestran que el material preparado a $\text{pH}=14$ esta conformado por aglomerados de partículas esféricas muy pequeñas.

Los monolitos finales preparados a diferentes valores de pH son materiales homogéneos y transparentes; esas muestras fueron preparadas en condiciones de catálisis ácida (muestras 11 y 12) y presentan superficies sólidas muy lisas, aparentemente sin poros y estructuras amorfas (figura 39).

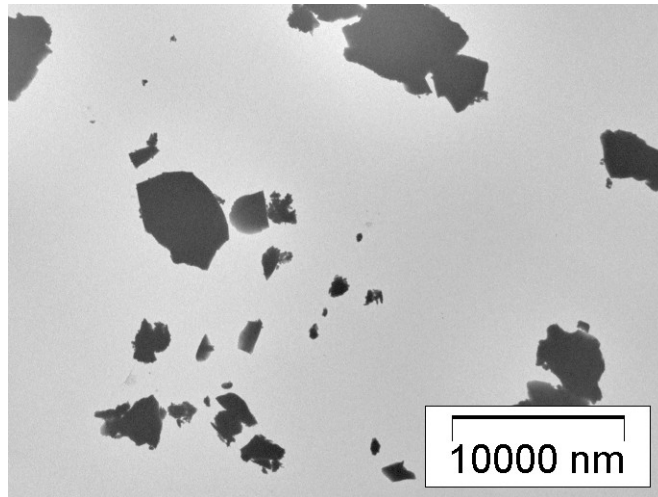


Figure 39. Micrografía de TEM sólido 11. Esta muestra la presencia de placas de morfología plana.

3.9.6 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si

El espectro de RMN de ^{29}Si de la figura 40 corresponde al xerogel preparado de acuerdo a la metodología de García-Sánchez, este sólido no tiene molécula alguna atrapada, es la referencia ó el blanco. Este espectro muestra una señal poco intensa en -93 ppm que se asigna a grupos Q_2 , a un $\delta = -103$ ppm se observa una señal casi del mismo tamaño que en el $\delta = -112$ ppm, asignadas a Q_3 y Q_4 respectivamente.

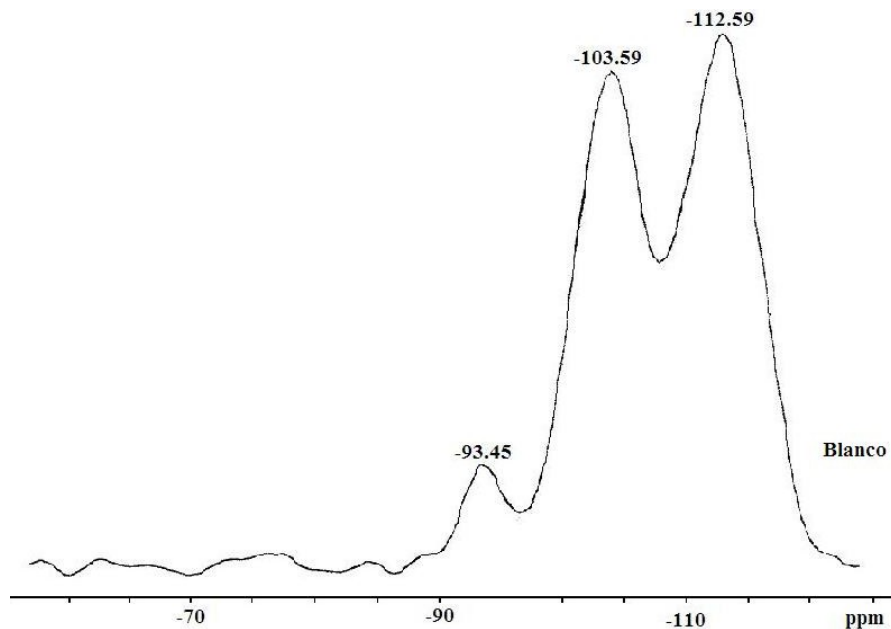


Figura 40. Espectro de RMN de ^{29}Si del xerogel utilizado como referencia ó blanco, sin molécula alguna atrapada.

El espectro de RMN de ^{29}Si para el sólido 11 (figura 41) muestra tres picos, a baja intensidad tenemos un $\delta = -93$ ppm que corresponde a átomos de silicio con siloxanos geminales ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), conocidos como Q^2 . A un $\delta = -103$ ppm la señal es más intensa a diferencia del blanco de la figura 40 y se asigna a átomos de silicio con tres enlaces a siloxanos y un grupo silanol ($\text{Si}(\text{O}-\text{Si})_3\text{OH}$), Q^3 . La resonancia de $\delta = -112$ ppm es asignada a átomos de silicio unidos con cuatro siloxanos ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), Q^4 . Los catalizadores usados: ácido o base (HCl ó NaOH) tienen gran influencia sobre la hidrólisis de TEOS para obtener un determinado tipo de vecinos del silicio. Al utilizar el ácido se favorece principalmente la formación de sitios Q^3 [Nassar *et al.* (2002)]. Es decir que en nuestro caso, bajo las condiciones (ácidas) de preparación de la muestra 11 se favorece la formación de mayor cantidad de estructuras Q^3 . Lo anterior puede atribuirse, además, a la presencia de los grupos *p*-hidroxi en los complejos de $\text{NiT}(p\text{-OH})\text{PP}$, los cuales al protonarse interaccionan con los grupos Si-OH de la matriz del gel en formación, y manteniéndose próximos durante todo el proceso de consolidación del xerogel.

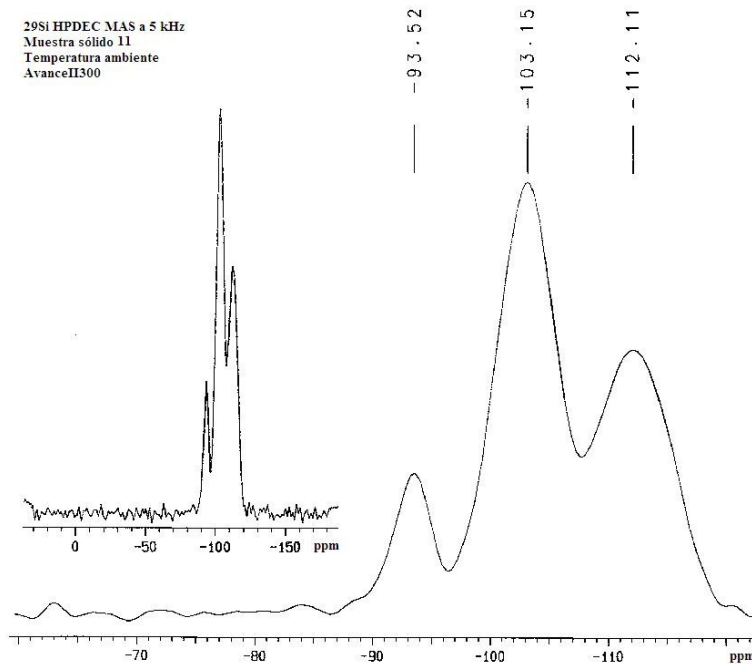
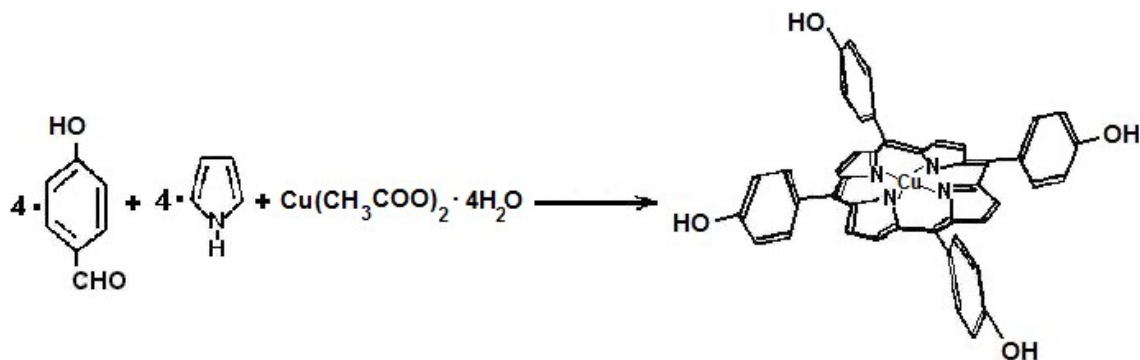


Figura 41. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ^{29}Si del sólido 11.

3.10 CARACTERIZACIÓN DE LA 5,10,15,20-[TETRA(*p*-HIDROXI)FENILPORFIRINA] DE COBRE; $\text{CuT}(p\text{-OH})\text{PP}$



3.10.1 Espectroscopia UV-Vis

La porfirina de cobre, CuT(*p*-OH)PP, contiene un catión divalente positivo. Por esta causa el espectro UV-Vis muestra la banda de Soret en 416 nm y una banda "Q" en 540 nm, como se observa en la figura 42. La banda de 540 nm indica que el metal ha sustituido a los hidrógenos pirrólicos, esta es típica para porfirinas metalizadas de cationes divalentes.



Figura 42. Espectro UV-Vis de la porfirina metálica CuT(*p*-OH)PP.

3.10.2 Espectroscopia infrarroja

Los desplazamientos del espectro IR de la porfirina CuT(*p*-OH)PP (figura 43) donde se observan bandas entre 532 y 714 cm^{-1} que son debidas a la deformación del anillo del macrociclo, en 1166 cm^{-1} una banda que es propia de C-O, se observa de 1507 a 1713 cm^{-1} señales que corresponden a los aromáticos (C=C), la banda de 2958 y 2927 cm^{-1} que pertenecen a enlaces (C-H), además se tiene que la señal en 3324 cm^{-1} correspondiente a (O-H).

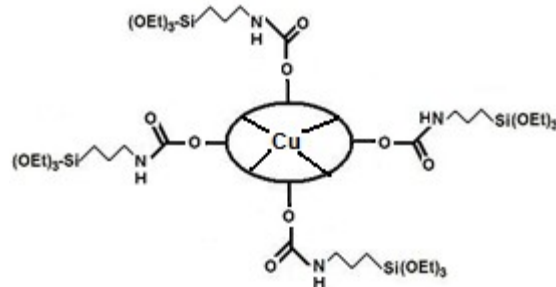


Figura 43. Espectro IR de la porfirina metálica con cobre, CuT(*p*-OH)PP.

3.10.3 Espectroscopia de fluorescencia

Esta porfirina tampoco presenta emisión fluorescente en el intervalo visible. Como K. M. Smith informa [Smith (1978)], los complejos porfirínicos con cationes divalentes como el cobre, suelen no presentar fluorescencia.

3.11 FORMACIÓN DEL INTERMEDIARIO CuT(*p*-OH)PP-IPTES Ó CuT(*p*-OH)PP-*fi*



La espectroscopia FTIR permitió seguir la reacción para establecer el enlace covalente entre la porfirina CuT(*p*-OH)PP y el alcóxido IPTES, como se puede ver en la figura 44. Se mencionan sólo las bandas más relevantes en la formación del enlace covalente entre el IPTES y el macrociclo de porfirina. En la figura 44 (a) se observa el espectro de IPTES puro antes de adicionar la porfirina CuT(*p*-OH)PP, en esta figura podemos observar una banda intensa localizada en 2770 cm^{-1} , asignada a vibraciones de estiramiento de los grupos isocianato $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -. Una segunda banda importante pero pequeña aparece en 1727 cm^{-1} y es debida a las vibraciones de estiramiento de los grupos $\text{O}=\text{C}$ de las especies del isocianato. Finalmente, la banda de 872 cm^{-1} puede asignarse a las vibraciones de deformación de $\text{H}_2\text{C}-\text{N}=\text{C}$ -. Después de la adición de IPTES a la porfirina CuT(*p*-OH)PP, la primera consecuencia de la formación de la especie [CuT(*p*-OH)PP-IPTES] es la formación de un enlace covalente entre estas moléculas, como lo revela la disminución de la señal del isocianato en el espectro IR tomado a las 4 horas de reacción (figura 44 (b)).

Por otro lado, una nueva banda empieza a aparecer en 3351 cm^{-1} , la señal en 2270 cm^{-1} decrece en intensidad claramente. La banda de 3351 cm^{-1} es debida a las vibraciones de estiramiento de los grupos N-H de la especie de carbamato que empiezan a formarse justo después del ataque de los grupos OH de la porfirina sobre los grupos $\text{C}=\text{O}$ de las moléculas del isocianato. Al mismo tiempo, la banda de 872 cm^{-1} disminuye en intensidad, debido a la disminución de las vibraciones de deformación haciendo que la estructura sea más rígida. En la figura 44(c), después de 28 horas de reacción, las bandas características muestran la misma tendencia en la modificación de intensidades de las bandas antes mencionadas. Cuando la reacción termina, después de 40 horas de reacción, figura 44(d), la banda de la amina secundaria en 3351 cm^{-1} , mientras que la banda de 2270 ha desaparecido en su totalidad. En 1711 cm^{-1} , se ha formado una señal de C-O que va creciendo en intensidad hasta alcanzar un máximo de esta señal a las 40 horas (figura 44 (d)), lo que deja en claro la formación de los grupos carbamato, $\text{HN}-\text{CO}-\text{O}$.



Figura 44. Monitoreo FTIR de la reacción entre la porfirina CuT(*p*-OH)PP e IPTES para obtener el precursor funcionalizado, CuT(*p*-OH)PP-fi.

3.12 OBTENCIÓN DE LOS SÓLIDOS FINALES A PARTIR DEL INTERMEDIARIO CON CuT(*p*-OH)PP-fi LLAMADOS SÓLIDOS 13, 14, 15 Y 16.

3.12.1 Espectroscopia UV-Vis

En el espectro UV-Vis del sólido 16 (figura 45) se observa una banda ancha en 288 nm, que no se observa en el espectro de la porfirina libre en solución de etanol. La presencia de esta banda puede atribuirse a la formación de agregados de porfirina o a las interacciones producidas por la proximidad entre la porfirina y los grupos silanol y siloxanos de las paredes de los poros de la matriz sólida.

El espectro UV-Vis de la muestra 13 y 16, es similar al desplazamiento en el espectro de la correspondiente porfirina libre en solución (figura 42). La banda de Soret se desplaza hacia el rojo, observándose en 420 nm mientras que la señal de la banda Q se ha desplazado ligeramente, se encuentra en 542 nm además muestra una señal poco intensa en 580 y 617 nm debido a que se ha protonado cierta cantidad de la porfirina. García- Sánchez et al también han observado que la forma y las posiciones de las bandas son similares a aquellas que se han observado en especies macrocíclicas atrapadas en los poros de la matriz de sílice, sin que haya enlaces covalentes con esta [García-Sánchez y Campero (2004), García-Sánchez y Campero (2001)].



Figura 45. Espectro UV-Vis de los monolitos sólido 13, 15 y 16. Las bandas de Soret o B y bandas Q han cambiado sus desplazamientos, con respecto a sus posiciones en el espectro en solución (figura 42).

El espectro UV-Vis de la muestra 15 sugiere cierto grado de protonación y posible desmetalación del complejo porfirínico, ya que la banda de Soret se ha desplazado a 427 nm y las bandas Q se observan en 509 y 547 nm, lo anterior es debido al catalizador ácido que se utilizó para esta síntesis (tabla 3). Mientras que para la muestra 16 no se observa el mismo comportamiento que el anterior gracias a la presencia de DMF en la síntesis de este sólido.

3.12.2 Espectroscopia infrarroja

El espectro de FTIR del sólido 15 (muy similar para los sólidos 13 y 16) muestra (figura 46) una banda en 800 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de O-Si-O, en 964 cm^{-1} tenemos una señal que pertenece a Si-O, en 1058 cm^{-1} es asignada a enlaces Si-O-Si y la banda correspondiente a C=O aparece en 1738 cm^{-1} . La banda de 2950 cm^{-1} pertenece a vibraciones de C-H y es una señal poco intensa debido a la poca cantidad de porfirina dentro de la matriz de sílice y finalmente la señal en 3404 cm^{-1} corresponde a vibraciones de O-H. Una señal importante como es la del C-O no se observa debido a que está traslapada por la señal muy ancha del SiOSi.

El espectro de IR del sólido 14 solo presenta vibraciones de sílice lo cual sugiere que la porfirina no se unió a la matriz de sílice por la rápida condensación en medio básico y la posible destrucción del enlace carbamato previamente formado. La señal de 3361 cm^{-1} , observada en todas las muestras es asignada a los grupos silanol de la sílice.



Figura 46. Espectro IR del sólido 15.

3.12.3 Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X muestran a 2θ un valor de 24° indicando la naturaleza amorfa (idénticos a la figura 20) de los todos los sólidos obtenidos por esta ruta sintética.

3.12.4 Sorción de nitrógeno

Para obtener información relacionada con las propiedades estructurales de los sólidos, se realizaron experimentos de adsorción de nitrógeno [Gregg y Sing (1991)]. Los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de los sólidos 13, 15 y 16 indican que son materiales microporosos que corresponde a una isoterma tipo I. El sólido 14 tiene una isoterma adsorción-desorción de tipo H3 que corresponde a poros entre placas.

3.12.5 Microscopía electrónica transmisión

Los monolitos finales preparados a diferentes valores de pH son materiales homogéneos y transparentes; esas muestras fueron preparadas en condiciones de catálisis ácida (muestras 15 y 16) y presentan superficies sólidas muy lisas, aparentemente sin poros y estructuras amorfas. La micrografía mostrada en la figura 47 (a) revela estructuras de placas, lo que corresponde a un sólido con estructura plana y cierto grado de rugosidad.

La micrografía TEM de la muestra 14 (figura 47 (b)), muestra que el material preparado a pH=14 está conformado por aglomerados de partículas esféricas de formar irregular y de diferentes tamaños del orden de nanómetros.

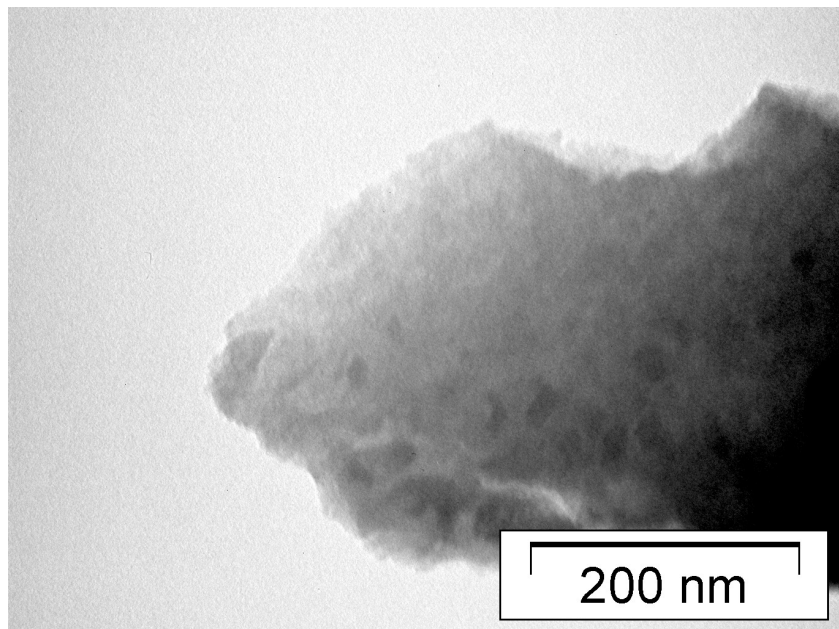


Figure 47 (a). Micrografía de TEM sólido 15. Describe la formación de placas de morfología rugosa.

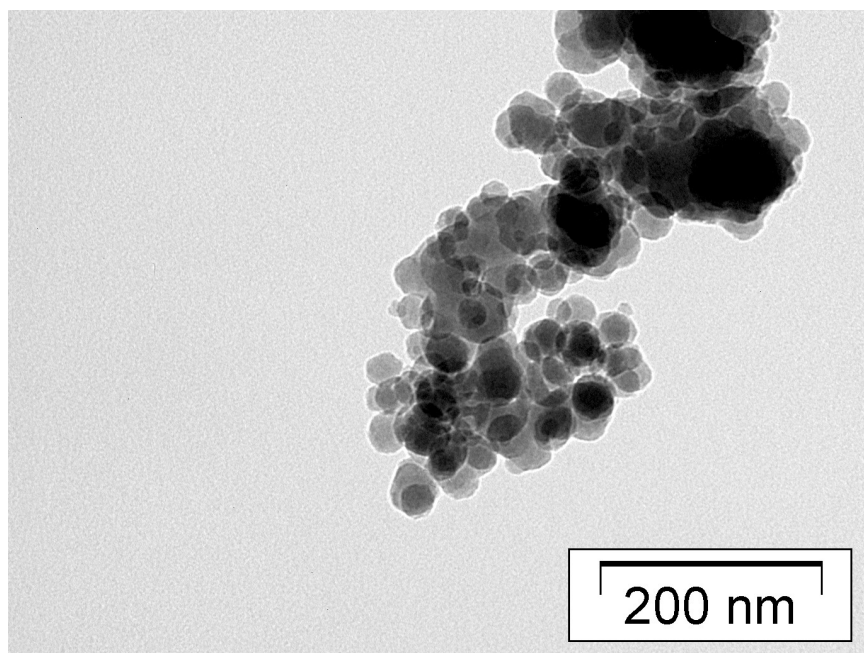


Figure 47 (b). Micrografía de TEM sólido 14, esta describe la formación de esferas de forma irregular.

3.12.6 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si

En el espectro de RMN de ^{29}Si para el sólido 15 (figura 48) se observan bandas principales; a baja intensidad se observa un $\delta = -93$ ppm que corresponde a átomos de silicio con siloxanos y grupos hidroxilo geminales ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), Q^2 . Un $\delta = -103$ ppm se asigna a átomos de silicio enlazado a un grupo silanol y tres enlaces a siloxanos ($\text{Si}(\text{O}-\text{Si})_3\text{OH}$), llamado Q^3 , que en comparación con el blanco (figura 40) esta banda es más intensa que el $\delta = -112$ ppm asignada a átomos de silicio unidos a cuatro siloxanos ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), es decir Q^4 . El comportamiento anterior se atribuye a que los catalizadores usados: ácido o base (HCl ó NaOH) tienen una fuerte influencia sobre la hidrólisis de TEOS de manera que al utilizar el ácido se favorece principalmente la formación de sitios Q^3 [Nassar *et al.* (2002)]. Por esta razón se observa en el espectro una señal más intensa del pico que corresponde a la presencia de átomos de silicio unidos a un grupo hidroxilo y tres siloxanos. Así mismo y como se mencionó antes el predominio de estructuras Q^3 también es favorecido porque algunos grupos Si-OH permanecen orientados hacia el complejo porfirínico solvatado durante el proceso de gelificación. Esto indica que se favorece de formación de Q^3 , bajo las condiciones ácidas de preparación de la muestra 15.

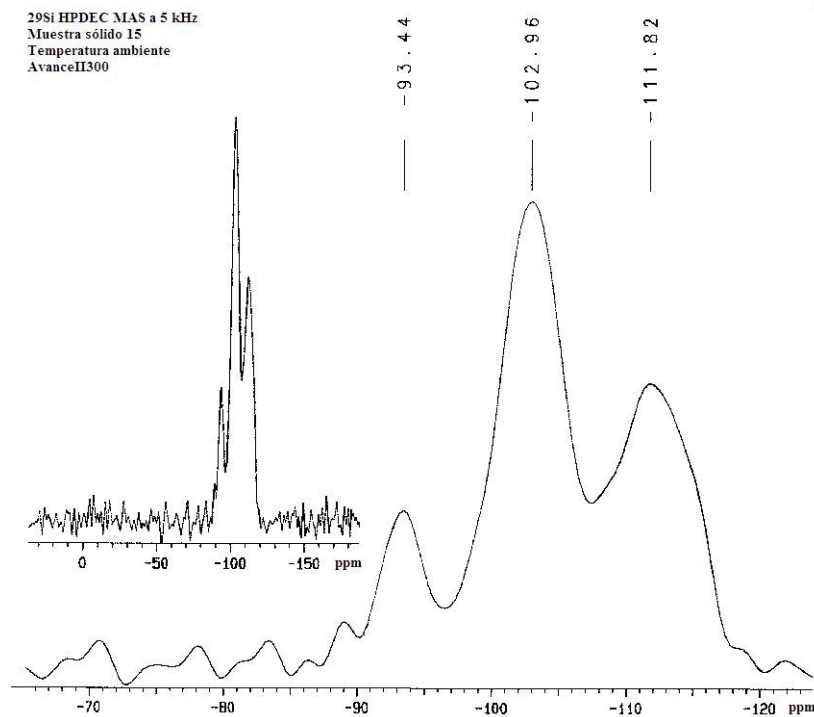
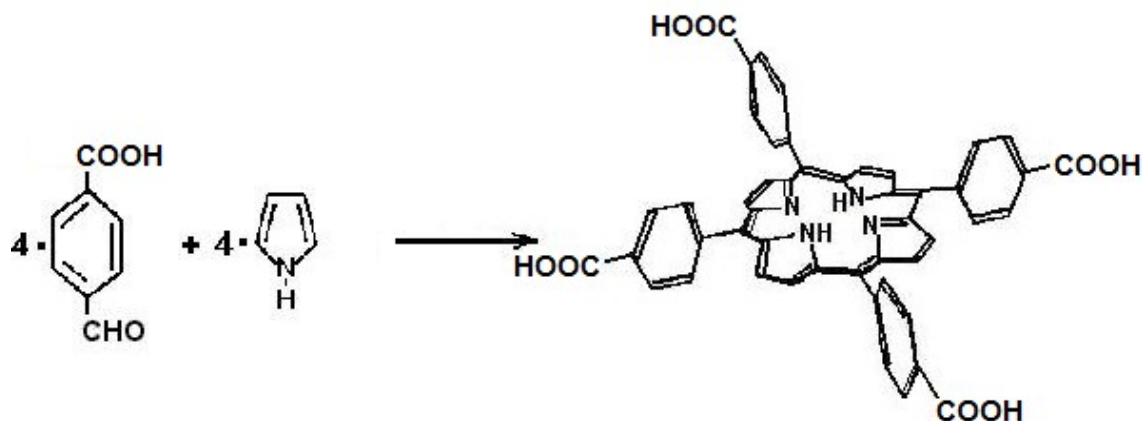


Figura 48. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ^{29}Si del sólido 15.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Parte II.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA PORFIRINA 5,10,15,20-[TETRA(*p*CARBOXI)FENILPORFIRINA]; $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP}$



4.1.1 Espectroscopia UV-Vis

La porfirina libre $H_2T(p\text{-COOH})PP$ posee un espectro UV-Vis característico que presenta bandas bien definidas de absorción, en primer lugar se muestra la banda de Soret localizada en 416 nm y a continuación se ven cuatro bandas adicionales conocidas como Q, que aparecen en el intervalo de 513 a 645 nm (figura 49). Estas últimas se atribuyen a las transiciones $a_{2u} \rightarrow e_g$ y $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g$ respectivamente, en las que entra en juego una transferencia de carga de los carbonos pirrólicos al resto de los átomos del macrociclo.

Esta porfirina en estado sólido es de color morado y la solución concentrada tienen un color rojo, pero este puede cambiar a verde cuando se adiciona un ácido a la solución, debido a la protonación de los nitrógenos centrales del macrociclo, lo que conduce a la formación de una especie dicatiónica, H_4P^{2+} esta última no plana.

Los espectros de UV-Vis de las soluciones protonadas muestran que la banda de Soret se recorre hacia el rojo entre 20-40 nm con respecto a su posición en macrociclos no protonados. En la zona de las bandas Q, la banda Q_1 que aparece a 690 nm corresponde a la que tiene mayor intensidad entre las bandas Q.



Figura 49. Espectro UV-Vis de la porfirina libre $H_2T(p\text{-COOH})PP$ en solución de etanol.

4.1.2 Espectroscopia infrarroja

En el espectro IR (figura 50) de la porfirina $H_2T(p\text{-COOH})PP$ se observan bandas entre 670 y 865 cm^{-1} que son debidas a la deformación del anillo del macrociclo; además se observa una banda de estiramiento del enlace C-N en 1230 cm^{-1} , en 1696 cm^{-1} una banda de estiramiento que es propia del carbonilo (C=O) del ácido. Así mismo se observa de 1557 a 1603 cm^{-1} , señales que corresponden a los aromáticos (C=C). La banda de 2924 cm^{-1} pertenece a la vibración C-H, y la señal ancha centrada en 3031 cm^{-1} corresponde a la vibración de O-H del ácido carboxílico.



Figura 50. Espectro IR de la porfirina libre H₂T(*p*-COOH)PP

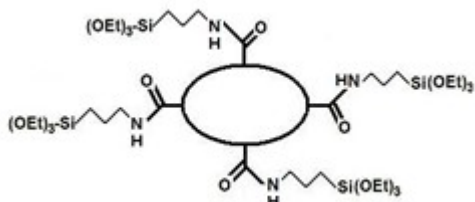
4.1.3 Fluorescencia en solución

Cuanto más absorba una molécula más intensa será su luminiscencia. El estudio de moléculas con dobles enlaces conjugados, especialmente los que tienen una gran energía de resonancia, dan buenos resultados. Por lo anterior se utiliza la fluorescencia para estudiar la porfirina libre H₂T(*p*-COOH)PP en el intervalo visible (figura 51). Esta porfirina al ser excitada con luz de $\lambda_{exc} = 365$ nm muestra una fluorescencia roja. Las principales bandas de emisión se registraron en 650 y 713 nm. La luminiscencia de las moléculas suele estar muy influida por los sustituyentes, los grupos electroatrayentes como -COOH pueden disminuir e incluso eliminar la fluorescencia pero en este caso aunque la macromolécula contiene grupos -COOH, estos no interfieren con la fluorescencia que la porfirina presenta.



Figura 51. Espectro de fluorescencia de la porfirina libre H₂T(*p*-COOH)PP en solución.

4.2 FORMACIÓN DEL INTERMEDIARIO H₂T(*p*-COOH)PP-APTES ó H₂T(*p*-COOH)PP-*fa*



Para demostrar el establecimiento del enlace covalente entre la porfirina H₂T(*p*-COOH)PP y el alcóxido APTES la reacción fue seguida por espectroscopia FTIR (figura 52). En la figura se mencionan las bandas de IR más importantes en la formación del enlace covalente entre el APTES y el macrociclo de porfirina. Al inicio, en la figura 52 (a) cuando $t = 0$ hrs., se observa el espectro de APTES puro antes de adicionar la porfirina H₂T(*p*-COOH)PP: en esta figura podemos observar una señal doble en 3322 y 3183 cm⁻¹ de la amina primaria y después de 3 hrs. de reacción en la figura 52 (b), $t = 3$ hrs., se observa una señal de amina secundaria. En el seguimiento podemos observar que conforme avanza la reacción la señal doble asignada al grupo de amina primaria del APTES cambia a una señal sencilla de amina secundaria en 3383 cm⁻¹. Esto muestra que la amina primaria se ha consumido y se ha formado la unión covalente entre la porfirina y el alcóxido, formando el intermediario H₂T(*p*-COOH)PP-*fa*, mientras que las bandas que corresponden a los enlaces C-H, C=C, C-N se han desplazado ligeramente en el espectro de IR por la formación del enlace amido, NH-CO-, entre el APTES y la porfirina. También se puede observar como la señal de C-O en 1707 cm⁻¹ alcanza un máximo después de 7 hrs. (figura 52 (c)).



Figura 52. Monitoreo FTIR de la reacción entre la porfirina $H_2T(p-COOH)PP$ y APTES para obtener el precursor funcionalizado $H_2T(p-COOH)PP-fa$.

4.3 OBTENCIÓN DE LOS SÓLIDOS FINALES A PARTIR DEL INTERMEDIARIO CON $H_2T(p-COOH)PP-fa$ LLAMADOS SÓLIDOS 17, 18, 19 y 20.

4.3.1 Espectroscopia UV-Vis

En el espectro UV-Vis del sólido 17 se observa una banda ancha en 287 nm, que no se observa en el espectro de la porfirina libre en solución. La presencia de esta banda puede atribuirse a la formación de agregados de porfirina o a las interacciones producidas por la proximidad entre los grupos silanol (Si-OH) y siloxanos (Si-O-Si) unidos a las paredes de los poros de la matriz sólida.

Se observa en los espectros UV-Vis de las muestras 17 y 20 (figura 53), que los desplazamientos son muy similares a las bandas del espectro de la correspondiente porfirina libre disuelta en etanol (figura 49). La banda de Soret se desplaza 5 nm hacia el rojo se observa en 421 nm, mientras que las señales de la bandas Q se han desplazado ligeramente, se encuentran en 514, 556, 598 y 645 nm que pertenecen a las cuatro señales Q_{IV} a Q_I .

El espectro UV-Vis del sólido 19 (figura 53) revela que la porfirina se ha modificado debido al medio ácido que se utiliza durante la síntesis, la banda de Soret está en 436 nm y sólo se observan dos bandas Q en 612 y 665 nm, probablemente debido a que se ha protonado la porfirina. Mientras que para la muestra 20 no se observa el comportamiento anterior gracias a la presencia de DMF que evita la protonación del macrociclo que también actúa como agente de control de secado y de la agregación que se presenta como en el sólido 17. Además, también actúa como un agente de control del secado y en el control de la agregación que se presenta como en el sólido 17. En el caso de que las muestras se encuentren en su forma protonada (H_4P^{2+}), se podría revertir el proceso de protonación lavando las muestras con solución básica o con alcoholes.



Figura 53. Espectro UV-Vis de los monolitos sólido 17, 19 y 20. Los sólidos 17 y 20 han cambiado muy poco sus desplazamientos en comparación con las posiciones de las bandas B y Q en el espectro de la porfirina sola.

4.3.2 Espectroscopia infrarroja

El espectro de FTIR del sólido 17 (muy similar para los sólidos 19 y 20) muestra (figura 54) una banda en 800 cm^{-1} que corresponde a (O-Si-O), en 956 cm^{-1} tenemos una señal que pertenece a (Si-O), en 1050 cm^{-1} es asignado a enlaces (Si-O-Si) y una banda correspondiente a C=O en 1660 cm^{-1} . La banda de 2950 cm^{-1} pertenece a (C-H) y es esta señal es poco intensa debido a la poca cantidad de porfirina dentro de la matriz de sílice y la señal en 3341 cm^{-1} corresponde a (O-H). Una señal importante como es la del C-O no se observa debido a que esta traslapada por la señal muy ancha del SiOSi.

El espectro de IR del sólido 18 (no mostrado) sólo presenta vibraciones que corresponden a bandas de sílice, por lo cual se intuye que la porfirina no se unió a la matriz de sílice probablemente por la rápida condensación de TEOS en medio básico y la posible destrucción del enlace carbamato previamente formado. La señal de 3341 cm^{-1} , observada en todas las muestras es asignada a los grupos silanol (Si-OH) de la sílice.



Figura 54. Espectro IR del sólido 17 que contiene la porfirina $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP}$ unida covalentemente a la matriz de sílice.

4.3.3 Espectroscopia de fluorescencia

El espectro de fluorescencia de la porfirina $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP}$ en solución de etanol, excitada a una longitud de onda $\lambda_{\text{exc}} = 365\text{ nm}$, muestra una intensidad máxima localizada en 650 nm y una señal mas pequeña en 713 nm (figura 51). Mientras que cuando esta ya esta enlazada en las muestras monolíticas 17 y 20, se realiza el espectro de fluorescencia con una $\lambda_{\text{exc}} = 413\text{ nm}$ y presenta señales en 609 nm y una máxima en 648 nm (figura 55). Si se excitan con una longitud de onda $\lambda_{\text{exc}} = 267\text{ nm}$ la emisión de los sólidos se incrementa y la intensidad de las señales debidas probablemente a la matriz de óxido de silicio ubicadas entre 400 y 500 nm . Mientras que el sólido 19 debido a que el pH del medio de reacción afecto al macrociclo formando especies protonadas H_4P^{2+} no presenta señales significativas en fluorescencia.



Figura 55. Espectro de fluorescencia de los monolitos: sólido 17 y sólido 20. Las bandas en la región roja pueden ser favorecidas por la longitud de excitación.

4.3.4 Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos-x de las muestras 17-20 muestran a 2θ un valor de 24° (como en la figura 20) lo que indica la naturaleza amorfa de los sólidos obtenidos mediante la metodología utilizada.

4.3.5 Sorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción-desorción de la muestra 17 (Figura 56) pertenece al tipo IV irreversible con un ciclo de histéresis H2, típico del comportamiento de mesoporos ya que presenta un importante incremento de la cantidad adsorbida a presiones intermedias, generalmente ocasionado por un mecanismo de llenado por multicapas. El tipo de histéresis H2 es característico de sólidos formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas, dando lugar a poros de tamaño y forma no uniforme [Leofanti *et al.* (1998)].



Figura 56. Isotherma de adsorción- desorción del sólido 17.

Para el caso del sólido 17 la superficie específica (BET) es de $483 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El área superficial se relaciona con la distribución de tamaños de poro del sólido, cuyo diámetro promedio evaluado es de 33 \AA (calculado a partir de los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno), lo que indica mayor separación entre las ramas de SiO_2 y mayor porosidad de la unión del intermediario $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP-fa}$ a la red de sílice del sólido 17. Sorprendentemente el diámetro estimado mediante simulación de la estructura con el programa Gauss View de la porfirina $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP}$ unida a la matriz de sílice vía puentes amido fue 32 \AA . Lo anterior nos sugiere que en la mayoría de los casos se localiza una molécula de porfirina por poro y que esta se encuentra a la distancia esperada entre los grupos fenilo y el núcleo de silicio del APTES. Así mismo se deduce que como afirma García-Sánchez [García-Sánchez *et al.* (2006)] la matriz de sílice se forma directamente alrededor del macrociclo solvatado, como si fuese un cascarón.

4.3.6 Microscopía electrónica transmisión

La micrografía mostrada en la figura 57 que corresponde a la muestra 17, nos indica la característica de una superficie aparentemente porosa, lo cual está apoyado por la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno en la sección anterior. Las micrografías TEM de la muestra 18, muestran que el material preparado a $\text{pH}=8$ esta conformado por aglomerados de partículas esféricas muy pequeñas, figura 58. Los monolitos finales preparados a diferentes valores de pH son materiales homogéneos y transparentes; esas muestras fueron preparadas en condiciones de catálisis ácida (muestras 19 y 20) y presentan superficies sólidas muy lisas, aparentemente sin poros y estructuras amorfas (figura 59).

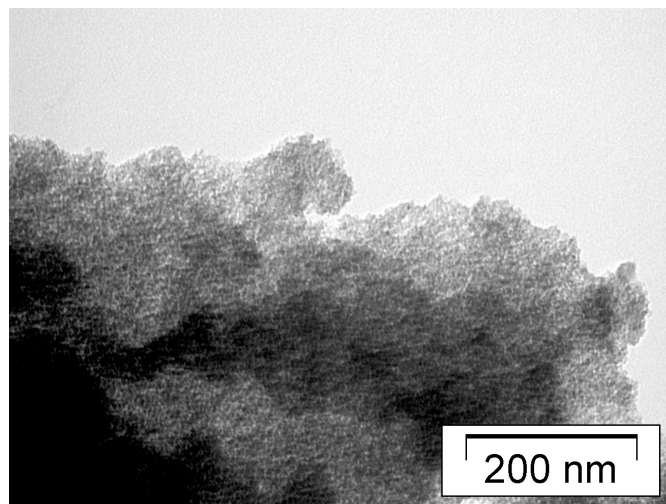


Figura 57. Micrografía de transmisión del sólido 17. Este material crece en forma de capas con la característica de presentar una superficie aparentemente porosa.

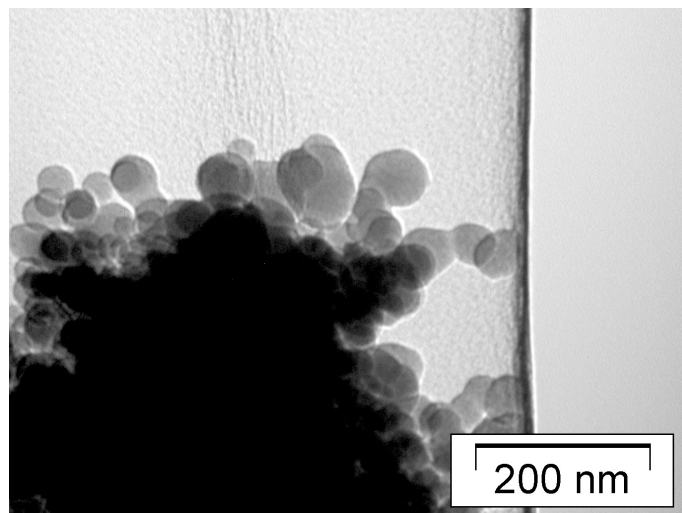


Figura 58. Micrografía de transmisión del sólido 18 (100000x), sintetizado en condiciones básicas (pH=8).

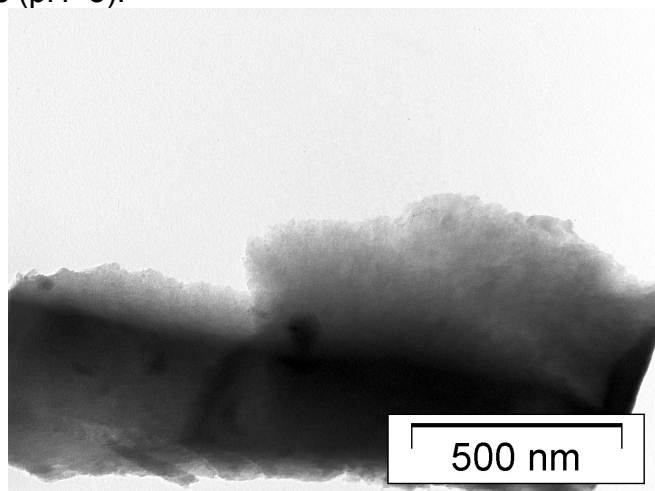


Figure 59. Micrografía de transmisión del sólido 19. Describe la formación de placas de morfología plana.

4.3.7 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si

Los catalizadores usados: ácido o base (HCl y NaOH) tienen gran influencia sobre la hidrólisis de TEOS para obtener un determinado tipo de material. Al utilizar el ácido se favorece principalmente la formación de sitios Q^3 [Nassar *et al.* (2002)], mientras que al usar la base se favorece la formación de Q^4 . En el espectro de RMN de ^{29}Si se observan tres señales para el sólido 17 (figura 60), una con un $\delta = -93$ ppm debido a Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), otra en -103 ppm que corresponde a Q^3 ($\text{Si}(\text{O}-\text{Si})_3\text{OH}$) y otra más en -112 ppm que se asigna a Q^4 , es decir ($\text{Si}(\text{OSi})_4$). El espectro nos indica que se favorece de formación de Q^3 , el desplazamiento de las señales coincide con lo reportado por Chong [Chong *et al.* (2004)] donde la red de óxido de silicio contiene algún alcóxido funcionalizado, que en este caso sería el precursor $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP-fa}$.

Para el sólido 18 el espectro de RMN de ^{29}Si (figura 61), muestra dos señales muy pequeñas, en -90 ppm que se asigna a un grupo Q^2 de SiO_2 puro y en -93 ppm a Q^2 donde además existe en la red algún alcóxido funcionalizado, otra señal en -103 ppm que corresponde a Q^3 ($\text{Si}(\text{O}-\text{Si})_3\text{OH}$) y la señal más intensa en -113 ppm se asigna a

Q^4 , ($Si(OSi)_4$), la intensidad indica que se favorece la formación de Q^4 por la adición de base al medio de reacción. Finalmente el espectro de RMN de ^{29}Si del sólido 19 (figura 62), este presenta tres señales, una en -94 ppm debida a Q^2 ($Si(OSi)_2(OH)_2$), otra en -105 ppm que se asigna a Q^3 ($Si(O-Si)_3OH$) y otra señal en -113 ppm que corresponde a Q^4 , ($Si(OSi)_4$). La intensidad relativa indica que se favorece la formación de Q^3 , como consecuencia se tienen más grupos hidroxilo. Esto sugiere que la disminución de la eficiencia luminosa de las macromoléculas dentro de la matriz puede deberse a la presencia de grupos hidroxilos [Viana *et al.* (1995)].

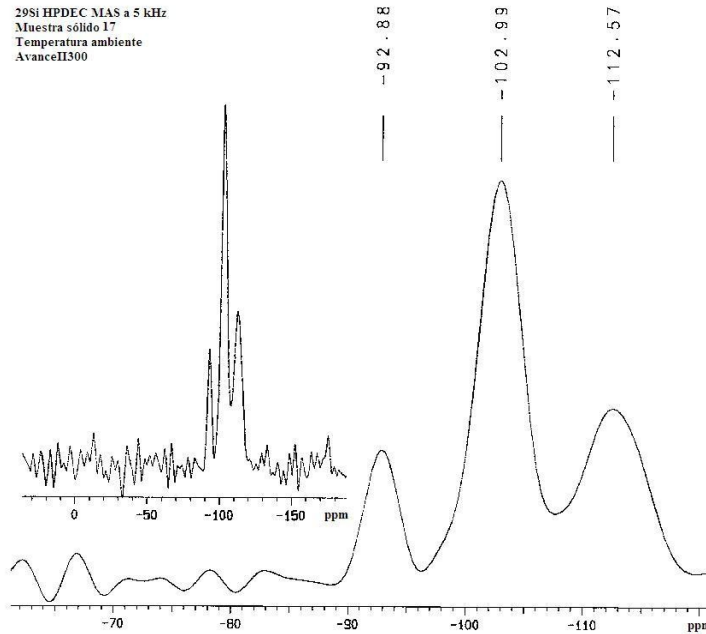


Figura 60. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ^{29}Si del sólido 17.

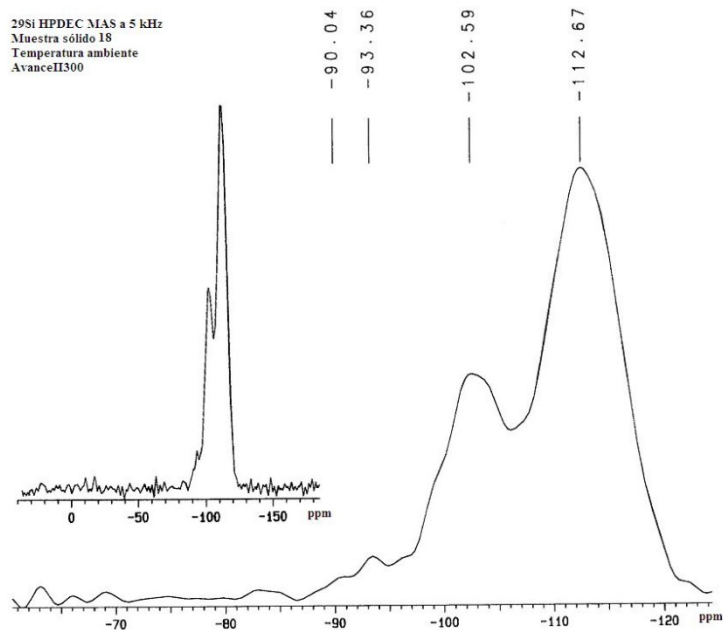


Figura 61. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ^{29}Si del sólido 18.

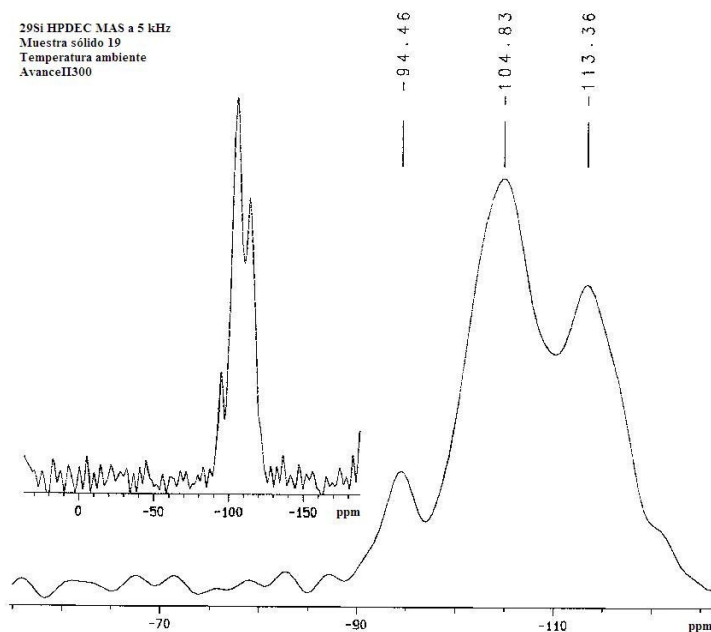
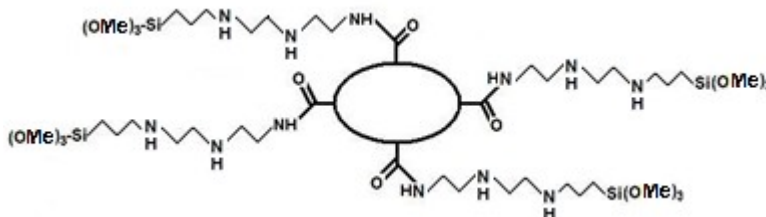


Figura 62. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ^{29}Si del sólido 19.

En los espectros de RMN de ^{29}Si de los sólidos 17, 18 y 19, no se observan las intensidades del blanco (figura 40) donde la banda de Q_3 y Q_4 son casi de la misma intensidad, lo cual indica que en estas muestras no solo se tiene sílice sino que las moléculas orgánicas están bien, enlazadas o atrapadas.

4.4 CARACTERIZACIÓN DEL INTERMEDIARIO DE LA PORFIRINA H₂T(*p*-COOH)PP-*fdt*



Para establecer la creación del enlace covalente entre la porfirina H₂T(*p*-COOH)PP y el alcóxido DETA, la reacción fue seguida por espectroscopia FTIR, como se puede ver en la figura 63. Se mencionan las bandas de IR más relevantes en la formación del enlace covalente entre el alcóxido DETA y el macrociclo de porfirina. En la figura 63 (a) se observa el espectro de DETA puro antes de adicionar la porfirina H₂T(*p*-COOH)PP, en esta figura podemos observar una señal doble de la amina primaria en 3372 y 3302 cm⁻¹ de estiramiento del enlace N-H. Cuando el tiempo es de t= 2 horas la muestra extraída del medio de reacción es poco soluble, pero a t= 4 horas la muestra que se analiza es soluble, donde se observa sólo una señal de amina secundaria en 3365 cm⁻¹. Además, la banda de 1707 cm⁻¹ nos indica la presencia de un enlace C=O. Se deja reaccionar hasta que la señal del carbonilo (C=O) ya no cambia después de 4 horas (figura 63 (c)). Lo anterior muestra que se ha formado la unión covalente entre la porfirina y el alcóxido, formando el intermediario H₂T(*p*-COOH)PP-*fdt*. Así mismo, en el espectro final se observan las bandas que corresponden a los enlaces C-H, C=C, C-N, debidas sobre todo al macrociclo de porfirina y que no se han desplazado considerablemente en el espectro de IR final.



Figura 63. Monitoreo FTIR de la reacción entre la porfirina H₂T(*p*-COOH)PP y DETA para obtener el precursor funcionalizado H₂T(*p*-COOH)PP-*fdt*.

4.5 OBTENCIÓN DE LOS SÓLIDOS FINALES A PARTIR DEL INTERMEDIARIO CON H₂T(*p*-COOH)PP-*fdt* LLAMADOS SÓLIDOS 21, 22, 23 Y 24.

4.5.1 Espectroscopia UV-Vis

El espectro UV-Vis del sólido 21 muestra una banda ancha en 284 nm, atribuida a la formación de agregados de porfirina o a las interacciones de grupos silanol y siloxanos producidas por la proximidad entre ellos y la pared de la red de sílice.

El espectro UV-Vis de la muestra 21 y 24, es similar al desplazamiento en el espectro de la correspondiente porfirina libre en solución de etanol (figura 49). La banda de Soret se desplaza hacia el rojo 8 nm y se observa en la figura 64 en 424 nm mientras tanto las señales de las bandas Q se han desplazado ligeramente y se encuentran en 516, 560, 601 y 646 nm las cuales son asignadas a las cuatro señales Q_{IV} a Q_I. El espectro UV-Vis de la muestra 23 sugiere fuertemente que esta especie se ha protonado, ya que la banda de Soret se ha desplazado a 440 nm y las bandas Q se observan en 616 y 663 nm, lo anterior es debe al catalizador ácido que se utilizó durante esta síntesis. Para evitar que se forme la especie H₄P²⁺ del macrociclo protonado y en consecuencia pierda su comportamiento fluorescente, como es el caso de la muestra 24, se agrega DMF durante la síntesis. Si los monolitos ya tienen

el macrociclo protonado se puede lavar con una solución básica o con alcoholes [García-Sánchez y Campero (2001), Trytek *et al.* (2009)].



Figura 64. Espectro UV-Vis de los monolitos 21-24, estos sólidos contienen el intermediario $H_2T(p-COOH)PP-fdt$. Las bandas de Soret o B y bandas Q han cambiado ligeramente sus desplazamientos, con respecto a sus posiciones en el espectro en solución en los monolitos 21 y 24.

4.5.2 Espectroscopia infrarroja

El espectro de FTIR del sólido 21 (muy similar para los sólidos 23 y 24) muestra (figura 65) una banda en 792 cm^{-1} que corresponde a (O-Si-O), en 950 cm^{-1} tenemos una señal que pertenece a (Si-O), en 1043 cm^{-1} es asignada a enlaces (Si-O-Si) y una banda correspondiente a C=O en 1732 cm^{-1} . La banda de 2980 cm^{-1} pertenece a C-H, esta señal es poco intensa debido a la poca cantidad de porfirina dentro de la matriz de sílice y la señal en 3350 cm^{-1} corresponde a O-H, de silanol (Si-OH) de la sílice). Una señal importante como es la del C-N está en 1206 en forma de hombro muy cercana a la señal de Si-O debido a que esta última es una señal muy ancha. La rápida condensación de TEOS en medio básico posiblemente ocasiona la hidrólisis del nuevo enlace amida formado previamente en el caso del sólido 22 eso muestra el IR en el que se observan señales que se han asignado a sílice sola.



Figura 65. Espectro de infrarrojo de la muestra sólido 21, la cual es muy similar para el caso del sólido 23 y 24.

4.5.3 Espectroscopia de fluorescencia

En el caso de las muestras monolíticas 21 y 24 (figura 66) estas se excitaron a una longitud de onda $\lambda_{exc} = 413\text{ nm}$ (se utiliza un filtro de 390 nm), el espectro de fluorescencia muestra una banda en 610 nm y otra más en 650 nm , esta última coincide con una de las señales observadas en el espectro de la porfirina en solución figura 51, donde se observa una señal en 650 nm y otra más pequeña en 713 nm . El sólido 23 no presenta señales significativas en fluorescencia al contener especies protonadas que afectaron tal vez la carga y las formas resonantes del cromóforo.



Figura 66. Espectros de Fluorescencia de los sólidos 21 y 24.

4.5.4 Difracción de rayos-X

Los sólidos 21-24, obtenidos mediante la anterior metodología son como el espectro de la figura 20, donde los difractogramas de rayos-x muestran a 2θ un valor de 24° indicando la naturaleza amorfa de las muestras.

4.5.5 Sorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción-desorción de la muestra 21 (figura 67) pertenece al tipo IV irreversible con un ciclo de histéresis H2, típico del comportamiento de mesoporos ya que presenta un importante incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativamente intermedias, generalmente ocasionado por un mecanismo de llenado por multicapas. El tipo de histéresis H2 es característico de sólidos formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas, dando lugar a poros de tamaño y forma no uniforme [Leofanti *et al.* (1998)].



Figura 67. Isoterma de adsorción-desorción del sólido 21.

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) basado en la estimación del área del sólido a partir de una cantidad de gas adsorbido nos permite conocer el área superficial de un material. La superficie específica en este caso es de $410 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El tamaño del área superficial se atribuye a la unión del intermediario $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP-fdt}$ a la red de sílice de la muestra 21. El intermediario mencionado tiene un tamaño calculado en el programa Gauss View de 34 \AA y el volumen de poro experimental es de 37.5 \AA (calculado a partir de los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno), lo que indica mayor separación entre las ramas de SiO_2 debido al tamaño del precursor y como consecuencia mayor porosidad. Nuevamente el resultado sugiere la formación de la matriz de sílice en torno a una sola molécula de porfirina por poro.

4.5.6 Microscopía electrónica transmisión

La micrografía de la figura 68 que corresponde a la muestra 21 nos indica la característica de una superficie aparentemente porosa, que está apoyado por la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno en la sección anterior, que corresponde a un sólido mesoporoso.

Las micrografías TEM de la muestra 22, muestran que el material preparado a $\text{pH} = 8$ está conformado por aglomerados de partículas esféricas muy pequeñas (no se muestra, similar a figura 58). Los monolitos finales preparados a diferentes valores de pH son materiales homogéneos y transparentes; esas muestras fueron preparadas en condiciones de catálisis ácida (muestras 23 y 24) y presentan superficies sólidas muy lisas, aparentemente sin poros y estructuras amorfas.

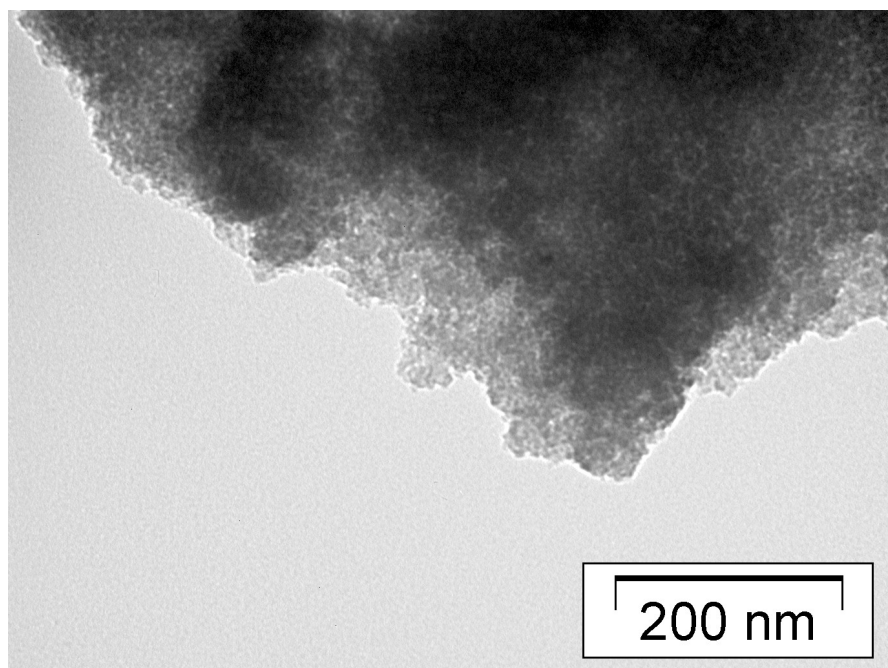


Figure 68. Micrografía de TEM del sólido 21 (100000x). Este material crece en forma de capas con la característica de presentar una superficie aparentemente porosa.

4.5.7 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si

Chong y colaboradores [Chong *et al.* (2004)] han identificado en los espectros de RMN de ^{29}Si tres picos que indican la presencia de átomos de silicio enlazados a OH o O-Si, conocidos como Q^2 , Q^3 y Q^4 . En la figura 69 se observan las señales que corresponden a la muestra 22, en la cual se observan dos señales muy pequeñas en -91 ppm, que de acuerdo con lo reportado por Monredon-Senani [Monredon-Senani *et al.* (2009)] corresponden a un grupo Q^2 de SiO_2 puro y la señal de -93 ppm se asigna a Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$) de acuerdo a lo reportado por Chong [Chong *et al.* (2004)], que consiste en un red donde está presente algún alcóxido funcionalizado y no sólo TEOS, la señal en -103 ppm que corresponde a Q^3 ($\text{Si}(\text{O-Si})_3\text{OH}$) y finalmente la señal en -113 ppm que se asigna a Q^4 , ($\text{Si}(\text{OSi})_4$). La intensidad relativa nos indica que se favorece la formación de Q^4 , debido al catalizador básico utilizado en la síntesis que favorece la ramificación de la red de óxido de silicio y la formación de un precipitado. Este espectro en comparación con el blanco de la figura 40, muestra que no solo es sílice sino que alberga una pequeña cantidad de porfirina atrapada en la red de oxido de silicio.

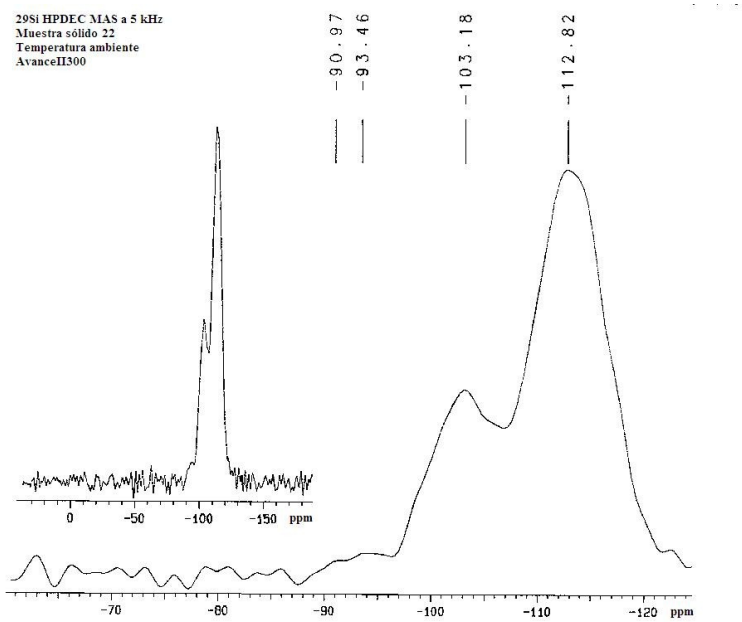
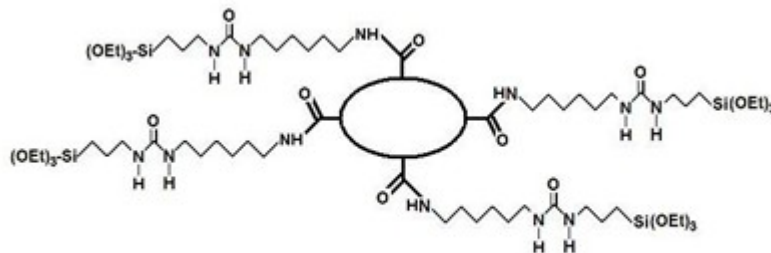


Figura 69. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ^{29}Si del sólido 22.

4.6 CARACTERIZACIÓN DEL INTERMEDIARIO DE LA PORFIRINA H₂T(*p*-COOH)PP-*fdahi*



La reacción de la porfirina H₂T(*p*-COOH)PP, la diamina DAH y el alcóxido IPTES fue seguida por espectroscopia FTIR, primero para formar el intermediario *-fdahi* a partir de la diamina DAH y el IPTES y segundo comprobar la formación del nuevo enlace entre la porfirina y el anterior intermediario. Solo se mencionan las señales más representativas de la reacción. En la figura 70 (a) cuando $t = 0$ hrs., se observa el espectro de IPTES puro antes de adicionar la diamina DAH, esta figura muestra una banda intensa localizada en 2770 cm^{-1} , asignada a vibraciones de estiramiento de los grupos isocianato $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -. Una segunda banda importante aparece en 1723 cm^{-1} y es debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos $\text{O}=\text{C}$ de las especies del isocianato. Finalmente, la banda de 876 cm^{-1} es asignada a las vibraciones de deformación de $\text{H}_2\text{C}-\text{N}=\text{C}$ - del grupo isocianato. En la figura 70 (b), se muestra el espectro de infrarrojo de la diamina DAH antes de la reacción con IPTES, se observa una señal sencilla en 3333 cm^{-1} que se asigna a los enlaces N-H y las bandas en 2927 y 2856 cm^{-1} corresponden a enlaces C-H. Después, en la figura 70 (c) se muestra el espectro a $t = 2$ hrs. de haber iniciado la reacción, se observa que la señal del isocianato ya no está presente. Al mismo tiempo, la banda de 876 cm^{-1} muestra una pequeña disminución en intensidad, hasta aquí tenemos el intermediario *-fdahi*, este es poco soluble en CH_2Cl_2 . Entonces se adiciona una solución de porfirina H₂T(*p*-COOH)PP en THF (solución roja) y se deja reaccionar por 2 hrs. más (figura 70 (d)); en este paso el producto presenta mejor solubilidad en CH_2Cl_2 (es el disolvente que se utiliza para preparar las muestras para las mediciones en el equipo de Infrarrojo). Como consecuencia de la formación de la especie $[\text{H}_2\text{T}(\textit{p}\text{-COOH})\text{PP}\text{-}\textit{fdahi}]$ se observa un semisólido (gel).

Cuando la reacción termina, figura 70 (d), al tiempo $t = 4$ hrs. el desplazamiento de la banda ancha en 3333 cm^{-1} se ha asignado a las vibraciones de estiramiento de los grupos N-H de la especie de amida que empiezan a formarse después del ataque nucleófilo del grupo amina del precursor formado (DAH-IPTES) sobre los grupos $\text{C}=\text{O}$ del grupo ácido de la porfirina.

Es de remarcar que la banda de 2270 cm^{-1} ha desaparecido y la señal de 1723 que se asigna a la vibración del enlace $\text{C}=\text{O}$ se mantiene presente en el espectro final. Mientras que las bandas características muestran la misma tendencia en la modificación de intensidad de las bandas antes mencionadas.



Figura 70. Monitoreo FTIR de la reacción entre la porfirina $H_2T(p\text{-COOH})PP$, la diamina DAH e IPTES para obtener el precursor funcionalizado $H_2T(p\text{-COOH})PP\text{-fdahi}$.

Además, la banda que fue asignada a $H_2C\text{-N=C-}$ (876 cm^{-1}) debido a los modos de deformación del grupo isocianato decrece sustancialmente después de 4 horas de reacción. Los datos provenientes de los monitoreos de FTIR confirman la unión covalente entre la porfirina y el intermediario *fdahi*; esto es reflejado en la formación de los puentes amida.

4.7 OBTENCIÓN DE LOS SÓLIDOS FINALES A PARTIR DEL INTERMEDIARIO CON $H_2T(p\text{-OH})PP\text{-fdahi}$ LLAMADOS SÓLIDOS 25, 26, 27 y 28.

4.7.1 Espectroscopia UV-Vis

En el espectro UV-Vis de los sólidos 25, 27 y 28 (figura 71), no se observan bandas que denoten la presencia de agregados. El espectro UV-Vis de las muestras 25 y 28, es similar al desplazamiento en el espectro de la porfirina libre $H_2T(p\text{-COOH})PP$ en solución de etanol (figura 49). La banda de Soret se desplaza 12 nm hacia el rojo y se observa en 428 nm, mientras tanto las señales de las bandas Q se han desplazado ligeramente, se encuentran en 517, 560, 609 y 647 nm las cuales son asignadas a las cuatro señales Q_{IV} a Q_I . Para la muestra 27 el espectro UV-Vis sugiere fuertemente que esta especie se ha protonado, ya que la banda de Soret es muy ancha y se ha desplazado a 436 nm y en cuanto a las bandas Q se observa una prominente señal Q_I en 665 nm y otra de menor intensidad en 611 nm asignada a Q_{II} . Lo anterior se debe al catalizador ácido que fue adicionado durante la síntesis. Sin embargo para la muestra 24 no se presenta el mismo fenómeno por la presencia de DMF que además de inhibir la protonación del macrociclo permite controlar la formación de agregados de porfirina [García-Sánchez *et al.* (2006)].



Figura 71. Espectro UV-Vis de los monolitos sólidos 25, 27 y 28 que contienen el intermediario $H_2T(p\text{-COOH})PP\text{-fdahi}$. Con respecto a las posiciones en el espectro en solución las bandas de Soret y bandas Q han cambiado sus desplazamientos ligeramente.

4.7.2 Espectroscopia infrarroja

El espectro de FTIR del sólido 25 (muy similar para los sólidos 27 y 28), figura 72, muestra una banda en 796 cm^{-1} que corresponde a (O-Si-O), en 953 cm^{-1} tenemos una señal que pertenece a (Si-O), en 1053 cm^{-1} se asigna a enlaces (Si-O-Si) y una banda correspondiente a C=O en 1733 cm^{-1} . La banda de 2986 cm^{-1} pertenece a (C-H) esta señal es poco intensa debido a la poca cantidad de porfirina dentro de la matriz de sílice y la señal en 3351 cm^{-1} corresponde a (O-H). Una señal importante como es la del C-N está en 1160 cm^{-1} en forma de hombro muy cercana a la señal de Si-O debido a que esta última es una señal muy ancha.

El sólido 26 presenta un espectro de IR (no mostrado) donde se observan bandas asignadas a las vibraciones de sílice por lo anterior se cree que el nuevo enlace amida previamente formado no soportó el medio básico de la reacción y como consecuencia es posible que haya ruptura del intermediario $H_2T(p-COOH)PP-fdahi$, por esta causa se obtiene sílice y porfirina por separado. La señal alrededor de 3351 cm^{-1} , observada en todas las muestras es asignada a los grupos silanol (Si-OH) de la sílice.



Figura 72. Espectro IR del sólido 25 que alberga el intermediario $H_2T(p-COOH)PP-fdahi$.

4.7.3 Espectroscopia de fluorescencia

Cuando la porfirina $H_2T(p-COOH)PP$ ya se encuentra en el interior de las muestras monolíticas 25 y 28 (figura 73), si la muestra es excitada con una longitud de onda en la zona roja ($\lambda_{exc} = 413\text{ nm}$) presenta señales en 610 nm y una máxima en 650 nm , la última coincide con una de las señales observadas en el espectro de la porfirina en solución (figura 51). Pero si los sólidos se excitan con una longitud de onda en la región azul ($\lambda_{exc} = 267\text{ nm}$) se incrementa la intensidad de las señales de esa región que se deben probablemente a la matriz de óxido de silicio. La formación de especies protonadas en el sólido 27 al parecer no permiten observar señales significativas en fluorescencia, debido al medio ácido utilizado en la reacción final.



Figura 73. Espectro de Fluorescencia del sólido 25 y 28,

4.7.4 Sorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción-desorción de la muestra 25 (figura 74) pertenece al tipo IV irreversible con un ciclo de histéresis H2, típico del comportamiento de mesoporos ya que presenta un importante incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativamente intermedias, generalmente ocasionado por un mecanismo de llenado por multicapas. El ciclo de histéresis tipo H2 es característico de sólidos formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas, dando lugar a poros de tamaño y forma no uniforme [Leofanti *et al.* (1998)].



Figura 74. Isoterma de adsorción-desorción del sólido 25, con un ciclo de histéresis típico de sólidos mesoporosos.

El sólido 26 presenta una isoterma de adsorción-desorción tipo H3 (figura 75), la cual se caracteriza por tener una rama de adsorción con pendiente muy pronunciada cerca de la saturación produciéndose la desorción a presiones altas. Este tipo de ciclo de

histéresis se puede asociar a las siguientes geometrías de capilares: 1) capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas; 2) capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos, lo que sugiere que se tienen poros entre placas paralelas en el sólido 26.



Figura 75. Isotherma de adsorción-desorción del sólido 26.

En este caso la superficie específica evaluada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para el sólido 25 es de $463 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mientras que para el sólido 26 es de $39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La diferencia de tamaño del área superficial se atribuye a la unión del intermediario $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP-}fdahi$ a la red de sílice en el caso del sólido 25. Ya que el mencionado intermediario tiene un tamaño calculado en el programa Gauss View de 58 \AA pero el volumen de poro experimental es de aproximadamente 94 \AA (calculado a partir de los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno), lo que indica mayor separación entre las ramas de SiO_2 y en consecuencia mayor porosidad. Lo anterior puede deberse a un mayor grado de polimerización entre el alcóxido y la diamina o bien a que es posible la existencia de más de una molécula de macrociclo por poro formado.

4.7.5 Microscopía electrónica transmisión

Las micrografías TEM de la muestra 26, muestran que el material preparado a $\text{pH} = 8$ esta conformado por aglomerados de partículas esféricas de diversos tamaños, figura 76. Los monolitos finales preparados a diferentes valores de pH son materiales homogéneos y transparentes; esas muestras fueron preparadas en condiciones de catálisis ácida (muestras 27 y 28) y presentan superficies sólidas muy lisas, aparentemente sin poros y estructuras amorfas.

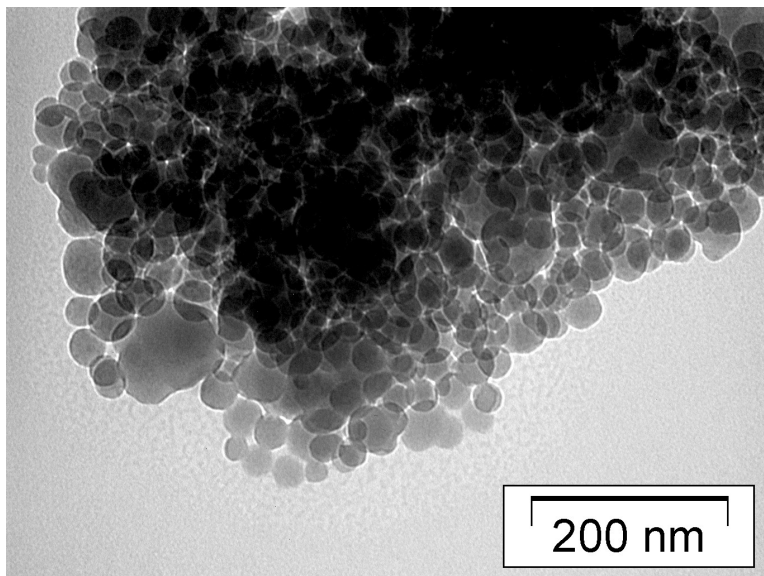


Figure 76. Micrografía de TEM sólido 26 (200 nm), sintetizado en condiciones básicas (pH= 8). Describe la formación de esferas de diferente tamaño,

4.7.6 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si

Monredon-Senani y por otro lado Chen y sus colaboradores [Monredon-Senani *et al.* (2009), Chen *et al.* (2009)] han reportado desplazamientos de RMN de ^{29}Si para SiO_2 que corresponden a (-91 o -92 ppm) Q^2 , (-101 ppm) Q^3 y (-111 o -110 ppm) Q^4 . Estos tienen la forma de la curva y desplazamientos similares pero estos están ligeramente desplazados como se observa en la figura 77. El espectro de RMN de ^{29}Si del sólido 26 que tiene una señal pequeña en -93 ppm que se asigna a Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), en -103 ppm que corresponde a Q^3 ($\text{Si}(\text{O}-\text{Si})_3\text{OH}$) y otra señal en -113 ppm que se asigna a Q^4 , es decir ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), la intensidad relativa nos indica que se favorece la formación de Q^4 . Lo anterior debido al catalizador básico que se utiliza durante la síntesis, lo cual favorece las ramificaciones y la rápida condensación del SiO_2 , pero la referencia ó blanco (figura 40) nos indica que se tiene moléculas atrapadas dentro de la matriz de sílice.

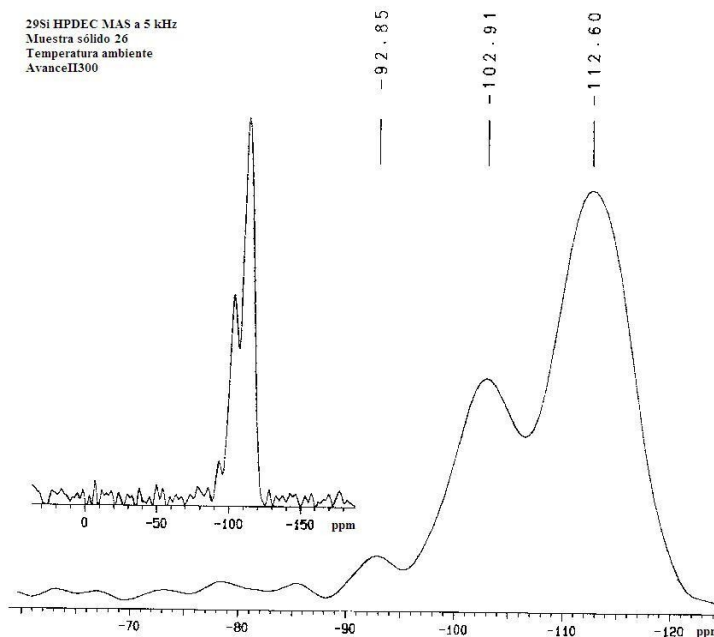
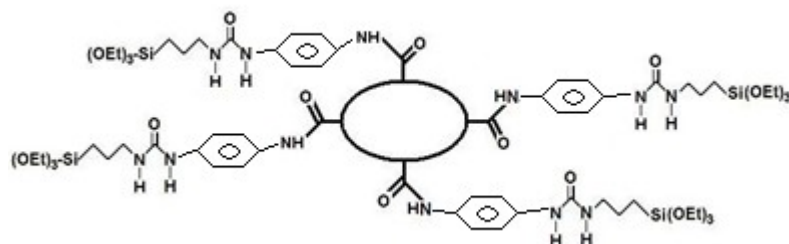


Figura 77. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ^{29}Si del sólido 26.

4.8 CARACTERIZACIÓN DEL INTERMEDIARIO DE LA PORFIRINA H_2T ($p\text{-COOH}$)PP-*fdabi*



La reacción para establecer el enlace covalente entre la porfirina $H_2T(p-COOH)PP$, la diamina DAB y el alcóxido IPTES fue seguida por espectroscopia FTIR, como se observa en la figura 78. Sólo se mencionan las bandas de IR mas relevantes en la formación del enlace covalente entre los reactivos antes mencionados. En la figura 78 (a) se observa el espectro de IPTES puro antes de adicionar la porfirina $H_2T(p-COOH)PP$ y la diamina DAB, esta figura muestra una banda intensa característica de los isocyanatos y muy intensa localizada en 2270 cm^{-1} , asignada a vibraciones de estiramiento de los grupos isocianato $O=C=N-$. Una segunda banda importante aparece en 1724 cm^{-1} y es debida a las vibraciones de estiramiento de los grupos $C=O$ de las especies del isocianato. Finalmente, la banda de 876 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de deformación de $H_2C-N=C-$ del mismo. En la figura 78 (b), se tiene el espectro de la diamina DAB antes de iniciar la reacción con la porfirina. Este muestra señales en 3383 , 3302 y 3200 cm^{-1} que se asignaron a los enlaces N-H, en tanto que la banda en 3005 cm^{-1} corresponde a enlaces C-H y para vibraciones $C=C$ se tienen señales entre 1261 y 1629 cm^{-1} . Después en la figura 78 (c) se muestra el espectro cuando $t= 2\text{ hrs.}$ de haber iniciado la reacción entre la porfirina y la diamina (solución roja en THF), se observa que la señal del isocianato ya no está presente. Al mismo tiempo, la banda de 876 cm^{-1} muestra una pequeña disminución en intensidad, esta muestra es poco soluble en CH_2Cl_2 (CH_2Cl_2 es el disolvente que se utiliza para preparar las muestras para las mediciones en el equipo de Infrarrojo). Entonces se adiciona el IPTES y se deja reaccionar hasta que la señal de 1715 cm^{-1} alcanza su máximo en intensidad, cuando $t= 6\text{ hrs.}$ (figura 78 (d)). En este paso el producto presenta mejor solubilidad en CH_2Cl_2 . Como consecuencia de la formación de la especie $[H_2T(p-COOH)PP-fdabi]$ se observa una solución rojiza que después forma un semisólido rojizo.

Cuando la reacción termina, figura 78 (d), $t= 6\text{ hrs.}$ el desplazamiento de la banda en 3334 cm^{-1} se ha asignado a las vibraciones de estiramiento de los grupos N-H de la especie de amida que empiezan a formarse después del ataque nucleófilico de la amina del precursor formado (DAB-IPTES) sobre los grupos $C=O$ del grupo ácido de la porfirina. Por otro lado la banda de 2270 cm^{-1} ha desaparecido y la señal de 1715 que se asigna a la vibración del enlace $C=O$ se mantiene en el espectro. Mientras que las bandas características muestran la misma tendencia en la modificación de intensidad de las bandas antes mencionadas.



Figura 78. Monitoreo FTIR de la reacción entre la porfirina $H_2T(p-COOH)PP$ e IPTES para obtener el precursor funcionalizado $H_2T(p-COOH)PP-fdabi$.

Todas estas observaciones confirman, el ataque nucleófilico de la amina sobre los grupos C=O de la porfirina H₂T(*p*-COOH)PP para formar nuevos grupos amida. Además, la banda que fue asignada a H₂C-N=C- (876 cm⁻¹) debido a los modos de deformación del grupo isocianato casi desaparece después de 6 horas de reacción. Los datos provenientes de los monitoreos de FTIR confirman la unión covalente entre los reactivos antes mencionados formando los puentes amida.

4. 9 Obtención de los sólidos finales a partir del intermediario con H₂T(*p*-COOH)PP-*fdabi* llamados sólidos 29, 30, 31 y 32.

4.9.1 Espectroscopia UV-Vis

En el espectro UV-Vis de los sólidos 29, 31 y 32 no se observa la presencia de agregados de porfirina en la figura 79. El espectro UV-Vis de las muestras 29 y 32, tienen un desplazamiento similar al del espectro de la porfirina libre H₂T(*p*-COOH)PP en solución (figura 48). La banda de Soret se desplazo 11 nm hacia el rojo, se observa en 427 nm mientras tanto las señales de las bandas Q se ha desplazado ligeramente, se encuentran en 520, 560, 602 y 650 nm las cuales son asignadas a las cuatro señales Q de Q_{IV} a Q_I respectivamente, las cuales resultan de las transiciones electrónicas a_{2u}→e_g y a_{1u}, a_{2u} →e_g.

Para la muestra 31 el espectro UV-Vis tiene una banda de Soret marcadamente mas ancha, con un máximo alrededor de 440 nm y muestra una prominente banda Q_I a 664 nm y otra de menor intensidad en 609 nm asignada a Q_{II}, lo cual sugiere fuertemente que esta especie se ha protonado, lo anterior es debe al catalizador ácido que se adiciona durante la síntesis. Sin embargo para la muestra 32 no se observa el anterior comportamiento debido a la presencia de DMF que evita que el centro del anillo macrocíclico se protone y forme la especie H₄P²⁺. Se podría revertir el proceso de protonación para las muestras que se encuentren en su forma protonada, mediante el lavado las muestras con solución básica o con etanol [Trytek *et al.* (2009)].

Además como García-Sánchez *et al.* han observado que la forma, las posiciones de las bandas son similares a aquellos que se han observado en especies macrocíclicas atrapadas dentro de los poros de redes de sílice, sin que haya enlaces covalentes [García-Sánchez y Campero (2004), García-Sánchez y Campero (2001)].



Figura 79. Espectro UV-Vis de los monolitos sólido 29, 31 y sólido 32, estos contienen en su interior el intermediario H₂T(*p*-COOH)PP-*fdabi*. Los sólidos 29 y 32 presentan desplazamientos muy similares a los de la porfirina libre H₂T(*p*-COOH)PP en solución.

4.9.2 Espectroscopia infrarroja

El espectro de IR del sólido 29 (muy similar para los sólidos 31 y 32) muestra (figura 80) una banda en 800 cm⁻¹ que corresponde a (O-Si-O), en 953 cm⁻¹ tenemos una señal que pertenece a (Si-O), en 1050 cm⁻¹ es asignada a enlaces (Si-O-Si) y una

banda correspondiente a C=O en 1738 cm^{-1} . La banda de 2950 cm^{-1} pertenece a (C-H) esta señal es poco intensa debido a la poca cantidad de porfirina dentro de la matriz de sílice y la señal en 3326 cm^{-1} corresponde a O-H de los grupos silanol (Si-OH) de la matriz. Una señal importante como es la del C-N esta en 1199 cm^{-1} en forma de hombro muy cercana a la señal de Si-O debido a que esta última es una señal muy ancha.

El espectro del sólido 30 en IR muestra bandas asignadas a vibraciones de sílice esto por la posible destrucción de los nuevos enlaces amida previamente formados (intermediario $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{PP-}fdabi$), además el medio básico pudo haber catalizado la hidrólisis y destrucción del mismo.



Figura 80. Espectro IR del sólido 29 que contiene el intermediario $[\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{P-}fdabi]$, este es un monolito de color rojo.

4.9.3 Espectroscopia de fluorescencia



Para obtener el espectro de fluorescencia de las muestras monolíticas 29 y 32 (figura 81) se excita a una longitud de onda, $\lambda_{exc} = 413\text{ nm}$ y se utiliza un filtro de 390 nm , con esta longitud de onda de excitación se favorecen las señales en la región de roja del espectro. Se observan dos señales en el espectro una en 609 nm máxima y otra en 652 nm menos intensa. En comparación con los sólidos anteriores que contienen la porfirina $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{P}$ la intensidad de las señales esta invertida, esto se atribuye a la incorporación del anillo aromático de la diamina DAB en el intermediario $\text{H}_2\text{T}(p\text{-COOH})\text{P-}fdabi$, lo que permite mayor deslocalización en el cromóforo. El medio ácido utilizado en la reacción final del sólido 31 genera especies protonadas H_4P^{2+} del macrociclo, a las que se atribuye que el espectro de fluorescencia no presente señales significativas.

Figura 81. Espectro de fluorescencia de los sólidos 29 y 32. Estos fueron seleccionados por presentar fluorescencia roja bajo la lámpara de luz ultravioleta.

4.9.4 Sorción de nitrógeno

La figura 82 muestra la isoterma adsorción-desorción de nitrógeno del sólido 30 que presenta una isoterma de tipo H3, la cual se caracteriza por tener una rama de adsorción con fuerte pendiente cerca de la saturación produciéndose la desorción a presiones intermedias. Este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a las siguientes geometrías de capilares: 1) capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas; 2) capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos. Por lo que se asume en el sólido 30 se tienen poros entre placas paralelas.



Figura 82. Isoterma de adsorción-desorción del sólido 30.

El área superficial (BET) del sólido 30 es de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Esta superficie específica resulta pequeña si se le compara con la muestra 25, pero esto es posiblemente debido a que el medio básico no permitió la unión del intermediario con la red de óxido de silicio, liberando así a la porfirina.

4.9.5 Microscopía electrónica transmisión

Las micrografías TEM de la muestra 30, muestran que el material preparado a $\text{pH} = 8$ está conformado por aglomerados de partículas esféricas (no mostrado) muy similares a las de la figura 76. Los monolitos finales preparados a valores de $\text{pH} = 1$, son materiales homogéneos y transparentes; esas muestras fueron preparadas en condiciones de catálisis ácida (muestras 31 y 32) y presentan superficies sólidas muy lisas, aparentemente sin poros y estructuras amorfas (figura 83). La micrografía mostrada en la figura 84 corresponde al sólido 29, la cual indica la formación del sólido a partir de partículas muy pequeñas, aparentemente poroso.

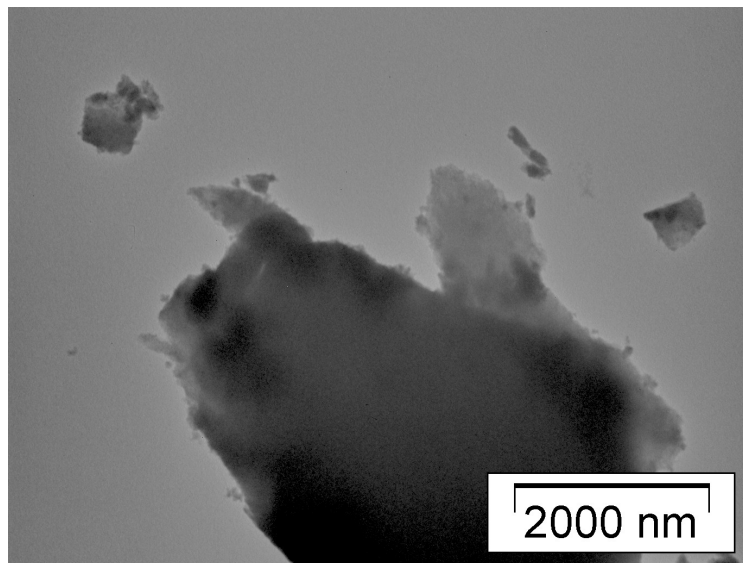


Figure 83. Micrografía de TEM sólido 29, describe la formación de placas de morfología aparentemente lisa.

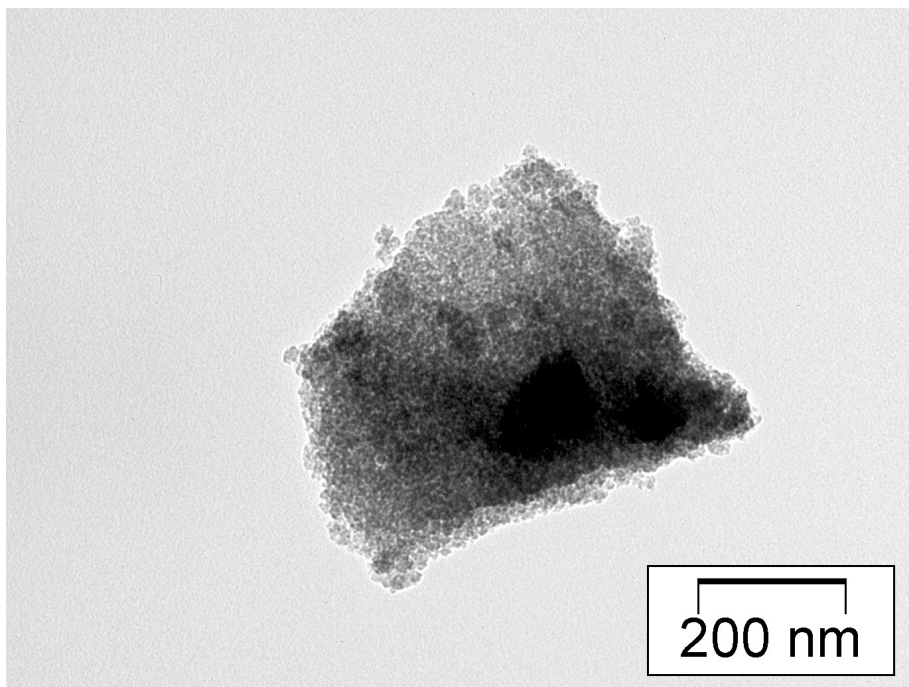


Figure 84. Micrografía de TEM sólido 29. Un acercamiento permite observar la formación del sólido a partir de partículas muy pequeñas, aparentemente poroso.

4.9.6 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si

El espectro de RMN de ^{29}Si del sólido 29 (figura 85), muestra una señal pequeña en -93 ppm que corresponde a Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), una más intensa a un $\delta = -103$ ppm que se ha asignado a Q^3 ($\text{Si}(\text{O}-\text{Si})_3\text{OH}$), otra señal en -110 ppm que como lo ha reportado Chen [Chen *et al.* (2009)] pertenece a Q^4 para el caso de SiO_2 puro y la señal de -113 ppm se asigna a Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) unido a algún alcóxido funcionalizado [Chong *et al.* (2004)] en este caso unido al precursor $\text{H}_2\text{T}(\text{p-COOH})\text{PP-fdabi}$, la intensidad relativa nos indica que se favorece la de formación de Q^3 . El catalizador utilizado influencia la hidrólisis y la condensación de TEOS y puesto que se utiliza ácido se favorece la formación de sitios Q^3 [Nassar *et al.* (2002)].

En la figura 86 se observan las señales que pertenecen al espectro de RMN de ^{29}Si del sólido 30, que coincide mucho con lo reportado por Chong y sus colaboradores, donde los desplazamientos corresponden a grupos Q^2 en $\delta = -92$ ppm, Q^3 en $\delta = -103$ ppm y en $\delta = -112$ ppm para Q^4 , que conforman una red con la presencia de APTES y otros alcóxidos funcionalizados [Chong *et al.* (2004)]. En este contexto la muestra 30 tiene una señal pequeña en -94 ppm que se asigna a Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), en -103 ppm que corresponde a Q^3 ($\text{Si}(\text{O}-\text{Si})_3\text{OH}$) y otra señal en -113 ppm que se asigna a Q^4 , ($\text{Si}(\text{OSi})_4$). La intensidad relativa nos indica que se favorece la formación de Q^4 , esto indica menor cantidad de silanoles ($\text{Si}-\text{OH}$) como consecuencia de que la muestra fue sintetizada a pH básico, lo cual favorece las ramificaciones y la rápida condensación del SiO_2 . Con respecto al blanco (figura 40) los espectros de RMN de ^{29}Si de los sólidos 29 y 30 muestran intensidades diferentes como indicativo de que albergan porfirinas enlazadas o bien, atrapadas.

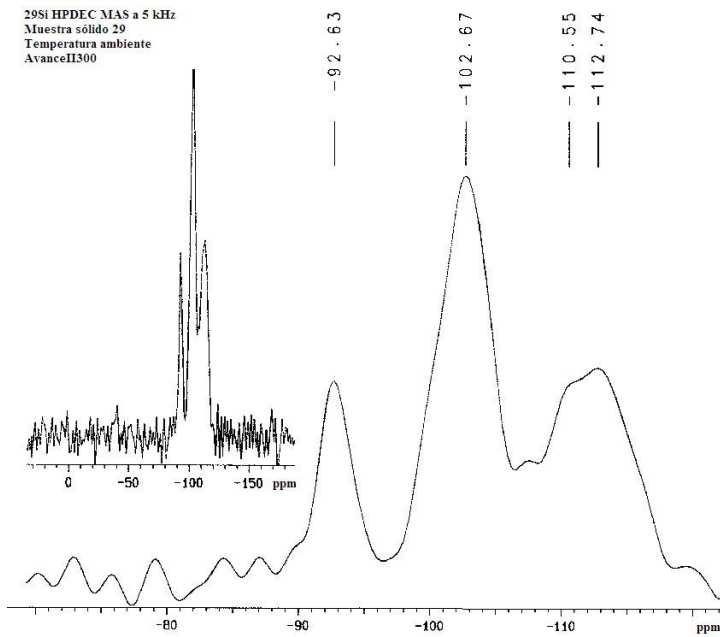


Figura 85. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ²⁹Si del sólido 29.

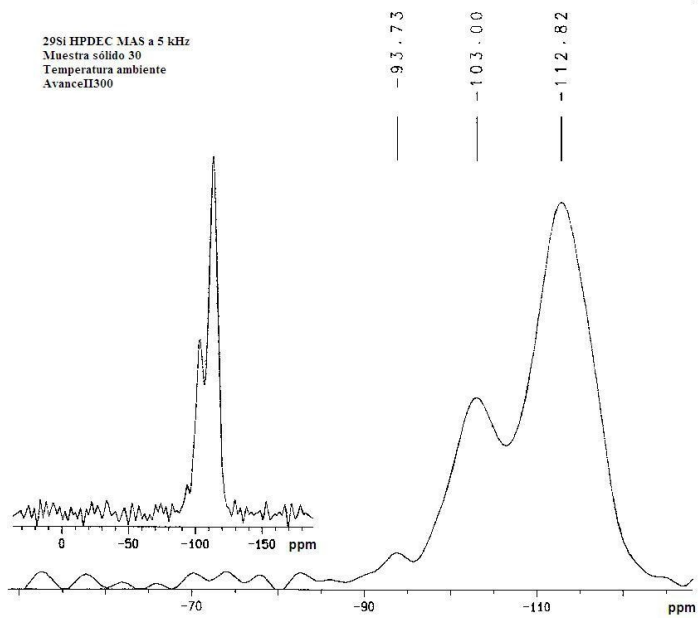


Figura 86. Espectro de RMN HPDEC/MAS de ²⁹Si del sólido 30.

5.1 CONCLUSIONES

Se puso en evidencia la presencia del intermediario (porfirina-alcóxido funcionalizado) se sabía que estaba presente, pero no se había demostrado su existencia hasta el momento.

Se logró el enlazamiento covalente de los grupos periféricos de la porfirina en el interior de la sílice, debido a la formación previa del precursor correspondiente con el alcóxido funcionalizado (IPTES, APTES, etc.) y la posterior utilización de TEOS para obtener materiales monolíticos con porfirinas covalentemente enlazadas.

Los alcóxidos funcionalizados ofrecen una muy buena opción para unir moléculas orgánicas a materiales inorgánicos, los cuales sirven como un puente para unir covalentemente sustituyentes periféricos de la porfirina con la red de gel de sílice.

Las condiciones de reacción de los sólidos que fueron preparados en medios ácidos permiten una mejor transparencia de los sólidos monolíticos los cuales retienen la fluorescencia roja de la porfirina, lo cual indica que el catalizador más adecuado es el medio ácido, con la presencia de DMF para evitar la protonación de la porfirina.

Las observaciones confirman que la catálisis básica puede causar la ruptura de los enlaces covalentes con la consecuente liberación de moléculas de porfirina y la formación de un precipitado.

Las porfirinas no forman arreglos periódicos a diferencia de los tensoactivos, de modo que todos los sólidos obtenidos de las correspondientes porfirinas son amorfos.

Se obtuvieron isoterms tipo VI de los sólidos 17, 21 y 25 que corresponden a sólidos mesoporosos y el área superficial aumentó, debido a las moléculas orgánicas de ahormado (intermediarios).

5.2 PERSPECTIVAS

Es necesario e importante el emprender un estudio de porosidad utilizando la técnica de sorción de nitrógeno antes y después de calcinar las muestras. Se espera que queden los huecos que antes ocuparon las macromoléculas al calcinar la materia orgánica que se hospeda dentro de la matriz de sílice.

Se puede hacer uso de todo un abanico de opciones de otros alcóxidos funcionalizados para enlazar covalentemente moléculas orgánicas a una red inorgánica. Una vez obtenidos los intermediarios se podrían utilizar alcóxidos de Zr, Ti o Sn y de esta manera obtener diversas estructuras morfológicas.

Hacer pruebas catalíticas de oxidación de ciclohexano [Zhou *et al.* (2009)] o de α -pineno [Trytek *et al.* (2009)] con los sólidos obtenidos ya que a diferencia de los reportados, está unida la porfirina a la red de sílice, lo cual presentaría la ventaja de poder separar fácilmente del medio de reacción, lo que evitaría pérdidas del macrociclo.

Preparar sólidos mesoporosos, modificar la superficie utilizando los alcóxidos con grupos funcionales adecuados y enlazar porfirinas libres o metálicas. Estos combinarán las características estructurales de sílices mesoporosas con la funcionalidad química de moléculas orgánicas (porfirinas), para esperar materiales híbridos con mejores propiedades catalíticas y longevidad tal que permita su

utilización durante espacios de tiempo sustancialmente mayores a las que se encuentran en los materiales catalíticos en general.

Medir los tiempos de vida de la luminiscencia en los monolitos que contienen estas porfirina fluorescentes químicamente ligadas a una matriz de sílice, que retengan su fluorescencia, ya que se ha observado que después de cierto tiempo esta propiedad empieza a decaer, tal como generalmente ocurre con las porfirinas en disolución.

BIBLIOGRAFIA.

- Anderson *et al.* (2000) Anderson O. R., Biazzotto J. C., Serra O. A.; *J. Non- Cryst. Solids*, **2000**, 273, 198.
- Asefa *et al.* (2000) Asefa T., Yoshina- Ishii C., MacLanchlan M. J., Ozin G. A.; *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1751-1755.
- Avnir *et al.* (1984) Avnir D., Levy D., Reisfeld R.; *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5956.
- Biazzotto *et al.* (1999) Biazzotto J. C., Sacco H. C., Ciuffi K. J., Neri C. R., Ferreira A. G., Iamamoto Y., Serra O. A.; *J. of Non-Cryst. Solids*, **1999**, 247, 134-140.
- Biazzotto *et al.* (2002) Biazzotto J. C., Vidoto E. A., Nascimento O. R., Iamamoto Y., Serra O. A.; *J. of Non-Cryst. Solids*, **2002**, 304, 101.
- Brasseur *et al.* (1987) Brasseur N., Ali H., Langlois R., Wagner J. R., Rousseau J., van Lier J. E.; *Photochem. Photobiol.*, **1987**, 45(5), 581.
- Brinker y Scherer (1990) Brinker C. J., Scherer G. W.; *Sol- Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing*. Academic Press, San Diego, **1990**.

- Burleigh *et al.* (2001) Burleigh M. C., Markowitz M. A., Spector M. S. and Gaber B. P.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9935-9942.
- Cao (2004) Cao G.; *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, **2004**, 1^a. Ed., Imperial College.
- Cielsa y Schüth (1999) Cielsa U., Schüth F.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27, 131.
- Chan *et al.* (2000) Chan C. M., Cao G. Z. Fong H., Sarikaya M., Robinson T., Nelson L.; *J. Mater. Res.*, **2000**, 15,148.
- Cheetham *et al.* (1999) Cheetham A. K., Férey G., Loiseau T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3268.
- Chen *et al.* (2009) Chen G., Wang L., Lei J., Zhang J.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 124, 204-209.
- Chong *et al.* (2004) Chong M. A. S., Zhao X. S., Kustedjo A. T., Qiao S. Z.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, 72, 33-42.
- Cordoncillo *et al.* (2001) Cordoncillo E., Escribano P., Guaita F. J., Philippe C., Viana B., Sanchez C.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2002**, 24, 155-165.
- Corriu^a y Leclercq (1996) Corriu R. J. P., Leclercq D.; *Angew Chem. Int. Engl.*; **1996**, 35, 251.
- Corriu^b y Leclercq (1996) Corriu R. J. P., Leclercq D.; *Angew Chem. Int. Engl.*; **1996**, 35, 1420.
- Corriu *et al.* (1992) Corriu R. J. P., Moreau J. J. E., Thepot P., Wong C. M.; *Chem. Mater*, **1992**, 4, 1217.
- Dag y Ozin (2001) Dag Ö., Ozin G. A.; *Advanced Materials*; **2001**, 13, 15, 1182-1185.
- Davis (2002) Davis M. E.; *Nature*, **2002**, 417, 813-821.
- Dolphin (1979) Dolphin D.; *"The Porphyrins, Physical Chemistry"*, Academic Press, New York, **1979**.
- Dougherty *et al.* (1998) Dougherty T. J., Gomer C. J., Henderson B. W.; *J. Natl Cancer Inst.*, 1998, 90, 889-905.

- Escribano *et al.* (2008) Escribano P., Julián-López B., Planelles-Aragó J., Cordoncillo E., Viana B., Sanchez C.; *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 23- 40.
- Espinosa *et al.* (2007) Espinosa M., Pacheco S., Rodriguez R.; *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**, 353, 2573-2581.
- Estrada-Rico (2004) Estrada- Rico M. L.; tesis de licenciatura, UAM-I (2004).
- Fahrenholtz *et al* (1992) Fahrenholtz W. G., Smoth D. M., Hua D. W.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 144,45.
- Férey y
Cheetham (1999) Férey G., Cheetham A. K.; *Science*, **1999**, 283, 1125.
- Fuqua *et al.* (1998) Fuqua P. D., Dunn B., Zink J. I.; *J. Sol- Gel Sci. Technol.*, **1998**, 11, 241.
- Gaigneaux *et al.* (1996) Gaigneaux E. M., Maggi R., Ruiz P., Delmon B.; *J. Mol. Catal.*, **1996**, 109, 67.
- García-Sánchez
y Campero (2001) García- Sánchez M. A., Campero A.; *J. Non- Cryst. Solids*, **2001**, 296, 50.
- García-Sánchez
y Campero (2004) García- Sánchez M. A., Campero A.; *J. Non- Cryst. Solids*, **2004**, 333, 226.
- García-Sánchez
y Campero (2005) García- Sánchez M. A., Campero A.; *J. Non- Cryst. Solids*, **2005**, 351, 962.
- García-Sánchez *et al.* (2006) García- Sánchez M., Campero A, Tello S. R., Sosa F. R.; *J. Sol- Gel Sci. Technol.*, **2006**, 37, 93.
- Gregg y Sing (1991) Gregg S: J., Sing K. S. W.; “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, Academic Press, London, **1991**.
- Hambright (1971) Hambright P.; *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 6, 247.
- Hamoudi *et al.* (2001) Hamoudi S., Yang Y., Moudrakovski I. L., Lang S., Sayari A.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9118-9123.
- Hoard (1971) Hoard J. L.; *Science*, **1971**, 174, 1295.
- Iler (1979) Iler R. K.; *The chemistry of silica*, **1979**, Wiley New York.

- Kaufman *et al.* (1988) Kaufman V. R., Avnir D., Reisfield R.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 99, 379.
- Kresge *et al.* (1992) Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.; *Nature*, **1992**, 359, 710.
- Leofanti *et al.* (1998) Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B.; *Catal. Today*, **1998**, 41, 207.
- Levy *et al.* (1989) Levy D., Einhorn S., Avnir D.; *J. Non- Cryst. Solids*, **1989**, 113, 137.
- Levy (1995) Levy J. G.; *Trends Biotechnol.*, **1995**, 13, 14.
- Liu *et al.* (1997) Liu C. J., Li S. G., Pang W. Q., Che C. M.; *Chem. Commun*, **1997**, 65-66.
- Liu *et al.* (1998) Liu J., Feng X., Fryxell G. E., Wang L., Kim A. Y., Gong M.; *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 161.
- Livage *et al.* (1988) Livage J., Henry M., Sanchez C.; *Prog Solid. State Chem.*, **1988**, 18 (4), 259-341.
- López y Martínez (2003) López T., Martínez A.; *El mundo mágico del vidrio*; Fondo de cultura económica, 3^a. Ed. **2003**.
- Makishima y Tani (1986) Makishima A., Tani T.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, 4.
- Mangematin y Sorokin (2001) Mangematin S., Sorokin A. B.; *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **2001**, 5, 674.
- Milgrom (1997) Milgrom L. R.; *The colors of life: An introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford, **1997**.
- Moller y Bein (1998) Moller K., Bein T.; *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2950.
- Monredon-Senani *et al.* (2009) Monredon- Senani S., Bonhomme C., Ribot F., Babonneau. F.; *J. Sol- Gel Sci. Technol.* **2009**, 50, 152- 157.
- Murillo (2004) Murillo- Martinez M. M.; tesis de licenciatura, UAM- I, **2004**.
- Nassar *et al.* (2002) Nassar E. J., Messaddeq Y., Ribeiro S. J. L.; *Quim Nova*, **2002**, 25, 27-31.

- Neri *et al.* (2002) Neri C. R., Calefi P. S., Iamamoto Y., Serra O. S.; *Materials Research*, **2002**, 1, 71-74.
- Niedre *et al.* (2002) Niedre M., Patterson M. S., Wilson B. C.; *Photochemistry and Photobiology*, **2002**, 75(4), 382-391.
- Norwood y Sounik (1992) Norwood R. A., Sounik J. R.; *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60 (3), 295-297.
- Ohulchanskyy *et al.* (2007) Ohulchanskyy T. Y., Roy I., Goswami L. N., Chen Y., Bergey E. J., Pandey R. K., Oseroff A. R., Prasad P. N.; *Nano. Lett.*, **2007**, 7 (9), 2835.
- Ojeda^a *et al.* (2008) Ojeda M. L., Campero A., López-Cortés J. G., Ortega-Alfaro M. C., Velásquez C., Alvarez C.; *J. of Molec. Catal. A.*, **2008**, 281, 137.
- Ojeda^b *et al.* (2008) Ojeda M. L., Campero A., López-Cortés J. G., Ortega-Alfaro M. C., Velásquez C., Alvarez C.; *Micro and Mesoporous Materials*, **2008**, 111, 178.
- Poltowicz *et al.* (2006) Poltowicz J., Pamin K., Matachowski L., Serwika E. M., Mokaya R., Xia Y., Olejniczak Z.; *Catal. Today*, **2006**, 114, 287.
- Pouxviel *et al.* (1989) Pouxviel J. C., Dunn B., Zink J. I.; *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 2134.
- Sacco *et al.* (2001) Sacco H. C., Ciuffi K. J., Biazzotto J. C., Mello C., Oliveira D. C., Vidoto E. A., Nascimento O. R., Serra O. A., Iamamoto Y.; *J. of Non-Cryst. Solids*, **2001**, 284, 174.
- Sanchez *et al.* (2003) Sanchez C., Soller- Illia G., Ribot F., Grosso D.; *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 1131-1151.
- Shea *et al.* (1992) Shea K., Loy D. A., Webster O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6700.
- Sheldon (1994) Sheldon R. A.; *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*, Marcel Dekker, Basel, **1994**.
- Shirk *et al.* (1989) Shirk J. S., Lindle J. R., Bartoli F. J., Hoffman C. A., Kafafi Z. H., Snow A. W.; *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, 55 (13), 1287-1288.

- Sing *et al.* (1995) Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniowska T.; *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, 57, 603.
- Smith (1978) Smith K. M.; "*Porphyrins and Metalloporphyrins*", Academic Press, New York, **1978**.
- Stein *et al.* (2000) Stein A., Melde B. J., Scroden R. C.; *Adv. Mater.*, **2000**, 12(19), 1403-1419.
- Tao *et al.* (2006) Tao S., Li G., Zhu H.; *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 4521-4528.
- Trytek *et al.* (2009) Trytek M., Fiedurek J., Lipke A., Radzki S.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, 51, 3, 272-286.
- Viana *et al.* (1995) Viana B., Koslova N., Aschehoug P., Sanchez C.; *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 719.
- Yoldas (1984) Yoldas B. E.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63,145.
- Yoldas (1998) Yoldas B.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*; **1998**, 13,147.
- Zhao *et al.* (1998) Zhao D., Yang P., Huo Q., Chmelka B. F., Stucky. G. D.; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1998**, 3, 111.